



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 195 25 468 B4** 2007.09.06

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **195 25 468.6**
 (22) Anmeldetag: **12.07.1995**
 (43) Offenlegungstag: **16.01.1997**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **06.09.2007**

(51) Int Cl.⁸: **A61K 6/10** (2006.01)
C08G 77/46 (2006.01)
C08G 77/12 (2006.01)
C08G 77/08 (2006.01)
C08G 65/32 (2006.01)
C08L 83/12 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)
C07F 7/21 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
3M ESPE AG, 82229 Seefeld, DE

(74) Vertreter:
Abitz & Partner, 81677 München

(72) Erfinder:
Lechner, Günther, Dr., 82237 Wörthsee, DE; Zech, Joachim, Dr., 82229 Hechendorf, DE; Gasser, Oswald, Dr., 82229 Seefeld, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 37 41 575 C2
DE 43 31 608 A1
DE 40 23 960 A1
DE 40 19 249 A1
DE 38 38 587 A1
US 51 37 448 A
EP 5 31 969 A1

(54) Bezeichnung: **Polyethersilikon-Abformmaterial auf Acrylat-Basis, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Polyethersilikon-Abformmaterial, enthaltend

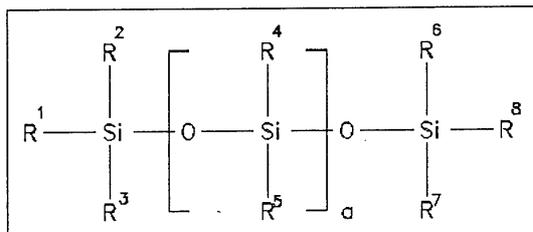
(a) mindestens einen Polyether, welcher mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Vinyl- und/oder Allylengruppen aufweist,

(b) eine SiH-Komponente,

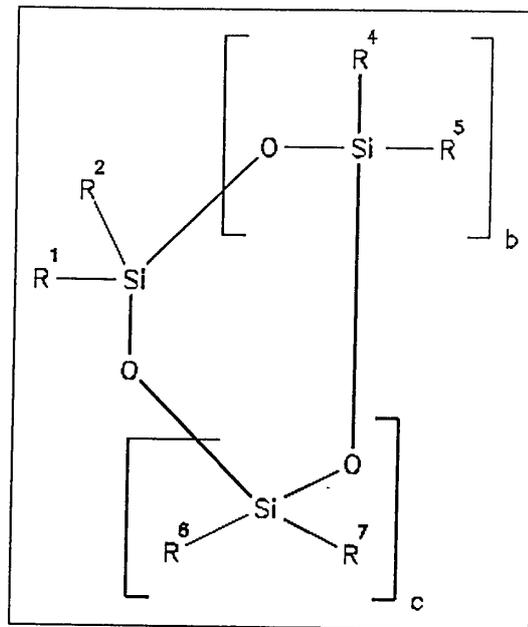
(c) mindestens einen Platinkatalysator, und gegebenenfalls

(d) übliche Zusatzstoffe,

dadurch gekennzeichnet, daß die SiH-Komponente (b) erhältlich ist durch Umsetzung mindestens einer mindestens difunktionellen Acrylat- oder Methacrylatverbindung mit mindestens einem Mol pro Acrylat- oder Methacrylatgruppe einer mindestens difunktionellen SiH-Verbindung der Formeln



oder



in welchen

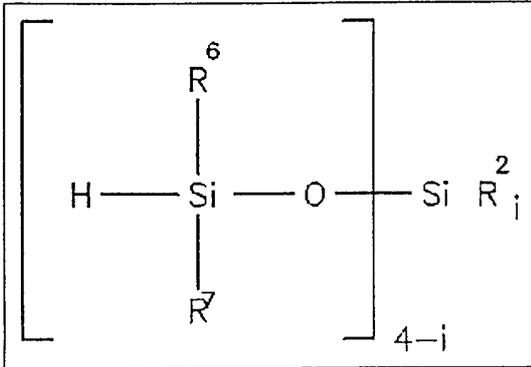
a = 0 bis 8,

b = 0 bis 8,

c = 0 bis 4 und

R¹ bis R⁸, die gleich oder verschieden sein können, H oder

gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten, wobei mindestens zwei der Reste R^1 bis R^6 und maximal 6 dieser Reste die Bedeutung von H haben und b und c nicht gleichzeitig 0 sein können, oder



in welcher $i = 0$ oder 1 und die Reste R^2 , R^6 oder...

Beschreibung

[0001] Zur Herstellung von Zahnersatz im Dentallaboratorium ist ein Arbeitsmodell, welches die Zahn- und Kieferverhältnisse des Patienten so originalgetreu wie möglich wiedergibt, die wichtigste Voraussetzung. Hierzu wird zunächst vom Zahnarzt mittels sogenannter Abformmaterialien eine Negativform im Munde des Patienten hergestellt. Das anfänglich plastisch verformbare Abformmaterial wird dabei mit einem Abdrucklöffel in den Mund des Patienten eingeführt und erstarrt dort zu einem möglichst elastischen Material, das nach dem Herausnehmen die negative Form darstellt. Diese Abformung kann anschließend mit einem Modellmaterial ausgegossen werden und führt somit zum Arbeitsmodell.

[0002] Hochpräzise elastische Abformmaterialien, die sich durch hohe Abformgenauigkeit, hohe Formbeständigkeit und gute Detailwiedergabe auszeichnen, sind Polyethermaterialien, die aufgrund ihres hydrophilen Verhaltens prädestiniert dazu sind, durch gutes Anfließverhalten auch im feuchten Mundmilieu die Zahnsituation im Mund so exakt wie möglich festzuhalten.

