



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101208069 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 02

(21) 申请号 200680022767. 8

(22) 申请日 2006. 06. 14

(30) 优先权数据

05013474. 1 2005. 06. 22 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 12. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/023236 2006. 06. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02007/001869 EN 2007. 01. 04

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 约阿希姆·策希 雷纳·古根贝格尔

亨宁·霍夫曼

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈长会

(51) Int. Cl.

A61K 6/10 (2006. 01)

A61K 6/093 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0662490 A2, 1995. 12. 07, 全文.

AU 716990 B2, 1997. 03. 06, 全文.

EP 1290998 A1, 2003. 03. 12, 全文.

US 6239244 A1, 2001. 05. 29, 全文.

WO 2004061003 A1, 2004. 07. 22, 全文.

审查员 刘开建

权利要求书 7 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

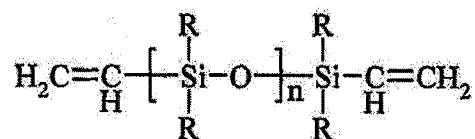
具有改进贮存行为的亲水化可固化的硅树脂  
印模材料

(57) 摘要

本发明涉及一种包括聚有机硅氧烷、亲水剂和至少一种稳定磷化合物的亲水化的可固化硅树脂组合物。该组合物特别适合作为牙科应用中的可固化的印模材料,特别作为洗涤印模材料。

1. 一种在低于 50°C 温度下可固化的牙齿印模材料, 基于其总重量, 包括:

(A) 20-55wt% 的至少一种每分子中具有至少两个烯键式不饱和基团的聚有机硅氧烷作为组分 A, 所述聚有机硅氧烷由下式表示:



其中基团 R 彼此独立地代表具有 1-6 个碳原子的非取代或取代的一价烃基, 并且其中选择 n 使得聚有机硅氧烷的粘度位于 4-500,000mPas 之间, 并且 n 在 10 至 3000 范围内,

(B) 2.5-10wt% 的至少一种每分子具有至少 3 个 SiH 基团的有机氢聚硅氧烷作为组分 B, 其中所述组分 B 的粘度为 10-1000mPas,

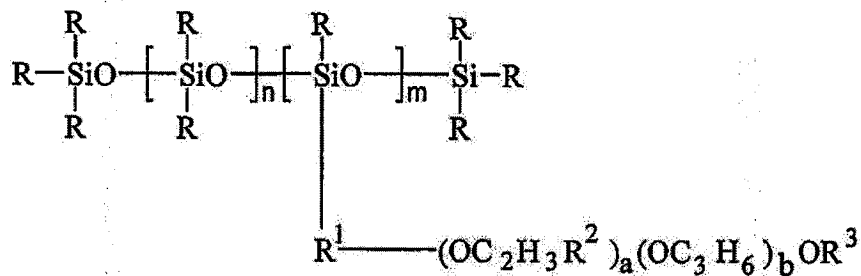
(D) 0.25-5wt% 的至少一种亲水试剂作为组分 D, 其中所述亲水试剂为:

(a) 通式  $\text{Q-P}-(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_x-\text{OT}$  的聚醚碳硅烷, 其中 Q 代表  $\text{R}_3-\text{Si}-$  或

$\text{R}_3-\text{Si}-(\text{R}'-\text{SiR}_2)_a-\text{R}'-\text{SiR}''_2$ ,

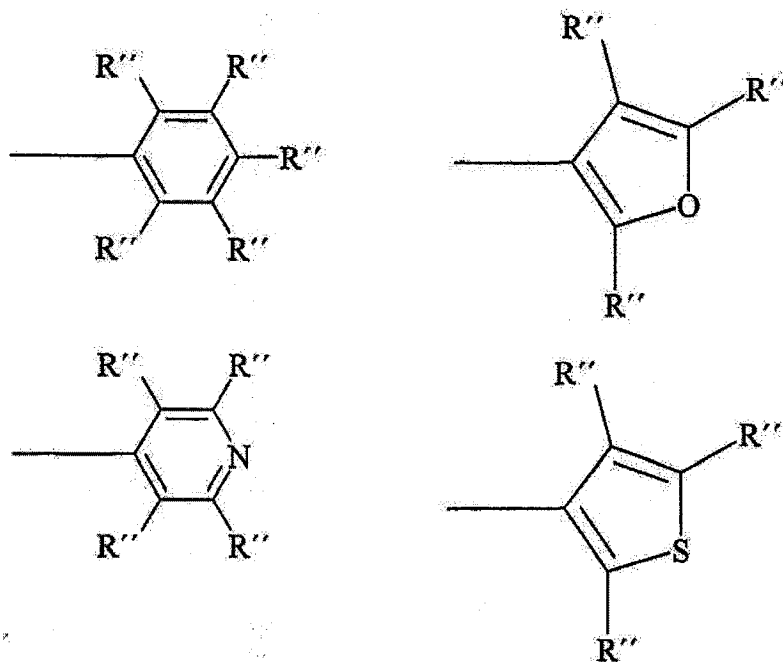
其中分子中的每一个 R 相同或不同, 代表脂族  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ 、脂环族的  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$  或芳香族  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$  烃基, 它们能够任选被卤素原子取代,  $\text{R}^1$  是  $\text{C}_{1-14}$  亚烷基, 在  $a \neq 0$  的情况下,  $\text{R}''$  是 R, 或在  $a = 0$  和  $a = 0-2$  的情况下, 为 R 或  $\text{R}_3\text{SiR}'$ ; P 代表  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$  亚烷基或  $\text{A-R}'''$ , 其中 A 代表  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$  亚烷基,  $\text{R}'''$  选自以下所列出的官能团:  $-\text{NHC}(\text{O})-$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_{n-1}$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{NHC}(\text{O})(\text{CH}_2)_v\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{OC}(\text{O})-$ ,  $-\text{OC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_{n-1}$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_v\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{n-1}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_v\text{C}(\text{O})-$ , 其中  $v = 1-12$ ; T 是 H, 或代表  $\text{C}_1-\text{C}_4$  烷基或  $\text{C}_1-\text{C}_4$  酰基; x 代表 1-200 的数, n 代表 1-6 的平均数, 或

(b) 具有以下通式的表面活性剂:



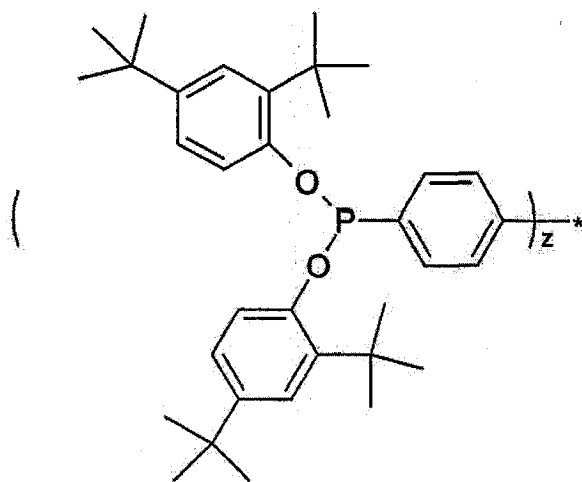
其中每一个 R 独立地为具有 1-22 个 C 原子的一价烃基,  $\text{R}^1$  是具有 1-26 个 C 原子的二价亚烷基, 每一个  $\text{R}^2$  独立地为氢或低级羟烷基,  $\text{R}^3$  是氢或具有 1-22 个 C 原子的一价烃基, n 大于或等于零, m 大于或等于 1, a 为 5 至 20, 并且 b 为 0,

(E) 0.0025-0.015wt% 的至少一种稳定剂作为组分 E, 其中稳定剂是通式  $\text{R}^1_n\text{P}(\text{OR})_{3-n}$  的化合物, n 是 0、1、2 或 3, R 和  $\text{R}^1$  彼此独立地是:



其中 R'' 彼此独立地是 H、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>31</sub>-烷芳基、卤素、SiR<sub>3</sub> 或 OR，  
或

其中稳定剂是如下通式的化合物：



其中  $z = 2$ ，或亚磷酸一苯二异癸酯，或

其中稳定剂是亚磷酸三苯酯，

(F) 0.0025-0.05wt% 的用于促进组分 A 和 B 之间反应的含铂催化剂作为组分 F。

2. 权利要求 1 的材料，其中基于所述材料的总重量，所述的材料包括：

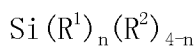
(C) 不超过 10wt% 的不含反应性取代基的聚有机硅氧烷作为组分 C，或

(G) 25-62.5wt% 的添加剂作为组分 G，其中所述添加剂是填料、增塑剂、颜料、抗氧化剂或脱模剂，或

(H) 不超过 5wt% 的包含至少 2 个烯键式不饱和基团的硅烷化合物作为组分 H，或组分 C 和 G 的混合物，或组分 G 和 H 或 C 和 H 的混合物，或组分 C、G 和 H 的混合物。

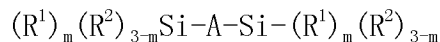
3. 权利要求 2 的材料，其中所述的添加剂为佐剂。

4. 权利要求 1 的材料，其中所述的材料包括以下通式的硅烷：



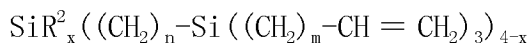
其中  $\text{R}^1$  是能够与  $\text{SiH}$  基团进行加成反应的具有 2-12 个碳原子的直链、支链或环状的一价烯键式不饱和取代基,  $\text{R}^2$  是不含能够与  $\text{SiH}$  基团进行加成反应或对这种反应产生有害影响的基团的具有 1-12 个碳原子的一价基团, 和  $n$  是 2、3 或 4, 或

如下通式的硅烷化合物:



其中如以上的定义  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  彼此独立,  $\text{A}$  是具有 1 到 10000 个碳原子的可以包括氮或氧原子的二价直链、支链、脂环、杂环、芳香或杂芳族基团,  $m$  是 2 或 3, 或

以下通式的树枝状聚合物



其中  $\text{R}^2$  如上定义,  $n = 2, 3, 4$  或  $5$ ,  $m = 0, 1, 2$  或  $3$ , 和  $x = 0$  或  $1$ 。

5. 权利要求 2 或 3 的材料, 其中所述的材料以基础糊状物和与其物理分离的催化剂糊状物形式存在, 组分 E 和组分 D 存在于基础糊状物中, 组分 F 存在于催化剂糊状物中, 其余组分 A、B 和 C、G 和 H 任选分布在两种糊状物中。

6. 权利要求 5 的材料, 其中基础糊状物与催化剂糊状物的体积比是 10 : 1 到 1 : 10。

7. 权利要求 1 的材料, 其中所述组分 A 的粘度为 10-500000mPas。

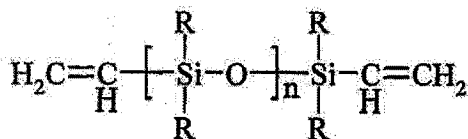
8. 权利要求 1 的材料, 其中当所述组分 A 包括两种以上成分时,  $\text{A}$  的所有成分中具有最低粘度的  $\text{A}$  的成分的粘度为 10-1000mPas, 并且  $\text{A}$  的所有成分中具有最高粘度的  $\text{A}$  的成分的粘度为 500-500000mPas。

