(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5123177号
(P5123177)

(45)発行日　平成25年1月16日(2013.1.16)　(24)登録日　平成24年11月2日(2012.11.2)

(51)Int.Cl.			F I	
A61K	6/10	(2006.01)	A61K	6/10
C08K	5/50	(2006.01)	C08K	5/50
C08K	5/524	(2006.01)	C08K	5/524
C08K	5/5393	(2006.01)	C08K	5/5393
C08K	5/54	(2006.01)	C08K	5/54

請求項の数 4　(全 26 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2008-518245 (P2008-518245)
(86)(22)出願日　平成18年6月14日 (2006.6.14)
(65)公表番号　特表2009-539758 (P2009-539758A)
(43)公表日　平成21年11月19日 (2009.11.19)
(86)国際出願番号　PCT/US2006/023236
(87)国際公開番号　WO2007/001869
(87)国際公開日　平成19年1月4日 (2007.1.4)
審査請求日　平成21年5月29日 (2009.5.29)

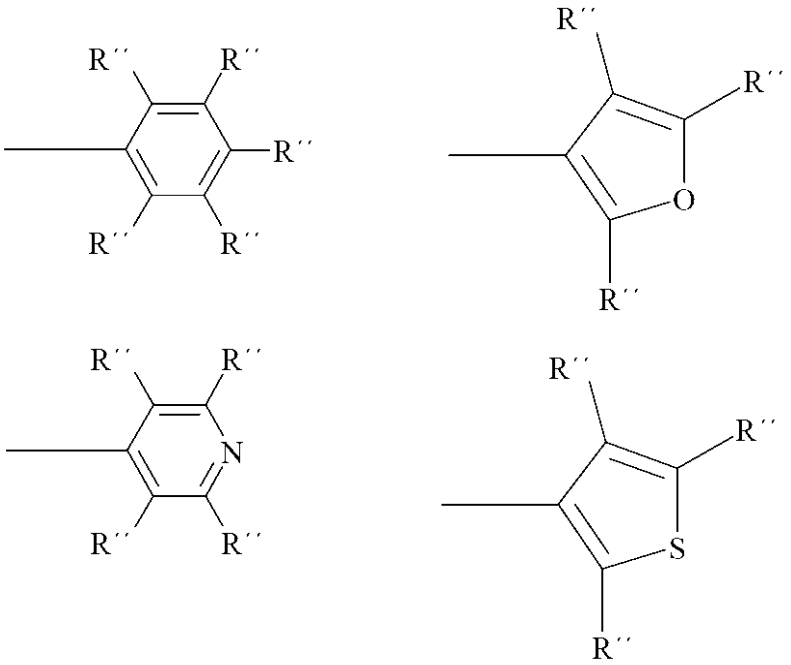
(73)特許権者　505005049
スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ州　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７，スリーエム　センター
(74)代理人　100092783
弁理士　小林　浩
(74)代理人　100095360
弁理士　片山　英二
(74)代理人　100093676
弁理士　小林　純子
(74)代理人　100114409
弁理士　古橋　伸茂

最終頁に続く

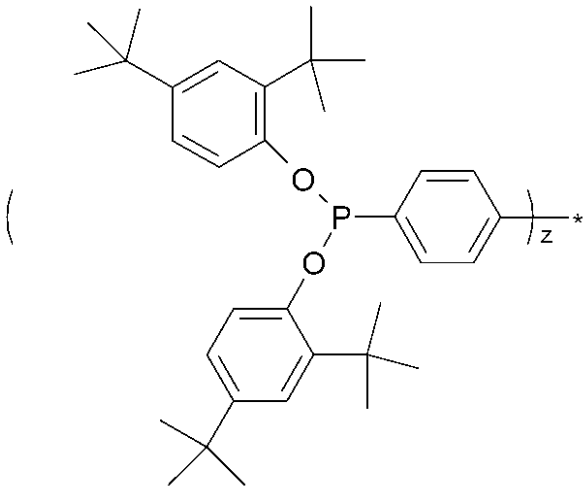
(54)【発明の名称】改善された貯蔵特性を有する親水化された硬化性シリコーン印象材

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも２つの容器を備える部品類のキットであって、１つの容器が、
（Ａ）構成成分Ａとして、分子当たり少なくとも２つのエチレン性不飽和基を有する、少なくとも１つのオルガノポリシロキサン、
（Ｂ）構成成分Ｂとして、分子当たり少なくとも３つのＳｉＨ基を有する、少なくとも１つのオルガノハイドロジェンポリシロキサン、
（Ｄ）構成成分Ｄとして、少なくとも１つの親水化剤、および
（Ｅ）構成成分Ｅとして、少なくとも１つのリン原子を含有する少なくとも１つの安定化剤、
を含むベースペーストを含み、そして少なくとも１つの他の容器が、
（Ａ）構成成分Ａとして、分子当たり少なくとも２つのエチレン性不飽和基を有する、少なくとも１つのオルガノポリシロキサン、および
（Ｆ）構成成分Ｆとして、ＡとＢとの反応を促進するための触媒を含む触媒ペーストを含む、キット。
【請求項２】
前記安定化剤が、式$R^1{}_nP(OR)_{3-n}$の化合物（ｎは０、１、２または３であり、ＲおよびＲ^{1}は互いに独立して、

【化１】



であることができ、ただし、Ｒ’’は互いに独立して、Ｈ、$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{18}$－アルキル、$Ｃ_{6}$～$Ｃ_{30}$－アリール、または$Ｃ_{7}$～$Ｃ_{31}$－アルキルアリール、ハロゲン（Ｈａｌ）、$ＳｉＲ_{3}$、ＯＲである）であるか、あるいは
前記安定化剤が、次の式：
【化２】



に従う化合物（ただし、ｚ＝２）、またはトリフェニルホスファイト、もしくはジイソデシルフェニルホスファイトであるか、あるいは
前記安定化剤がトリアリールホスファイトである、請求項１に記載の部品類のキット。
【請求項３】
前記キットが、
（Ｃ）構成成分Ｃとして、反応性置換基を有しないオルガノポリシロキサン類、あるいは
（Ｇ）構成成分Ｇとして、歯科用添加剤類、助剤類、および／または着色剤類、あるいは
（Ｈ）構成成分Ｈとして、少なくとも２つのエチレン性不飽和基を有するシラン化合物

類、あるいは
構成成分ＣとＧとの混合物、または構成成分ＧとＨもしくはＣとＨとの混合物、または構成成分ＣとＧとＨとの混合物を含む、請求項１に記載の部品類のキット。
【請求項４】
前記構成成分Ｈが、次の式：
$Si(R^1)_n(R^2)_{4-n}$
（前記式中、R^1は、Ｓｉ－Ｈ基との付加反応を起こすことが可能な、炭素原子数２～１２の直鎖、分枝状、または環状の一価のエチレン性不飽和置換基であり、R^2は、Ｓｉ－Ｈ基と付加反応を起こすことが可能な基または前記反応に悪影響を及ぼす可能性がある基を有しない、炭素原子数１～１２の一価のラジカルであり、そしてｎは２、３、または４である）のもの、あるいは
次の一般式のシラン化合物：
$(R^1)_m(R^2)_{3-m}Si-A-Si-(R^1)_m(R^2)_{3-m}$
（前記式中、R^1およびR^2は、互いに独立して、上記と同様に定義され、Ａは、窒素原子または酸素原子を含有し得る、炭素原子数１～１００００までの二価の直鎖もしくは分枝状の基、または脂環式基、複素環式基、芳香族基、もしくはヘテロ芳香族基であり、そしてｍは２または３である）、あるいは
次の式のデンドリマー：
$SiR^2_x((CH_2)_n-Si-((CH_2)_m-CH=CH_2)_3)_{4-x}$
（前記式中、R^2は、前記と同様に定義され、ｎ＝２、３、４、または５であり、ｍ＝０、１、２、または３であり、そしてｘ＝０または１である）である、請求項３に記載の部品類のキット。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、オルガノポリシロキサン類、親水化剤類、および少なくとも１つの安定化リン化合物を含有する、親水化された硬化性シリコーン組成物類に関する。この組成物は、特に、歯科用途における硬化性印象材として、とりわけ最終精密印象材類（wash impression materials）として適している。
【背景技術】
【０００２】
歯科用印象材類（例えば、ＶＰＳ印象材類）は、歯科医が患者の歯群の非常に精密な印象を形成するために利用する汎用製品である。幾つかの印象材の不利益の一つは、その疎水性であって、それは、患者の口内での湿潤条件下で印象の細部の達成可能な正確さに悪影響を及ぼす場合がある。この問題を克服するために、界面活性剤類をＶＰＳ印象材に添加して、印象材をより親水性にしている。多くの、いわゆる「親水性」ＶＰＳ印象材が、この技術に基づく市場で入手可能である。
【０００３】
印象材の親水性は、標準的なゴニオメーターを用いて、未硬化の状態または硬化した状態のいずれかの印象材試料の表面上での水滴の接触角を測定することによって求めることができる。一般に、ＶＰＳ印象材の親水性が高くなるほど、接触角は小さくなる。界面活性剤の添加は親水性に影響を及ぼす可能性があるので、界面活性剤の量は、親水性の程度と、ＶＰＳ印象材類などの歯科用材料の接触角とに影響を及ぼす可能性がある。
【０００４】
一般に、印象材の親水性はできる限り高くすべきであると考えられることから、できる限り小さな接触角を達成するために界面活性剤の量を増量したＶＰＳ歯科用印象材を開発する傾向があった。しかしながら、ＶＰＳ印象材中の界面活性剤の量を単に増量すると、例えば、結果として得られる歯科用材料の劣化性に関して他の問題が生じる可能性がある。
【０００５】

典型的に、ＶＰＳ印象材は、二成分－ベースペーストと触媒ペースト－から成り、後者は反応性の高い白金触媒を包含する。これらのペーストは、多くの場合、カートリッジまたは金属箔の袋に入れて保存される。触媒ペースト中に界面活性剤が存在するとき、界面活性剤と白金触媒との間の相互作用が観察される場合があり、それによって、硬化反応が抑制されて、触媒ペーストの貯蔵寿命が低下すると考えられる。加えて、硬化した材料の特性がこのような相互作用に悪影響を及ぼす場合もある。従って、ほんの少量の界面活性剤を、少しでもあれば触媒ペースト中に包含し、そしてほとんどまたは全ての界面活性剤をベースペースト中に包含することが通常必要である。

【０００６】

ＶＰＳ印象材のベースペーストはまた、Ｓｉ－Ｈ基を有するビニルポリシロキサン類、ポリシロキサン類、またはオリゴシロキサン類、および顔料類、界面活性剤類、可塑剤類、抑制剤類などのような添加剤類を含有することも可能である。白金触媒が存在しない場合、白金触媒が硬化性構成成分のヒドロシリル化硬化反応を誘発することから、ベースペーストは硬化しないはずである。