[0003] In der DE-A-37 41 575 sind härtbare Abformmaterialien beschrieben, die neben ungesättigten Polyethern mit endständigen Alkenylresten auch die Umsetzungsprodukte solcher substituierter Polyether mit Oligosiloxanresten mit mindestens zwei SiH-Gruppen im Molekül sowie Platinkatalysatoren als Hauptbestandteile enthalten. Sie sollen als Zahnabdruckmaterial Verwendung finden und verfügen über gute elastische und hydrophile Eigenschaften. Die beschriebenen siloxanhaltigen SiH-Komponenten sind jedoch wegen ihrer starken Neigung zur Vernetzung schon während der Herstellung schwierig zu isolieren und die Lagerstabilität der diese enthaltenden Abformmaterialien ist aus diesem Grunde nur begrenzt. Auch die Lagerstabilität der gehärteten Abdrücke ist nicht zufriedenstellend.

[0004] Ähnliche Abformmaterialien sind auch in der DE-A-40 19 249 beschrieben. Auch diese Abformmaterialien sind in Bezug auf die Lagerstabilität der gehärteten Abdrücke nicht zufriedenstellend.

[0005] Die DE-A-38 38 587 beschreibt Polyether-Abformmaterialien, die aus mindestens einem Polyether, welcher mindestens zwei, gegebenenfalls substituierte Vinyl- und/oder Allylendgruppen aufweist, einer SiH-Komponente, mindestens einem Platinkatalysator und gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen bestehen, wobei die SiH-Komponente aus einer Allyl- oder Vinyl-Kohlenwasserstoffverbindung und mindestens einer difunktionellen SiH-Verbindung erhältlich ist. Auch in diesem Falle ist die Lagerstabilität der gehärteten Abdrücke nicht vollständig zufriedenstellend.

[0006] Sämtliche Polyether-Abformmaterialien der oben genannten Art weisen den gemeinsamen Nachteil auf, daß die zur Herstellung der SiH-Komponenten notwendigen Verbindungen mit Allyl- oder Vinylendgruppen nicht leicht zugänglich sind und in den meisten Fällen selbst hergestellt werden müssen. Die Synthese von Allyletherverbindungen, die zur Herstellung der SiH-Komponenten verwendet werden, weist mehrere Probleme auf. So werden für die Synthese von Allylethern die stark toxischen Verbindungen Allylchlorid oder -bromid als Ausgangsverbindungen benötigt. Bei beiden bedarf die Veretherung von Alkoholen mit Allylhalogeniden basischer Zusätze, um eine möglichst quantitative Allylierung durch Entfernung des gebildeten Halogenwasserstoffes aus dem Gleichgewicht zu erreichen. Hierzu sind in der Literatur zwar verschiedene Herstellungsverfahren beschrieben, die jedoch eine Reihe von Nachteilen aufweisen, wie z.B. sicherheitstechnische Probleme oder unvermeidliche Bildung von Nebenprodukten, die bei der späteren Verwendung der Massen als Abformmaterialien stören. Bei der Herstellung der SiH-Komponenten aus Allyletherverbindungen durch Hydrosilylierungsreaktionen kommt es durch Nebenreaktionen zur Isomerisierung der Allylethergruppe. Auch dabei entstehen unerwünschte Nebenprodukte, die nicht hydrosilylierbar, dafür aber hydrolyseempfindlich sind, weshalb sie ebenfalls bei der Verwendung der Massen als Abformmaterialien stören.

[0007] DE 43 31 608 A1 betrifft mit Acrylatgruppen modifizierte Organopolysiloxane, wobei aber die acrylatgruppen-enthaltende Komponente der Zusammensetzungen der DE 43 31 608 A1 keine SiH-Gruppen enthält.

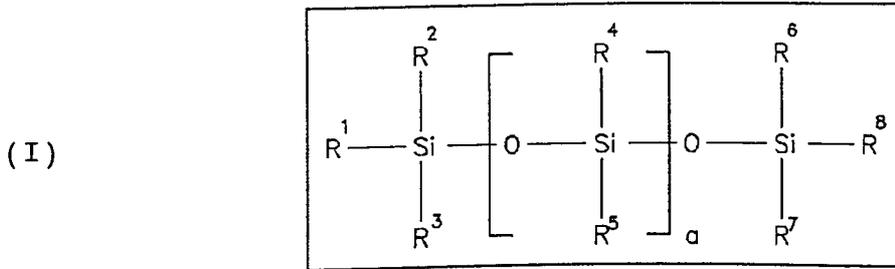
[0008] US 5 137 448 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dentalen Abdrücken aus dem Mund durch Photohärtung des Abdruckmaterials in einem lichtdurchlässigen Löffel, wobei die (meth)acrylat-haltigen Siloxane durch aktinische Strahlung gehärtet werden, und nicht durch Hydrosilylierung. Die Komponenten der Zusammensetzungen der US 5 137 448 enthalten keine SiH-Gruppen.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines elastischen und lagerstabilen additionsvernetzenden Polyether-Abformmaterials, das selbst lagerstabil ist und auch in Form der gehärteten Abdrücke eine ausreichende Lagerstabilität besitzt, und das leichter zugängliche SiH-Komponenten aufweist.