9. 一种制备权利要求 2 或 3 的材料的方法, 其中混合组分 A、B、D、E 和 F, 和 C 或 G 或 H, 或 C 和 G 和 H 的两种或多种的混合物。

10. 一种用于制备权利要求 2 或 3 的材料的方法, 其中组分 B 和组分 A、B、C、D 和任选的组分 F 的一种或多种混合以形成基础糊状物, 组分 E 和组分 A、C、D 和 F 的一种或多种混合以形成催化剂糊状物。

11. 一种在低于  $50^\circ\text{C}$  温度下可固化的材料在制备牙科应用中的印模材料中的用途, 所述材料, 基于其总重量, 包括:

(A) 20-55wt% 的至少一种每分子中具有至少两个烯键式不饱和基团的聚有机硅氧烷作为组分 A, 所述聚有机硅氧烷由下式表示:



其中基团  $\text{R}$  彼此独立地代表具有 1-6 个碳原子的非取代或取代的一价烷基, 并且其中选择  $n$  使得聚有机硅氧烷的粘度位于 4-500, 000mPas 之间, 并且  $n$  在 10 至 3000 范围内,

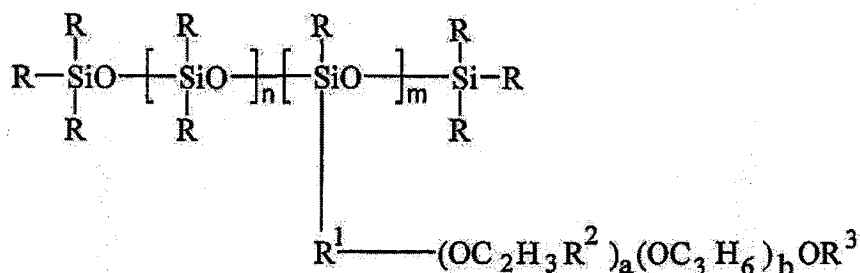
(B) 2.5-10wt% 的至少一种每分子具有至少 3 个  $\text{SiH}$  基团的有机氢聚硅氧烷作为组分 B, 其中所述组分 B 的粘度为 10-1000mPas,

(D) 0.25-5wt% 的至少一种亲水试剂作为组分 D, 其中所述亲水试剂为:

(a) 通式  $\text{Q}-\text{P}-(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_x-\text{OT}$  的聚醚碳硅烷, 其中  $\text{Q}$  代表  $\text{R}_3-\text{Si}-$  或  $\text{R}_3-\text{Si}-(\text{R}'-\text{SiR}_2)_a-\text{R}'-\text{SiR}''_2$ ,

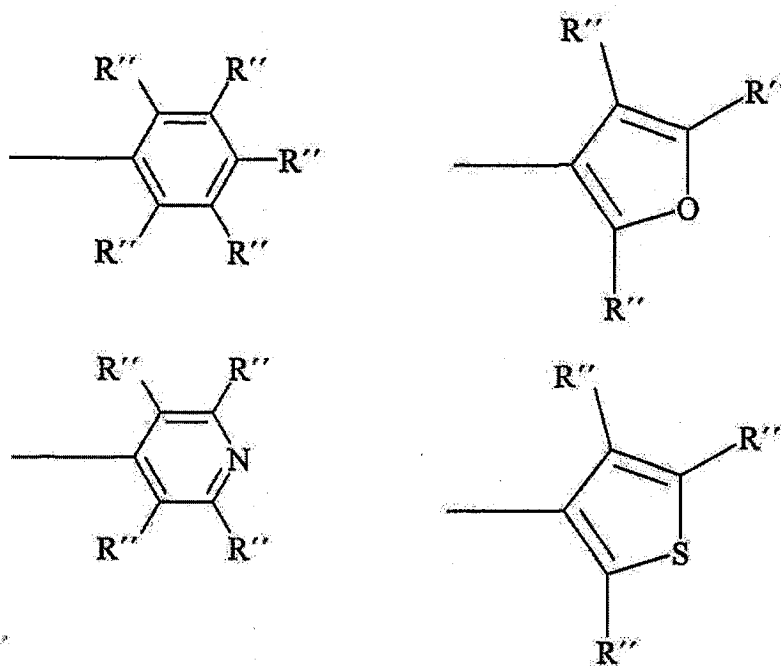
其中分子中的每一个R相同或不同,代表脂族C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>、脂环族的C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>或芳香族C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>烃基,它们能够任选被卤素原子取代,R<sup>1</sup>是C<sub>1-14</sub>亚烷基,在a≠0的情况下,R''是R,或在a=0和a=0-2的情况下,为R或R<sub>3</sub>SiR';P代表C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>亚烷基或A-R''',其中A代表C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>亚烷基,R'''选自以下所列出的官能团:-NHC(O)-,-NHC(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>,-NHC(O)C(O)-,-NHC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>C(O)-,-OC(O)-,-OC(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>,-OC(O)C(O)-,-OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>C(O)-,-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>,-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>C(O)-,其中v=1-12;T是H,或代表C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>酰基;x代表1-200的数,n代表1-6的平均数,或

(b) 具有以下通式的表面活性剂:



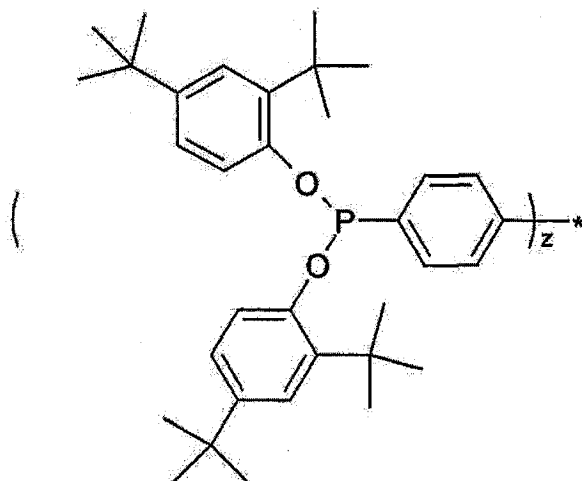
其中每一个R独立地为具有1-22个C原子的一价烃基,R<sup>1</sup>是具有1-26个C原子的二价亚烷基,每一个R<sup>2</sup>独立地为氢或低级羟烷基,R<sup>3</sup>是氢或具有1-22个C原子的一价烃基,n大于或等于零,m大于或等于1,a为5至20,并且b为0,

(E)0.0025-0.015wt%的至少一种稳定剂作为组分E,其中稳定剂是通式R<sup>1</sup><sub>n</sub>P(OR)<sub>3-n</sub>的化合物,n是0、1、2或3,R和R<sup>1</sup>彼此独立地是:



其中R''彼此独立地是H、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基或C<sub>7</sub>-C<sub>31</sub>-烷芳基、卤素、SiR<sub>3</sub>或OR,

其中稳定剂是如下通式的化合物:



其中  $z = 2$ , 或亚磷酸一苯二异癸酯, 或

其中稳定剂是亚磷酸三苯酯, 和

(F) 0.0025-0.05wt% 的用于促进 A 和 B 之间反应的含铂催化剂作为组分 F。

12. 权利要求 11 的用途, 其特征在于基于所述材料的总重量, 该材料包括:

(C) 不超过 10wt% 的不含反应性取代基的聚有机硅氧烷作为组分 C, 或

(G) 25-62.5wt% 的添加剂作为组分 G, 其中所述添加剂是填料、增塑剂、颜料、抗氧化剂或脱模剂, 或

(H) 任选, 不超过 5wt% 的包含至少 2 个烯键式不饱和基团的硅烷化合物作为组分 H, 或组分 C 和 G 的混合物, 或 C 和 H 或 G 和 H 的混合物, 或 C、G 和 H 的混合物。

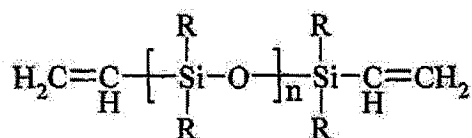
13. 权利要求 12 的用途, 其中所述的添加剂为佐剂。

14. 权利要求 11 的用途, 其中所述组分 A 的粘度为 10-500000mPas。

15. 权利要求 11 的用途, 其中当所述组分 A 包括两种以上成分时, A 的所有成分中具有最低粘度的 A 的成分的粘度为 10-1000mPas, 并且 A 的所有成分中具有最高粘度的 A 的成分的粘度为 500-500000mPas。

16. 一种包括至少两个容器部分的试剂盒, 其中一个容器, 基于该容器中包含物质的总重量, 包括:

(A) 20-55wt% 的至少一种每分子中具有至少两个烯键式不饱和基团的聚有机硅氧烷作为组分 A, 所述聚有机硅氧烷由下式表示:



其中基团 R 彼此独立地代表具有 1-6 个碳原子的非取代或取代的一价烷基, 并且其中选择 n 使得聚有机硅氧烷的粘度位于 4-500,000mPas 之间, 并且 n 在 10 至 3000 范围内,

(B) 5-20wt% 的至少一种每分子具有至少 3 个 SiH 基团的有机氢聚硅氧烷作为组分 B, 其中所述组分 B 的粘度为 10-1000mPas,

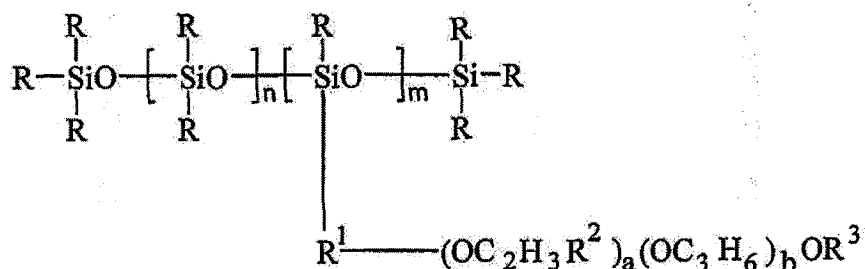
(D) 0.5-5wt% 的至少一种亲水试剂作为组分 D, 其中所述亲水试剂为:

(a) 通式  $\text{Q-P}-(\text{OC}_n\text{H}_{2n})_x-\text{OT}$  的聚醚碳硅烷, 其中 Q 代表  $\text{R}_3-\text{Si}-$  或