【０００７】

架橋可能な混合物類における硬化抑制については、米国特許第６，３４６，５６２Ｂ１号および米国特許第６，３００，４５５Ｂ１号に記載されている。いずれの特許にも、特定の付加架橋可能なシリコーンゴム系が記載されている。このような系に一般に降りかかる問題は、米国特許第６，３４６，５６２Ｂ１号および米国特許第６，３００，４５５Ｂ１号によれば、反応混合物が、調製された途端、室温でさえ硬化することである。このことは、ベースペーストと触媒ペーストを製造するための製造装置が比較的長期間運転していないときに、機器の不調または他の原因の結果として特に問題となり得る。このような場合、機械内に存在する反応性シリコーンゴム混合物は、室温で架橋して、機械の動きを悪くして、機械を再始動できるまでに極めて費用の嵩む洗浄作業を必要とする可能性がある。この理由から、米国特許第６，３４６，５６２Ｂ１号には、反応混合物の室温での硬化を抑制するために、少なくとも１つのリン化合物を反応混合物に添加することが示唆されている。前記文書は、親水化された歯科用材料についても、室温で架橋するように設計された材料についても記載されていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

一般に、親水化された歯科用材料は、当該歯科用材料が硬化前後に材料特性に関してその特徴的な特性を失うことなくその歯科用材料を大量に貯蔵できるように、できる限り長い貯蔵寿命を有するべきである。

【０００９】

従って、高度に親水化できるが同時に良好な貯蔵寿命を有し得る、硬化性歯科用組成物類が必要である。高度に親水化でき、良好な貯蔵寿命を有し、そして親水性の低い従来技術の不安定な材料に比べて硬化特性を有する、硬化性組成物が必要でもある。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

一態様では、本発明は、５０℃未満の温度で硬化可能な材料であって、

（Ａ）構成成分Ａとして、分子当たり少なくとも２つのエチレン性不飽和基を有する少なくとも１つのオルガノポリシロキサン（Ａ１）を含む、オルガノポリシロキサン組成物、

（Ｂ）構成成分Ｂとして、分子当たり少なくとも３つのＳｉＨ基を有する少なくとも１つのオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

（Ｃ）任意に、構成成分Ｃとして、反応性置換基を有しないオルガノポリシロキサン類、

（Ｄ）構成成分Ｄとして、少なくとも１つの親水化剤、

（Ｅ）構成成分Ｅとして、少なくとも１つのリン原子を含有する少なくとも１つの安定

化剤、
（Ｆ）構成成分Ｆとして、構成成分ＡとＢとの反応を促進するための触媒、
（Ｇ）任意に、構成成分Ｇとして、歯科用添加剤類、助剤類、および着色剤類、並びに
（Ｈ）任意に、構成成分Ｈとして、少なくとも２つのエチレン性不飽和基を有するシラン化合物類を含む前記材料に関する。

【００１１】
本発明の一つの利点は、本発明の組成物類が比較的高い親水性を有することと、前記組成物類の長期貯蔵中に粘度上昇が見られないかまたは比較的低レベルの粘度上昇が見られることである。従って、印象材と同様に、ベースペーストと触媒ペーストを有し、これらペーストのうち少なくとも一方が比較的大量の界面活性剤を含有する、多成分の歯科用材料の形態で提供されると、高濃度の界面活性剤を有する構成成分は、長期貯蔵中に早期に硬化しない。改善された貯蔵安定性に加えて、本発明の幾つかの実施形態では、硬化後に良好な引き裂き強さも示す。例えば、オルガノポリシロキサンを含有する前記硬化性組成物のいくつかは、硬化中に良好な引き裂き強さを有しかつ良好な貯蔵安定性を有するのみならず、印象を形成する、特に口腔内部で印象を形成するための低粘稠度の（light body）または超低粘稠度の精密材料として使用できる十分な親水性をも有するエラストマー類を提供する。

【００１２】
好ましい実施形態では、本発明による材料は、次の構成成分を含む：
－構成成分類Ａ＋Ｂ＋Ｈを約５～約７０重量％、
－構成成分Ｃを約０～約４０重量％、
－構成成分Ｄを約０．５～約１０重量％、
－構成成分Ｅを約０．０００１～約０．１重量％、
－構成成分Ｆを、元素白金として計算され、かつ構成成分Ａ～Ｈと共に存在する材料の全重量に対して約０．０００００５～約０．０５重量％、
－構成成分Ｇを約０～約７０重量％、および
－構成成分Ｈを約０．１～約５０重量％。

【００１３】
驚くことに、リン原子を含有する安定化剤を硬化性材料に添加することにより、材料の改善された貯蔵安定性はもたらされるが、一方で、硬化特性と材料特性は基本的に変化しないことが分かった。

【００１４】
本発明は、更に、本発明による材料を使用する、歯科用印象材の製造方法に関する。

【００１５】
本発明によれば、構成成分Ａは、オルガノポリシロキサンを１つ、または２つ以上のポリシロキサン類の混合物を含有する。後者の場合、構成成分Ａ中に存在するｎ個のポリシロキサン類をそれぞれ、Ａ１、Ａ２、…Ａｎと命名する。

【００１６】
本発明によれば、構成成分Ｂは、分子当たり少なくとも３つのＳｉＨ基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを１つ、またはかかるオルガノハイドロジェンポリシロキサン類の２つ以上の混合物を含有する。後者の場合、構成成分Ｂ中に存在するｎ個のオルガノハイドロジェンポリシロキサン類をそれぞれ、Ｂ１、Ｂ２、…Ｂｎと命名することができる。

【００１７】
本発明によれば、構成成分Ｃは、反応性置換基を有しないオルガノポリシロキサン類を１つ、またはかかるオルガノポリシロキサン類の２つ以上の混合物を含有することが可能である。後者の場合、構成成分Ｃ中に存在するｎ個のオルガノポリシロキサン類をそれぞれ、Ｃ１、Ｃ２、…Ｃｎと命名することができる。

【００１８】
本発明によれば、構成成分Ｄは、反応性置換基を有しない親水化剤を１つ、またはかか

る親水化剤類の２つ以上の混合物を含有する。後者の場合、構成成分Ｄ中に存在するｎ個の親水化剤類をそれぞれ、Ｄ１、Ｄ２、…Ｄｎと命名することができる。

【００１９】

本発明によれば、構成成分Ｅは、少なくとも１つのリン原子を含有する安定化剤を１つ、またはかかる安定化剤類の２つ以上の混合物を含有する。後者の場合、構成成分Ｅ中に存在するｎ個の安定化剤類をそれぞれ、Ｅ１、Ｅ２、…Ｅｎと命名することができる。

【００２０】

本発明によれば、構成成分Ｆは、構成成分ＡとＢの反応を促進するための触媒を１つ、またはかかる触媒の２つ以上の混合物を含有する。後者の場合、構成成分Ｆ中に存在するｎ個の触媒類をそれぞれ、Ｆ１、Ｆ２、…Ｆｎと命名することができる。

【００２１】

本発明によれば、構成成分Ｇは、歯科用添加剤類、助剤類、もしくは着色剤類を１つ以上、またはかかる化合物類の２つ以上の混合物を含有する。後者の場合、構成成分Ｇ中に存在するｎ個の触媒類をそれぞれ、Ｇ１、Ｇ２、…Ｇｎと命名することができる。

【００２２】

本発明によれば、構成成分Ｈは、少なくとも２つのエチレン性不飽和基を有するシラン化合物を１つ、またはかかる化合物類の２つ以上の混合物を含有する。後者の場合、構成成分Ｈ中に存在する、少なくとも２つのエチレン性不飽和基を有するｎ個のシラン化合物類をそれぞれ、Ｈ１、Ｈ２、…Ｈｎと命名することができる。

【００２３】

本発明はまた、本発明による材料の製造方法であって、成分Ａ、Ｂ、Ｄ、Ｅ、およびＦと、任意に構成成分Ｃ、Ｅ、並びにＧおよびＨのうちの１つ以上とを混合する方法にも関する。

【００２４】

本発明はまた、材料を２成分製剤に調製する方法であって、構成成分Ｂと、構成成分類Ａ、ＤおよびＥと、構成成分類ＧおよびＨのうち１つ以上とを混合してベースペーストを形成し、また構成成分Ｆと、構成成分類Ａ、Ｃ、並びにＧおよびＨのうち１つ以上とを混合して触媒ペーストを形成する方法にも関する。

【００２５】

本発明による調製は、手作業でまたは自動的に行うことができ、とりわけ、適当な分配カートリッジによって補助することができる。従って、本発明は、多成分分配カートリッジを用いた本発明による材料の調製方法であって、前記カートリッジが複数の区分を備え、そして少なくとも１つの区分が、構成成分Ｂと、構成成分類Ａ、ＤおよびＥと、構成成分類ＧとＨのうち１つ以上とをベースペーストとして含有し、また少なくとも１つのその他の区分が、構成成分Ｆと、構成成分類Ａ、Ｃ、並びにＧおよびＨのうち１つ以上とを触媒ペーストとして含有し、ここで、前記区分内の材料が、これら区分への手作業または自動的な操作によって混合されて本発明による材料が形成される、方法にも関する。

【００２６】

本発明は更に、少なくとも２つの容器を備える部品類のキットであって、１つの容器が：構成成分Ｂと、構成成分類Ａ、ＤおよびＥと、任意に構成成分類Ｃ、ＧおよびＨのうち１つ以上とをベースペーストとして含み、そして少なくとも１つの他の容器が、構成成分Ｆと、構成成分類Ａ、Ｃ、並びにＧおよびＨのうち１つ以上とを触媒ペーストとして含むキットにも関する。

【００２７】

本発明は更に、

（Ａ）構成成分Ａとして、分子当たり少なくとも２つのエチレン性不飽和基を有する少なくとも１つのオルガノポリシロキサンＡ１、

（Ｂ）構成成分Ｂとして、分子当たり少なくとも３つのＳｉＨ基を有する少なくとも１つのオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

（Ｃ）任意に、構成成分Ｃとして、反応性置換基類を有しないオルガノポリシロキサン

類、
（Ｄ）構成成分Ｄとして、少なくとも１つの親水化剤、
（Ｅ）構成成分Ｅとして、少なくとも１つのリン原子を含有する少なくとも１つの安定化剤、
（Ｆ）構成成分Ｆとして、ＡとＢとの反応を促進するための触媒、並びに
（Ｇ）任意に、構成成分Ｇとして、歯科用添加剤類、助剤類、および着色剤、並びに
（Ｈ）任意に、構成成分Ｈとして、少なくとも２つのエチレン性不飽和基を有するシラン化合物類
を歯科用途における印象材の調製のために含む、硬化性歯科用印象材の使用にも関する。硬化性材料は、例えば、構成成分ＣとＧとの混合物、または構成成分ＧとＨとの混合物、または構成成分類ＣとＧとＨとの混合物を含むことができる。