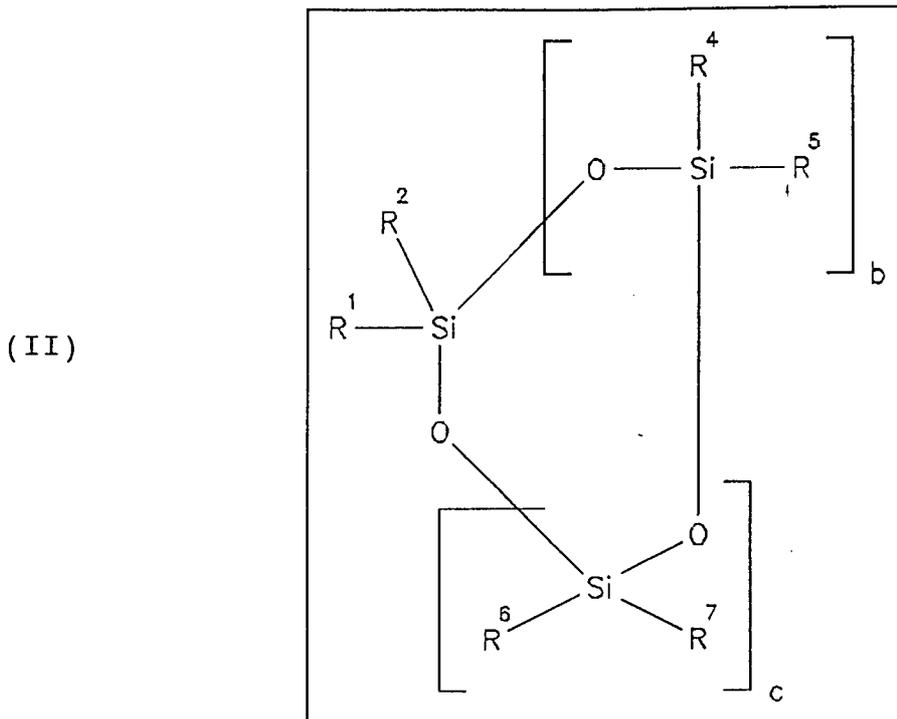
[0010] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Polyether-Abformmaterial, enthaltend

- (a) mindestens einen Polyether, welcher mindestens zwei, gegebenenfalls substituierte Vinyl- und/oder Allylgruppen aufweist,
- (b) eine SiH-Komponente,
- (c) mindestens einen Platinkatalysator und gegebenenfalls
- (d) übliche Zusatzstoffe,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß die SiH-Komponente (b) erhältlich ist durch Umsetzung einer mindestens difunktionellen Acrylat- oder Methacrylatverbindung mit mindestens einem Mol pro Acrylat- oder Methacrylatgruppe einer mindestens difunktionellen SiH-Verbindung der Formeln



oder



in welchen

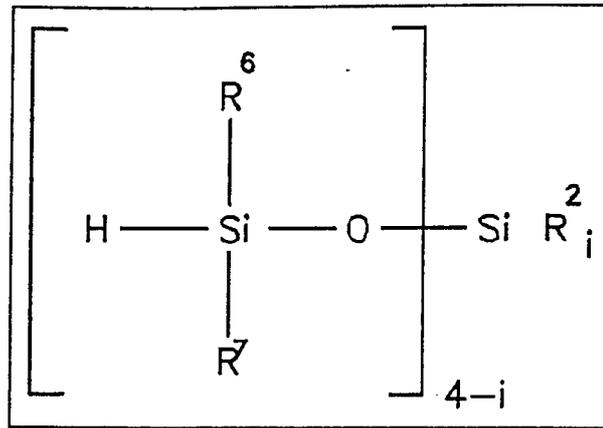
a = 0 bis 8,

b = 0 bis 8,

c = 0 bis 4 und

R¹ bis R⁸, die gleich oder verschieden sein können, H, oder gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten, wobei mindestens zwei der Reste R¹ bis R⁸ und maximal 6 dieser Reste die Bedeutung von H haben, und b und c nicht gleichzeitig 0 sein können, oder

(III)



in welcher

 $i = 0$ oder 1 und

die Reste R^2 , R^6 und R^7 , die gleich oder verschieden sein können, H oder gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten, und wobei mindestens die Komponenten (b) und (c) räumlich voneinander getrennt vorliegen.

[0011] Das erfindungsgemäße Abformmaterial hat den Vorteil, daß die enthaltene SiH-Komponente leichter zugänglich ist. Di- oder polyfunktionelle Acrylate oder Methacrylate werden in den verschiedensten Bereichen, z.B. bei der Herstellung von Klebstoffen, Dichtungsmassen, Lacken und Dentalmaterialien eingesetzt. Eine große Auswahl an Acrylaten und Methacrylaten ist daher im Handel erhältlich. Zur Herstellung der SiH-Komponente kann daher auf eine Vielzahl von im Handel erhältlichen di- oder polyfunktionellen Acrylaten und Methacrylaten zurückgegriffen werden.

[0012] Die Verwendbarkeit von di- oder polyfunktionellen Acrylaten oder Methacrylaten als Ausgangsmaterial für die Herstellung der SiH-Komponente ist überraschend. Die Umsetzung von (Meth)acrylaten mit SiH-Verbindungen der oben genannten Art durch katalytische Hydrosilylierung ist zwar grundsätzlich bekannt. Jedoch ist auch bekannt, daß bei dieser Darstellung Nebenreaktionen zur 1,2-Hydrosilylierung ablaufen, nämlich die 1,4-Addition oder eine Reduktion der Carbonylgruppe, wodurch hydrolyseempfindliche Nebenprodukte mit Si-O-C-Bindungen entstehen (siehe z.B. Journal of Polymer Science, A, Vol. 29, 1991, S. 1073; W. Simmler "Kieselsäureester" in: Houben-Weyl, Bd. 6/2, 1963, S. 102), die praktisch nicht oder nur mit einem für ein industrielles Herstellungsverfahren unzumutbar großen Aufwand abgetrennt werden könnten. Man mußte daher befürchten, daß das resultierende Produkt für den Einsatz als SiH-Komponente in einer Abformmasse für dentale Zwecke nicht geeignet ist. Überraschenderweise hat sich jedoch herausgestellt, daß sowohl die Abformmasse selbst als auch der daraus hergestellte gehärtete Abdruck lagerstabil sind.