$\text{R}_3-\text{Si}-(\text{R}'-\text{SiR}_2)_a-\text{R}'-\text{SiR}''_2$ ,

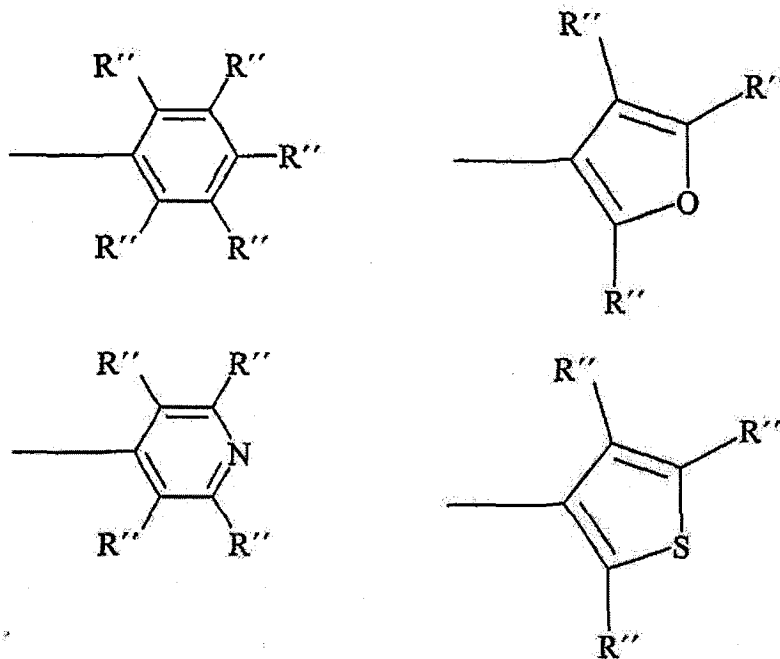
其中分子中的每一个R相同或不同,代表脂族C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>、脂环族的C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>或芳香族C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>烃基,它们能够任选被卤素原子取代,R<sup>1</sup>是C<sub>1-14</sub>亚烷基,在a≠0的情况下,R''是R,或在a=0和a=0-2的情况下,为R或R<sub>3</sub>SiR';P代表C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>亚烷基或A-R''',其中A代表C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>亚烷基,R'''选自以下所列出的官能团:-NHC(O)-,-NHC(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>,-NHC(O)C(O)-,-NHC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>C(O)-,-OC(O)-,-OC(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>,-OC(O)C(O)-,-OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>C(O)-,-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>,-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>C(O)-其中v=1-12;T是H,或代表C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>酰基;x代表1-200的数,n代表1-6的平均数,或

(b) 具有以下通式的表面活性剂:



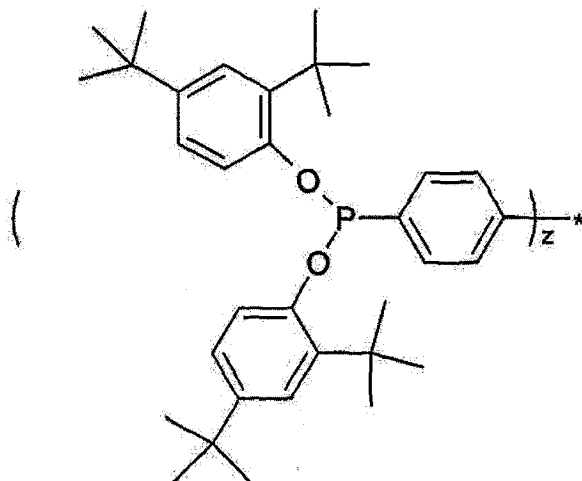
其中每一个R独立地为具有1-22个C原子的一价烃基,R<sup>1</sup>是具有1-26个C原子的二价亚烷基,每一个R<sup>2</sup>独立地为氢或低级羟烷基,R<sup>3</sup>是氢或具有1-22个C原子的一价烃基,n大于或等于零,m大于或等于1,a为5至20,并且b为0,

(E)0.005-0.03wt%的至少一种稳定剂作为组分E,其中稳定剂是通式R<sup>1</sup><sub>n</sub>P(OR)<sub>3-n</sub>的化合物,n是0、1、2或3,R和R<sup>1</sup>彼此独立地是:



其中R''彼此独立地是H、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基或C<sub>7</sub>-C<sub>31</sub>-烷芳基、卤素、SiR<sub>3</sub>或OR,

或其中稳定剂是如下通式的化合物:



其中  $z = 2$ , 或亚磷酸一苯二异癸酯, 或

其中稳定剂是亚磷酸三苯酯, 和

和至少一个另外的容器, 基于该容器中包含物质的总重量, 包括:

(A) 20-55wt% 的至少一种每分子中具有至少两个烯键式不饱和基团的聚有机硅氧烷作为组分 A, 其中所述组分 A 的粘度为 5-500000mPas, 和

(F) 0.005-0.1wt% 的用于促进组分 A 和 B 之间反应的含铂催化剂作为组分 F。

17. 权利要求 16 的试剂盒, 其中所述组分 A 的粘度为 10-500000mPas。

18. 权利要求 16 的试剂盒, 其中当所述组分 A 包括两种以上成分时, A 的所有成分中具有最低粘度的 A 的成分的粘度为 10-1000mPas, 并且 A 的所有成分中具有最高粘度的 A 的成分的粘度为 500-500000mPas。

## 具有改进贮存行为的亲水化可固化的硅树脂印模材料

### [0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及亲水化可固化的硅树脂组合物,其包括聚有机硅氧烷、亲水剂和至少一种稳定磷化合物。该组合物特别适合作为牙科应用中的可固化的印模材料,特别作为洗涤印模材料。

### [0003] 发明背景

[0004] 牙齿印模材料例如 VPS 印模材料,是牙科医生用于制造高精度的患者牙齿印模的常用产品。一些印模材料的一个缺点是它们的疏水性,在患者口腔中的潮湿条件下这可能会对印模细节方面可达到的精度产生负面影响。为克服该问题,已经将表面活性剂加入到 VPS 印模材料中以使那些印模材料更具亲水性。在市场上可获得的许多通常所谓的“亲水性的”VPS 印模材料即基于该技术。

[0005] 通过利用标准测角器测量在未凝固的或凝固相下印模材料样品的表面上水滴的接触角,可确定印模材料的亲水性。通常,VPS 印模材料的亲水性越高,则接触角越低。因为加入表面活性剂能够影响亲水性,所以表面活性剂的量能够影响亲水性程度,因此影响牙科材料比如 VPS 印模材料的接触角。

[0006] 通常,认为印模材料的亲水性应该尽可能的高,因此存在一种利用增加表面活性剂的量改进 VPS 牙齿印模材料,以实现尽可能低的接触角的倾向。然而,在 VPS 印模材料中简单地增加表面活性剂的量会引起其它的问题,例如得到的牙科材料的老化特性。

[0007] 通常,VPS 印模材料由二种组分组成——基础糊状物和催化剂糊状物——后者包括高反应性的铂催化剂。这些糊状物通常被填充入并贮存在药筒中或箔衬袋中。当表面活性剂存在于催化剂糊状物中时,可以观察到表面活性剂和铂催化剂之间的相互作用,这被认为妨碍了该固化反应并降低了催化剂糊状物的储存寿命。另外,该固化材料的性能可能受这种相互作用的负面影响。因此,如果有的话,通常需要在催化剂糊状物中也仅包括少量的表面活性剂,而在基础糊状物中包括大多数或所有的表面活性剂。

[0008] VPS 印模材料的基础糊状物也可以包括具有 Si-H- 基团的乙烯基聚硅氧烷、聚硅氧烷或低聚硅氧烷和添加剂,如颜料、表面活性剂、增塑剂、抑制剂等。在不存在铂催化剂的情况下,基础糊状物不应该固化,因为铂催化剂引起可固化组分的氢化硅烷化固化反应。

[0009] 在 US 6,346,562 B1 和 US 6,300,455 B1 中描述了可交联混合物中固化的抑制。两个专利都描述了特定的加成可交联硅树脂橡胶体系。根据 US 6,346,562 B1 和 US 6,300,455 B1,对于这种体系通常遇到的问题是,一旦制得反应混合物它即将固化,甚至在室温下也如此。由于技术故障或其它的原因,当制造基础和催化剂糊状物的生产设备停止运行相对长时间时,这是特别成问题的。在此情况下,存在于设备中的反应性硅树脂橡胶混合物能够在室温下交联,阻塞设备并不得不进行非常昂贵的清洗工作,之后该设备才能够重新启动。出于这样的原因,US 6,346,562B1 建议向反应混合物中加入至少一种磷化合物以抑制在室温下混合物的固化。该文献既没有涉及亲水化牙科材料,也没有涉及被设计为在室温下交联的材料。

## 发明内容

[0010] 通常,亲水化的牙科材料应该具有尽可能长的储存寿命以能够更大量地存储牙科材料,而该材料不损失其固化前后的材料性能特有的特征。

[0011] 因此,需要高度亲水化但同时具有良好储存寿命的可固化的牙科组合物。也需要可高度亲水化、具有良好储存寿命、并具有与现有技术亲水性较低的不稳定材料相当的固化特性的可固化的组合物。

[0012] 在一个方面,本发明涉及在低于 50°C 的温度可固化的材料,包括:

[0013] (A) 作为组分 A 的聚有机硅氧烷组合物,包括至少一种聚有机硅氧烷 (A1),其中每分子具有至少两个烯键式不饱和基团,

[0014] (B) 作为组分 B 的至少一种有机氢聚硅氧烷,其每分子具有至少 3 个 SiH 基团,

[0015] (C) 任选,作为组份 C 的没有反应性取代基的聚有机硅氧烷,

[0016] (D) 作为组份 D 的至少一种亲水试剂,

[0017] (E) 作为组份 E 的至少一种含至少一个磷原子的稳定剂,

[0018] (F) 作为组份 F 的用于促进组分 A 和 B 之间反应的催化剂,

[0019] (G) 任选,作为组份 G 的牙科添加剂、佐剂和着色剂,和

[0020] (H) 任选,作为组份 H 的具有至少 2 个烯键式不饱和基团的硅烷化合物。

[0021] 本发明的一个优点是本发明的组合物不仅具有相对高的亲水性,而且在组合物的延长贮存期间不会表现出粘度增加,或表现出相对低程度的粘度增加。因此,如果以包含基础糊状物和催化剂糊状物的多组份牙科材料如印模材料形式提供时,其中至少一种糊状物包括相对高含量的表面活性剂,则具有高含量表面活性剂的组份在延长的贮存期间不会过早固化。除改进的储存稳定性之外,本发明的一些实施方式还表现出固化之后良好的撕裂强度。例如,一些可固化的含聚有机硅氧烷的组合物,一经固化就能提供具有良好撕裂强度、以及具有良好储存稳定性以及足够亲水性的弹性体,它们能用作低粘稠的或超低粘稠的洗涤材料用于获取印模,特别是在口腔内获取印模。

[0022] 在本发明材料的一个优选实施方式中,包括:

[0023] 约 5- 约 70wt% 的组分 A+B+H,

[0024] 约 0- 约 40wt% 的组份 C,

[0025] 约 0.5- 约 10wt% 的 D,

[0026] 约 0.0001- 约 0.1wt% 的组份 E,

[0027] 约 0.00005- 约 0.05wt% 的组份 F,相对于含有化合物 A 到 H 代表的材料总重量,以元素铂计算,

[0028] 约 0- 约 70wt% 的组份 G,和

[0029] 约 0.1- 约 50wt% 的组份 H。

[0030] 令人惊讶的,已经发现向可固化材料中加入包含磷原子的稳定剂使得材料的贮存性能得以改进,同时固化特性和材料的性质基本上保持不变。

[0031] 本发明进一步涉及制造牙齿印模的方法,其中使用本发明的材料。

[0032] 根据本发明,组分 A 包括一种聚有机硅氧烷或两种或多种聚硅氧烷的混合物。在后一种情况,组分 A 中存在的 n 种聚硅氧烷分别命名为 A1、A2、……An。

[0033] 根据本发明,组分 B 包括一种每分子具有至少 3 个 SiH 基团的有机氢聚硅氧烷,或

两种或多种这种有机氢聚硅氧烷的混合物。在后者的情况,组分 B 中存在的 n 种有机氢聚硅氧烷分别命名为 B1、B2、……Bn。

[0034] 根据本发明,组份 C 能够包括一种没有反应性取代基的聚有机硅氧烷,或两种或多种这种聚有机硅氧烷的混合物。在后者的情况下,存在于组份 C 中的 n 种聚有机硅氧烷分别命名为 C1、C2、……Cn。

[0035] 根据本发明,组份 D 包括一种没有反应性取代基的亲水试剂或两种或多种这种亲水试剂的混合物。在后者的情况下,存在于组份 D 中的 n 种亲水试剂分别命名为 D1、D2、……Dn。

[0036] 根据本发明,组份 E 包括一种含至少一个磷原子的稳定剂,或两种或多种这种稳定剂的混合物。在后者的情况下,存在于组份 E 中的 n 种稳定剂分别命名为 E1、E2、……En。

[0037] 根据本发明,组份 F 包括用于促进组分 A 和 B 之间反应的催化剂,或两种或多种这种催化剂的混合物。在后者的情况下,存在于组份 F 中的 n 种催化剂分别命名为 F1、F2、……Fn。

[0038] 根据本发明,组份 G 包括一种或多种牙科添加剂、佐剂或着色剂,或两种或多种这种化合物的混合物。在后者的情况下,存在于组份 G 中的 n 种催化剂分别命名为 G1、G2、……Gn。

[0039] 根据本发明,组份 H 包括一种具有至少 2 个烯键式不饱和基团的硅烷化合物,或两种或多种这种化合物的混合物。在后者的情况下,存在于组份 H 中的具有至少 2 个烯键式不饱和基团的 n 种硅烷化合物分别命名为 H1、H2、……Hn。

[0040] 本发明还涉及用于制备本发明材料的方法,其中将组分 A、B、D、E 和 F 和任选的一种或多种组分 C、E 和 G 和 H 混合。

[0041] 本发明还涉及一种用于制备以双组分配料的材料的方法,其中将组分 B 和组分 A、D 和 E 和一种或多种组分 G 和 H 混合以形成基础糊状物,将组份 F 和一种或多种组分 A、C 和 G 和 H 混合以形成催化剂糊状物。

[0042] 本发明的制备能够人工或自动完成,特别是负载于适当的配料药筒上。因此本发明进一步涉及一种利用多组份配料药筒制备本发明材料的方法,其中该药筒包括多个隔室,至少一个隔室包括组分 B 和组分 A、D 和 E 和一种或多种组分 G 和 H 作为基础糊状物,至少一个其它隔室包括组份 F 和一种或多种组分 A、C 和 G 和 H 作为催化剂糊状物,其中在隔室中的材料经手工或自动化作用于隔室即发生混合以形成本发明的材料。

[0043] 本发明进一步涉及包括至少两个容器的部件的试剂盒,其中一个容器包括组分 B 和组分 A、D 和 E 和任选的一种或多种组分 C、G 和 H 作为基础糊状物,和至少一个其它的容器包括组份 F 和一种或多种组分 A、C 和 G 和 H 作为催化剂糊状物。

[0044] 本发明进一步涉及包括以下组分的可固化牙齿印模材料用于制备牙科应用中的印模材料的用途,所述组分包括:

[0045] (A) 至少一种每分子具有至少两个烯键式不饱和基团的聚有机硅氧烷 A1,作为组分 A,

[0046] (B) 至少一种每分子具有至少 3 个 SiH 基团的有机氢聚硅氧烷,作为组分 B,

[0047] (C) 任选没有反应性取代基的聚有机硅氧烷作为组份 C,

- [0048] (D) 至少一种亲水试剂作为组份 D,  
 [0049] (E) 至少一种含至少一个磷原子的稳定剂作为组份 E,  
 [0050] (F) 用于促进 A 和 B 之间反应的催化剂作为组份 F, 和  
 [0051] (G) 任选牙科添加剂、佐剂和着色剂作为组份 G, 和  
 [0052] (H) 任选具有至少 2 个烯键式不饱和基团的硅烷化合物作为组份 H。  
 [0053] 该可固化材料例如能够包括组份 C 和 G 的混合物, 或组份 G 和 H 的混合物, 或组分 C、G 和 H 的混合物。

[0054] 本发明进一步涉及用于获得牙齿印模的方法, 其中可固化牙齿印模材料包括:

- [0055] (A) 至少一种每分子具有至少两个烯键式不饱和基团的聚有机硅氧烷 A1, 作为组分 A,  
 [0056] (B) 至少一种每分子具有至少 3 个 SiH 基团的有机氢聚硅氧烷, 作为组分 B,  
 [0057] (C) 任选没有反应性取代基的聚有机硅氧烷作为组份 C,  
 [0058] (D) 至少一种亲水试剂, 作为组份 D,  
 [0059] (E) 至少一种含至少一个磷原子的稳定剂作为组份 E,  
 [0060] (F) 用于促进 A 和 B 之间反应的催化剂作为组份 F, 和  
 [0061] (G) 任选牙科的添加剂、佐剂和着色剂作为组份 G, 和  
 [0062] (H) 任选具有至少 2 个烯键式不饱和基团的硅烷化合物作为组份 H,  
 [0063] 使上述可固化牙齿印模材料与哺乳动物口腔中的区域比如待通过印模复制的硬质或柔软的牙科组织接触。该可固化材料例如能够包括组份 C 和 G 的混合物, 或组份 G 和 H 的混合物, 或组分 C、G 和 H 的混合物。

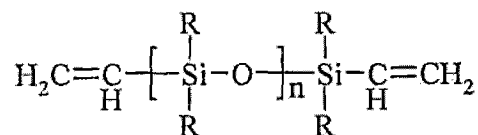
[0064] 本发明的更详细说明

[0065] 本发明的组分 A 包括至少一种具有至少两个侧或末端三有机甲硅烷氧基的聚有机硅氧烷 A1, 其中三个有机基团的至少一个是具有烯键式不饱和双键的基团。通常, 具有烯键式不饱和双键的基团可位于聚有机硅氧烷的任意单体单元上。然而优选的是具有烯键式不饱和双键的基团位于聚有机硅氧烷聚合物链的末端单体单元上或至少接近末端单体单元。在另外的优选实施方式中, 至少两个具有烯键式不饱和双键的基团位于聚合物链的末端单体单元上。

[0066] 本发明文本全文中使用的术语“单体单元”是指形成聚合物骨架的聚合物中的重复结构单元, 除非特别地另外声明。

[0067] 通过以下通式表示优选的这种通式结构的聚有机硅氧烷:

[0068]



[0069] 其中基团 R 彼此独立地代表具有 1-6 个碳原子的非取代或取代的一价烷基, 其优选不含脂族多重键, 其中通常选择 n 使得聚有机硅氧烷的粘度位于约 4- 约 500, 000mPas 之间或约 6- 约 100, 000mPas 之间。参数 n 例如可为约 10- 约 3000。

[0070] 通常, 上述通式中的基团 R 代表任意非取代或取代的具有 1-6 个碳原子的一价烷基。非取代或取代的具有 1-6 个碳原子的一价烷基可以是直链的, 或如果碳原子数大于 2,

则可以为支链或环状的。通常,基团 R 可具有任意类型的一个或多个取代基,条件是它们不影响组合物任意其它的成分或取代基并且不影响固化反应。用于本文上下文中的术语“干扰”是指这种取代基对组合物的其它取代基或成分的至少一个产生的任何影响,或对固化反应产生的任何影响,或两者,这对硬化产物的性能是有害的。用于本文上下文中的术语“有害”是指前体或固化产物性能的变化,这种变化对前体或固化产物在它们预期应用中的效用产生负面影响。

[0071] 在本发明另外的优选实施方式中,至少约 50% 的基团 R 是甲基。上述通式中聚有机硅氧烷中可存在的其它基团 R 的例子是乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基异构体、己基异构体、乙烯基、丙烯基、异丙烯基、2- 和 3- 正丁烯基、戊烯基异构体、己烯基异构体、氟取代的脂族基团如 3,3,3- 三氟丙基、环戊基、环己基、环戊烯基或环己烯基或芳基或杂芳基如苯基或取代苯基。这种分子的例子描述于 U. S. 4,035,453 中,其公开,特别是后者文献中关于上述分子、它们的化学组成和它们制备的公开,明确认为是本发明文献公开的一部分,并包括在本文中作为参考。

[0072] 基于现有技术关于类似分子的教导,本领域普通技术人员通常能理解上述通式分子的制备。

[0073] 特别优选的是上述通式的直链聚二甲基硅氧烷,其具有特定粘度范围的粘度以及具有包括二甲基乙烯基甲硅烷氧基单元的端基和甲基作为基团 R。

[0074] 本发明使用的组分 A 可由一种类型的聚有机硅氧烷 A1 组成。该聚有机硅氧烷的粘度起始范围为约 5- 约 500,000mPas,或约 10- 约 50,000mPas,或约 30- 约 40,000mPas,例如粘度为约 50- 约 20,000mPas,或约 100- 约 15,000mPas,或约 200- 约 10,000mPas。

[0075] 然而,组分 A 也可能包括两种或多种成分,A1、A2 等等,它们可以不同,例如它们骨架的化学组成不同、或它们的分子量不同、或它们的取代基不同、或它们的粘度不同、或任何其它细微的特征不同或上述的两种或多种特征不同。

[0076] 在本发明一个实施方式中,组分 A 不同成分粘度的差异可大于 2 倍,例如大于约 5 倍,大于约 10 倍,大于约 20 倍,大于约 30 倍,大于约 40 倍,大于约 50 倍,大于约 60 倍,大于约 70 倍,大于约 80 倍,大于约 90 倍或大于约 100 倍。粘度的差异甚至可以更高,例如大于约 200 倍,大于约 300 倍,大于约 500 倍,大于约 800 倍,大于约 1,000 倍,大于约 5,000 倍,然而优选不应超过大于约 10,000 倍的值。应该注意如上所述的值是指粘度差异的倍数,而不是粘度值本身。

[0077] A 所有的成分中具有最低粘度的 A 的成分的粘度为约 10- 约 1000mpas,或约 50- 约 500mPas,或约 100- 约 300mpas。A 所有的成分中具有最高粘度的 A 的成分的粘度为约 500- 约 500,000mPas,例如约 1,000- 约 50,000mPas 或约 3,000- 约 20,000mPas。当 A 所有成分的最高粘度的 A 成分粘度为约 4,000- 约 15,000mpas,例如约 5,000- 约 13,000mpas 或约 6,000- 约 12,000mpas 时,可实现良好的结果。

[0078] 在本发明另外的实施方式中,组分 A 可包括三种成分 A1、A2 和 A3。在这种情况下,如果成分不同,例如成分的粘度不同,则具有最高粘度的成分和具有最低粘度的成分 A3 和 A1 的粘度关系的上述定义同样适用。其余成分 A2 通常能够具有在 A1 粘度值和 A3 粘度值之间的任何粘度值。

[0079] 利用 Haake Rotovisco RV 20(心轴 MV,量杯 NV) 实施优选的粘度测量方法。在

23°C下测定粘度。在体系活化和精馏之后,安置心轴 MV。然后将待测定的材料填充到量杯 NV 中。在没有不当延迟的情况下,将心轴降低进入量杯 NV 中。该心轴应该被最大厚度 1 毫米的材料层覆盖。在 23°C 下将待测定的材料调和 20 分钟。通过使心轴开始转动从而启动测量,在测量启动之后 20 秒记录粘度值 (mPas)。必须小心操作以保证量杯 NV 任何时候都不发生旋转或移动。以 mPas 获得粘度值。上述的测量方法对应于 DIN 53018-1。

[0080] 如果组分 A 包括不同粘度的成分,则具有最低粘度的成分的量与具有最高粘度的成分的比例取决于前体和固化树脂的所需性能可相对自由地选择。然而当具有最低粘度的成分的量与具有最高粘度的成分的比例为约 1 : 20-约 20 : 1,特别是约 1 : 10-约 10 : 1,或约 1 : 5-约 5 : 1 时,证明是有利的。例如对于约 1 : 3-约 3 : 1 或约 1 : 2-约 2 : 1 的比例能获得良好的结果。进一步证明,在某些情况下,当具有最高粘度的成分的量约等于或高于具有最低粘度的成分的量时,结果是具有最高粘度的成分的量与具有最低粘度的成分的比值约为 0.9 : 1-约 3 : 1 已足够。所有的比例均基于成分的重量。

[0081] 组分 B 优选包括每分子具有至少 3 个与氢原子结合的 Si 的有机氢聚硅氧烷。根据定义,本文的有机氢聚硅氧烷不属于本发明上下文描述的聚有机硅氧烷组。

[0082] 本发明的有机氢聚硅氧烷优选包括约 0.01-约 1.7wt% 的与氢结合的硅。没有用氢或氧原子饱和的硅化合价用不含烯键式不饱和键的一价烃基 R 饱和。

[0083] 可以彼此独立地选择烃基 R,代表具有 1-12 个碳原子的不含烯键式不饱和键的直链或支链或环状的、非取代或取代的、脂族或芳香族一价烃基。在本发明的一个优选实施方式中,至少约 50%,优选约 100% 的与硅原子结合的烃基 R 是甲基。

[0084] 适于作为组分 B 或作为组分 B 的成分的有机氢聚硅氧烷的粘度为约 10-约 1000mPas、或约 15-约 550mPas 或约 20-约 150mPas。

[0085] 用于组份 C 的适合的化合物是不含反应性取代基的聚有机硅氧烷。这些优选是直链、支链或环状的聚有机硅氧烷,其中所有的硅原子被氧原子或具有 1-18 个碳原子的一价烃基包围,所述烃基可以是取代或未取代的。该烃基可以是甲基、乙基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 脂族基团、三氟丙基以及芳香族 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 基团。

[0086] 具有三甲基甲硅烷氧基端基的聚二甲基硅氧烷特别优选作为组份 C 的成分。用于本发明材料中的组份 C 优选的含量为约 0-约 40wt%、优选约 0-约 20wt% 或约 0-约 10wt%。

[0087] 能够用作组份 D 的成分的亲水试剂通常可从能改进硅树脂材料亲水性的所有类型的表面活性剂中自由选择,所述的硅树脂材料可由氢化硅烷化反应固化,同时不对该材料材料性质或固化特性产生负面影响,或这种影响至少不超过可避免的或可容忍的限度。能改进本发明硅树脂材料亲水性有用的表面活性剂通常选自阴离子的、阳离子的、非离子型表面活性剂或两种或多种这种类型的表面活性剂的混合物。

[0088] 优选本发明的材料包括非离子型表面活性剂作为亲水试剂,或两种或多种非离子型表面活性剂的混合物。

[0089] 组份 D 包括通常能够增加组合物的亲水特性的一种试剂或多种试剂,例如相对于在不含组份 D 的相同的硅组合物上实现的润湿角,通过水滴或水溶液或分散体(例如灰泥悬浮体等)在材料(固化或未固化状态)上的润湿角的增加所表现出亲水特性的提高。

[0090] 测量润湿角以确定印模材料亲水性的方法描述于 DE 4306997A 的第 5 页,该文献中关于测量方法的内容在本发明中通过参考明确提及,并认为是本发明文本公开的一部分。

[0091] 优选,组份 D 的亲水试剂不包括活性基团,因此它们不结合进入聚硅氧烷网络。

[0092] 例如描述于 EP 0480238B1 中的乙氧基化的脂肪醇能用作组份 D。而且,可使用描述于 WO 87/03001 中的非离子的全氟烷基化表面活性物质。同样优选的是描述于 EP 0268347B1 中的非离子的表面活性物质,即在其中列出的壬基苯酚乙氧基化物、聚乙二醇-单-和二酯、山梨聚糖酯类以及聚乙二醇-单和二醚。后者文献中关于亲水试剂和它们制备的内容在本发明中作为参考明确提及,并被认为是本发明公开的一部分。

[0093] 在本发明一个另外的实施方式中,亲水试剂,或如果组份 D 包括两种或多种亲水试剂,则至少亲水试剂之一,包括硅树脂部分。

[0094] 适当的亲水试剂可以是选自亲水硅油的润湿剂,所述亲水硅油不能共价结合进入硬化聚合物网络中。适当的亲水试剂描述于 WO87/03001 和 EP 0231420B1 中,其中关于亲水试剂的内容在本发明中作为参考明确提及,并被认为是本发明公开的一部分。

[0095] 组份 D 中可用作亲水试剂的是如下通式的聚醚碳硅烷:Q-P-(OC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)<sub>x</sub>-OT,其中 Q 代表 R<sub>3</sub>-Si- 或

[0096]  $R_3-Si-(R'-SiR_2)_a-R'-SiR''_2$ ,

[0097] 其中分子中的每一个 R 可以是相同的或不同的,代表脂族 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>、脂环族的 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 或芳香族 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 烃基,它们能够任选被卤素原子取代,R<sup>1</sup> 是 C<sub>1-14</sub> 亚烷基,在 a ≠ 0 的情况下,R<sup>''</sup> 是 R,或在 a = 0 和 a = 0-2 的情况下,为 R 或 R<sub>3</sub>SiR<sup>1</sup>;P 代表 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 亚烷基,优选 C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub> 亚烷基或 A-R<sup>'''</sup>,其中 A 代表 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 亚烷基,R<sup>'''</sup> 选自以下所列出的官能团:-NHC(O)-,-NHC(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>,-NHC(O)C(O)-,-NHC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>C(O)-,-OC(O)-,-OC(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>,-OC(O)C(O)-,-OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>C(O)-,-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>,-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>C(O)-,其中 v = 1-12;T 是 H,或代表 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 酰基;x 代表 1-200 的数,n 代表 1-6,优选 1-4 的平均数。

[0098] 所述聚醚部分可以是均聚物,但也可以是统计、交替、或嵌段共聚物。

[0099] 可有利地单独或作为其两种或多种的混合物用作组份 D 的一部分或组份 D 的亲水剂,见 Zech 等人的 US 5,750,589,第 2 栏第 47 行到第 3 栏第 27 行,第 3 栏第 49 行到第 4 栏第 4 行,以及第 5 栏第 7 行到第 14 栏第 20 行。

[0100] 可单独或作为其两种或多种的混合物有利地用作组份 D 的一部分或作为组份 D 的其它亲水剂,见 Bryan 等人的 US 4,657,959,第 4 栏第 46 行到第 6 栏第 52 行,以及见 Gribi 等人的 EP 0231420B1,第 4 页第 1 行到第 5 页第 16 行及实施例。

[0101] 作为能用作本发明组份 D 的化合物的公开来源,在本发明中明确描述并列举了 US 5,750,589,US 4,657,959 和 EP 0 231 420 B1。所述文献和特别是它们关于以上给定的引用中关于亲水剂的公开内容被引入本发明作为参考,并被认为是本发明文本公开的一部分。

[0102] 进一步优选的表面活性剂是如描述于 US 4,657,959 中的含硅氧烷增溶基团的乙氧基化的表面活性剂,其公开引入本发明作为参考。

[0103] 适当的表面活性剂可具有以下通式:



30s)。5g 混合的糊状物放置在两片聚乙烯之间的金属模子中 (40mm×30mm×2mm), 利用玻璃板压平。静置样品不受干扰直到凝固 (约 15 分钟)。移去聚乙烯片, 小心不要接触样品表面, 将样品置于众所周知的测量接触角的设备 gynometer DSA 10 (Kruss) 的工作台上。将 5 μl 的水放置在样品表面上, 利用 gynometer 的标准软件启动自动接触角测定。测量时间至少为 10s 直到 200s。

[0125] 组份 E 通常可包括任何类型的含至少 1 个磷原子的稳定剂, 条件是它不对本发明材料的固化组合物的性能、其固化速率或任何其它的重要性能产生明显不利的影响。组份 E 可包括一种含至少 1 个磷原子的物质, 或两种或多种含至少 1 个磷原子物质的混合物。该稳定剂可以是有机或无机的, 或可将有机和无机稳定剂的混合物用作组份 E。该稳定剂也可以包括两个或多个磷原子。

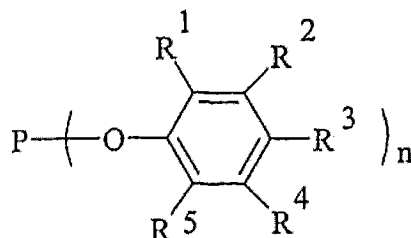
[0126] 特别优选的是组份 E 包括含至少 1 个磷原子的有机稳定剂, 更特别是有机稳定剂选自有机膦、有机亚磷酸酯、有机亚磷酸酯、二(有机亚磷酸酯)、二(有机亚膦酸酯)及其组合。

[0127] 同样可用作化合物 E 的是如下通式的有机磷化合物:  $R^n P(OR)_{3-n}$  其中  $n = 0, 1, 2$  或  $3$ ,  $R = C_1-C_{18}$ -烷基,  $C_6-C_{30}$ -芳基或  $C_7-C_{31}$ -烷芳基, 和  $R^1 = R$  或  $(CR'_{2})_m$  或  $(C_6R'_{4})_m$ , 其中  $H = R$  或  $OR$ ,  $m = 10$ 。