【００２８】

本発明は更に、歯科印象を得るための方法であって、
（Ａ）構成成分Ａとして、分子当たり少なくとも２つのエチレン性不飽和基を有する少なくとも１つのオルガノポリシロキサンＡ１、
（Ｂ）構成成分Ｂとして、分子当たり少なくとも３つのＳｉＨ基を有する少なくとも１つのオルガノハイドロジェンポリシロキサン、
（Ｃ）任意に、構成成分Ｃとして、反応性置換基類を有しないオルガノポリシロキサン類、
（Ｄ）構成成分Ｄとして、少なくとも１つの親水化剤、
（Ｅ）構成成分Ｅとして、少なくとも１つのリン原子を含有する少なくとも１つの安定化剤、
（Ｆ）構成成分Ｆとして、ＡとＢの反応を促進するための触媒、並びに
（Ｇ）任意に、構成成分Ｇとして、歯科用添加剤類、助剤類、および着色剤類、並びに
（Ｈ）任意に、構成成分Ｈとして、少なくとも２つのエチレン性不飽和基を有するシラン化合物類
を含む硬化性歯科用印象材を、印象を再形成しようとしている硬質または軟質の歯の組織などのヒトの口腔内のある領域と接触させる、前記方法にも関する。硬化性材料は、例えば、構成成分ＣとＧとの混合物、または構成成分ＧとＨとの混合物、または構成成分類ＣとＧとＨとの混合物を含むことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２９】

本発明による構成成分Ａは、少なくとも２つのペンダントしたまたは末端のトリオルガノシロキシ基を有する少なくとも１つのオルガノポリシロキサンＡ１を含み、前記の３つの有機基のうち少なくとも１つはエチレン性不飽和二重結合を有する基である。一般に、エチレン性不飽和二重結合を有する基は、オルガノポリシロキサンの任意のモノマー単位に位置することが可能である。ただし、エチレン性不飽和二重結合を有する基は、オルガノポリシロキサンのポリマー鎖の末端のモノマー単位に、または少なくともその近くに位置していることが好ましい。別の好ましい実施形態では、エチレン性不飽和二重結合を有する基のうち少なくとも２つは、前記ポリマー鎖の末端のモノマー単位に位置している。

【００３０】

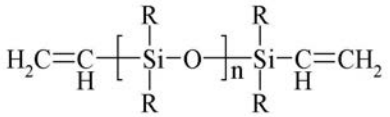
本明細書を通して使用される「モノマー単位」という用語は、別段の明示的な指定がない限り、ポリマー骨格を形成する、ポリマー中の反復構造要素に関する。

【００３１】

この一般構造の好ましいオルガノポリシロキサン類は、次の式で表される：

【００３２】

【化１】



【００３３】

前記式中、ラジカルＲは、互いに独立して、好ましくは脂肪族多重結合を含有しない、１～６個のＣ原子を有する非置換のまたは置換された一価の炭化水素基を表し、またｎは、一般に、オルガノポリシロキサン類の粘度が約４～約５００，０００ｍＰａ・ｓまで、または約６～約１００，０００ｍＰａ・ｓとなるように選択することができる。パラメータｎは、例えば、約１０～約３０００までの範囲であることが可能である。

【００３４】

一般に、前記式中のラジカルＲは、１～６個のＣ原子を有するあらゆる非置換のまたは置換された一価の炭化水素基をあらわすことができる。１～６個のＣ原子を有する非置換のまたは置換された一価の炭化水素基は、直鎖であるか、あるいは炭素原子数が２を超える場合は、分枝状または環状であり得る。一般に、ラジカルＲは、それらが組成物のいずれかの他の構成要素または置換基を妨げず、また硬化反応を妨げないのであれば、あらゆる種類の置換基（単数または複数）を有することができる。本明細書に関して使用するとき、「妨げる」という用語は、前記組成物の他の置換基もしくは構成要素のうち少なくとも１つまたは硬化反応、あるいはこれら両方に対するこのような置換基の、硬化した製品の特性にとって有害な、あらゆる影響のことをいう。本明細書に関して使用するとき、「有害な」という用語は、それらの意図される用途における前駆体または硬化した製品の実用性に悪影響を及ぼす、前駆体または硬化した製品の特性の変化のことをいう。

【００３５】

本発明の別の好ましい実施形態では、ラジカルＲの少なくとも約５０％がメチル基である。前記の式によるオルガノポリシロキサン類に存在し得る他のラジカルの例は、エチル、プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、第３級ブチル、ペンチル異性体類、ヘキシル異性体類、ビニル、プロペニル、イソプロペニル、２－および３－ｎ－ブテニル、ペンテニル異性体類、ヘキセニル異性体類、３，３，３－トリフルオロプロピル基などのフッ素置換脂肪族ラジカル類、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基、シクロペンテニル基またはシクロヘキセニル基、あるいはフェニル基または置換フェニル基などの芳香族基またはヘテロ芳香族基である。このような分子の例は、米国特許第４，０３５，４５３号に記載されており、その開示内容、特に前記分子、それらの化学構造、およびそれらの調製に関する後者の文書の開示内容は、明示的に、本明細書の開示内容の一部であるとみなされ、そして参照として本明細書に包含される。

【００３６】

前記の式による分子の調製は、当業者には一般に、同様の分子に関する従来技術の教示に基づいて理解されよう。

【００３７】

限定された粘度範囲を持つ粘度を有し、また末端基がジメチルビニルシロキシ単位とラジカルＲとしてのメチル基とを含む、上記の式にしたがう直鎖ポリジメチルシロキサン類が特に好ましい。

【００３８】

本発明により用いることが可能な構成成分Ａは、オルガノポリシロキサンの一種であるＡ１から成ることが可能である。オルガノポリシロキサンは、約５～約５００，０００ｍＰａ・ｓ、または約１０～約５０，０００ｍＰａ・ｓ、または約３０～約４０，０００ｍＰａ・ｓの範囲に始まる粘度、例えば、約５０～約２０，０００ｍＰａ・ｓ、または約１００～約１５，０００ｍＰａ・ｓ、または約２００～約１０，０００ｍＰａ・ｓまでの粘度を有し得る。

【００３９】

ただし、構成成分Ａは、２つ以上の構成要素、Ａ１、Ａ２などを含むことも可能であり、それら構成要素は、例えばそれらの骨格の化学組成が異なるか、あるいはそれらの分子量が異なるか、あるいはそれらの置換基もしくはそれらの粘度が異なるか、あるいは任意の他の区別のつく特徴または上述の特徴のうちの２つ以上が異なり得る。

【００４０】

本発明の一実施形態では、構成成分Ａの種々の構成要素の粘度の差は、２倍を超える可能性があり、例えば約５倍を超え、約１０倍を超え、約２０倍を超え、約３０倍を超え、約４０倍を超え、約５０倍を超え、約６０倍を超え、約７０倍を超え、約８０倍を超え、約９０倍を超え、または約１００倍を超える可能性がある。粘度の差は、更に高く、例えば、約２００倍を超え、約３００倍を超え、約５００倍を超え、約８００倍を超え、約１，０００倍を超え、または約５，０００倍を超える可能性があるが、それは好ましくは、約１０，０００倍より高い値を超えてはならない。前述の値は、粘度の差についての係数に関するものであって、粘度値自体に関するものではないことに留意すべきである。

【００４１】

Ａに係る全ての構成要素のうち最も低い粘度を有するＡの構成要素は、約１０～約１０００ｍＰａ・ｓ、または約５０～約５００ｍＰａ・ｓ、または約１００～約３００ｍＰａ・ｓの範囲の粘度を有し得る。Ａに係る全ての構成要素のうち最も高い粘度を有するＡの構成要素は、約５００～約５００，０００ｍＰａ・ｓまでの粘度、例えば、約１，０００～約５０，０００ｍＰａ・ｓ、または約３，０００ｍＰａ・ｓ～約２０，０００ｍＰａ・ｓを有し得る。良好な結果は、例えばＡに係る全ての構成要素のうち最も高い粘度を有するＡの構成要素の粘度が約４，０００～約１５，０００ｍＰａ・ｓ、例えば約５，０００～約１３，０００ｍＰａ・ｓ、または約６，０００～約１２，０００ｍＰａ・ｓである場合に達成され得る。

【００４２】

本発明の別の実施形態では、構成成分Ａは、３つの構成要素Ａ１、Ａ２およびＡ３を含むことができる。この場合、これらの構成要素が、例えば粘度に差がある場合、最も高い粘度を有する構成要素と最も低い粘度を有する構成要素、Ａ３とＡ１の関係に対して前述の定義を適用することもできる。残りの構成要素Ａ２は、一般に、Ａ１とＡ３の粘度値の間のいかなる粘度値でもあり得る。

【００４３】

粘度の好ましい測定方法は、ハーケ・ロトビスコＲＶ２０（Haake Rotovisco RV20）（スピンドルＭＶ、測定カップＮＶ）を用いて行う。粘度は２３℃で測定する。システムを稼動して調整した後、スピンドルＭＶを取り付ける。次に、測定しようとする材料を、測定カップＮＶに入れる。遅滞なく、スピンドルを測定カップＮＶまで下げる。スピンドルは、最大厚さ１ｍｍの材料の層で覆われていなければならない。測定しようとする材料の温度を２０分で２３℃に調整する。スピンドルを回転させ始めることによって測定を開始して、測定開始２０秒後から粘度値（ｍＰａ・ｓ）を記録する。測定カップＮＶがどんなときでも回転したり移動したりしないことを確実にするように注意を払わなければならない。粘度値はｍＰａ・ｓで得られる。上記測定法はＤＩＮ　５３０１８－１に対応する。

【００４４】

構成成分Ａが異なる粘度の構成要素を含有する場合、最も低い粘度を有する構成要素の量と最も高い粘度を有する構成要素の量との比は、前駆体および硬化した樹脂の所望の特性に依存して、比較的自由に選択することができる。しかしながら、最も低い粘度を有する構成要素の量と最も高い粘度を有する構成要素の量との比が約１：２０～約２０：１の範囲内、特に約１：１０～約１０：１、または約１：５～約５：１であれば、有利であることが分かった。良好な結果は、例えば、約１：３～約３：１、または約１：２～約２：１までの比の場合に得ることができる。更には、最も高い粘度を有する構成要素の量が、最も低い粘度を有する構成要素の量とほぼ同じかそれよりも多い場合に適当であることも分かっており、その結果、最も高い粘度を有する構成要素の量と最も低い粘度を有する構成要素の量との比が約０．９：１～約３：１の値となる。前記比はいずれも、前記構成要

素の重量に基づいている。

【００４５】

構成成分Ｂは、好ましくは、分子当たり少なくとも３つのＳｉ－結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを含む。定義により、本明細書によるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、本発明に関して記載するようなオルガノポリシロキサン類の群に属さない。

【００４６】

本発明によるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、好ましくは、約０．０１～約１．７重量％のケイ素結合した水素を含有する。水素原子または酸素原子で飽和されていないケイ素原子価は、エチレン性不飽和結合を有しない一価の炭化水素ラジカルＲで飽和される。