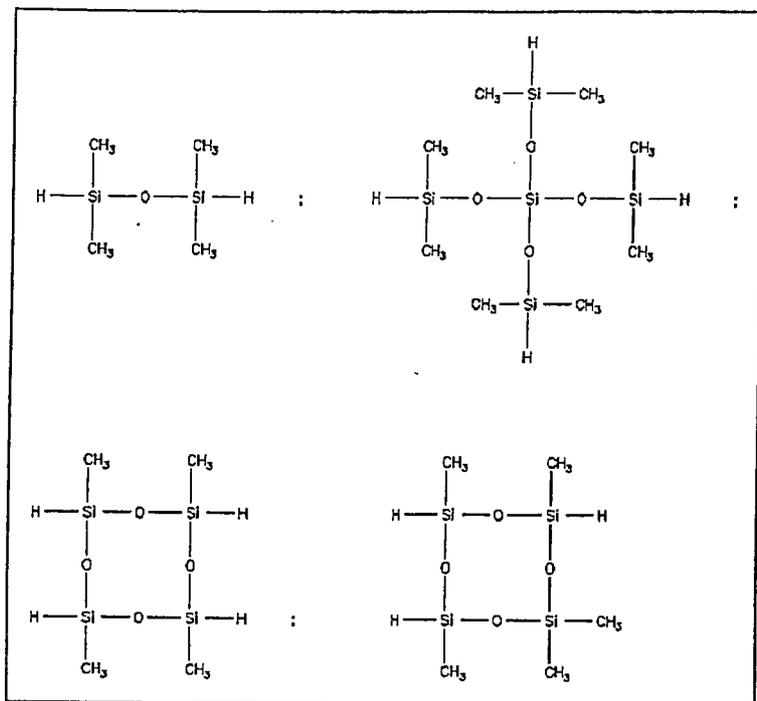
[0013] Das erfindungsgemäße Polyether-Abformmaterial kann so beschaffen sein, daß alle Komponenten (a), (b), (c) räumlich voneinander getrennt vorliegen. Man kann aber auch die Komponenten (a) und (c) miteinander vermischen und die Komponente (b) hiervon getrennt halten. Bei einer anderen Ausgestaltung kann man einen Teil der Komponente (a) mit der Komponente (c) und getrennt hiervon den restlichen Teil der Komponente (a) mit der Komponente (b) vermischen und die beiden Teilmischungen räumlich voneinander getrennt halten. Kurz vor Gebrauch der Abformmaterialien werden dann die einzelnen Komponenten oder Teilmischungen miteinander vereinigt und gründlich vermischt.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der oben genannten additionsvernetzenden Polyether-Abformmaterialien zur Herstellung von dimensionsstabilen Kieferabdrücken.

[0015] Als ungesättigte Polyether (a) können beispielsweise die Di- oder Polyallylether von Polyetherdi- oder -polyolen eingesetzt werden. Als Polyethermittelstück können beispielsweise die Polymeren von Ethylen- und Propylenoxid, Copolymere aus Ethylen- und Propylenoxid sowie Copolymere aus Ethylenoxid und Tetrahydrofuran verwendet werden. Die hieraus erhaltenen Polyetherdiole können dann z.B. mit Allyl- oder auch Vinylchlorid in an sich bekannter Weise zu den ungesättigten Polyethern (a) umgesetzt werden. Die ungesättigten Polyether haben vorzugsweise mittlere Molekulargewichte von 1000 bis 20 000, besonders bevorzugt von 1500 bis 10 000, ganz besonders bevorzugt von 2000 bis 7000. Geeignete ungesättigte Polyether sind in der oben erwähnten DE-A-37 41 575 beschrieben, deren Offenbarung hier insoweit mitumfaßt sein soll.

[0016] Komponente (b) des erfindungsgemäßen Abformmaterials ist eine durch Siloxanreste substituierte di-

oder polyfunktionelle, unter Einsatz von (Meth)acrylatverbindungen erhaltene SiH-Verbindung. In den obigen Formeln für die SiH-Verbindungen sind die Reste R¹ vorzugsweise H, R² und R³ sind vorzugsweise Methyl. R⁴ ist vorzugsweise H, R⁵, R⁶ und R⁷ sind vorzugsweise Methyl, R⁸ ist vorzugsweise H oder Me. a ist vorzugsweise 0 bis 5, bevorzugt 1 bis 3. b ist vorzugsweise 1 bis 4 und c ist vorzugsweise 0 bis 2. i ist vorzugsweise 0. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der folgenden Formeln:



[0017] Als di- oder polyfunktionelle (Meth)acrylatverbindungen zur Herstellung der SiH-Komponente (b) eignen sich die (Meth)acrylsäureester von mindestens difunktionellen Polyhydroxyverbindungen mit aliphatischem und/oder aromatischem Grundgerüst, wie z.B. die Acrylsäure- und Methacrylsäureester zwei- oder mehrwertiger Alkohole wie Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Dodekandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Pentaerythritoltetra(meth)acrylat.

[0018] Geeignet sind auch die (Meth)acrylate oligomerer oder polymerer mindestens difunktioneller Alkohole, z.B. Polypropylenglykol-, Polybutylenglykol- oder Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, oder die (Meth)acrylsäureester eines copolymeren Alkohols aus Propylen- und Ethylenoxid-Einheiten oder aus Butylen- und Ethylenoxid-Einheiten, oder die entsprechend alkoxylierten Derivate von verzweigten mehrfunktionellen Alkoholen, wie z.B. Glycerin, Pentaerythrit, Trimethylpropan.

[0019] Geeignet sind auch di- oder polyfunktionelle (Meth)acrylate mit Esterverknüpfungen wie das Umsetzungsprodukt von 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat mit Phthal- oder Terephthalsäure oder Polycaprolactone oder andere Polyester mit (Meth)acrylatendgruppen.

[0020] Geeignet sind ferner die (Meth)acrylsäureester von Diolen oder Polyolen auf der Basis von Polycarbonaten.