[0128] 特别有用的例如是如下通式的化合物:  $P(R)_3$ , 其中 R 可以相同或不同,  $R = C_1-C_{18}$ -烷基,  $C_6-C_{30}$ -芳基,  $C_7-C_{31}$ -烷芳基, 或  $OR^1$ , 其中  $R^1 = C_1-C_{18}$ -烷基,  $C_6-C_{30}$ -芳基,  $C_7-C_{31}$ -烷芳基。基团 R 或  $R^1$  可以是相同的或不同的。

[0129] 此外, 代表性的稳定剂具有以下通式:

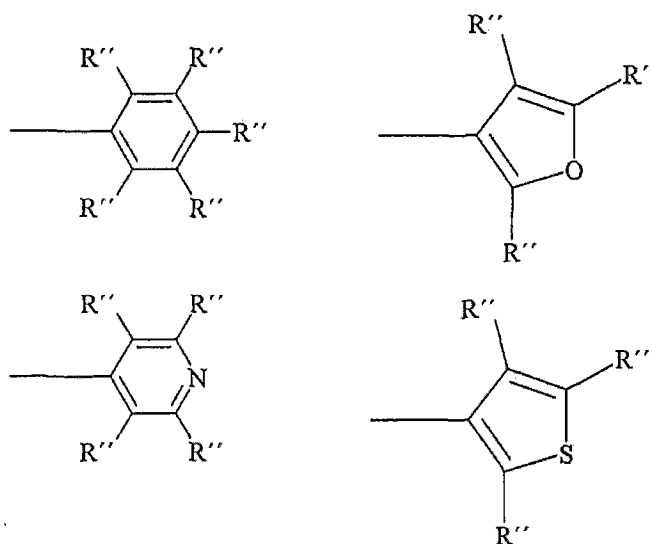
[0130]



[0131] 其中  $R^1, R^2, R^3, R^4$  和  $R^5$  可以是相同的或不同的, 是 H, 饱和或不饱和的直链或支链  $C_1-C_{18}$ -烷基,  $C_6-C_{30}$ -芳基或  $C_7-C_{31}$ -烷芳基,  $R^1, R^2, R^3, R^4$  和  $R^5$  任选可被基团比如氨基、单或者二烷基氨基、羧基、氟、氯、溴、氰基、苯甲基、苯基或甲苯甲酰基取代。在本发明上下文中能用作组份 E 的化合物公开在 Haselhorst 等的 US 6, 300, 455B1 中。该文献中关于含磷化合物和它们的制备的公开内容引入本发明作为参考, 其公开被认为是本发明文本公开的一部分。

[0132] 如果组份 E 选自如下通式的化合物:  $R^n P(OR)_{3-n}$ ,  $n$  为 0, 1, 2 或 3, R 和  $R^1$  彼此独立地为

[0133]

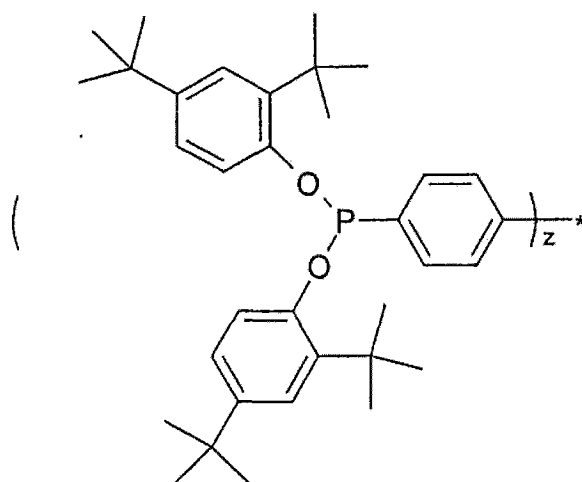


[0134] 其中 R'' 彼此独立地为 H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-烷基, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>31</sub>-烷芳基, 卤素 (Hal), SiR<sub>3</sub>, OR 等, 特别是 US 6, 346, 562 中描述的那些, 该文献中关于含磷化合物和它们的制备的公开引入本发明作为参考, 该公开被认为是本发明文本公开的一部分。

[0135] 同样可用作组份 E 成分的是亚磷酸一苯二异癸酯 (从 Akzo Nobel 以 Lankromark<sup>®</sup> LE76 商购获得), 二苯基-2-乙基己基亚磷酸酯 (从 AkzoNobel 以 Lankromark<sup>®</sup> LE98 商购获得), 亚磷酸二苯异癸酯 (从 AkzoNobel 以 Lankromark<sup>®</sup> LE131 商购获得), 亚磷酸三壬基苯酯 (从 AkzoNobel 以 Lankromark<sup>®</sup> LE109 商购获得), 磷酸三(异癸基)酯 (从 AkzoNobel 以 Lankromark<sup>®</sup> LE164 商购获得) 或磷酸三(十三烷基)酯 (从 AkzoNobel 以 Lankromark<sup>®</sup> LE406 商购获得) 或两个或多个这些化合物的混合物。

[0136] 特别优选作为组份 E 的成分的是根据如下通式的化合物:

[0137]



[0138] 其中  $z = 2$ , 亚磷酸三苯酯或亚磷酸一苯二异癸酯 (从 Akzo Nobel 以 Lankromark LE 76<sup>®</sup> 商购获得)。

[0139] 用于本发明材料中的组份 E 的量可在宽范围之内变化, 只要实现预期的储存稳定性效果即可, 而对固化材料材料性质或本发明材料的其它性能的副效应是微小的。如果本发明材料中存在的组份 E 的量为约 0.0001- 约 0.1wt% 材料本身的重量, 则是有利的。然

而,如果本发明材料中存在的组份 E 的量为材料本身重量的约 0.0005-约 0.05wt%,或约 0.001-约 0.03wt%,则是优选的。

[0140] 如果本发明的材料是多组份材料,特别是材料由基础糊状物和催化剂糊状物组成时,则组份 E 存在于该基础糊状物中。如果组份 E 存在于基础糊状物中的量为材料本身重量的约 0.0001-约 0.1wt%,那么证明是成功的。然而,如果组份 E 存在于基础糊状物中的量为材料本身重量的约 0.0005-约 0.05wt%,或约 0.001-约 0.02wt%,则是优选的。

[0141] 组份 D 与组份 E 的比例在约 10 : 1-约 5000 : 1,特别为约 30 : 1-约 1000 : 1 或约 50 : 1-约 600 : 1 的范围之内。

[0142] 组份 F 优选包括铂络合物,可用四甲基二乙烷基二硅氧烷还原六氯合铂酸制备所述的铂络合物。这种化合物是本领域普通技术人员已知的。任何其它的可催化或促进硅烷与烯键式不饱和双键加成交联的铂化合物同样是适当的。例如描述在 US 3,715,334,US 3,775,352 和 US 3,814,730 中的铂硅氧烷络合物是适当的。这些专利中关于铂络合物和它们的制备的公开在本发明中明确提及,并明确认为是本发明文本公开的一部分。

[0143] 该铂催化剂优选的用量各自以元素铂计算为含有组分 A 到 G 的材料总重量的约 0.00005-约 0.05wt%,特别为约 0.0002-约 0.04wt%。

[0144] 为控制加成反应的反应性并防止过早的固化,加入抑制剂阻止加成反应特定的一段时间或降低加成反应的速度可能是有利的。这种抑制剂是已知的,例如描述在 U. S. 3,933,880 中,其关于这种抑制剂和它们的制备的公开明确认为是本发明公开的一部分。这种抑制剂的例子是炔的不饱和醇,比如 3-甲基-1-丁炔-3-醇、1-乙炔基环己烷-1-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇和 3-甲基-1-戊炔-3-醇。基于乙烷基硅氧烷的抑制剂例子是 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烷基硅氧烷、1,3,5,7-四乙烷基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和含乙烷基的聚硅氧烷、低聚硅氧烷和二硅氧烷。该抑制剂被认为是组份 F 的一部分。

[0145] 而且,本发明的牙科材料能够任选包括组份 G,包括添加剂比如填料、增塑剂、颜料、抗氧化剂、脱模剂等。

[0146] 例如,可以使用化工系统减少通常由于乙烯聚合作用产生的氢渗气或氢渗气的程度。该组合物因此可以包括细碎的铂金属用于清除并吸收这种氢。该 Pt 金属可以沉积在表面积为约 0.1-约 40m<sup>2</sup>/g 的基本上不溶性的盐上。适当的盐是具有适当粒度的硫酸钡、碳酸钡和碳酸钙。其它的基材包括硅藻土、活性氧化铝、活性碳及其他。所述无机盐是特别优选的意味着引入它们会改进得到的材料的稳定性。基于催化剂组分的重量,分散在盐上的铂金属是约 0.2-约 2 份每百万分之一。已经发现使用分散在无机盐颗粒上的铂金属能基本上消除或减少在牙科硅氧烷固化期间的氢渗气。同样可使用例如描述在 DE2926405C3 中的 Pd 金属或公开在 WO 97/37632 中的 Pd 化合物。

[0147] 本发明的组合物也可以包括填料作为组份 G 或组份 G 的一部分,例如填料的混合物。可使用各式各样的无机的、亲水的或疏水填料,比如二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、无机盐、金属氧化物和玻璃。已经发现可以使用硅树脂二氧化物的混合物,包括来源于结晶硅树脂二氧化物的那些,比如研磨的石英 (4-6 μm);无定形的硅树脂二氧化物,比如硅藻土 (4-7 μm);和硅烷化的热解二氧化硅,比如 Cabot Corporation 制造的 Cab-o-Sil TS-530 (160-240m<sup>2</sup>/g)。

[0148] 控制上述材料的尺寸和表面积以控制得到的组合物的粘度和触变性。一些或所有的上述疏水填料可以用一种或多种本领域普通技术人员熟知的硅烷化试剂进行表面处理。这种硅烷化可以通过使用熟知的卤化的硅烷或烷氧基硅烷或硅氮烷实现。这种填料的含量为材料的约 0- 约 65wt%，特别是约 5- 约 55，或约 20- 约 50wt%。

[0149] 在填料之中，能够用作组份 G 的是如下填料，比如石英、方石英、硅酸钙、硅藻土、硅酸锆、蒙脱土比如皂土、沸石包括分子筛比如硅酸铝钠盐、金属氧化物粉末比如氧化铝或氧化锌或它们的混合氧化物、硫酸钡、碳酸钙、灰泥、玻璃和塑性粉末。

[0150] 适当的填料还有热解的或沉淀的硅酸和硅铝混合氧化物。上述的填料能够例如通过用有机硅烷或硅氧烷处理，或通过使羟基醚化为烷氧基进行疏水化。可使用一类填料或也可使用至少两种填料的混合物。优选选择粒子分布以使没有粒度大于约 50 微米的填料。

[0151] 相对于组分 A 到 H，填料总的含量为约 0- 约 90%，优选约 30- 约 80%。

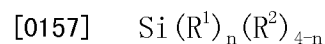
[0152] 增强和非增强填料的组合是特别优选的。在这方面，增强填料的数量为约 1- 约 10wt%，特别是约 2- 约 5wt%。

[0153] 在列举的总范围中的差，即约 9- 约 70wt%，特别是约 28- 约 55wt%，是非增强填料。

[0154] 优选通过表面处理被疏水化的热解制备的高分散硅酸优选作为增强填料。例如能够用二甲基二氯硅烷、六甲基二硅氮烷、四甲基环四硅氧烷或聚甲基硅氧烷进行表面处理。

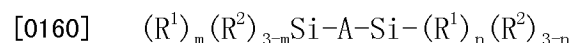
[0155] 特别优选的非增强填料是能够被表面处理的石英、方石英和硅酸铝钠盐。通常利用如在强化填料情况下描述的相同的方法进行表面处理。

[0156] 本发明的材料也可以任选包括具有至少 2 个烯键式不饱和基团的硅烷化合物作为组份 H。优选的硅烷化合物具有如下通式：



[0158] 其中  $\text{R}^1$  是能够与 SiH 基团进行加成反应的具有 2-12 个碳原子的直链、支链或环状的一价烯键式不饱和取代基， $\text{R}^2$  是没有能够与 SiH 基团进行加成反应或对这种反应产生有害影响的基团的、具有 1-12 个碳原子的一价基团， $n$  是 2、3 或 4。特别优选的基团  $\text{R}^1$  是乙烯基、烯丙基、和炔丙基，特别优选的基团  $\text{R}^2$  是直链或支链的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  烷基。本发明使用的硅烷化合物的例子是四烯丙基硅烷，其对应于当  $\text{R}^1$  等于烯丙基， $n$  等于 4 时的上述通式。

[0159] 此外，优选的硅烷化合物具有如下通式：



[0161] 其中  $\text{R}^1$  是能够与 SiH 基团进行加成反应的具有 2-12 个碳原子的直链、支链或环状的一价烯键式不饱和取代基， $\text{R}^2$  是没有能够与 SiH 基团进行加成反应或对这种反应产生有害影响的基团的、具有 1-12 个碳原子的一价基团，A 是可含有氮或氧原子的具有 1 到约 10000 个碳原子的二价直链、支链、脂环、杂环、芳香或杂芳族基团， $m$  是 2 或 3，优选为 3。二价基团 A 的例子是亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基， $-\text{H}_2\text{C}-\text{Ar}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Ar}-\text{C}_2\text{H}_4-$ ，其中 Ar 是芳香二价基团，优选苯基，或一般类型  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-[\text{C}_a\text{H}_2\text{O}]_b-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  的二价聚醚基团，其中  $1 \leq a \leq 5$  和  $0 \leq b \leq 2000$ 。

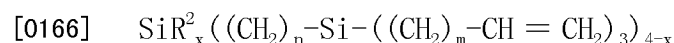
[0162] 作为组份 H 同样适当的是硅烷树枝状聚合物。通常，三维高度有序的低聚物和聚合物被称作树枝状聚合物，它们通过不变的重复反应链序从核心小分子开始合成。具有至少 1 个活性位的单体或聚合物分子适于作为核心分子。利用在所述核心分子的反应位聚集

的反应物和它的部分具有两个新的反应位,这被转化成为单级或多级反应。核心分子和反应物的转化产生核心微泡(零代)。通过重复该反应,利用另外的反应物,第一反应物层中的活性位被转化,同样每一次至少两个新的支化中心被引入该分子中(第一代)。

[0163] 这种渐进的支化导致每一代原子数量产生几何级增长。由于可能的共价键数量由这些反应物确定因而总尺寸只能线性增长,这些分子一代接一代地变成更紧密的填充,并且它们从海星形状到球形形状发生改变。所述零代的和另外各代的树枝状聚合物可以是用作本发明组份 H 的树枝状聚合物。尽管能够使用更高代的那些,但优选的是第一代的那些。

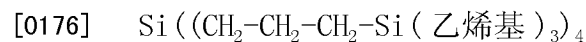
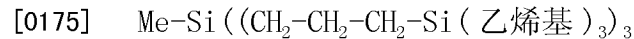
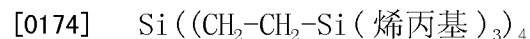
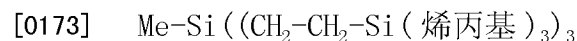
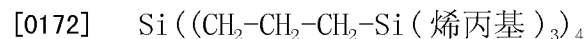
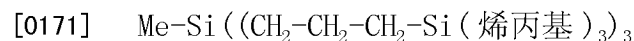
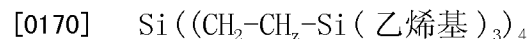
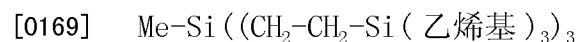
[0164] 通过在第一步中用氢氯硅烷,使三或者四烯基硅烷(优选烯丙基和乙烯基)转化而获得第一代或高代的树枝状聚合物作为核心分子。这些产品在另外的步骤中在链烯基格利雅化合物存在的情况下转化。

[0165] 在这种情况下特别优选的是以下通式的第一代树枝状聚合物:



[0167] 其中  $\text{R}^2$  如上定义,  $n = 2, 3, 4$  或  $5$ ,  $m = 0, 1, 2$  或  $3$ , 和  $x = 0$  或  $1$ 。

[0168] 依据该通式特别优选的树枝状聚合物是:



[0177] A. W. van der Made 和 P. W. N. M. van Leeuwen 在 J. Chem. Soc. Commen. (1992), page 1400 以及 Adv. Mater. (1993), 5, no. 6, pages 366ff 中描述了那些硅烷树枝状聚合物的主要合成(方法)。这些合成例如从利用 10% 过量的在二乙醚中的烯丙基溴化镁使四氯化硅烷完全烯丙基化为四烯丙基硅烷开始。另外,在铂催化剂存在下利用三氯硅烷氢化硅烷化这些烯丙基。

[0178] 最后,在二乙醚中利用烯丙基溴化镁进行这些转化。因此,获得具有 12 个烯丙基端基的树枝状聚合物。该第一代也可以转变为第二代,获得 36 个烯丙基。D. Seyferth 和 D. Y. Son 在 Organometallics (1994), 13, 2682-2690 中也研究了相同的论题。

[0179] 此外用氢氯硅烷得到的三或者四或者五或者六或者七或者八烯基(环状的)硅氧烷的转化产物可以作为核心分子。在另外的步骤中,利用链烯基格利雅化合物使这些转化,并产生具有环状的或线型硅氧烷核心的树枝状聚合物。

[0180] 根据本发明不仅能够使用纯化的三、四、五、六、七或八硅氧烷树枝状聚合物,而且可以使用那些树枝状聚合物的任何混合物。

[0181] 硅烷树枝状聚合物、它们的制备和其作为清漆的用途公开于 DE196 03 242 A1、DE 195 17 838 A1 以及 EP 0 743 313 A1 中。在那里列出的树枝状聚合物同样适合于本发明的目的。多官能的烯基化合物也适合作为核心。

[0182] 特别适合的是三羟甲基丙烷三烯丙基醚、四烯丙基季戊四醇、Santolink

XI-100 (Monsanto)、四烯丙氧基乙烷、1,3,5-苯三碳酸三烯丙酯、1,2,4-苯三碳酸三烯丙酯、1,2,4,5-苯四碳酸四烯丙酯、磷酸三烯丙酯、柠檬酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、三烯丙氧基三嗪、六烯丙基肌糖以及一般的具有至少两个能够任选被例如 O-烯丙基、N-烯丙基、O-乙烯基、N-乙烯基或对乙烯基酚醚基团取代的烯键式不饱和基团的化合物。

[0183] 可能的多烯同样描述于 US 3,661,744 和 EP 0 188 880 A1 中。这些多烯具有例如以下的结构： $(Y)-(X)_m$ ， $m$  是大于或等于 2，优选为 2、3 或 4 的整数，和  $X$  选自  $-[RCR]_f$ ， $-CR=CRR$ ， $-O-CR=CR-R$ ， $-S-CR=CR-R$ ， $-NR-CR=CR-R$  基团， $f$  是 1-9 的整数， $R$  基团具有这些含义： $H$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、咪唑基、噻吩基、吡啶基、苯基和取代的苯基、苯甲基和取代的苯甲基、烷基和取代的烷基、烷氧基和取代的烷氧基、以及环烷基和取代的环烷基，每一个可以是相同的或不同的。 $(Y)$  是至少双官能的有机基，它们构造自选自  $C$ 、 $O$ 、 $N$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $F$ 、 $P$ 、 $Si$  和  $H$  的原子。

[0184] 例如至少双官能碳酸的烯丙基和 / 或乙烯基酯是非常适合的多烯化合物。用于该目的适合的碳酸是碳链为 2-20 个碳原子，优选 5-15 个碳原子的那些。芳香二碳酸比如邻苯二甲酸或偏苯三酸的烯丙基或乙烯基酯同样非常适合。多官能醇，优选至少三官能醇的烯丙醚同样是适合的。可列举的例子有三甲基丙烷的烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚或 2,2-双-氧苯基丙烷-双-(磷酸二烯丙酯)。三聚氰酸三烯丙酯、三烯丙基三嗪三酮类型和类似的化合物同样是适合的。

[0185] 上述类型的树枝状聚合物和它们的制备描述于 US 6,335,413B1 中。该文献关于这种树枝状聚合物和它们制备的公开明确地认为是本发明公开的一部分。

[0186] 根据这些牙科材料的所需性能，组份 (H) 的含量为约 0.01-约 10wt%，优选约 0.05-约 5wt% 或约 0.1-约 1wt%。即使加入非常少的量也会导致印模材料撕裂强度的大幅增加。在一个优选实施方式中，组份 H 在牙科材料中的含量为约 0.1-约 2wt%，例如约 0.15-小于约 1wt%。

[0187] 优选选择组分 A、B 和 H 量的比例以使每摩尔组分 A 和 H 的不饱和双键存在有约 0.5-约 10 摩尔组分 B 的 SiH 单元。牙科材料中的组分 A、H 和 B 的量相对于所有的组分总重量为约 5-约 70wt%。优选，该量为约 10-约 60wt%，特别为约 15-约 55wt%。

[0188] 通过混合组分 A 到 H，随后在称为氢化甲硅烷化的加成反应中使它们固化，而制备本发明的材料，其中在铂催化剂 D 的影响下，组分 B 的 SiH 基团分别加合到组分 A 和 H 的不饱和基团中。

[0189] 在一个优选实施方式中，本发明的材料包括：

[0190] 约 5-约 70wt% 的组分 A+B+H，

[0191] 约 0-约 40wt% 的组份 C，

[0192] 约 0.5-约 10wt% 的组份 D，

[0193] 约 0.0001-约 0.1wt% 的组份 E，

[0194] 约 0.00005-约 0.05wt% 的组份 F，相对于化合物 A 到 H 代表的材料总重量，以元素铂计算，

[0195] 约 0-约 70wt% 的组份 G，和

[0196] 约 0.1-约 50wt% 的组份 H。

[0197] 由于储存稳定性的原因，优选的是将材料配制成两组份剂型的形式，其中总的组

分 B 存在于所谓的基础糊状物中。总的组份 F 存在于与基础糊状物物理分离的所谓催化剂糊状物中。组分 A 或 H 或两者分别能够或者存在于催化剂糊状物中或存在于基础糊状物中, 优选组分 A 和 H 各自每一个的一部分存在于基础糊状物中, 组分 A 或 H 的一部分存在于催化剂糊状物中。组分 C 和 D 存在于基础糊状物中, 然而微量的组份 D 也可以存在于催化剂糊状物中, 只要该量足够的小不影响催化剂的固化能力。

[0198] 因此本发明还涉及一种材料, 其中所述的材料以基础糊状物和与其物理分离的催化剂糊状物形式存在。全部组分 B 应该存在于基础糊状物中, 全部组份 F 应该存在于催化剂糊状物中。优选至少大多数的组份 D 和至少大多数的组份 E 应该存在于基础糊状物中, 优选大于约 90wt%, 例如大于约 95、约 98、约 99 或甚至约 100wt% 的组分 D 和 E 应该存在于基础糊状物中。其余组分能够任选分布在两种糊状物中。

[0199] 催化剂和基础糊状物的体积比为约 10 : 1 到约 1 : 10。基础糊状物: 催化剂糊状物特别优选的体积比大约为 1 : 1。在体积比约 1 : 1 的情况下, 作为基础和催化剂糊状物的组分 A 到 H 可如下分布。

[0200] 表 1

组分	基础糊状物 (wt-%)	催化剂糊状物(wt.-%)	在基础糊状物和催化剂糊状物中的总量(wt-%)
(A)	10-60	10-60	10-60
(B)	2-60	-	1-30
(C)	0-20	0-20	0-20
(D)	0.1-10	0-10	0.05-10
(E)	0.001-0.05	-	0.0005-0.025
(F)	-	0.00025-0.25	0.00005-0.05
(G)	0-70	0-70	0-70
(H)	0-20	0-20	0-20

[0202] 优选使用的数量比例如下:

[0203] 表 2

组分	基础糊状物 (wt-%)	催化剂糊状物 (wt-%)	在基础糊状物和 催化剂糊状物中的 总量 (wt-%)
(A)	20-55	20-55	20-55
(B)	5-20	-	2.5-10
[0204] (C)	0-10	0-10	0-10
(D)	0.5-5	0-5	0.25-5
(E)	0.005-0.03	-	0.0025-0.015
(F)	-	0.005-0.1	0.0025-0.05
(G)	20-60	30-65	25-62.5
(H)	0-5	0-5	0-5

[0205] 基础糊状物和催化剂糊状物也可以 5 : 1 的比例使用。对于体积比 5 : 1, 两种糊状物都能够填充进入管型薄膜袋中, 随后在使用之前不久可利用混合和配量装置比如 PENTAMIX™ (3M ESPE) 混合。以双室药筒或胶囊形式的配料同样可能的。适当的装置描述于如 EP 0 232 733A1, US 5, 924, 600, US 6, 135, 631 和 EP 0 863 088 A1 中。列举的文献明确提及作为递送和处理装置比如薄膜袋、混合和定量装置的公开来源。列举的文献引入本发明文本作为参考, 该文献关于递送和处理装置的公开可用于本发明的可固化材料, 被认为是本发明文本公开的一部分。

[0206] 本发明的化合物通常可通过混合以上给定量的各组分得到。通常, 组分的混合可例如通过抹刀或人工操作的多隔室分配器人工完成, 或利用可得到的用于如此自动化任务的各种各样的可利用的装置之一自动完成, 优选的器件之一在 EP 0 232 733 A1, US 5, 924, 600, US6, 135, 631 或 EP 0 863 088 A1 中提及。

[0207] 本发明的材料特别适合作为牙科材料, 特别作为牙齿印模材料, 比如精确印模材料、位置印模材料、咬合印模材料。

[0208] 本发明的材料优选的撕裂强度为约 2.1-约 8MPa, 更优选为约 2.4-约 5MPa。然而, 发现在一些情形下如果撕裂强度不超过大于约 15MPa 的值是有利的。通常, 撕裂强度值为约 2.1-约 6MPa, 特别为约 2.4-约 5MPa 的组合物, 可以使固化和压印的材料从口腔中可容易地除去, 而不以有损印模制品的细节为代价。

[0209] 根据 ISO 4823, 在低加工粘度和非滴落稠度下, 本发明的材料优选的肖氏硬度 A 值大于或等于约 40, 优选大于或等于约 45, 特别优选大于或等于  $\geq$  约 50。本发明固化材料的肖氏 A 硬度的上限值为约 70 或约 65。

[0210] 本发明的材料表现出改进的的弹性, 可测量的伸长率至少约 50%, 优选至少约 70%。优选本发明材料的伸长率大于约 100%, 优选大于约 200%。

[0211] 本发明材料优选的特征还有, 根据 ISO 4823 测定它们的稠度或者在如对于高粘度材料描述的约 25 到约 35 的范围, 或在如对于低稠度材料描述的大于约 36mm, 优选大于约

37mm 或大于约 38mm 或大于约 40mm 的范围。本发明大多数优选的材料表现出大于约 41mm，例如为约 42- 约 48mm 的稠度。根据 ISO 4823 测定的稠度的上限为约 55mm。

[0212] 通过以下的实施例进一步详细说明本发明。

[0213] 实施例

[0214] 1. 材料

[0215] 1.1 实施例 A( 本发明的基础糊状物 )

[0216] 化合物 量 (wt%)

[0217] 乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 46.000

[0218] 4000cSt

[0219] 聚甲基氢硅氧烷 12.000

[0220] 聚二甲基硅氧烷 5.995

[0221] 疏水化的热解二氧化硅 4.000

[0222] (100m<sup>2</sup>/g)

[0223] 疏水化的二氧化硅填料 30.500

[0224] 亚磷酸三苯酯 0.005

[0225] 碳硅烷表面活性剂 1.500

[0226] 1.2 实施例 B( 催化剂糊状物 )

[0227] 化合物 量 (wt%)

[0228] 乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 39.200

[0229] 2000cSt

[0230] 聚二甲基硅氧烷 5.500

[0231] SiO<sub>2</sub> 填料 50.000

[0232] 疏水化热解二氧化硅 (100m<sup>2</sup>/g) 3.100

[0233] 四烯丙基硅烷 0.500

[0234] 氯化钨在硅油中的分散体 0.100

[0235] 铂催化剂溶液 1.600

[0236] 1.3 实施例 C( 非本发明的比较的基础糊状物 )

[0237] 化合物 量 (wt%)

[0238] 乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 46.000

[0239] 4000cSt

[0240] 聚甲基氢硅氧烷 12.000

[0241] 聚二甲基硅氧烷 6.000

[0242] 疏水化热解二氧化硅 (100m<sup>2</sup>/g) 4.000

[0243] 疏水化二氧化硅填料 30.500

[0244] 碳硅烷表面活性剂 1.500

[0245] 2. 测量

[0246] 撕裂强度 :

[0247] 通过在 Zwick 1435 万能试验机中, 根据 DIN 53504 方法, 撕破六个中心单元为 20mm×4mm×2mm 的 I 形样品, 评价撕裂强度数据。样品直径为 6mm, 它们的长度为 50mm。通

过静态混合器混合基础和催化剂糊状物并填充到黄铜模中。在 23°C 下 24 小时之后，除去样品，得到六个测量数据，确定平均值（速度 200mm/min）。

[0248] 固结时间：

[0249] 给定室温下的凝固时间数据并利用 Shawburry 固化计评价。凝固时间的结束定义为硫化曲线下降至低于 10mm 线所用的时间。

[0250] 根据 DIN 53505 测定肖氏硬度。

[0251] 3. 性能：

[0252] 以下实施例表明，与比较例（基础糊状物实施例 C）相比，在实施例 A 中稳定剂亚磷酸三苯酯对基础和催化剂糊状物混合物固化反应的影响，以及对固化橡胶性能的影响。

组合物		撕裂强度 (24h) [MPa]	肖氏硬度 A 10min/ 24h	23.0°C 的固 结时间[min]	稠度 [mm]
基础糊状物	催化剂 糊状物				
实施例 A	实施例 B	2.75	52/58	5.17	45
实施例 C	实施例 B	2.67	53/58	5.92	45

[0254] 4. 老化研究

[0255] 4.1 实施例的粘度

[0256] 在以下实施例中，基础和催化剂糊状物填充到典型的两室药筒中。那些贮存在高温下。在 70°C 和 50°C 贮存特定时间之后，再检查药筒。数据表示药筒基础糊状物侧的粘度。

[0257] 在 70°C 贮存

	本发明组合物		比较的组合物	
	基础糊状物	催化剂糊状物	基础糊状物	催化剂糊状物
	实施例 A	实施例 B	实施例 C	实施例 B
开始	9 Pas		9 Pas	
1 周	8 Pas		聚合	
1 月	8 Pas			
3 月	聚合			

[0259] 在 50°C 贮存

[0260]

	本发明组合物		比较的组合物	
	基础糊状物	催化剂糊状物	基础糊状物	催化剂糊状物
	实施例 A	实施例 B	实施例 C	实施例 B
开始	9 Pas		9 Pas	
1 周	9 Pas		13 Pas	
1 月	9 Pas		48 Pas	
3 月	8 Pas		聚合	
6 月	11 Pas			
9 月	15 Pas			
12 月	12 Pas			
18 月	14 Pas			
24 月	17 Pas			

[0261] 这些结果表明有机磷化合物对基础糊状物粘度的影响。在 50°C 下甚至在 2 年之后, 也没有基础糊状物初步的聚合, 然而比较例表现出仅在 3 个月之后, 在药筒中的基础糊状物就发生了聚合。

[0262] 4.2 稳定剂试验

[0263] 制备由以下组分组成的溶液以实施稳定试验：

[0264]

组分	量[%]
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 200 cSt	82.1%
聚甲基氢硅氧烷	16.4%
碳硅烷表面活性剂	1.47%

[0265] 向该基础溶液中, 加入稳定剂并搅拌溶液 30 分钟。然后试验样贮存在敞口玻璃烧杯中在 80°C 放置 16h。

[0266] 结果：

稳定剂	结果
无	聚合
100 ppm 二乙烯基四甲基二硅氧烷	聚合
50 ppm lonol	聚合
100 ppm lonol	聚合
250 ppm lonol	聚合
0.8 % 维生素 E	聚合
100 ppm Lankromark LE 76	粘度不变
100 ppm 亚磷酸三苯酯	粘度不变

[0267] 这些模型实验表明,与其它的固化抑制剂或抗氧化剂相比,有机磷化合物对包括表面活性剂的反应体系稳定性的影响。