【００４７】

炭化水素ラジカルＲは、互いに独立して選択されてよく、１～１２個のＣ原子を有する、エチレン性不飽和結合を有しない、直鎖、または分枝状、または環状の、非置換のまたは置換された、脂肪族または芳香族の一価の炭化水素基を表す。本発明の好ましい実施形態では、ケイ素原子と結合している炭化水素ラジカルＲのうち少なくとも約５０％、好ましくは約１００％がメチルラジカルである。

【００４８】

構成成分Ｂとしてまたは構成成分Ｂの一構成要素（a constituents）として好適であり得るオルガノハイドロジェンポリシロキサン類の粘度は、約１０～約１０００ｍＰａ・ｓ、または約１５～約５５０ｍＰａ・ｓ、または約２０～約１５０ｍＰａ・ｓであり得る。

【００４９】

構成成分Ｃで使用するのに好適な化合物は、反応性置換基を有しないオルガノポリシロキサン類である。これらは、好ましくは、直鎖、分枝状、または環状のオルガノポリシロキサン類であって、全てのケイ素原子は、酸素原子で包囲されているか、または炭素原子数１～１８の、置換されているかもしくは非置換であり得る一価の炭化水素ラジカルで包囲されている。炭化水素ラジカルは、メチル、エチル、C_2～C_{10}脂肪族化合物、トリフルオロプロピル基、ならびに芳香族C_6～C_{12}ラジカルであり得る。

【００５０】

トリメチルシロキシ末端基を有するポリジメチルシロキサン類は、構成成分Ｃの一構成要素として特に好ましい。構成成分Ｃは、本発明による材料に、好ましくは約０～約４０重量％、好ましくは約０～約２０重量％、または約０～約１０重量％の量で利用される。

【００５１】

構成成分Ｄの構成要素として用いることが可能な親水化剤類は、一般に、ヒドロシリル化反応によって硬化可能なシリコーン材料の親水性を改善するが、それと同時に、材料特性または材料の硬化特性に悪影響を及ぼさないか、あるいは少なくともせいぜいその悪影響を回避できるかまたはそれに耐え得る、あらゆる種類の界面活性剤から自由に選択できる。本発明によるシリコーン材料の親水性を改善する有用な界面活性剤類は、一般に、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、または非イオン性界面活性剤、あるいはこのような種類の界面活性剤類のうち２つ以上の混合物から選択することができる。

【００５２】

本発明による材料は、親水化剤として１つの非イオン性界面活性剤または２つ以上の非イオン性界面活性剤類の混合物を含むことが好ましい。

【００５３】

構成成分Ｄは可能な剤または複数の剤を含み、それらは一般に組成物に対して親水特性を高めることができ、例えば、材料（その硬化したまたは未硬化の状態で）の上での水または水溶液または分散液（例えば、石膏懸濁液など）の液滴の濡れ角の増加で示され、その濡れ角は構成成分Ｄを含まない同様のケイ素組成物上で達成される濡れ角を上回る。

【００５４】

印象材の親水性を決定する濡れ角の測定は、ドイツ国特許第４３０６９９７Ａ号の５頁

に記載されており、この測定方法に関するこの文書の開示内容は参照により明示的に記述され、また本明細書の開示内容の一部とみなされる。

【００５５】

好ましくは、構成成分Ｄの親水化剤類は反応性基を含有しないことから、ポリシロキサン網状組織に組み込まれない。

【００５６】

例えば、欧州特許第０４８０２３８Ｂ１号に記載されているエトキシル化脂肪族アルコール類が、構成成分Ｄとして利用できる。更に、ＰＣＴ国際公開特許ＷＯ８７／０３００１に記載の非イオン性ペルフルオロアルキル化界面活性物質類も使用できる。また、欧州特許第０２６８３４７Ｂ１号に記載されている非イオン性界面活性物質類、すなわち、前記公報に列挙されているノニルフェノールエトキシレート類、ポリエチレングリコール－モノエステルおよびジエステル、ソルビタンエステル類、並びにポリエチレングリコール－モノエーテルおよびジエーテルも好ましい。親水化剤類およびその調製に関する後者の文書の内容は、参照として明示的に記述され、そして本発明の開示内容の一部とみなされる。

【００５７】

本発明の更なる実施形態では、親水化剤、または構成成分Ｄが２つ以上の親水化剤類を含む場合、それら親水化剤類のうち少なくとも１つは、シリコーン部分を含有する。

【００５８】

好適な親水化剤類は、硬化した高分子網状組織に共有的に組み込むことができない親水性シリコーン油の部類に由来する湿潤剤類であり得る。好適な親水化剤類は、ＰＣＴ国際公開特許ＷＯ８７／０３００１および欧州特許第０２３１４２０Ｂ１号に記載されており、親水化剤類に関するそれらの内容は、参照として明示的に記述され、そして本発明の開示内容の一部とみなされる。

【００５９】

構成成分Ｄにおける親水化剤類として有用なのは、一般式：Ｑ－Ｐ－（OC_nH_{2n}）$_x$－ＯＴのポリエーテルカルボシラン類であり、前記式中、ＱはR_3－Ｓｉ－、または

R_3－Ｓｉ－（Ｒ’－ＳｉR_2）$_a$－Ｒ’－ＳｉR”$_2$

を表し、ここで、分子中のＲは全て、同一または異なってよく、かつ脂肪族C_1～C_{18}、脂環式C_6～C_{12}、または芳香族C_6～C_{12}炭化水素ラジカルを表し、これらは任意にハロゲン原子で置換されていてよく、Ｒ’は、C_1～C_{14}アルキレン基であり、Ｒ”は、ａ≠０の場合はＲであり、あるいはａ＝０の場合はＲまたはR_3ＳｉＲ’であり、そしてａ＝０～２であり；ＰはC_2～C_{18}アルキレン基、好ましくはC_2～C_{14}アルキレン基、またはＡ－Ｒ’’’を表し、ここで、Ａは、C_2～C_{18}アルキレン基、および次のリストからのＲ’’’官能基を表し：－ＮＨＣ（Ｏ）－、－ＮＨＣ（Ｏ）－（ＣＨ２）$_{n-1}$－、－ＮＨＣ（Ｏ）Ｃ（Ｏ）－、－ＮＨＣ（Ｏ）（ＣＨ２）$_v$Ｃ（Ｏ）－、－ＯＣ（Ｏ）－、－ＯＣ（Ｏ）－（ＣＨ２）$_{n-1}$－、－ＯＣ（Ｏ）Ｃ（Ｏ）－、－ＯＣ（Ｏ）（CH_2）$_v$Ｃ（Ｏ）－、－OCH_2CH（ＯＨ）CH_2OC（Ｏ）（ＣＨ２）$_{n-1}$－、－OCH_2CH（ＯＨ）CH_2OC（Ｏ）（ＣＨ２）$_v$Ｃ（Ｏ）－（ただし、ｖ＝１～１２である）；ＴはＨであるか、またはC_1～C_4アルキルラジカルもしくはC_1～C_4アシルラジカルを表し；ｘは１～２００までの数を表し、そしてｎは、１～６までの平均数、好ましくは１～４を表す。≠

ポリエーテル部分は、ホモポリマーであり得るが、統計共重合体であっても、交互共重合体であっても、またはブロック共重合体でもあり得る。

【００６０】

構成成分Ｄの一部としてまたは構成成分Ｄとして、単独でまたはそれら２つ以上の混合物として有利に利用できる親水化剤類は、米国特許第５，７５０，５８９号（ゼック（Zech）ら）、第２列第４７行～第３列第２７行、および第３列第４９行～第４列第４行、および第５列第７行から第１４列第２０行に見出すことができる。

【００６１】

構成成分Ｄの一部としてまたは構成成分Ｄとして、単独でまたはそれら２つ以上の混合

物として有利に利用できる他の親水化剤類は、米国特許第４，６５７，９５９号（ブライアン（Bryan）ら）、第４列第４６行～第６列第５２行、並びに欧州特許第０２３１４２０Ｂ１号（グライビ（Gribi）ら）、４頁第１行～５頁第１６行および実施例に見出すことができる。

【００６２】

米国特許第５，７５０，５８９号、米国特許第４，６５７，９５９号、および欧州特許第０２３１４２０Ｂ１号には明示的に記載されており、また本発明による構成成分Ｄとして利用できる化合物についての開示内容の出典として本明細書に引用される。前述の引例における親水化剤類に関する前記文書および特にそれらの開示内容を参照として組み込み、また本明細書の開示内容の一部とみなす。

【００６３】

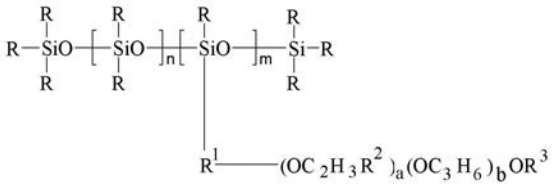
更に好ましい界面活性剤類は、米国特許第４，６５７，９５９号に記載されているようなシロキサン可溶性基を含有するエトキシル化界面活性剤類であって、前記特許の開示内容を本明細書に参照として組み込む。

【００６４】

好適な界面活性剤類は、次の式を有し得る：

【００６５】

【化２】



【００６６】

前記式中、Ｒは、それぞれ独立して、１～２２個のＣ原子を有する一価のヒドロカルビルラジカルであり、R^1は、１～２６個のＣ原子を有する二価のヒドロカルビレンラジカルであり、R^2は、それぞれ独立して、水素または低級ヒドロキシアルキルラジカルであり、R^3は、水素、または１～２２個のＣ原子を有する一価のヒドロカルビルラジカルであり、ｎおよびｂは、独立して、０以上であり、そしてｍおよびａは、独立して、０以上であるが、これは、本発明の硬化した組成物が所望の水接触角を有するほどａが十分な値でありかつｂが十分に小さいことを前提とする。

【００６７】

好ましくは、ＲおよびR^3は－CH_3であり、R^1は－C_3H_6－であり、R^2は水素であり、ｎは約０または約１であり、ｍは約１～約５であり、ａは約５～約２０であり、そしてｂは約０である。

【００６８】

このようなエトキシル化界面活性剤類のうち幾つかは、ユニオン・カーバイド社（Union Carbide Corp.）から「シルウェット（SILWET）」界面活性コポリマー類として市販されている。好ましい界面活性コポリマー類としては、シルウェット（SILWET）３５、シルウェットＬ－７７、Ｌ－７６００およびＬ－７６０２が挙げられる。シルウェット（SILWET）Ｌ－７７は、前記式に相当すると考えられる、特に好ましいエトキシル化界面活性剤であって、ただし、ＲおよびR^3は－CH_3であり、R^1は－C_3H_6－であり、R^2は水素であり、ｎは約０または約１であり、ｍは約１または約２であり、ａは約７であり、そしてｂは約０である。米国スパータンバーグ（Spartanburg）のルビゾル・パーフォーマンス・プロダクツ（Lubrizol performance products）から入手可能なマシル（MASIL）（登録商標）ＳＦ１９の使用も可能である。