[0021] Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Bisphenol-A-diethyl(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipropyl(meth)acrylat sowie Bisphenol-A-diglycidyl(meth)acrylat. Weiterhin geeignet sind die mit Alkoxid-Einheiten verlängerten Derivate der genannten Bisphenol-A-Typen, wie z.B. die Diacryl- bzw. Di(meth)acrylsäureester von Bishydroxypolyalkoxybisphenol-A-Derivaten.

[0022] Geeignet sind weiterhin die in der DE-B-28 16 823 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bishydroxymethyltricyclo-(5.2.1.0^{2,6})-dekans, das mit Ethylenoxid oder Propylenoxid verlängert sein kann.

[0023] Desweiteren sind auch di- oder polyfunktionelle (Meth)acrylsäureamide geeignet, wie z.B. N,N'-Methylen-bis(meth)acrylamid, N,N'-Ethylen-bis(meth)acrylamid, N,N'-Hexamethylen-bis-(meth)acrylamid, N,N'-Isovaleryliden-bis(meth)acrylamid, 1,1',5,5'-Tetra(meth)acrylamido-n-pentan sowie die di- oder polyfunktionellen

(Meth)acrylamide von mindestens difunktionellen sekundären Aminen, wie z.B. 1,3-Di-(4-piperidyl)propan.

[0024] Verwendet werden können auch Urethan(meth)acrylate wie die Reaktionsprodukte aus Diisocyanaten und Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, wie sie z.B. in der DE-A-23 12 559 beschrieben werden. Es können auch Gemische aus geeigneten Monomeren, bzw. daraus hergestellte ungesättigte Polymere verwendet werden.

[0025] Vorzugsweise ist die Acrylat- oder Methacrylatverbindung

- ein Di(meth)acrylsäureester von Bisphenolen, insbesondere von Bisphenol A oder einem mit Ethylenoxid oder Propylenoxid verlängerten Bishydroxy-Polyalkoxy-Bisphenol-A-Derivat ist,
- ein Di(meth)acrylsäureester eines cycloaliphatischen Diols oder eines entsprechenden Derivates, bei denen die Hydroxylgruppen mit Ethylen- oder Propylenoxid verlängert sind, wobei das cycloaliphatische Diol bevorzugt Bis(hydroxy-methyl)-tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-dekan ist,
- ein (Meth)acrylsäureester eines Polyalkylenglykols oder Polyalkylendiols oder Polyalkylenpolyols, wobei das Polyalkylenglykol bevorzugt ein Polymeres von Ethylenoxid oder Propylenoxid oder ein Copolymeres, bestehend aus Ethylenoxy- und Propylenoxygruppen oder Ethylenoxy- und Butylenoxygruppen ist, oder von entsprechend alkoxylierten Derivaten von verzweigten, multifunktionellen Alkoholen, wie z.B. Glycerin, Pentaerythrit, Trimethylolpropan.
- ein di- oder polyfunktionelles Urethandi(meth)acrylat, oder
- ein Acryl- oder Methacrylamid eines di- oder polyfunktionellen primären oder sekundären Amins.

[0026] Die siloxan-substituierten Verbindungen können nach üblichen Methoden oder auch analog der DE-A-37 41 575 hergestellt werden. Zweckmäßigerweise erfolgt die Herstellung durch Umsetzung einer di- oder polyfunktionellen Acrylat- oder Methacrylatverbindung mit einem Polyorganosiloxan, welches mindestens zwei SiH-Gruppen enthält, unter Verwendung eines Platinkatalysators in einem Molverhältnis von mindestens zwei SiH-Gruppen auf eine (Meth)acrylatgruppe. Da ein nach der Hydrosilylierung verbleibender Gehalt an Platin die SiH-Komponente zersetzt, muß Rest-Platin aus dem Produkt entfernt werden, um ausreichende Lagerstabilität zu erreichen. Hierfür sind prinzipiell die gleichen Methoden anwendbar, wie sie in DE-A-37 41 575, Seite 17, Zeilen 20 bis 35 beschrieben sind, z.B. durch Adsorption an Kieselgur oder ähnliches.

[0027] Zur Unterdrückung einer Polymerisation des (Meth)acrylats während der Hydrosilylierung können übliche Polymerisationsinhibitoren, z.B. 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol oder p-Methoxyphenol zugesetzt werden.

[0028] Als Katalysator (c) können alle Katalysatoren, die die Hydrosilylierung einleiten, verwendet werden. Geeignet ist beispielsweise feinverteiltes Platin, Chloroplatinsäure oder Platinkomplexe. Es eignen sich ferner auch alle anderen Verbindungen, die zur Herstellung additionsvernetzender Silikone bekannt sind. Geeignete Platinkomplexe sind Platinolefinkomplexe, so z.B. das Umsetzungsprodukt von Chloroplatinsäure mit Tetramethyldivinylidisiloxan.

[0029] Das Molverhältnis der Komponente (a) zur Komponente (b) ist zweckmäßigerweise so zu wählen, daß pro ein Mol ungesättigten Rest des Polyethers (a) 0,5 bis 10 Mol SiH-Gruppen, vorzugsweise 0,8 bis 3 Mol SiH-Gruppen der SiH-Komponente (b) vorliegen.

[0030] Die eingesetzte Menge an Platinkatalysator (c) beträgt vorzugsweise 0,1 ppm bis 5000 ppm an Platin, insbesondere 0,1 bis 1000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht an Komponente (a) und (b).

[0031] Zum Einstellen der Verarbeitungsbedingungen, insbesondere der Fließfähigkeit und Härte der fertigen Abformung, enthält das Abformmaterial gegebenenfalls übliche anorganische und/oder organische Füllstoffe. Geeignete anorganische Füllstoffe sind z.B. pyrogenes Siliciumdioxid, Kieselgur, Kieselgel, Quarzpulver, gemahlene Glasfasern, Titandioxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Calciumcarbonat und Glimmer.

[0032] Die Kornverteilung der eingesetzten Füllstoffe wird vorzugsweise so gewählt, daß keinerlei Füllstoffe mit Korngröße größer 50 µm enthaltend sind; vorzugsweise beträgt die maximale Korngröße 25 µm, besonders bevorzugt 5 µm. Je nach Einsatzzweck beträgt die Menge an Füllstoffen 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Abformmaterials.

[0033] Die Füllstoffe können beschichtet sein. Vorteilhaft sind silanbeschichtete Füllstoffe. Als Silane eignen sich die bekanntlich zur Beschichtung von Füllstoffen eingesetzten Silane. Besonders geeignet sind z.B. Hexamethyldisilazan, Divinyltetramethyldisilazan, Dimethyldichlorsilan oder Polydimethylsiloxan.

[0034] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Gemisch Zusatzstoffe wie Weichmacher, Pigmente, Antioxidationsmittel, Trennmittel und ähnliche enthalten. Als Weichmacher geeignet sind Verbindungen wie Tributylcitrat, Dibenzyltoluol, Polyethylenoxide sowie die Copolymeren von Ethylen- und Propylenoxid. Die Menge an Weichmacher beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse.

[0035] Da die Zahl der SiH-Gruppen zur Gewährleistung einer schnellen Abbindung im Verhältnis zur Menge an ungesättigten Resten im härtbaren Abformmaterial relativ groß ist, kann als Nebenprodukt bei der Abbindung Wasserstoffgas frei werden. Um dadurch nicht die Dimensionsstabilität zu beeinflussen, wird vorzugsweise ein Absorber für Wasserstoffgas eingesetzt. Geeignet sind Metallpulver aus Palladium, Platin, Nickel, Magnesium oder Zink; besonders geeignet sind mit solchen Metallen versehene Trägermaterialien, beispielsweise mit Palladium beschichtetes Kieselgel oder mit Palladium beschichtetes Calciumcarbonat, Aluminiumoxid oder Bariumsulfat.

1. Herstellungsbeispiel

[0036] 34,2 g Diacrylsäureester von tetraethoxyliertem Bisphenol-A (70 mMol) und 48,0 g 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan (200 mMol) werden in 80 ml Toluol gelöst und mit 2 Tropfen einer 1 %igen Lösung von Hexachloroplatinsäure in THF versetzt. Die Mischung wird auf 100°C aufgeheizt und so lange bei dieser Temperatur gerührt, bis im ¹H-NMR-Spektrum des Produktes keine Acrylatgruppen mehr feststellbar sind (ca. 2 Stunden). Die Reaktionsmischung wird über Kieselgur von wenig schwarzem Niederschlag abgesaugt und anschließend im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Es werden 57,6 g einer Verbindung 1 erhalten.

Beispiel 1

[0037] Zu 1,82 g eines Diallylethers eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 4000 werden 0,35 g einer analog Verbindung 1 hergestellten SiH-Komponente und 44 mg einer Katalysatorlösung, bestehend aus dem Umsetzungsprodukt von Hexachloroplatinsäure mit Tetramethyldivinyldisiloxan (Platingehalt 300 ppm) hinzugefügt und die erhaltene Mischung gerührt. Dabei setzt eine rasche Abbindung ein, die nach ca. 5 Minuten abgeschlossen ist. Es wird ein Gummi erhalten, der über gute elastische Eigenschaften verfügt.

[0038] Das Abformmaterial ist sowohl vor als auch nach der Abbindung gut von Wasser benetzbar, ohne dabei nennenswerte Mengen Wasser aufzunehmen.

2. Herstellungsbeispiel

[0039] Wie in Herstellungsbeispiel 1 beschrieben, werden die in Tabelle 1 angegebenen SiH-Verbindungen hergestellt, indem jeweils 68 mMol der in Tabelle 1 angegebenen Bisacrylsäureester in 75 ml Toluol mit 48 g 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan und 2 Tropfen einer 1 %igen Lösung von Hexachloroplatinsäure in THF bei 100°C umgesetzt werden. Die Charakterisierung der Produkte erfolgt anhand ihrer FT-IR-Spektren sowie ¹H-NMR-Spektren. Die SiH-Schwingung des Ausgangsmaterials Tetramethylcyclotetrasiloxan ist bei 2173 cm⁻¹ zu sehen. Die Wellenzahlen der erfindungsgemäßen SiH-Verbindungen sind nachfolgend in Tabelle 1 angegeben. Die Vollständigkeit der Umsetzung läßt sich in einfacher Weise durch NMR-Spektroskopie verfolgen. Die Signale der Protonen der Acrylatgruppe verschwinden bei vollständiger Umsetzung ganz.

TABELLE 1

Acrylat-Ausgangsverbindung	Menge (g)	Ausbeute SiH-Verbindung	IR-Spektrum der SiH-Verbindung (SiH-Schwingung)
Poly-THF-650-diacrylat	44,2	57,2	2168 cm ⁻¹
Tripropylenglykol-diacrylat	20,4	37,5	2165 cm ⁻¹
2,2-Bis-[4-(hydroxymethoxyethoxy)phenyl]-propan-diacrylat	34,2	57,6	2169 cm ⁻¹
Bis(hydroxymethyl)tri-cyclo-(5.2.1.0 ^{2,6})-dekan-diacrylat	20,7	40,5	2168 cm ⁻¹

Beispiel 2

[0040] Die gemäß 2. Herstellungsbeispiel erhaltenen Verbindungen werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit dem Diallylether eines Polypropylenglykols und Platinkatalysator umgesetzt. In jedem Fall setzt eine rasche Abbindung ein, die nach ca. 5 Minuten abgeschlossen ist. Die erhaltenen Gummis verfügen über gute elastische Eigenschaften und sind gut von Wasser benetzbar, ohne dabei nennenswerte Mengen Wasser aufzunehmen.