【００６９】

次のものから成る群より選択されるポリエーテルカルボシラン類の使用も可能である：

$Et_3Si-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)_y-CH_3$、Ｅｔ＝エチル

$Et_3Si-CH_2-CH_2-O-(C_2H_4O)_y-CH_3$、Ｅｔ＝エチル

（$Me_3Si-CH_2)_3Si-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)y-CH_3$、Ｍｅ＝メチル
$Me_3Si-CH_2-SiMe_2-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)y-CH_3$、Ｍｅ＝メチル
（$Me_3Si-CH_2)_2SiMe-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)y-CH_3$、Ｍｅ＝メチル
$Me_3Si-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)y-CH_3$、Ｍｅ＝メチル
$Me_3Si-CH_2-CH_2-O-(C_2H_4O)y-CH_3$、Ｍｅ＝メチル
$Ph_3Si-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)y-CH_3$、Ｐｈ＝フェニル
$Ph_3Si-CH_2-CH_2-O-(C_2H_4O)y-CH_3$、Ｐｈ＝フェニル
$Cy_3Si-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)y-CH_3$、Ｃｙ＝シクロヘキシル
$Cy_3Si-CH_2-CH_2-O-(C_2H_4O)y-CH_3$、Ｃｙ＝シクロヘキシル
$(C_6H_{13})_3Si-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)y-CH_3$
$(C_6H_{13})_3Si-CH_2-CH_2-O-(C_4H_4O)y-CH_3$（ただし、ｙは５≦ｙ≦２０の関係に準拠する）。

【００７０】

親水化剤類は、好ましくは、本発明による材料中に、当該材料全重量に対して約０．１重量％超の量で存在する。構成成分Ｄの量が約０．１～約１５重量％、または約０．３～約１２重量％、または約０．５～約８重量％、または約０．８～約７重量％、または約１～約６重量％、または約１．２～約５重量％、または約１．５～約４重量％の場合、好ましいことがある。

【００７１】

本発明による硬化した材料の表面上での、約１０秒後に測定された水滴の濡れ角は、好ましくは約４０°未満、特に好ましくは＜約２０°、特に＜約１０°である。

【００７２】

濡れ接触角は、次のようにして測定することができる：約２．５ｇのベースペーストと、２．５ｇの触媒ペーストを合わせて均一になるまで（約３０秒）混合する。混合したペースト５ｇを、２枚のポリエチレンシートの間の金属鋳型（４０ｍｍ×３０ｍｍ×２ｍｍ）に入れて、ガラス板を用いて平坦になるように押さえる。硬化するまで試験片をそのまま放置する（約１５分）。試験片の表面を触れないように注意してポリエチレンシートを取り除き、その試験片を、接触角を測定するための周知の装置であるガイノメータＤＳＡ１０（gynometer DSA 10）（クルス（Kruss））の台の上に配置する。水５μＬを試験片の表面上に置いて、ガイノメータの標準ソフトウェアを用いて自動接触角測定を開始する。測定時間は少なくとも１０秒～２００秒までである。

【００７３】

構成成分Ｅは、一般に、硬化した組成物の特性もしくはその硬化速度、または本発明による材料のいずれかの他の重要な特性に重大な悪影響を及ぼさないのであれば、少なくとも１つのリン原子を含有するあらゆる種類の安定化剤を含むことができる。構成成分Ｅは、少なくとも１つのリン原子を含有する物質を１つ、または少なくとも１つのリン原子を含有する２つ以上の物質の混合物を含有することができる。安定化剤は、有機であっても無機であってもよく、または有機安定化剤と無機安定化剤の混合物を構成成分Ｅとして使用することもできる。安定化剤はまた、２つ以上のリン原子を含有してもよい。

【００７４】

構成成分Ｅは、少なくとも１つのリン原子を含有する有機安定化剤を含むことが特に好ましく、またオルガノホスフィン類、オルガノホスファイト類、オルガノホスホナイト類、ジ（オルガノホスファイト類）、ジ（オルガノホスホナイト類）、およびこれらの組み合わせから成る群より選択される有機安定化剤を含むことが更に好ましい。

【００７５】

式$R^1_nP(OR)_{3-n}$の有機リン化合物類も構成成分Ｅとして有用であり得、前記式中、ｎ＝０、１、２または３であり、Ｒ＝C_1～C_{18}－アルキル、C_6～C_{30}－アリール、またはC_7～C_{31}－アルキルアリールであり、およびR^1＝Ｒ、または（ＣＲ’$_2$）$_m$、または

（$C_6R'_4)_m$）である（ただし、Ｈ＝ＲまたはＯＲであり、そしてｍ＝１０である）。

【００７６】

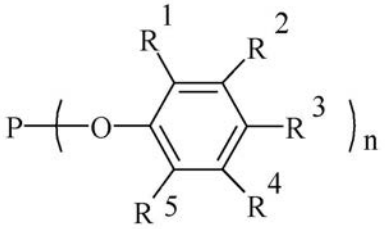
例えば、一般式Ｐ（Ｒ）$_3$による化合物類が特に有用であり得、前記式中、Ｒは、同一または異なってよく、そしてＲ＝C_1～C_{18}－アルキル、C_6～C_{30}－アリール、C_7～C_{31}－アルキルアリール、またはＯＲ^{1}であり、ただし、Ｒ^1＝C_1～C_{18}－アルキル、C_6～C_{30}－アリール、C_7～C_{31}－アルキルアリールである。ラジカルＲまたはＲ^{1}は同一または異なってよい。

【００７７】

更に、代表的な安定化剤類は、次の一般式を有し得る：

【００７８】

【化３】



【００７９】

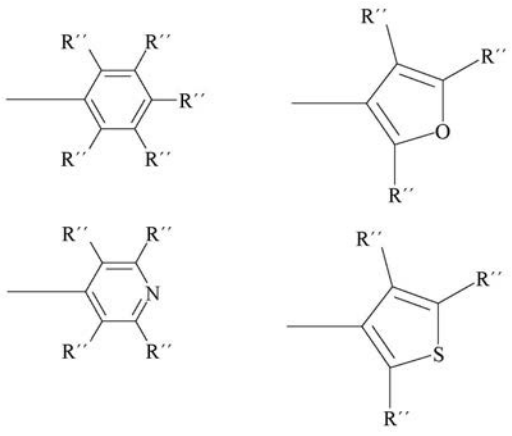
前記式中、Ｒ^1、Ｒ^2、Ｒ^3、Ｒ^{4}およびＲ^{5}は、同一または異なってよく、またＨ、飽和もしくは不飽和の、直鎖もしくは分枝状のC_1～C_{18}－アルキル、C_6～C_{30}－アリール、またはC_7～C_{31}－アルキルアリールであり得、そしてＲ^1、Ｒ^2、Ｒ^3、Ｒ^{4}およびＲ^{5}は、任意に、アミノ、モノアルキルアミノもしくはジアルキルアミノ、カルボキシル、フッ素、塩素、臭素、シアノ、ベンジル、フェニル、またはトルイルなどの基で置換することが可能である。本発明に関して構成成分Ｅとして利用できる化合物類は、米国特許第６，３００，４５５Ｂ１号（ヘーゼルホースト（Haselhorst）ら）に開示されている。リン含有化合物類およびそれらの調製に関するこの文書の開示内容を、参照として本明細書に組み込み、そしてその開示内容を、本明細書の開示内容の一部とみなす。

【００８０】

構成成分Ｅが式Ｒ^1_nＰ（ＯＲ）$_{3-n}$による化合物類から選択される場合、ｎは０、１、２または３であり、ＲおよびＲ^{1}は、互いに独立して

【００８１】

【化４】



【００８２】

であり、ここで、Ｒ”は、互いに独立して、Ｈ、C_1～C_{18}－アルキル、C_6～C_{30}－アリール、またはC_7～C_{31}－アルキルアリール、ハロゲン（Ｈａｌ）、ＳｉＲ$_3$、ＯＲなど、特に米国特許第６，３４６，５６２号に記載されているようなものであり、リン含有化合物類およびそれらの調製に関する前記文書の開示内容は参照として本明細書に組み込ま

れ、そしてその開示内容は本明細書の開示内容の一部とみなされる。

【００８３】

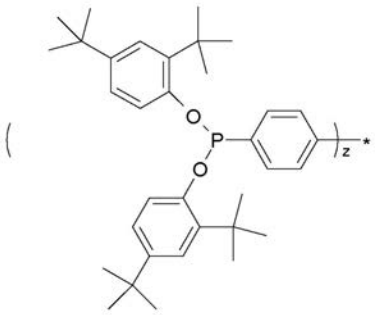
ジイソデシルフェニルホスファイト（アクゾ・ノーベル（Akzo Nobel）からランクロマーク（Lankromark）（登録商標）ＬＥ７６として市販されているもの）、ジフェニル－２－エチルヘキシルホスファイト（アクゾ・ノーベルからランクロマーク（登録商標）ＬＥ９８として市販されているもの）、ジフェニルイソデシルホスファイト（アクゾ・ノーベルからランクロマーク（登録商標）ＬＥ１３１として市販されているもの）、トリスノニルフェニルホスファイト（アクゾ・ノーベルからランクロマーク（登録商標）ＬＥ１０９として市販されているもの）、トリス（イソデシル）ホスファイト（アクゾ・ノーベルからランクロマーク（登録商標）ＬＥ１６４として市販されているもの）、またはトリス（トリデシル）ホスファイト（アクゾ・ノーベルからランクロマーク（登録商標）ＬＥ４０６として市販されているもの）、あるいはこれらの化合物類の２つ以上の混合物もまた構成成分Ｅの構成要素として有用である。

【００８４】

次の式による化合物：

【００８５】

【化５】



【００８６】

（ただし、ｚ＝２である）、トリフェニルホスファイト、またはジイソデシルフェニルホスファイト（アクゾ・ノーベル（Akzo Nobel）からランクロマーク（Lankromark）（登録商標）ＬＥ７６として市販されているもの）が、構成成分Ｅの構成要素として特に好ましい。

【００８７】

本発明による材料中に使用される構成成分Ｅの量は、貯蔵安定性に対して所望の効果が達成され、そして硬化した材料の材料特性、または本発明による材料の他の特性に関する副作用が軽微であれば、広い範囲であり得る。構成成分Ｅが本発明による材料中に、材料自体の重量に対して約０．０００１～約０．１重量％の量で存在する場合、有利であり得る。ただし、構成成分Ｅが本発明による材料中に、材料自体の重量に対して約０．０００５～約０．０５重量％、または約０．００１（0,001）～約０．０３重量％の量で存在する場合、好ましいことがある。

【００８８】

本発明による材料が多成分材料である場合、特に材料がベースペーストと触媒ペーストからなる場合、構成成分Ｅはベースペースト中に存在する。構成成分Ｅがベースペースト中に、材料自体の重量に対して約０．０００１～約０．１重量％の量で存在すれば、上手くいくことが分かった。ただし、構成成分Ｅがベースペースト中に、材料自体の重量に対して約０．０００５～約０．０５重量％、または約０．００１～約０．０２重量％の量で存在すれば好ましいことがある。

【００８９】

構成成分Ｄと構成成分Ｅの比は、約１０：１～約５０００：１、特に約３０：１～約１０００：１、または約５０：１～約６００：１の範囲内であり得る。

【００９０】

構成成分Ｆは、好ましくは、テトラメチルジビニルジシロキサンを用いた還元によってヘキサクロロ白金酸から調製することが可能な白金錯体を含む。このような化合物類は、当業者に既知である。エチレン性不飽和二重結合を有するシラン類の更なる架橋を触媒作用または促進する任意の他の白金化合物類も適している。例えば、米国特許第３，７１５，３３４号、米国特許第３，７７５，３５２号、および米国特許第３，８１４，７３０号などに記載されているような白金－シロキサン錯体類が適している。白金錯体類およびこれらの調製に関するこれら特許の開示内容は、明白に記載されており、また本明細書の開示内容の一部と明示的にみなされる。

【００９１】

白金触媒は、好ましくは、それぞれ白金元素として計算され、また構成成分Ａ～Ｇと共に存在する材料の全重量に対して、０．０００００５～０．０５重量％、特に０．０００２～０．０４重量％の量で使用される。

【００９２】

付加反応の反応性を制御するためと、早期の硬化を防止するために、特定の期間、付加反応を防止するかまたは付加反応の速度を落とす阻害物質を添加することが有利である場合がある。このような阻害物質類は既知であり、例えば、米国特許第３，９３３，８８０号に記載されており、このような阻害物質類およびそれらの調製に関する前記特許の開示内容を本発明の開示内容の一部と明示的にみなす。このような阻害物質類の例は、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類である。ビニルシロキサン系の阻害物質類の例は、１，１，３，３－テトラメチル－１，３－ジビニルシロキサン、１，３，５，７－テトラビニル－１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、並びにビニル基を含有するポリ－、オリゴ－およびジシロキサン類である。阻害物質は、構成成分Ｆの一部とみなされる。

【００９３】

更に、本発明による歯科用材料は、任意に、充填剤類、可塑剤類、顔料類、酸化防止剤類、離型剤類などのような添加剤類を含有する構成成分Ｇを含むことができる。

【００９４】

例えば、化学物質系は、ビニル重合の結果として典型的に発生され得る水素ガス放出の存在またはその程度を軽減するために用いてもよい。従って、組成物は、このような水素を補足して処理する超微粒子状の金属白金を含んでよい。金属Ｐｔは、約０．１～約４０m^2／ｇまでの表面積を有する実質的に不溶性の塩に付着する場合がある。好適な塩類は、好適な粒径の硫酸バリウム、炭酸バリウム、および炭酸カルシウムである。その他の基質類としては、珪藻土、活性アルミナ、活性炭などが挙げられる。無機塩類は、それらを組み込んで得られた材料に改善された安定性を与えるために特に好ましい。前記塩類には、触媒構成成分の重量に基づいて約０．２～約２ｐｐｍの金属白金が分散されている。無機塩粒子に分散された金属白金を使用することにより、歯科用シリコーン類の硬化中に生じる水素ガス放出が実質的になくなるかまたは軽減されることが分かった。例えば、ドイツ国特許第２９２６４０５Ｃ３号に記載されているような金属Ｐｄ、またはＰＣＴ国際公開特許ＷＯ９７／３７６３２に開示されているようなＰｄ化合物類も使用できる。

【００９５】

本発明の組成物類はまた、構成成分Ｇまたは構成成分Ｇの一部として充填剤（例えば、充填剤類の混合物）を包含することも可能である。シリカ類、アルミナ類、マグネシア類、チタニア類、無機塩類、金属酸化物類、およびガラス類のような多種多様な無機充填剤、親水性充填剤、または疎水性充填剤を使用してよい。粉砕石英（４～６μｍ）などの結晶性二酸化ケイ素；珪藻土（４～７μｍ）などの非晶質二酸化ケイ素類；およびキャボット・コーポレーション（Cabot Corporation）製のカボシルＴＳ－５３０（Cab-o-Sil TS-530）（１６０～ｂ２４０m^2／ｇ）などのシラン化ヒュームドシリカに由来するものを包含する、二酸化ケイ素類の混合物を使用できることが分かった。

【００９６】
前記材料の寸法および表面積は、結果として得られる組成物の粘度およびチキソトロピー性（thixotropicity）を制御するように操作される。前記疎水性充填剤類のうち幾つかまたはそれら全ては、当該技術分野における通常の知識を有する者に既知の通り、１つ以上のシラン化剤類で表面的に処理されてよい。このようなシラン化は、既知のハロゲン化シラン類またはアルコキシシラン類またはシラザン類を用いて達成されてよい。このような充填剤類は、当該材料の約０～約６５重量％、特に約５～約５５重量％、または約２０～約５０重量％の量で存在することが可能である。
【００９７】
前記充填剤の中でも、構成成分Ｇに従って使用することができるのは、例えば、石英、クリストバライト、ケイ酸カルシウム、珪藻土、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸アルミニウムナトリウムなどの分子ふるいを包含するベントナイトやゼオライトなどのモンモリロナイト、酸化アルミニウムもしくは酸化亜鉛またはそれらの混成酸化物類などの金属酸化物粉末、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、ガラスおよびプラスチック粉末のような充填剤類である。
【００９８】
好適な充填剤類は、また、発熱性ケイ酸または沈降ケイ酸、およびシリカ－アルミニウム混成酸化物類でもある。上記充填剤類は、例えば、オルガノシラン類またはシロキサン類で処理することにより、またはヒドロキシル基をアルコキシ基にエーテル化することにより、疎水化することができる。１種の充填剤または少なくとも２つの充填剤の混合物を使用することができる。粒子分布は、好ましくは、約５０μｍ超の粒径を有する充填剤がないように選択される。
【００９９】
充填剤類の総含有量は、構成成分Ａ～Ｈまでに関して、約０～約９０％、好ましくは約３０～約８０％までの範囲内である。
【０１００】
補強充填剤と非補強充填剤の組み合わせが特に好ましい。この点において、補強充填剤類の量は、約１～約１０重量％まで、特に約２～約５重量％までの範囲である。
【０１０１】
指定した範囲全体における差、すなわち、約９～約７０重量％、特に約２８～約５５重量％を非補強充填剤が占める。
【０１０２】
好ましくは表面処理によって疎水化された、高温で調製された高分散性ケイ酸類が、補強充填剤類として好ましい。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。
【０１０３】
特に好ましい非補強充填剤類は、表面処理することが可能な、石英類、クリストバライト類、およびケイ酸アルミニウムナトリウムである。表面処理は、一般に、補強充填剤類（strengthening fillers）の場合の記載と同様の方法で行うことができる。
【０１０４】
本発明による材料は、任意に、構成成分Ｈとして、少なくとも２つのエチレン性不飽和基を有するシラン化合物類を含有することも可能である。好ましいシラン化合物類は、次の一般式の通りである：

$$Si(R^1)_n(R^2)_{4-n}$$

前記式中、R^1は、ＳｉＨ基によって付加反応を生じることが可能な、炭素原子数２～１２の直鎖、分枝状、または環状の、一価のエチレン性不飽和置換基であり、R^2は、ＳｉＨ基によって付加反応を生じることが可能な基またはかかる反応に悪影響を及ぼす基を有しない、炭素原子数１～１２の一価のラジカルであり、そしてｎは２、３または４である。特に好ましいラジカルR^1は、ビニル、アリル、およびプロパルギルであり、特に好

ましいラジカルR^2は、直鎖または分枝状のC_1～C_{12}アルキル基である。本発明に従って使用できるシラン化合物についての一例は、テトラアリルシランであって、これは、R^1がアリルラジカルに相当し、かつｎが４に等しい場合の前記式に対応する。

【０１０５】

更に好ましいシラン化合物類は、次の式の通りである：

$(R^1)_m(R^2)_{3-m}Si-A-Si-(R^1)_n(R^2)_{3-n}$

前記式中、R^1は、ＳｉＨ基によって付加反応を生じることが可能な、炭素原子数２～１２の直鎖、分枝状、または環状の、一価のエチレン性不飽和置換基であり、R^2は、ＳｉＨ基によって付加反応を生じることが可能な基またはかかる反応に悪影響を及ぼす基を有しない、炭素原子数１～１２の一価のラジカルであり、ａは、炭素原子数１～約１００００で窒素原子または酸素原子を含有し得る二価の、直鎖もしくは分枝状の基、または脂環式基、複素環式基、芳香族基、もしくはヘテロ芳香族基であり、そしてｍは２または３、好ましくは３である。二価のラジカル類Ａについての例は、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペニレン（penylene）、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、$-H_2C-Ar-CH_2-$、$-C_2H_4-Ar-C_2H_4-$であり、前記式中、Ａｒは芳香族の二価のラジカル、好ましくはフェニル、または一般形$-CH_2CH_2CH_2-O-[C_aH_{2a}O]_b-CH_2CH_2CH_2-$の二価のポリエーテルラジカルであり、ただし、$1 \leqq a \leqq 5$および$0 \leqq b \leqq 2000$である。

【０１０６】

シランデンドリマー類もまた構成成分Ｈとして適している。一般に、３次元の非常に規則正しいオリゴマーおよびポリマー化合物類がデンドリマー類とされており、これは、小さなコア分子から出発して、定常的に繰り返す一連の反応によって合成される。少なくとも１つの反応性部分を有するモノマーまたはポリマー分子類が、コア分子として適している。これは、コア分子の反応性部分にたまる反応物質であって、その部分に２つの新しい反応性部分を有する反応物質との一段階または多段階の反応で変換される。コア分子と反応物質との変換により、コア・セルが得られる（ゼロ世代）。反応を繰り返すことによって、第１反応物層内の反応性部分が更なる反応物質によって変換されて、更に、少なくとも２つの新しい枝分かれ部分が分子に毎回組み込まれる（第１世代（lst generation））。

【０１０７】

進行性の枝分かれは、各世代において原子の数の幾何級数的成長をもたらす。全体の寸法は、反応物質によって特定される可能性のある共有結合の数のために線形に成長することしかできないが、分子は、何世代にもわたってより密に充填されることとなり、そしてそれらの形をヒトデ型から球形まで変化させる。ゼロ世代とそれぞれの更なる世代のデンドリマー類は、本発明による構成成分Ｈとして利用されるデンドリマー類であり得る。第１世代のものが好ましいが、更に高次世代のものを利用することも可能である。

【０１０８】

第１世代またはより高次世代のデンドリマー類は、トリアルケニルシランまたはテトラアルケニルシランのハイドロジェンクロロシラン類による一工程での変換によってコア分子として生成される。これらの生成物類は、アルケニル－グリニャール化合物類を用いる更なる工程で変換される。

【０１０９】

この場合、次の式の第１世代のデンドリマー類が特に好ましい：

$SiR^2_x((CH_2)_n-Si-((CH_2)_m-CH=CH_2)_3)_{4-x}$

前記式中、R^2は上述と同じように定義され、ｎ＝２、３、４または５、ｍ＝０、１、２または３、そしてｘ＝０または１である。

【０１１０】

この一般式による特に好ましいデンドリマー類は次のものである：

Ｍｅ－Ｓｉ（（CH_2-CH_2-Ｓｉ（ビニル）$_3$）$_3$

Ｓｉ（（CH_2-CH_Z-Ｓｉ（ビニル）$_3$）$_4$

Ｍｅ－Ｓｉ（（CH_2－CH_2－CH_2－Ｓｉ（アリル）$_3$）$_3$
Ｓｉ（（CH_2－CH_2－CH_2－Ｓｉ（アリル）$_3$）$_4$
Ｍｅ－Ｓｉ（（CH_2－CH_2－Ｓｉ（アリル）$_3$）$_3$
Ｓｉ（（CH_2－CH_2－Ｓｉ（アリル）$_3$）$_4$
Ｍｅ－Ｓｉ（（CH_2－CH_2－CH_2－Ｓｉ（ビニル）$_3$）$_3$
Ｓｉ（（CH_2－CH_2－CH_2－Ｓｉ（ビニル）$_3$）$_4$

Ａ．Ｗ．ファン・デル・メード（A. W. van der Made）およびＰ．Ｗ．Ｎ．Ｍ．ファン・ルーウィン（P. W. N. M. van Leeuwen）は、これらシランデンドリマー類の主要な合成をＪ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｃｏｍｍｅｎ．（J. Chem. Soc. Commen.）（１９９２年）、１４００頁、および先進材料（Adv. Mater.）（１９９３年）、５、第６号、３６６頁以降に記載している。前記合成は、例えば、ジエチルエーテル中、１０％過剰の臭化アリルマグネシウムを用いてテトラクロロシランをテトラアリルシランへ完全アリル化することによって開始する。加えて、アリル基は、白金触媒の存在下でトリクロロシランによってヒドロシリル化される。

【０１１１】

最終的に、前記変換は、ジエチルエーテル中の臭化アリルマグネシウムによって生じる。結果として、１２個のアリル末端基を有するデンドリマーが得られる。この第１世代は第２世代へ変換することもでき、３６個のアリル基が得られる。同じ主題が、Ｄ．セイファース（D. Seyferth）およびＤ．Ｙ　サン（D. Y Son）によって有機金属化合物（Organometallics）（１９９４年）、１３、２６８２～２６９０で論じられている。

【０１１２】

トリー、またはテトラー、またはペンター、またはヘキサー、またはヘプター、またはオクタアルケニル（シクロ）シロキサン類とハイドロジェンクロロ－シラン類との変換生成物は更に、コア分子としても適している。これらは、アルケニル－グリニャール化合物類によって更なる工程で変換されて、周期的なまたは線状のシロキサンコア類を有するデンドリマー類をもたらす。

【０１１３】

精製トリー、テトラー、ペンター、ヘキサー、ヘプター、もしくはオクタシロキサンデンドリマー類、ならびにこれらデンドリマーの任意の混合物はいずれも本発明に従って利用することができる。

【０１１４】

シランデンドリマー類、その調製、およびそのワニスとしての使用は、ドイツ国特許第１９６０３２４２Ａ１号およびドイツ国特許第１９５１７８３８Ａ１号、並びに欧州特許第０７４３３１３Ａ１号から既知である。これら特許に列挙されたデンドリマー類はまた、本発明による目的にも適している。多官能アルケニル化合物類は、更に、コアとしても適している。.

トリメチロールプロパントリアリルエーテル、テトラアリルペンタエリトリト、サントリンクＸＩ－１００（Santolink XI-100）（モンサント（Monsanto））、テトラアリルオキシエタン、１，３，５－ベンゾールトリカルボン酸トリアリルエステル、１，２，４－ベンゾールトリカルボン酸トリアリルエステル、１，２，４，５－ベンゾールテトラカルボン酸テトラアリルエステル、リン酸トリアリル、クエン酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、トリアリルオキシトリアジン、ヘキサアリルイノシト、ならびに任意に置換可能な少なくとも２つのエチレン性不飽和基、例えばＯ－アリル、Ｎ－アリル、Ｏ－ビニル、Ｎ－ビニル、またはｐ－ビニルフェノールエーテル基を有する一般的な化合物類が特に適している。

【０１１５】

可能性のあるポリエン類も、米国特許第３，６６１，７４４号および欧州特許第０１８８８８０Ａ１号に記載されている。ポリエンは、例えば、次の構造：（Ｙ）－（Ｘ）ｍを有することが可能であり、ただし、ｍは、２以上の整数、好ましくは２、３、または４であり、そしてＸは、－［ＲＣＲ］$_f$、－ＣＲ＝ＣＲＲ、－Ｏ－ＣＲ＝ＣＲ－Ｒ、－Ｓ－Ｃ

Ｒ＝ＣＲ－Ｒ、－ＮＲ－ＣＲ＝ＣＲ－Ｒ基から選択される（ここで、ｆは１～９までの整数であり、またＲラジカルは、Ｈ、Ｆ、Ｃｌ、フリル、チエニル、ピリジル、フェニルおよび置換フェニル、ベンジルおよび置換ベンジル、アルキルおよび置換アルキル、アルコキシおよび置換アルコキシ、並びにシクロアルキルおよび置換シクロアルキルの意味を表し、またそれぞれは、同一であっても異なっていてもよい）。（Ｙ）は、Ｃ、Ｏ、Ｎ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｆ、Ｐ、Ｓｉ、およびＨ基から選択される原子から構築される、少なくとも二官能性の有機ラジカルである。

【０１１６】

少なくとも二価のカルボン酸のアリル－および／またはビニルエステル類は、例えば、極めて好適なポリエン化合物類である。これに適したカルボン酸は、２～２０Ｃ原子の炭素鎖、好ましくは５～１５Ｃ原子の炭素鎖を有するものである。フタル酸またはトリメリット酸などの芳香族ジカルボン酸類のアリルまたはビニルエステル類もまた極めて好適である。多官能アルコール類（好ましくは、少なくとも三官能性のアルコール類）のアリルエーテル類もまた適している。トリメチルプロパンのアリルエーテル類、ペンタエリスリトトリアリルエーテル、または２，２－ビスオキシフェニルプロパン－ビス－（ジアリルホスフェート）を例として挙げることができる。シアヌル酸トリアリルエステル化合物類、トリアリルトリアジントリオン種、および同様のものも適している。

【０１１７】

上述の種類のデンドリマー類およびそれらの調製については、米国特許第６，３３５，４１３Ｂ１号に記載されている。かかるデンドリマー類およびそれらの調製に関するこの文書の開示内容は、明示的に、本発明の開示内容の一部とみなされる。

【０１１８】

歯科用材料の所望の特性によれば、構成成分（Ｈ）は、約０．０１～約１０重量％、好ましくは約０．０５～約５重量％、または約０．１～約１重量％の量で存在する。非常に少量の添加でも、印象材の引き裂き強さをかなり向上させる。好ましい実施形態では、構成成分Ｈは、歯科用材料中に、約０．１～約２重量％、例えば、約０．１５～約１重量％未満の量で存在する。

【０１１９】

構成成分ＡとＢとＨとの量比は、好ましくは、構成成分ＡおよびＨの不飽和二重結合のモル当たり、構成成分ＢのＳｉＨ単位が約０．５～約１０モル存在するように選択される。歯科用材料中の構成成分ＡとＨとＢの量は、全ての構成成分の総重量に対して約５～約７０重量％までの範囲内である。好ましくは、その量は、約１０～約６０重量％までの範囲内、特に約１５～約５５重量％までの範囲内である。

【０１２０】

本発明による材料は、構成成分Ａ～Ｈを混合し、続いてそれらを、白金触媒Ｄの影響下で、構成成分ＢのＳｉＨ基が構成成分ＡおよびＨの不飽和基にそれぞれ付加される、ヒドロシリル化と呼ばれる付加反応で硬化することによって製造される。

【０１２１】

好ましい実施形態では、本発明による材料は次の構成成分を含む：

－構成成分Ａ＋Ｂ＋Ｈを約５～約７０重量％、

－構成成分Ｃを約０～約４０重量％、

－構成成分Ｄを約０．５～約１０重量％、

－構成成分Ｅを約０．０００１～約０．１（0,1）重量％、

－白金元素として計算されかつ化合物類Ａ～Ｈと共に存在する材料の総重量に対して、構成成分Ｆを約０．００００５～約０．０５重量％

－構成成分Ｇを約０～約７０重量％、および

－構成成分Ｈを約０．１～約５０重量％。

【０１２２】

貯蔵安定性の理由から、材料を２成分製剤で処方することが好ましいことがあり、その場合、構成成分Ｂは全て、いわゆるベースペースト中に存在する。構成成分Ｆは全て、い

わゆる触媒ペースト中に、ベースペーストとは物理的に分離されて存在する。構成成分ＡもしくはＨまたは両者はそれぞれ、触媒ペーストまたはベースペーストのいずれかの中に存在することができ、好ましくは各構成成分ＡおよびＨの一部はそれぞれベースペースト中に存在し、そして構成成分ＡまたはＨの一部は触媒ペースト中に存在することができる。構成成分ＣおよびＤは、ベースペースト中に存在するが、その量が触媒の硬化性能に影響を及ぼさないほど十分に少量である限り、微量の構成成分Ｄが触媒ペースト中に存在することも可能である。

【０１２３】

従って、本発明は、その材料がベースペーストおよびそれとは物理的に分離された触媒ペーストの形態で存在する、材料にも関する。構成成分Ｂ全体は、ベースペースト中に存在すべきであり、また構成成分Ｆ全体は、触媒ペースト中に存在すべきである。好ましくは、少なくとも大部分の構成成分Ｄと少なくとも大部分の構成成分Ｅとは、ベースペースト中に存在すべきであり、好ましくは構成成分ＤとＥの約９０重量％超過またはそれより多く、例えば、約９５重量％、約９８重量％、約９９重量％、あるいは約１００重量％がベースペースト中に存在すべきである。残りの構成成分は、２つのペースト中に任意に分配することができる。

【０１２４】

触媒ペーストとベースペーストとの容積比は、約１０：１～約１：１０であり得る。ベースペースト：触媒ペーストの特に好ましい容積比は、約１：１である。約１：１の容積比の場合、構成成分Ａ～Ｈは次のベースペーストと触媒ペーストのように分配することができる。

【０１２５】

【表１】

表１

構成成分	ベースペースト（重量％）	触媒ペースト（重量％）	ベースペーストと触媒ペーストの合計（重量％）
(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

【０１２６】

次のような好ましい量比を使用することができる：

【０１２７】

【表２】

表２

構成成分	ベースペースト（重量％）	触媒ペースト（重量％）	ベースペーストと触媒ペーストとの合計（重量％）
(A)	20～55	20～55	20～55
(B)	5～20	－	2. 5～10
(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

【０１２８】

ベースペーストと触媒ペーストはまた、５：１の比で使用することも可能である。容積比５：１の場合には、両方のペーストを管状フィルムバッグに充填し、その後、使用直前に、ペンタミックス（PENTAMIX）（登録商標）（３Ｍエスペ（3M ESPE））などの混合および計量装置を使用して混合することができる。ダブルチャンバー式カートリッジまたは

カプセルの形態の調剤も可能である。好適な装置類は、例えば、欧州特許第０２３２７３３Ａ１号、米国特許第５，９２４，６００号、米国特許第６，１３５，６３１号および欧州特許第０８６３０８８Ａ１号に記載されており、前述の文書は、明示的に、フィルムバッグや混合および計量装置類などの供給および取り扱い装置についての開示内容の出典とみなされる。前述の文書は、参照として本明細書に組み込まれ、また本発明による硬化性材料に有用な供給および取り扱い装置に関する前記文書の開示内容は、本明細書の開示内容の一部とみなされる。

【０１２９】

本発明による化合物類は、一般に、上記の量で各構成成分を混合することによって入手可能である。一般に、構成成分類の混合は、例えば、スパチュラもしくは手動操作型の多成分ディスペンサーによって手動で行うか、またはこのような自動化タスクに使用可能な様々な入手可能な装置類のうちの一つ、好ましくは欧州特許第０２３２７３３Ａ１号、米国特許第５，９２４，６００号、米国特許第６，１３５，６３１号、または欧州特許第０８６３０８８Ａ１号に記載されている装置のうち一つを用いて自動的に行うことができる。

【０１３０】

本発明による材料は、特に歯科用材料、とりわけ、精密印象材、用途印象材、咬合採得用（bite）印象材などの歯科用印象材に適している。

【０１３１】

本発明の材料は、好ましくは、約２．１～約８ＭＰａ、より好ましくは約２．４～約５ＭＰａの引き裂き強さを有する。しかしながら、引き裂き強さが約１５ＭＰａ超の値を超えないのであれば、幾つかの用途では有利であることが分かった。一般に、約２．１～約６ＭＰａ、特に約２．４～約５ＭＰａの引き裂き強さ値を有する組成物は、印象形成の細部を傷つけずに、硬化しかつ押し付けた材料を口から容易に取り外すことが可能である。

【０１３２】

本発明による材料は、好ましくは、ＩＳＯ４８２３に準拠した低い加工粘度および垂れない稠度と合わせて、約４０以上、好ましくは約４５以上、そして特に好ましくは約５０以上（≧約５０）のショア硬度Ａ値を有する。本発明による硬化した材料のショアＡ硬度の上限は、約７０または約６５の値であり得る。

【０１３３】

本発明による材料は、少なくとも約５０％、好ましくは少なくとも約７０％の伸びによって測定できる、改善された伸長を示す。好ましくは、本発明による材料の伸びは、約１００％を超え、好ましくは約２００％を超える。

【０１３４】

ＩＳＯ４８２３に準拠した材料の稠度が、重い本体の材料について記載されているような約２５～約３５までの範囲であるか、または軽い本体の材料について記載されているような約３６ｍｍ超過、好ましくは約３７ｍｍ超過、または約３８ｍｍ超過、または約４０ｍｍ超過の範囲内であることは、本発明による材料の好ましい特徴でもある。本発明による最も好ましい材料は、約４１ｍｍ超過の稠度、例えば、約４２～約４８ｍｍを示す。ＩＳＯ４８２３に準拠した稠度の上限は約５５ｍｍであり得る。

【０１３５】

本発明を、以下の実施例によってさらに詳細に説明する。

【実施例】

【０１３６】

１．　材料

１．１　実施例Ａ（本発明によるベースペースト）

【０１３７】

【表３】

化合物	量[重量%]
ビニル末端ポリジメチルシロキサン類、0.004m²／秒(4000cSt)	46.000
ポリメチルハイドロジェンシロキサン類	12.000
ポリジメチルシロキサン	5.995
疎水化ヒュームドシリカ(100m²／g)	4.000
疎水化SiO_2充填剤	30.500
トリフェニルホスファイト	0.005
カルボシラン界面活性剤	1.500

【０１３８】

１．２　実施例Ｂ（触媒ペースト）

【０１３９】

【表４】

化合物	量[重量%]
ビニル末端ポリジメチルシロキサン、0.002m²／秒(2000cSt)	39.200
ポリジメチルシロキサン	5.500
SiO_2充填剤	50.000
疎水化ヒュームドシリカ(100m²／g)	3.100
テトラアリルシラン	0.500
塩化パラジウムのシリコーン油分散液	0.100
白金触媒溶液	1.600

【０１４０】

１．３　実施例Ｃ（本発明に準拠しない、比較用ベースペースト）

【０１４１】

【表５】

化合物	量[重量%]
ビニル末端ポリジメチルシロキサン、0.004m²／秒(4000cSt)	46.000
ポリメチルハイドロジェンシロキサン	12.000
ポリジメチルシロキサン	6.000
疎水化ヒュームドシリカ(100m²／g)	4.000
疎水化SiO_2充填剤	30.500
カルボシラン界面活性剤	1.500

【０１４２】

２．　測定

引裂き強さ：

ＤＩＮ　５３５０４に準拠してツウィック１４３５ユニバーサル試験機（Zwick 1435 Universal testing machine）において２０ｍｍ×４ｍｍ×２ｍｍの中央ユニットを有する６枚のｌ－型試験片を引き裂くことにより、引き裂き強さデータを求めた。試料の直径は６ｍｍであり、その長さは５０ｍｍであった。ベースペーストと触媒ペーストを静的ミキサーによって混合して、真鍮製の鋳型に充填した。２３℃において２４時間後、試験片を取り出して、測定を６回行って、平均値を求めた（速度２００ｍｍ／分）。

【０１４３】

硬化時間：

硬化時間データは室温に対して与えられ、シャウバリー・キュロメータ（Shawburry Curometer）を用いて求める。硬化時間の終了は、硬化曲線が１０ｍｍラインを下回った時間と定義した。

【０１４４】

ＤＩＮ　５３５０５に準拠したショア硬度。

【０１４５】

３．　特性：

以下の実施例は、比較例（ベースペースト実施例Ｃ）と比較した実施例Ａ中の安定化剤トリフェニルホスファイトの、ベースペーストと触媒ペーストの混合物の硬化反応についての効果と硬化したゴムの特性についての効果とを示している。

【０１４６】
【表６】

組み合わせ		引き裂き強さ（24時間）［MPa］	ショア硬度A 10分／24時間	23℃での硬化時間［分］	稠度［mm］
ベースペースト	触媒ペースト				
実施例A	実施例B	2．75	52 ／ 58	5．17	45
実施例C	実施例B	2．67	53 ／ 58	5．92	45

【０１４７】
４．　老朽化調査
４．１　実施例の粘度
以下の実施例では、ベースペーストと触媒ペーストを、典型的な２－チャンバー式カートリッジに充填した。これらを高温で保存した。７０℃および５０℃で一定期間保存した後、カートリッジを再試験した。データは、カートリッジのベースペースト側の粘度を示す。
【０１４８】
【表７】
７０℃で保存

	本発明の組み合わせ		比較用の組み合わせ	
	ベースペースト	触媒ペースト	ベースペースト	触媒ペースト
	実施例A	実施例B	実施例C	実施例B
開始時	9 Pa･s		9 Pa･s	
1週間	8 Pa･s		重合した	
1ヶ月	8 Pa･s			
3ヶ月	重合した			

【０１４９】
【表８】
５０℃で保存

	本発明の組み合わせ		比較用の組み合わせ	
	ベースペースト	触媒ペースト	ベースペースト	触媒ペースト
	実施例A	実施例B	実施例C	実施例B
開始時	9 Pa･s		9 Pa･s	
1週間	9 Pa･s		13 Pa･s	
1ヶ月	9 Pa･s		48 Pa･s	
3ヵ月	8 Pa･s		重合した	
6ヵ月	11 Pa･s			
9ヶ月	15 Pa･s			
12ヶ月	12 Pas			
18ヶ月	14 Pas			
24ヶ月	17 Pas			

【０１５０】
これらの結果は、ベースペーストの粘度についての有機リン化合物の効果を示している。５０℃において２年後でも、ベースペーストの早期重合は生じなかったが、比較例では、ほんの３ヵ月後にカートリッジ内でベースペーストの重合が現れた。
【０１５１】
４．２　安定化剤試験
次の構成成分から成る溶液を製造して、安定化試験を行った：
【０１５２】

【表９】

構成成分	量[%]
ビニル末端ポリジメチルシロキサン、0．0002m^2／秒（200cSt）	82．1%
ポリメチルハイドロジェンシロキサン	16．4%
カルボシラン界面活性剤	1．47%

【０１５３】

この基本溶液に、安定化剤類を添加して、溶液を３０分間攪拌した。次いで、試験溶液を、開口ガラスビーカー内で８０℃で１６時間保存した。

【０１５４】

【表１０】

結果：

安定化剤	結果
なし	重合した
ジビニルテトラメチルジシロキサン 100ppm	重合した
イオノール 50ppm	重合した
イオノール 100ppm	重合した
イオノール 250ppm	重合した
ビタミンE 0．8%	重合した
ランクロマークLE76（Lankromark LE 76） 100ppm	粘度変化なし
トリフェニルホスファイト 100ppm	粘度変化なし

【０１５５】

これらモデル実験は、他の硬化抑制剤類または酸化防止剤類と比較した、界面活性剤を包含する反応系の安定性についての有機リン化合物類の効果を示している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			ＦＩ
Ｃ０８Ｌ	***83/05***	***(2006.01)***	Ｃ０８Ｌ 83/05
Ｃ０８Ｌ	***83/07***	***(2006.01)***	Ｃ０８Ｌ 83/07

(74)代理人 100120134
弁理士 大森 規雄
(74)代理人 100104282
弁理士 鈴木 康仁
(72)発明者 ゼッチ，ジョアチム
ドイツ連邦共和国 シーフェルド ８２２２９，エスペ プラッツ
(72)発明者 グッゲンバーガー，レイナー
ドイツ連邦共和国 シーフェルド ８２２２９，エスペ プラッツ
(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 ８２２２９，エスペ プラッツ

審査官 辰己 雅夫

(56)参考文献 特表平０９－５０５３２２（ＪＰ，Ａ）
特表２００１－５２７１１１（ＪＰ，Ａ）
特表２００１－５０８０９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２３８１８５（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０６３１４２（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１１５７９８（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５４１３０９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２５２７０６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
A61K 6/00- 6/10
C08L23/00-101/14
C08K 3/00- 13/08