Beispiel 3

[0041] Aus 55 Teilen einer SiH-Komponente, bestehend aus dem Umsetzungsprodukt von Tetramethylcyclotetrasiloxan mit dem Diacrylsäureester des tetraethoxylierten Bisphenols A analog Herstellungsbeispiel 1, wird durch Verknüpfen mit 35 Teilen silanisiertem Quarzpulver und 9 Teilen silanisierter pyrogener Kieselsäure eine Basispaste hergestellt.

[0042] Ein Umsetzungsprodukt von Hexachloroplatinsäure mit Tetramethyldivinyldisiloxan wird in dem Diallylether eines Polypropylenglykols eines mittleren Molekulargewichts von 4000 aufgenommen, so daß eine Mischung mit einem Platingehalt von 600 ppm entsteht. 54,5 Teile dieser Lösung werden mit 0,2 Teilen eines Wasserstoffabsorbers sowie mit 9,4 Teilen silanisierter hochdisperser Kieselsäure und 36 Teilen silanisiertem Quarzpulver zu einer Katalysatorpaste verknüpft.

[0043] Basis- und Katalysatorpaste werden im Gewichtsverhältnis von 1:6 miteinander vermischt. Nach ca. 4 Minuten setzt die Abbindung ein und ist nach ca. 10 Minuten abgeschlossen. Die frisch vermengte Paste verfügt über eine gute Standfestigkeit, läuft nicht aus dem Löffel und läßt sich trotzdem leicht mit einer Elastomerspritze für Dentalabdruckmassen gut um Zähne herum applizieren.

[0044] Das Material weist eine bleibende Deformation von 0,75 % und eine Shorehärte A von 23 nach 30 Minuten auf. (Die Werte wurden analog ADA 19 für dentale Abformmassen bestimmt). Die Hydrophilie des Materials wurde durch Bestimmung des Randwinkels eines liegenden Tropfens einer gesättigten Calciumsulfatdihydratlösung bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit bestimmt. Die Messung erfolgte 30 Minuten nach Anmischbeginn und wurde mit einem Kontaktwinkelmeßsystem G1/G40 von Krüss durchgeführt. Es ergab sich ein Wert für den Kontaktwinkel von 45° (3 Minuten nach Aufbringen des Tropfens auf eine zwischen Glasplatten zu glatter Oberfläche ausgehärtete Pastenmischung).

[0045] Zur Überprüfung der Stabilität des Abdruckmaterials wurde eine Basispaste, die analog zu obigem Beispiel gefertigt worden war, in Tuben bei Raumtemperatur und 50°C eingelagert. Nach jeweils 3 und 6 Monaten wurde eine Probe entnommen und mit einer analog obigem Beispiel gefertigten Katalysatorpaste abgebunden. Sowohl die bei RT als auch die bei 50°C gelagerte Paste zeigte nach 3 ebenso wie nach 6 Monaten

eine Abbildung, die nach ca. 4 Minuten einsetzte und nach ca. 10 Minuten beendet war.

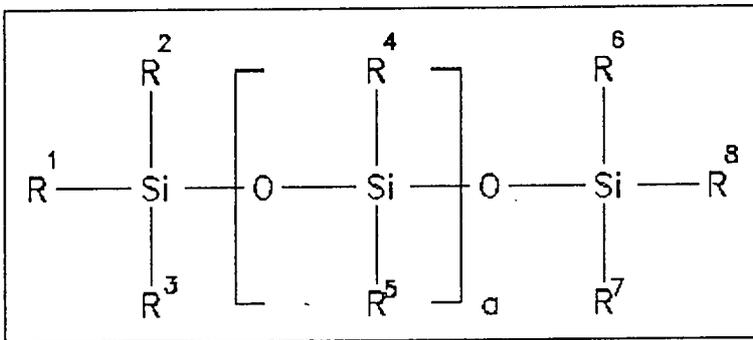
[0046] Zur Überprüfung der Stabilität des abgebundenen Materials wurde ein nach obigem Beispiel angefertigter Gummi 7 Wochen bei Raumtemperatur eingelagert. Der Probekörper hatte nach dieser Zeit seine Form nicht verändert und wies eine trockene, nicht klebende Oberfläche auf.

Patentansprüche

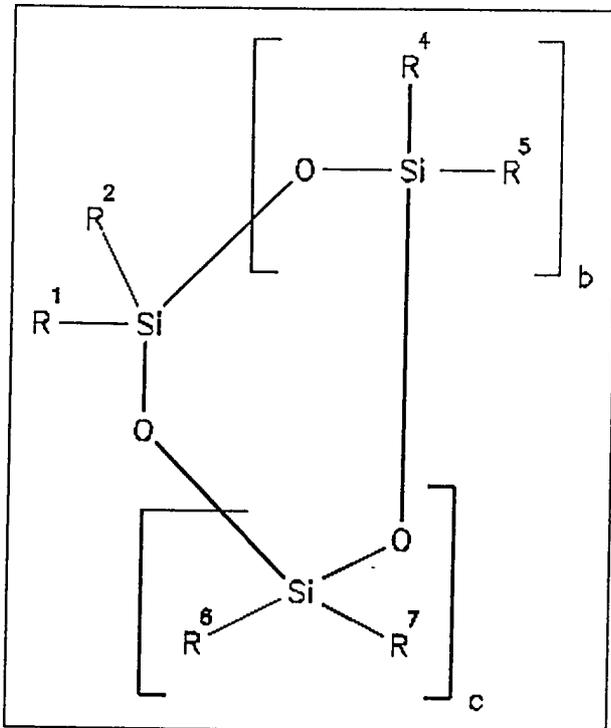
1. Polyethersilikon-Abformmaterial, enthaltend

- (a) mindestens einen Polyether, welcher mindestens zwei gegebenenfalls substituierte Vinyl- und/oder Allylgruppen aufweist,
- (b) eine SiH-Komponente,
- (c) mindestens einen Platinkatalysator, und gegebenenfalls
- (d) übliche Zusatzstoffe,

dadurch gekennzeichnet, daß die SiH-Komponente (b) erhältlich ist durch Umsetzung mindestens einer mindestens difunktionellen Acrylat- oder Methacrylatverbindung mit mindestens einem Mol pro Acrylat- oder Methacrylatgruppe einer mindestens difunktionellen SiH-Verbindung der Formeln



oder



in welchen

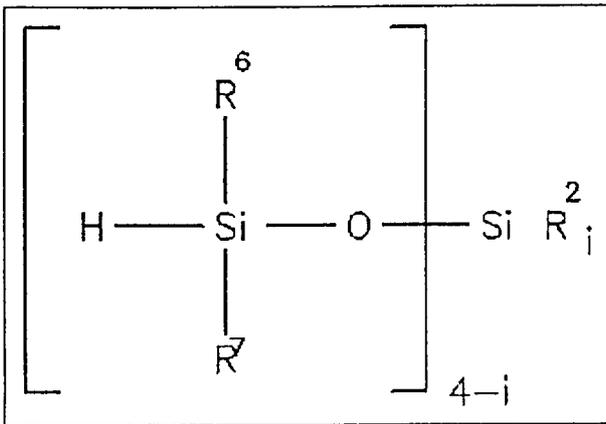
a = 0 bis 8,

b = 0 bis 8,

c = 0 bis 4 und

R¹ bis R⁸, die gleich oder verschieden sein können, H oder gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffres-

te mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten, wobei mindestens zwei der Reste R^1 bis R^8 und maximal 6 dieser Reste die Bedeutung von H haben und b und c nicht gleichzeitig 0 sein können, oder



in welcher $i = 0$ oder 1 und die Reste R^2 , R^6 oder R^7 , die gleich oder verschieden sein können, H oder gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten, und wobei mindestens die Komponenten (b) und (c) räumlich voneinander getrennt vorliegen.

2. Polyethersilikon-Abformmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylat- oder Methacrylatverbindung ein (Meth)acrylsäureester einer mindestens difunktionellen Polyhydroxyverbindung mit aliphatischem und/oder aromatischem Grundgerüst ist.

3. Polyethersilikon-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylat- oder Methacrylatverbindung ein Di(meth)acrylsäureester von Bisphenolen ist.

4. Polyethersilikon-Abformmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylat- oder Methacrylatverbindung ein Di(meth)acrylsäureester von Bisphenol A oder einem mit Ethylenoxid oder Propylenoxid verlängerten Bishydroxy-Polyalkoxy-Bisphenol-A-Derivat ist.

5. Polyethersilikon-Abformmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylat- oder Methacrylatverbindung ein Di(meth)acrylsäureester eines cycloaliphatischen Diols oder eines entsprechenden Derivates, bei denen die Hydroxylgruppen mit Ethylen- oder Propylenoxid verlängert sind, ist.

6. Polyethersilikon-Abformmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das cycloaliphatische Diol Bis(hydroxy-methyl)-tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-dekan ist.

7. Polyethersilikon-Abformmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylat- oder Methacrylatverbindung ein (Meth)acrylsäureester eines Polyalkylenglykols oder Polyalkylendiols oder Polyalkylenpolyols ist.

8. Polyethersilikon-Abformmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenglykol ein Polymeres von Ethylenoxid oder Propylenoxid oder ein Copolymeres, bestehend aus Ethylenoxy- und Propylenoxygruppen oder Ethylenoxy- und Butylenoxygruppen ist.

9. Polyethersilikon-Abformmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenglykol ein alkoxyliertes, vorzugsweise ethoxyliertes oder propoxyliertes Derivat von verzweigten multifunktionellen Alkoholen ist.

10. Polyethersilikon-Abformmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenglykol ein alkoxyliertes Derivat von Glycerin, Pentaerythrit oder Trimethylolpropan ist.

11. Polyethersilikon-Abformmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylat- oder Methacrylatverbindung ein di- oder polyfunktionelles Urethandi(meth)acrylat ist.

12. Polyethersilikon-Abformmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Acrylat- oder Methacrylatverbindung ein Acryl- oder Methacrylamid eines di- oder polyfunktionellen primären oder sekundären Amins ist.

13. Polyethersilikon-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Komponente (a) zu Komponente (b) so eingestellt wird, daß pro 1 Mol ungesättigten Rest des Polyethers (a) 0,5 bis 10 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 3 Mol, SiH-Gruppen der SiH-Komponente (b) vorliegen.

14. Polyethersilikon-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Platinkatalysator (c) in Form von feinverteiltem Platin, Chloroplatinsäure oder Platinkomplexen vorliegt.

15. Polyethersilikon-Abformmaterial nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Platinkatalysator (c) 0,1 ppm bis 5000 ppm, vorzugsweise 0,1 ppm bis 1000 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (a) und (b) beträgt.

16. Verfahren zur Herstellung von Polyethersilikon-Abformmaterial-Teilmischungen nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten (a) und (c) miteinander vermischt und die Komponente (b) von der Mischung räumlich getrennt hält.

17. Verfahren zur Herstellung von Polyethersilikon-Abformmaterial-Teilmischungen nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil der Komponente (a) mit der Komponente (c) und getrennt hiervon den restlichen Teil der Komponente (a) mit der Komponente (b) vermischt und beide Teilmischungen voneinander räumlich getrennt hält.

18. Verwendung des Polyethersilikon-Abformmaterials nach den Ansprüchen 1 bis 15 zur Herstellung von dimensionsstabilen Kieferabdrücken.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen