



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2010125989/15**, 17.12.2008(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.12.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

18.12.2007 EP 07123485.0**14.07.2008 EP 08160310.2**(43) Дата публикации заявки: **27.01.2012** Бюл. № 3(45) Опубликовано: **10.03.2013** Бюл. № 7(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **GB 2337524 A**, 24.11.1999. **WO 2007080071 A**, 19.07.2007. **US 4657959 A**, 14.04.1987. **JP 10-072307 A**, 17.03.1998. **JP 02-305857 A**, 19.12.1990. **RU 2164400**, 27.03.2001. **WO 2007001869 A2**, 04.01.2007.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **19.07.2010**(86) Заявка РСТ:
US 2008/087087 (17.12.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/079534 (25.06.2009)Адрес для переписки:
105215, Москва, а/я 26, Н.А. Рыбиной

(72) Автор(ы):

**ЗЕЧ Иоахим У. (DE),
ОСВАЛЬД Питер (DE),
ХОФФМАНН Геннинг (DE),
МАУРЕР Андреас Р. (DE),
БИССИНГЕР Питер (DE),
ХИНЦЕР Клаус (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**ЗМ ИННОВЕЙТИВ ПРОПЕРТИЗ
КОМПАНИ (US)****(54) СТОМАТОЛОГИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО И F-СОДЕРЖАЩЕЕ СОЕДИНЕНИЕ, СПОСОБ ЕЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ**

(57) Реферат:

Группа изобретений относится к области стоматологии. Предложена отверждаемая стоматологическая композиция, содержащая:

а) отверждаемый органополисилоксановый полимер, б) соединение сшивающего агента, способного сшивать вышеуказанный полимер, в) катализатор, способный катализировать реакцию сшивания вышеуказанных компонентов, д) поверхностно-активное вещество, е) F-содержащее соединение, где F-

содержащее соединение имеет формулу: $(G^1-L^1-O)_s-R_f^a-O-L^2-G^2$, где $s=0$ или 1, G^1 и G^2 каждый независимо обозначают неионные концевые группы, не содержащие полиоксипропиленовых групп или содержащие полиоксипропилен так, чтобы его общее количество в F-содержащем соединении не превышало 10% мас. в пересчете на молекулярный вес F-содержащего соединения; L^1 и L^2 каждый независимо обозначают алифатическую углеводородную группу или

частично или полностью фторированную алифатическую углеводородную группу; R_f^a обозначает одновалентную или двухвалентную частично или полностью фторированную алифатическую группу или частично или полностью фторированную алифатическую группу с одним или несколькими атомами кислорода в основной цепи; при условии, что выполняется по меньшей мере одно из следующих условий: (i) по меньшей мере один из фрагментов L^1-G^1 и L^2-G^2 является частично или полностью фторированным, или (ii) R_f^a представляет собой частично или

полностью фторированную алифатическую группу с одним или несколькими атомами кислорода в основной цепи. Предложены также: набор компонентов стоматологического применения на основе вышеописанной композиции; применение указанных композиции или набора для изготовления или в качестве оттискового материала, или для изготовления коронок и мостов; применение вышеописанного F-содержащего компонента для усиления смачиваемости указанной отверждаемой композиции. 4 н. и 11 з. п. ф-лы, 19 табл., 36 пр., 1 ил.

RU 2 4 7 7 1 2 1 C 2

RU 2 4 7 7 1 2 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

A61K 6/083 (2006.01)**A61K 6/093** (2006.01)**A61K 6/10** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010125989/15, 17.12.2008**(24) Effective date for property rights:
17.12.2008

Priority:

(30) Convention priority:

18.12.2007 EP 07123485.0**14.07.2008 EP 08160310.2**(43) Application published: **27.01.2012 Bull. 3**(45) Date of publication: **10.03.2013 Bull. 7**(85) Commencement of national phase: **19.07.2010**

(86) PCT application:

US 2008/087087 (17.12.2008)

(87) PCT publication:

WO 2009/079534 (25.06.2009)

Mail address:

105215, Moskva, a/ja 26, N.A. Rybinoj

(72) Inventor(s):

ZECh Ioakhim U. (DE),**OSVAL'D Piter (DE),****KhOFFMANN Genning (DE),****MAURER Andreas R. (DE),****BISSINGER Piter (DE),****KhINTsER Klaus (DE)**

(73) Proprietor(s):

3M INNOVEJTIV PROPERTIZ KOMPANI (US)**(54) DENTAL COMPOSITION, CONTAINING SURFACE-ACTIVE SUBSTANCE AND F-CONTAINING COMPOUND, METHOD OF ITS MANUFACTURING AND APPLICATION**

(57) Abstract:

FIELD: medicine, pharmaceuticals.

SUBSTANCE: group of inventions relate to field of dentistry. Claimed is solidified dental composition, which contains: a) solidified organopolysiloxane polymer, b) compound of crosslinking agent, capable of crosslinking of said polymer, c) catalyst, capable of catalysing reaction of crosslinking of said components, d) surface-active substance, e) F-containing compound, where F-containing compound has formula: $(G^1-L^1-O)_s-R_f^a-O-L^2-G^2$, where $s=0$ or 1 , G^1 and G^2 each independently represents non-ionic end groups, which do not contain polyoxyalkylene groups or containing polyoxyalkylene in such a way that its total amount in F-containing compound does not exceed 10 wt %, in terms of molecular weight of F-containing compound; L^1 and L^2 each independently represents aliphatic hydrocarbon group or partly or completely

fluorinated aliphatic hydrocarbon group; R_f^a represents monovalent or bivalent partly or completely fluorinated aliphatic group or partly or completely fluorinated aliphatic group with one or several oxygen atoms in main chain; on condition that at least one of the following conditions is met: (i) at least one of fragments L^1-G and L^2-G is partly or completely fluorinated, or (ii) R_f^a represents partly or completely fluorinated aliphatic group with one or several oxygen atoms in main chain. Also claimed are: set of components of dental application based on described above composition; application of said composition or set for manufacturing or as impression material or for manufacturing crowns and bridges; application of described above F-containing component for enhancement of said solidified composition wettability.

EFFECT: improvement of composition of solidified dental composition.

RU 2477121 C2

RU 2477121 C2

Перекрестные ссылки на родственные заявки

Настоящая заявка претендует на приоритет Европейской патентной заявки №07123485.0, поданной 18 декабря 2007 г., и Европейской патентной заявки №08160310.2, поданной 14 июля 2008 г.

Область техники

Настоящее изобретение относится к отверждаемой стоматологической композиции, содержащей поверхностно-активное вещество и F-содержащее соединение.

Стоматологическая композиция может быть использована, например, как оттисковой материал и/или для изготовления коронок и мостов.

Известный уровень техники

Стоматологические оттисковые материалы хорошо известны специалистам и используются в течение длительного времени. Такие материалы типично обладают различными свойствами, включая способность к быстрому схватыванию, хорошую размерную стабильность и достаточную стабильность при хранении. Обычно материалы поставляются в виде двух компонентов, которые смешиваются перед использованием и отверждаются с помощью реакции сшивания.

Один из широко используемых классов оттисковых материалов основан на реакциях аддитивного или конденсационного сшивания компонентов, содержащих полиорганосилоксан.

Стоматологические оттисковые материалы, содержащие полиорганосилоксановые компоненты, типично являются гидрофобными по своей природе. Для того, чтобы сделать эти материалы более гидрофильными, было предложено включать в их состав поверхностно-активные вещества. Измерение контактного угла капли воды на поверхности смешанной композиции является пригодным способом определения степени гидрофильности или гидрофобности композиции.

US 5064891 описывает аддитивно отверждаемую силиконовую композицию, содержащую кремнийорганическое поверхностно-активное вещество. Измерения угла контакта с водой проводились на отвержденном материале. Углы контакта с водой, измеренные через 3 мин (минуты) после нанесения водяной капли на поверхность композиции, составляли 60° и 65°, соответственно.

EP 0729341 A1 (соответствует US 5750589) раскрывает использование полиэфиркарбосилана для гидрофобизации оттискового материала. Измерение угла контакта с водой проводилось через 30 мин после отверждения материала, и полученные значения составляли 42°.

US 4657959 содержит примеры композиций, содержащих амфотерные и ионные поверхностно-активные вещества. Что касается неионных фторсодержащих поверхностно-активных веществ, то перфторированные группы присоединяются к простому полиэфирному фрагменту через поливалентную углеводородную связующую группу (например, -C₂H₄- или -SO₂NR-группу).

Аддитивно отверждаемые силиконовые оттисковые материалы, содержащие комбинацию неионного поверхностно-активного вещества и метилфенилполисилоксана, известны из US 5907002. Неионное поверхностно-активное вещество в соответствии с этим документом может включать, помимо гидрофильной группы, гидрофобную группу, которая может быть алкильной или фторуглеродной группой. Для этих композиций в отвержденном состоянии были получены углы контакта с водой в интервале значений от 28 до 60 градусов.

EP 1290998 A1 (соответствует US 6861457 B2) описывает композиции аддитивно отверждаемого силиконового оттискового материала, содержащие

органополисилоксан с по меньшей мере двумя алифатическими углеводородными цепями, простой полиэфир с как минимум одной алкильной цепью, материал неорганического наполнителя, а также неионное нефторированное поверхностно-активное вещество и/или модифицированное простым полиэфиром силиконовое
 5 масло. Измерения угла контакта с водой в отвержденном состоянии дали результаты в интервале значений от 56 до 65 градусов, через 1 секунду после схватывания капли.

EP 0613926 A1 (соответствует US 5569691) раскрывает конденсационно отверждаемые полиэфирные оттисковые материалы, которые содержат по меньшей
 10 мере один гидрофильный агент из группы гидрофильных силиконовых масел, замещенных полиэтиленгликолем фторированных углеводов, блоксополимеров этиленоксида и пропиленоксида, производных жирных спиртов, производных алкилфенилов, жирных аминов, аминоксидов, производных жирных кислот с гликолем или глицерином, жирных кислот и сложных моноэфиров жирных кислот.
 15 Измерение угла контакта с водой проводилось через 30 минут после схватывания оттискового материала, и полученные углы контакта с водой находились в интервале значений от 18 до 65 градусов.

Использование смесей неионных поверхностно-активных веществ для улучшения
 20 смачиваемости отвержденного силиконового оттискового материала описано в US 2004/0236003 A1. Здесь неионные поверхностно-активные вещества, используемые в стоматологических оттисковых материалах, представляют собой этоксилированные линейные или разветвленные углеводородные спирты и/или кислоты.

В вышеупомянутых патентных документах углы контакта с водой определялись
 25 исключительно на отвержденных резиновых материалах, и, таким образом, введение поверхностно-активных веществ было предназначено преимущественно для улучшения гидрофильности отвержденных материалов.

WO 2007/080071 A2 описывает аддитивно отверждаемые стоматологические
 30 оттисковые материалы на основе силиконов, которые обеспечивают гидрофильность в неотвержденном пастообразном состоянии. Благодаря применению смесей фторированных поверхностно-активных веществ и силиконовых поверхностно-активных веществ были получены углы контакта с водой пастообразного материала менее 10° через 40 с (секунд) после смешения основной и содержащей катализатор паст
 35 и через 3 с после схватывания капли на поверхности. Описанные неионные фторированные поверхностно-активные вещества содержат по меньшей мере один частично или перфторированный углеводородный остаток, который присоединен через атом кислорода, amino- или кетогруппу, карбоксильную сложноэфирную
 40 группу, радикал сложного эфира фосфорной кислоты и/или амида с (поли)алкиленоксидом, углеводный радикал, алифатический полигидроксирадикал или азотсодержащее гетероциклическое соединение, или представляет собой по меньшей мере пер- или частично фторированный остаток, который содержит по меньшей мере один аминоксидный остаток.

Фторированные поверхностно-активные вещества, описанные в WO 2007/080071,
 45 однако, могут быть малопригодными для использования в стоматологии. Далее, было найдено, что, как правило, поверхностно-активные вещества, раскрытые в данном документе, отрицательно влияют на другие желательные свойства стоматологической
 50 композиции, такие как стабильность композиции при хранении. Кроме того, было найдено, что фторированные поверхностно-активные вещества данного документа РСТ типично выщелачиваются из композиций как в отвержденном, так и в неотвержденном состоянии, что может приводить к неудовлетворительной точности

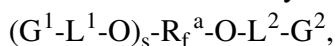
оттиска и к проблемам воспроизводимости оттиска.

Сущность изобретения

Было бы желательным создать новые отверждаемые композиции для изготовления оттисков, которые могли бы быть легко и удобно изготовлены и обеспечены, были бы удобными в обращении и/или экономически эффективными. Также может быть желательным разработать отверждаемую композицию, в частности отверждаемую композицию на основе органополисилоксана, которая обладала бы хорошими или прекрасными гидрофильными характеристиками в начальный момент времени в неотвержденном состоянии, а также позднее в отвержденном состоянии. Также может быть желательным выявить F-содержащие соединения, проявляющие минимальное выщелачивание или не выщелачивающиеся из композиции в отвержденном и/или неотвержденном состоянии. Также было бы полезным, чтобы отверждаемая композиция обладала улучшенными реологическими характеристиками.

В одном аспекте настоящее изобретение предусматривает отверждаемую стоматологическую композицию, содержащую:

- а) отверждаемый органополисилоксановый полимер в качестве компонента (А),
- б) соединение сшивающего агента, способного сшивать указанный органополисилоксановый полимер, в качестве компонента (В),
- с) катализатор, способный катализировать реакцию сшивания компонента (А) и компонента (В), в качестве компонента (С),
- д) поверхностно-активное вещество в качестве компонента (D),
- е) F-содержащее соединение в качестве компонента (Е), где F-содержащее соединение имеет следующую формулу:



в которой:

G^1 и G^2 каждый независимо обозначают неионную концевую группу, не содержащую полиоксипропиленовых групп или содержащую полиоксипропилен так, чтобы его общее количество в F-содержащем соединении не превышало 10% мас., в пересчете на молекулярный вес F-содержащего соединения;

L^1 и L^2 каждый независимо обозначают алифатическую (например, C1-C9 или C2-C6) углеводородную группу или частично или полностью фторированную алифатическую (например, C1-C9 или C2-C6) углеводородную группу;

R_f^a обозначает одновалентную или двухвалентную частично или полностью фторированную алифатическую (например, C1-C9 или C2-C6) группу или частично или полностью фторированную алифатическую (например, C1-C9 или C2-C6) группу с одним или несколькими атомами кислорода в основной цепи;

при условии, что выполняется по меньшей мере одно из следующих условий:

(i) по меньшей мере один из фрагментов L^1-G^1 и L^2-G^2 является частично или полностью фторированным, или

(ii) R_f^a представляет собой частично или полностью фторированную алифатическую группу (например, C1-C9 или C2-C6) с одним или несколькими атомами кислорода в основной цепи.

Термин "неионная концевая группа" обозначает концевую группу, не содержащую групп, диссоциирующих на ионные частицы в водной среде. Примеры ионных групп включают кислотные группы, а также соли.

В конкретном варианте исполнения G_1 и G_2 независимо выбирают из: - $COOR^a$, $-CONR^bR^c$, $-CH_2OH$, $-CF_2OR^a$, $-CHFON$, $-CHFOR^3$, $-CH_2OR^a$ или $-F$, где R^a

обозначает ароматическую или алифатическую углеводородную группу, необязательно замещенную гидроксильной или аминогруппой или атомом галогена, и R^b и R^c независимо обозначают H, или ароматическую, или алифатическую углеводородную группу, необязательно замещенную гидроксильной или

Далее, в конкретном варианте исполнения, G^1 и/или G^2 могут включать группу, способную принимать участие в реакции сшивания между компонентами (A) и (B). Соответственно, в одном варианте исполнения любая одна или обе концевые группы могут быть замещены функциональной группой, способной вступать в реакцию с любым из компонентов (A) или (B).

В одном конкретном варианте исполнения настоящее изобретение относится к стоматологической композиции, содержащей:

а) отверждаемый силиконовый полимер в качестве компонента (A), где силиконовый полимер содержит по меньшей мере две функциональные группы, способные реагировать с SiH-группой в присутствии катализатора гидросилирования,

б) соединение сшивающего агента, содержащее по меньшей мере две SiH-группы, в качестве компонента (B),

в) катализатор, способный катализировать реакцию гидросилирования, в качестве компонента (C),

г) поверхностно-активное вещество в качестве компонента (D),

е) по меньшей мере одно F-содержащее соединение в качестве компонента (E), в котором F-содержащее соединение имеет следующую формулу:



где $u=0-8$, $v=0-8$, $w=0-8$ и $x=0-8$, и $u+v+w+x \geq 1$,

в которой T_1 и T_2 могут быть одинаковыми или разными и независимо выбраны из $-COOR$, $-CONR^bR^c$, $-CH_2OH$, $-CF_2OR$, $-CHFOH$, $-CHFOR$, $-CH_2OR$ или $-F$, где R обозначает линейный или разветвленный алкильный остаток (C1-C9), арильный остаток (C1-C9) или алкиларильный остаток (C1-C9), каждый из которых может быть необязательно замещен одним или несколькими заместителями, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, аминогруппы, атома галогена, SiH-группы или группы, способной вступать в реакцию с SiH, R^b и R^c независимо обозначают H или имеют значение, указанное для R, и где X выбирают из $-(CF_2)_{1-6}-$, $-CF(CF_3)-$ и $-CHF-CF_2-$.

Пример группы, способной вступать в реакцию с SiH, которая может входить в состав любой из или в обе концевые группы T_1 и T_2 , включает винилсилоксановую группу, такую как, например, винилдиалкилсилоксан, включая, например, $CH_2=CH-Si(CH_3)-$.

В соответствии с другим аспектом изобретение предусматривает набор элементов, содержащих основную пасту и пасту катализатора, отделенных друг от друга до использования, где основная паста содержит компоненты (A) и (B), и паста катализатора содержит компонент (C) или (C) и (A), и где компонент (D) и/или (E) и дополнительные необязательные компоненты могут присутствовать в основной пасте или в пасте катализатора, или в основной пасте и в пасте, катализатора. Типично, основная паста не содержит катализатора.

Дополнительный аспект изобретения касается способа приготовления стоматологической композиции, включающего стадию объединения F-содержащего соединения с отверждаемой матрицей на основе отверждаемого

органополисилоксанового полимера, содержащей поверхностно-активное вещество, предпочтительно, Si-содержащее поверхностно-активное вещество.

В еще одном варианте исполнения изобретение относится к способу применения стоматологической композиции в качестве оттисковых материалов или для изготовления коронок и мостов.

Кроме того, изобретение также касается способа применения F-содержащего соединения для усиления гидрофильности отверждаемой композиции на основе отверждаемого органополисилоксанового полимера, содержащей поверхностно-активное вещество.

Фиг.1 изображает зависимость угла контакта с водой от времени для типичных композиций.

Было обнаружено, что введение F-содержащего соединения в рецептуру композиции органополисилоксанового стоматологического оттискового материала обычно оказывает влияние на характеристики смачивания (гидрофильность) стоматологической композиции на основе отверждаемого органополисилоксана. Типично, характеристики смачивания стоматологической композиции по отношению к гидрофильным поверхностям (включая человеческую кожу, слизистые оболочки, десны и структуры зубов) улучшаются.

F-содержащие соединения типично нерастворимы или обладают очень ограниченной растворимостью в воде. Было обнаружено, что обычно F-содержащие соединения, используемые в соответствии с изобретением, несмотря на свою ограниченную способность растворяться в воде, тем не менее, обычно способны улучшать гидрофильность отверждаемой композиции в начальный момент времени и/или в отвержденном состоянии. Кроме того, F-содержащие соединения типично могут обладать низкой способностью к выщелачиванию из композиции, как отвержденной, так и неотвержденной. Типично, F-содержащие соединения не влияют или оказывают незначительные отрицательные эффекты на другие желательные свойства отверждаемой композиции и могут даже улучшать некоторые желательные свойства.

Было обнаружено, что стоматологическая композиция, содержащая F-содержащее соединение, описанное в настоящем изобретении, но не содержащая поверхностно-активного вещества, типично не обладает улучшенной смачивающей способностью в отличие от композиций, содержащих типичное фторированное поверхностно-активное вещество, такое как этоксилированное неионное фторированное поверхностно-активное вещество Zonyl™ FSO-100 (DuPont).

В отличие от этого, стоматологическая композиция, содержащая определенное F-содержащее соединение в комбинации с поверхностно-активным веществом, типично, обладает улучшенной смачивающей способностью, особенно в неотвержденном состоянии.

Таким образом, F-содержащее соединение может обеспечивать синергетический эффект в комбинации с поверхностно-активным веществом.

Кроме того, по отношению к некоторым вариантам исполнения, было также обнаружено, что отвержденная стоматологическая композиция, содержащая F-содержащее соединение, как описано в тексте изобретения, в комбинации с поверхностно активным веществом обладает улучшенной стабильностью при хранении, например, по сравнению со стоматологической композицией, содержащей F-содержащее соединение, предложенное в примерах WO 2007/080071 A2.

Более того, по отношению к некоторым вариантам исполнения, было также

обнаружено, что пасты катализатора, содержащие F-содержащие соединения в соответствии с настоящим изобретением, обладают улучшенной стабильностью при хранении. Определенные варианты исполнения являются более стабильными, чем композиции, содержащие F-содержащие соединения, предложенные в примерах WO 2007/080071 A2.

Определения

В описании изобретения указанные ниже термины имеют следующие значения.

Термин "соединение" обозначает химическое вещество, обладающее определенной молекулярной идентичностью или состоящее из смеси таких веществ, например полимерные вещества.

Термин "гидросилирование" означает присоединение органополисилоксанового соединения, содержащего SiH-группы, к соединению, содержащему алифатическую кратную связь (например, олефиновую или ацетиленовую ненасыщенность), предпочтительно, винильную группу, $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

"Паста" обозначает мягкую вязкую массу, состоящую из твердых веществ, диспергированных в жидкости.

Термин "силикон", в используемом тут значении, относится к полимеру, содержащему, преимущественно, чередующиеся атомы кремния и кислорода (т.е. полисилоксановую химическую структуру) и имеющему достаточное количество боковых функциональных групп для протекания реакции схватывания в присутствии соединения сшивающего агента и соединения катализатора.

"Отверждаемая матрица" может быть описана как компоненты композиции, участвующие в образовании сетки в результате химического взаимодействия (например, образования химических связей) между компонентами, приводящего к значительному изменению реологических свойств, таких как вязкость.

Термины "вулканизация, отверждение, сшивание, схватывание" используются взаимозаменяемо и относятся к силиконам, имеющим в качестве общего атрибута образование сшитого эластомера из относительно низкомолекулярных линейных или разветвленных полимеров посредством химической реакции, которая одновременно приводит к образованию этих поперечных связей и эффективному увеличению длины цепи при комнатной температуре. "Вулканизация при комнатной температуре" обозначает, что реакция отверждения может протекать при температуре, равной или близкой к 25°C . Например, полость рта имеет среднюю температуру, равную приблизительно 32°C и, таким образом, близкую к комнатной температуре. Определенные отверждаемые при "высокой" температуре материалы предназначены для отверждения только при относительно высоких температурах (например, $>50^{\circ}\text{C}$ или $>100^{\circ}\text{C}$) и являются стабильными (т.е. реакция отверждения замедляется) при комнатной температуре в течение продолжительных периодов времени.

Термин "сшитый полимер", в используемом тут значении, относится к полимерам, которые реагируют с функциональной группой или группами полимерной цепи при их удлинении и соединении, например, с образованием сшитой сетки, характерной для силиконового эластомера. В отличие от термопластичного полимера (т.е. полимера, который размягчается и течет при нагревании), сшитый полимер после сшивания характеризуется неспособностью к дальнейшему течению.

Термин "рабочее время", в используемом тут значении, относится к периоду времени от инициирования реакции схватывания (например, при смешении винилсодержащего органополисилоксана, органогидрополисилоксана и платинового катализатора) до момента времени, когда реакция схватывания дойдет до точки, в

которой дальнейшее выполнение физической работы над системой, например, изменение ее формы, в целях ее предполагаемого назначения, становится непрактичным. В тех случаях, когда реакция дошла до такого состояния, говорят, что материал достиг своей "точки гелеобразования". Рабочее время, предпочтительно, обеспечивает достаточный период времени для смешения композиции и придания ей желательной формы. Для многих зубоорудческих композиций для изготовления оттисков и областей применения рабочее время в условиях использования может составлять более примерно 30 с (секунд), или более примерно 1 мин (минуты), или более примерно 2 мин. Таким образом, рабочее время типично имеет значение в интервале от примерно 30 с до примерно 3 мин, или от примерно 1 мин до примерно 2 мин. Так называемые "быстротвердеющие" композиции типично имеют более короткое рабочее время, например, менее примерно 2 мин, или менее примерно 1,5 мин.

Термины "время отвердевания" или "время схватывания", в используемом тут значении, относятся к периоду времени, за который произойдет достаточное отверждение для достижения по существу конечных свойств отвержденного материала. Для силиконового оттискового материала время отвердевания представляет собой время, когда материал можно удалить с копируемой поверхности, не вызывая постоянной деформации силиконового материала. Время схватывания может быть приблизительно определено, например, путем измерения крутящего момента реагирующей композиции с помощью колебательного реометра. Когда величина крутящего момента достигает максимального значения, материал считается полностью отвержденным. Альтернативно, произвольное значение крутящего момента, типично, меньшее максимального значения (например, 90% от максимального значения), может быть использовано в качестве практического приближения времени отвердевания. В общем, более короткие времена схватывания являются предпочтительными по сравнению с более длинными временами схватывания. В случае зубоорудческих композиций для изготовления оттисков схватывание происходит за период времени, составляющий, предпочтительно, менее примерно 10 минут после инициирования реакции. Более предпочтительно, время схватывания имеет значение меньше суммы примерно 5 минут плюс рабочее время. Наиболее предпочтительно, время схватывания незначительно больше желательного рабочего времени.

Более конкретно, время схватывания представляет собой период времени с момента размещения ложки со стоматологическим материалом во рту пациента до удаления отвержденного материала и может быть также названо временем или периодом пребывания во рту. Времена схватывания < примерно 3 мин времени пребывания во рту, предпочтительно, < примерно 2,5 мин, и особенно предпочтительно, < примерно 2 мин, являются желательными характеристиками для стоматолога, работающего с оттисковыми материалами по обстановке. Например, однофазный оттисковой материал Imprint™ (3M ESPE) имеет время схватывания, равное примерно 5 минутам, тогда как типичный альгинатный оттисковой материал, такой как Palgat™ (3M ESPE), имеет время схватывания примерно 4 мин.

"Зубной оттиск" может быть описан как точное воспроизведение части или всего зубного ряда особы. Он образует "негатив" твердых зубных тканей особы, который затем может быть использован для изготовления модели (физической) зубного ряда. Она может быть использована для изготовления зубных протезов, коронок или других протезов. Получение оттиска осуществляется путем размещения во рту

жидкого материала в специальной оттискной ложке. Материал затем схватывается, становясь упругим твердым телом, и после извлечения из рта сохраняет форму зубов. Обычными материалами, используемыми для зубных оттисков, являются альгинат натрия, агар, простые полиэферы, включая азиридины-замещенные полиэфирные материалы, и силиконы, как конденсационно отверждаемые силиконы, так и аддитивно отверждаемые силиконы, включая поливинилсилоксаны.

Термин "зубная ткань" включает твердое вещество зубов (эмаль и дентин), десневую область (мягкая зубная ткань), окружающую твердое вещество зубов, и твердое вещество зубов с установленными ортодонтическими приспособлениями.

Поверхностно-активные вещества, также иногда называемые тензидами, представляют собой смачивающие агенты, способные понижать поверхностное натяжение жидкости, облегчая ее растекание и снижая межфазное натяжение между двумя жидкостями.

Поверхностно-активные вещества обычно являются органическими соединениями амфифильного характера, т.е. содержащими как гидрофобные группы ("хвосты"), так и гидрофильные группы ("головки"). Типичные примеры включают замещенные полиэтиленгликолем жирные кислоты.

Обычно поверхностно-активное вещество может быть классифицировано по присутствию в его головке формально заряженных групп. Неионные поверхностно-активные вещества не имеют заряженных групп в своей головке. Головка ионных поверхностно-активных веществ несет суммарный заряд. Если заряд отрицательный, то поверхностно-активное вещество более конкретно называется анионным; если заряд положительный, оно называется катионным. Если поверхностно-активное вещество имеет головку с двумя противоположно заряженными группами, оно называется цвиттерионным.

Поверхностно-активные вещества типично снижают поверхностное натяжение воды путем адсорбции на поверхности раздела жидкость-газ. Они также могут снижать межфазное натяжение между маслом и водой путем адсорбции на поверхности раздела жидкость-жидкость. Многие поверхностно-активные вещества могут также собираться в объеме раствора в агрегаты. Некоторые из таких агрегатов известны как мицеллы. Концентрация, при которой поверхностно-активные вещества начинают образовывать мицеллы, известна как критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).

Поверхностно-активные вещества могут быть также охарактеризованы величиной "гидрофобно-липофильного баланса" (величина ГЛБ). Обычно с ростом величины ГЛБ вещество становится более гидрофобным, а наоборот - более липофильным. Измерение величины ГЛБ определенного вещества может быть выполнено путем определения его растворимости в воде и точки помутнения, с использованием, например, способа, описанного H.Schott, J.Pharm. Science, 58, 1442, (1969). Например, в соответствии с описанием продукта, Silwett™ L-77 (Si-содержащее поверхностно-активное вещество) имеет расчетную величину ГЛБ в интервале значений от 5 до 8.

"Начальный угол контакта с водой" определяется как контактный угол водяной капли в момент времени 0 секунд (с) эксперимента (θ_{0s} , градусов). Время начала эксперимента определяется как момент времени, в который канюля, используемая для нанесения водяной капли на поверхность, не влияет на форму водяной капли, т.е. когда канюля отводится от водяной капли как можно быстрее после нанесения водяной капли. Таким образом, идеально это время соответствует первому контакту водяной капли с поверхностью. Кроме того, начальный контактный угол может быть

определен для любого момента времени после смешения основной пасты и пасты катализатора. Термин "начальный" не относится к времени после смешения.

Начальный контактный угол может быть определен путем измерения угла контакта с водой, как описано более детально в разделе примеров ниже, с использованием, например, гониометра DSA 10 (Kruss). Малый угол контакта с водой типично указывает на лучшую смачиваемость.

Термин "оттискной материал, пригодный для использования в автоматическом смесителе", относится к многокомпонентному оттискному материалу, который может дозироваться, например, из двухкомпонентного картриджа одноразового пользования через статический смеситель, например, производства фирмы SulzerMixpac Company (см. US 5464131, EP 0730913 A1) или из пленочных пакетов в двухкамерных картриджах многократного использования через динамический смеситель, например, в устройствах "Pentamix™", "Pentamix™ 2" и "Pentamix™ 3" фирмы 3M ESPE Company (см. US 5286105 и US 5249862).

"Стоматологическая композиция" в настоящем изобретении обозначает композицию, которая предназначена и адаптирована для использования в стоматологии (включая восстановительные и ортопедические работы), включая ортодонтию. В этом отношении стоматологическая композиция типично не содержит вредных веществ. Коммерчески доступные продукты должны удовлетворять требованиям, таким как приведенные в ISO 4823. Типично, такие композиции отверждаются или схватываются в условиях окружающей среды.

Материал временных или постоянных коронок и мостов обозначает материал, который используется для изготовления зубных коронок и мостов, содержащий отверждаемые мономеры, включая (мет)акрилаты. Эти материалы типично используются в течение периода времени, необходимого для изготовления постоянного восстановления. Типично, период времени составляет от нескольких дней (например, 3-5) до недель (1-3) и до нескольких месяцев (1-6). Материал постоянных коронок и мостов типично используется на протяжении периода времени от примерно 6 до примерно 24 месяцев.

В используемом тут значении "a", "an", "the" (формы единственного числа), "по меньшей мере один" и "один или несколько" используются взаимозаменяемо. Термины "содержит" или "включает" и их варианты не имеют ограничительного значения при использовании этих терминов в описании и формуле изобретения. Также в данном описании указание интервалов численных значений по их конечным точкам включает все численные значения, входящие в данный интервал (например, 1-5 включает 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5 и т.д.).

Если не указано иное, то все числа, выражающие количества ингредиентов, измеряемые свойства, такие как коэффициент контрастности и т.д., используемые в описании и формуле изобретения, следует понимать как модифицированные во всех случаях термином "примерно". Соответственно, если не указано иное, численные параметры, указанные в приведенном выше описании и приложенной формуле изобретения, являются приблизительными значениями и могут меняться в зависимости от желательных свойств, которые стремятся получить специалисты в данной области техники, используя описание настоящего изобретения. Как минимум и без попыток ограничить применение теории эквивалентов к объему формулы изобретения, каждый численный параметр должен по меньшей мере истолковываться с учетом числа приведенных значимых цифр и с применением обычных методов округления. Несмотря на то, что интервалы численных значений и параметры, устанавливающие

объем изобретения в широком смысле, являются приближенными, численные значения, указываемые в конкретных примерах, являются, насколько это возможно, точными. Любое численное значение, однако, по своей природе включает определенную погрешность, необходимо вызванную стандартными отклонениями, присутствующими в соответствующих измерениях при проведении испытаний.

Детальное описание изобретения

Определенные варианты исполнения отверждаемой стоматологической композиции могут быть охарактеризованы по меньшей мере одним из следующих признаков:

- Консистенция (в соответствии с ISO 4823): 0, 1,2 или 3, и/или
- Время схватывания: в пределах примерно 15 мин после смешения в условиях окружающей среды (например, 23°C).

Это означает, что отверждаемая стоматологическая композиция может обладать сравнительно низкой вязкостью (консистенция 3), средней вязкостью (консистенция 1 или 2) или быть схожей с замазкой (консистенция 0).

Определенные варианты исполнения отвержденной стоматологической композиции могут быть охарактеризованы по меньшей мере одним из следующих признаков:

- Предел прочности на разрыв (в соответствии с DIN 53504): по меньшей мере примерно 0,2 МПа, или по меньшей мере примерно 3,0, или по меньшей мере примерно 4,0,
- Относительное удлинение при разрыве (в соответствии с DIN 53504): по меньшей мере примерно 30%, или по меньшей мере примерно 150%, или по меньшей мере примерно 200%,
- Восстановление после деформации (в соответствии с ISO 4823): по меньшей мере примерно 90%, или по меньшей мере примерно 95%, или по меньшей мере примерно 98%,
- Твердость по Шору, шкала А (в соответствии с ISO 4823; 24 ч): по меньшей мере примерно 20 или по меньшей мере примерно 40.

Стоматологическая композиция может быть также охарактеризована с помощью ее угла контакта с водой.

Определенные варианты исполнения композиции имеют угол контакта с водой менее примерно 20° или менее примерно 13° при возрасте водяной капли 10 с, через 60 с после смешения компонентов (например, определенный в соответствии со способом, описанным в разделе примеров ниже).

Определенные варианты исполнения композиции имеют, альтернативно или в дополнение к вышеуказанному углу контакта с водой, начальный угол контакта с водой менее примерно 80°, через 40 с после смешения компонентов (например, определенный в соответствии со способом, описанным в разделе примеров ниже).

Стоматологическая композиция в соответствии с настоящим изобретением содержит органополисилоксановый полимер, иногда также называемый в настоящей заявке силиконовым полимером, в качестве компонента (А), соединение сшивающего агента в качестве компонента (В) и пригодный катализатор в качестве компонента (С).

В одном варианте исполнения настоящего изобретения стоматологическая композиция содержит в качестве компонента (А) отверждаемый силиконовый полимер, содержащий по меньшей мере две функциональные группы, способные реагировать с SiH-группой в присутствии катализатора гидросилирования.

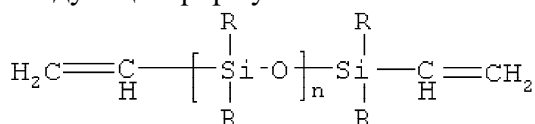
Типично, отверждаемый силиконовый полимер является органополисилоксаном с по меньшей мере двумя боковыми или терминальными триорганосилоксигруппами, в которых по меньшей мере одна из трех органических групп является группой с

этиленненасыщенной двойной связью.

Обычно группы с этиленненасыщенной двойной связью могут быть расположены на любом мономерном звене органополисилоксана. Однако, предпочтительно, чтобы группы с этиленненасыщенной двойной связью были расположены на или по меньшей мере вблизи от терминальных мономерных звеньев полимерной цепи органополисилоксана. В другом варианте исполнения по меньшей мере две из групп с этиленненасыщенной двойной связью расположены в терминальных мономерных звеньях полимерной цепи.

Термин "мономерные звенья", в используемом в данном тексте значении, относится к повторяющимся структурным элементам в полимере, образующим полимерную основную цепь, если явным образом не указано иное.

Предпочтительные органополисилоксаны этой общей структуры представлены следующей формулой:



в которой радикалы R, независимо друг от друга, представляют собой незамещенные или замещенные, одновалентные углеводородные группы с от 1 до примерно 6 атомов C, предпочтительно, не содержащие алифатических кратных связей, и где n обычно может быть выбран так, чтобы вязкость органополисилоксанов составляла от примерно 4 до примерно 1000000 мПа·с или от примерно 6 до примерно 500000, или от примерно 10 до примерно 100000 мПа·с. Параметр n может, например, иметь значение в интервале от примерно 10 до примерно 10000.

Обычно радикалы R в вышеуказанной формуле могут обозначать любую незамещенную или замещенную, одновалентную углеводородную группу с от 1 до примерно 6 атомов C. Незамещенные или замещенные, одновалентные углеводородные группы с от 1 до примерно 6 атомов C могут быть линейными или, если число атомов углерода превышает 2, разветвленными или циклическими. В общем, радикалы R могут содержать любой тип заместителя или заместителей, при условии, что они не препятствуют любым другим компонентам или заместителям композиции и не влияют на реакцию отверждения.

Термин "препятствовать", используемый в контексте данного документа, относится к любому влиянию таких заместителей на по меньшей мере один из других заместителей или компонентов композиции или реакции отверждения, или на оба, которое могло бы ухудшить свойства отвержденного продукта.

Термин "ухудшающий", используемый в контексте данного документа, относится к изменению свойств прекурсоров или отвержденного продукта, отрицательно влияющему на пригодность прекурсоров или отвержденного продукта для их предполагаемого применения.

В другом варианте исполнения изобретения по меньшей мере примерно 50% радикалов R являются метильными группами. Примерами других радикалов R, которые могут присутствовать в органополисилоксанах в соответствии с вышеуказанной формулой, являются этил, пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, пентильные изомеры, гексильные изомеры, винил, аллил, пропенил, изопропенил, 2- и 3-н-бутенил, пентенильные изомеры, гексенильные изомеры, фторзамещенные алифатические радикалы, такие как 3,3,3-трифторпропильные группы, циклопентильные или циклогексильные группы, циклопентенильные или циклогексенильные группы или ароматические или гетероароматические группы,

такие как фенильные или замещенные фенильные группы. Примеры таких молекул приведены в US 4035453, описание которого, особенно касающееся вышеупомянутых молекул, их химического состава и их получения, считается частью описания данного документа и включено сюда в качестве ссылки.

Получение молекул вышеупомянутой формулы будет в общем понятным квалифицированному специалисту на основании документов известного уровня техники, касающихся аналогичных молекул.

Особенно предпочтительными являются линейные полидиметилсилоксаны вышеуказанной формулы, имеющие вязкость в определенных интервалах значений вязкости, и концевые группы, включающие диметилвинилсилокси звенья и метильные группы в качестве радикалов R.

Компонент (A), который может быть использован в соответствии с изобретением, может состоять из одного типа (A1) органополисилоксана. Органополисилоксан может иметь вязкость в интервале значений от примерно 5 до примерно 1000000 мПа·с, или от примерно 10 до примерно 500000 мПа·с, или от примерно 20 до примерно 50000, или от примерно 30 до примерно 40000 мПа·с.

Однако возможно также, чтобы компонент (A) содержал два или больше составляющих (A1), (A2) и т.д., которые могут отличаться, например, по химическому составу их основной цепи, или по их молекулярному весу, или по их заместителям, или по их вязкости, или по любому другому отличительному признаку, или по двум или больше вышеуказанным признакам.

В одном варианте исполнения изобретения вязкости разных составляющих компонента (A) могут различаться более чем в 2 раза, например, более чем в примерно 5 раз, более чем в примерно 10 раз, более чем в примерно 20 раз, более чем в примерно 30 раз, более чем в примерно 40 раз, более чем в примерно 50 раз, более чем в примерно 60 раз, более чем в примерно 70 раз, более чем в примерно 80 раз, более чем в примерно 90 раз или более чем в примерно 100 раз. Разница в вязкостях может быть еще больше, например, более чем в примерно 200 раз, более чем в примерно 300 раз, более чем в примерно 500 раз, более чем в примерно 800 раз, более чем в примерно 1000 раз или более чем в примерно 5000 раз, однако, предпочтительно, они не должны отличаться более чем в примерно 10000 раз. Следует помнить, что указанные выше значения относятся к коэффициенту различия вязкостей, а не к самим значениям вязкости.

Вязкость может быть измерена с помощью прибора Haake Rotovisco RV20 (шпиндель MV, измерительная чашка NV). Вязкость типично измеряют при 23°C.

После активации и коррекции системы устанавливают шпиндель MV. Затем заполняют материалом, измерения которого должны проводиться, измерительную чашку NV. Без излишних задержек шпиндель опускают в измерительную чашку NV. Шпиндель должен быть закрыт слоем материала толщиной максимум 1 мм.

Материал, измерения которого проводятся, выдерживают в течение 20 мин при 23°C.

Измерение начинают, приводя шпиндель во вращение, и величины вязкости (мПа·с) регистрируют, начиная через 20 с после начала измерения. Необходимо следить за тем, чтобы измерительная чашка NV не вращалась и не двигалась в любой момент времени. Величину вязкости определяют в мПа·с. Вышеупомянутый способ измерений соответствует DIN 53018-1.

Если компонент (A) содержит составляющие с различными вязкостями, отношение количества составляющего с меньшей вязкостью к количеству составляющего с большей вязкостью может быть выбрано относительно свободно, в зависимости от

желательных свойств прекурсоров и отвержденной смолы. Однако может быть предпочтительным, чтобы отношение количества составляющего с меньшей вязкостью к количеству составляющего с большей вязкостью находилось в интервале значений от примерно 1:20 до примерно 20:1, особенно, от примерно 1:10 до
 5 примерно 10:1, или от примерно 1:5 до примерно 5:1. Хорошие результаты, например, могут быть получены при соотношениях от примерно 1:3 до примерно 3:1, или от примерно 1:2 до примерно 2:1. Кроме того, в некоторых случаях может быть удобно, чтобы количество составляющего с большей вязкостью было примерно равно или
 10 больше количества составляющего с меньшей вязкостью, обеспечивая величину отношения количества составляющего с большей вязкостью к количеству составляющего с меньшей вязкостью от примерно 0,9:1 до примерно 3:1. Все отношения приводятся по весу составляющих.

В определенном варианте исполнения изобретения стоматологическая композиция
 15 может содержать в качестве части компонента (А) многофункциональные (включая три- или тетрафункциональные) этиленненасыщенные соединения. Эти соединения могут способствовать улучшению предела прочности на разрыв отвержденной композиции.

Такие соединения включают силановые соединения, описанные, например, в WO 2004/098542 (компонент (Н)), и QМ-смолы (тетрафункциональные ненасыщенные
 20 силоксаны), описанные, например, в US 2002/0193502, особенно упомянутые в разделах [0024]-[0026]. Описание этих документов, касающееся силановых соединений и QМ-смол, особо выделяется и настоящим включено сюда в качестве ссылки и
 25 считается частью описания изобретения.

Компонент (Н), описанный в WO 2004/098542, содержит по меньшей мере одно силановое соединение с по меньшей мере 2 этиленненасыщенными группами.

Предпочтительные силановые соединения соответствуют общей формуле

30 $\text{Si}(\text{R}^1)_n(\text{R}_2)_{4-n}$, где R^1 обозначает линейный, разветвленный или циклический одновалентный этиленненасыщенный заместитель, который может вступать в реакцию присоединения с SiH-группами, содержащий от 2 до 12 атомов углерода, R^2 обозначает одновалентный радикал, не имеющий групп, способных вступать в
 35 реакцию присоединения с SiH-группами, или проявляющий отрицательное воздействие на такую реакцию, с 1-12 атомами углерода, и n равен 2, 3 или 4. Особенно предпочтительные радикалы R^1 включают винил, аллил и пропаргил, особенно
 40 предпочтительные радикалы R^2 включают линейные или разветвленные C1-C12 алкильные группы.

В стоматологической композиции в соответствии с вышеуказанным вариантом исполнения, использующей отверждаемый силиконовый полимер, содержащий по
 45 меньшей мере две функциональные группы, способные реагировать с SiH-группой, в качестве компонента (А), композиция дополнительно содержит, в качестве компонента (В) или части компонента (В), соединение сшивающего агента, содержащего по меньшей мере две или три SiH-группы.

По определению, органогидрополисилоксан в соответствии с настоящим описанием не принадлежит к группе органополисилоксанов, используемых в качестве
 50 компонента (А) или части компонента (А), как описано в контексте данного варианта исполнения.

Органогидрополисилоксан для использования в качестве компонента (В) типично содержит от примерно 0,01 до примерно 1,7% мас. связанного с кремнием водорода

или от примерно 1,0 до 9,0 ммоль SiH/г. Валентности кремния, не насыщенные атомами водорода или кислорода, типично насыщены одновалентными углеводородными радикалами R, не содержащими этиленненасыщенных связей.

Углеводородные радикалы R, которые могут быть выбраны независимо друг от друга, представляют собой линейные, или разветвленные, или циклические, незамещенные или замещенные, алифатические или ароматические одновалентные углеводородные группы с 1-12 атомами C, не содержащие этиленненасыщенных связей. В предпочтительном варианте исполнения изобретения, по меньшей мере примерно 50%, предпочтительно, примерно 100%, углеводородных радикалов R, связанных с атомами кремния, являются метильными радикалами.

Органогидрополисилоксаны, которые могут быть пригодны для использования в качестве компонента (B), включают материалы, имеющие вязкость от примерно 10 до примерно 1000 мПа·с, или от примерно 15 до примерно 550 мПа·с, или от примерно 20 до примерно 150 мПа·с.

Композиция данного варианта исполнения также содержит катализатор, способный катализировать реакцию гидросилирования, в качестве компонента (C) или в качестве части компонента (C).

Этот катализатор типично представляет собой платиновый катализатор или платина-содержащий катализатор, включая комплекс платины, который может быть получен из гексахлорплатина-кислоты путем восстановления тетраметилдивинилдисилоксаном. Такие соединения известны квалифицированному специалисту. Также пригодны любые другие соединения, которые катализируют или ускоряют аддитивное присоединение силанов по этиленненасыщенным двойным связям. Пригодными являются платина-силоксановые комплексы, описанные, например, в US 3715334, US 3775352 и US 3814730. Описания этих патентов, касающиеся комплексов платины и их получения, особо выделяются и прямо считаются частью описания настоящего изобретения.

Катализатор может быть типично использован в количестве от примерно 0,00005 до примерно 0,05% мас., особенно, от примерно 0,0002 до примерно 0,04% мас., все в расчете на элементарную платину и по отношению к общему весу композиции.

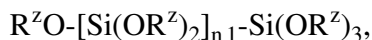
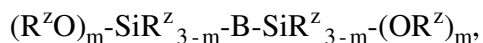
Компоненты (A), (B) и (C) являются составляющими отверждаемой матрицы стоматологической композиции.

В альтернативном варианте исполнения стоматологическая композиция может использовать отверждаемую силиконовую полимерную композицию на основе конденсационного отверждения конденсационно отверждаемого силиконового полимера. Конденсационно отверждаемые органополисилоксаны были описаны, например, в DE 4137698. Примеры стоматологических композиций на основе конденсационно отверждаемого силиконового полимера включают в качестве компонентов (A) и (B) отверждаемой композиции полидиалкилсилоксан, имеющий по меньшей мере две гидроксигруппы, и силановое соединение, имеющее две или больше гидролизуемые группы, такие как, например, алкоксигруппы. В качестве катализатора отверждения могут быть использованы соединения олова или титана.

Примеры пригодного полисилоксана, имеющего две или больше гидроксигруппы, включают полидиалкилсилоксаны, например полидиметилсилоксан с терминальными гидроксигруппами на обоих противоположных концах полимерной цепи. Обычно полидиалкилсилоксаны с терминальными гидроксильными группами будут иметь среднемассовый молекулярный вес от примерно 900 до 500000, например, от 1500 до 150000 г/моль.

Пригодные силановые соединения, имеющие две или больше гидролизуемые

группы, включают, в частности, сложные эфиры кремнекислоты, сложные эфиры поликремниевой кислоты и полисилоксаны, имеющие две или больше алкоксигруппы, связанные с атомом кремния. Типичные примеры включают соединения, соответствующие формулам



где в вышеуказанных формулах В обозначает двухвалентную группу формулы -O-(SiR₂-O)_{m2}-, в которой R обозначает ароматическую или алифатическую углеводородную группу, которая может быть необязательно замещенной, и m2 имеет значение от 10 до 6000, R' и R^Z независимо обозначают алкильную группу или арильную группу, которая может быть замещенной, n1 имеет значение от 1 до 100, m представляет собой целое число от 1 до 3, и z равно 0, 1 или 2.

Пригодные катализаторы конденсационного отверждения включают цинкорганические соединения, титанаты, цирконаты, такие как, например, тетраэтилтитанат, тетраизопропилтитанат, тетра-н-пропилтитанат, тетра-н-бутилтитанат, диоктилцинкдилаурат, дибутилцинкдилаурат, тетра-н-бутилцирконат и тетра-н-пропилцирконат.

Стоматологическая композиция в соответствии с настоящим изобретением включает поверхностно-активное вещество или смесь поверхностно-активных веществ в качестве компонента (D). Поверхностно-активные вещества или гидрофилизующие агенты, которые могут быть использованы, обычно могут свободно выбираться из всех типов поверхностно-активных веществ, которые улучшают гидрофильность материала, содержащего силиконовый фрагмент (особенно при отверждении по реакции гидросилилирования).

Предпочтительно, использование поверхностно-активного вещества не оказывает отрицательного воздействия на свойства материала или на характеристики отверждения отверждаемой композиции или по меньшей мере его воздействие является не более чем устранимым или терпимым.

Пригодные поверхностно-активные вещества, которые могут улучшать гидрофильность силиконового материала в соответствии с изобретением, обычно могут быть выбраны из анионных, катионных или неионных поверхностно-активных веществ или смесей двух или больше таких типов поверхностно-активных веществ.

Может быть предпочтительным, чтобы материал в соответствии с изобретением содержал неионное поверхностно-активное вещество в качестве гидрофилизующего агента или смесь двух или больше неионных поверхностно-активных веществ.

Компонент (D) может содержать агент или множество агентов, которые обычно способны усиливать гидрофильный характер композиции, например, определяемый по уменьшению угла смачивания капли воды, или водного раствора, или дисперсии (например, суспензии для пластыря и т.п.) на материале (в его отвержденном или неотвержденном состоянии) по сравнению с углом смачивания, полученным для такой же силиконовой композиции без компонента (D).

В определенных вариантах исполнения поверхностно-активное вещество не содержит реакционноспособных групп, так чтобы оно не входило в состав полисилоксановой сетки.

В определенных вариантах исполнения поверхностно-активное вещество или по меньшей мере одно из поверхностно-активных веществ, если компонент (D) содержит

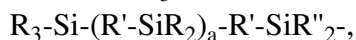
два или больше поверхностно-активных веществ, включает Si-содержащий фрагмент, т.е. оно может быть названо Si-содержащим поверхностно-активным веществом.

Также могут быть использованы этоксилированные жирные спирты, например, описанные в EP 0480238 B1.

Также предпочтительными являются неионные поверхностно-активные вещества, описанные в US 4782101, а именно нонилфенолэтоксилаты, сложные моно- и диэфиры полиэтиленгликоля, сложные эфиры сорбитана, а также сложные моно- и диэфиры полиэтиленгликоля, перечисленные тут. Содержание последних документов, касающееся гидрофилизирующих агентов и их получения, определено указывается как включенное в качестве ссылок и считается частью описания изобретения.

Пригодные гидрофилизирующие агенты могут быть смачивающими агентами из группы гидрофильных силиконовых масел, неспособных образовывать ковалентные связи с сеткой отвержденного полимера. Пригодные гидрофилизирующие агенты описаны, например, в US 4657959 и в EP 0231420 B1, содержание которых, касающееся гидрофилизирующих агентов, определено указывается как включенное в качестве ссылок и считается частью описания изобретения.

Пригодные поверхностно-активные вещества также включают простые полиэфирные карбосиланы общей формулы $Q-P-(OC_nH_{2n})_x-OT$, в которой Q обозначает R_3-Si- или



где каждый R в молекуле может иметь одинаковые или разные значения и представляет собой алифатический C_1-C_{18} , циклоалифатический C_6-C_{12} или ароматический C_6-C_{12} углеводородный радикал, который необязательно может быть замещен атомами галогена, R' обозначает C_1-C_{14} алкиленовую группу, R'' обозначает R в том случае, когда $a \neq 0$, или R или R_3SiR' в случае, когда $a=0$ и $a=0-2$; P обозначает C_2-C_{18} алкиленовую группу, предпочтительно, C_2-C_{14} алкиленовую группу или A-R''', где A обозначает C_2-C_{18} алкиленовую группу и R''' обозначает функциональную группу из следующего перечня: -NHC(O)-, -NHC(OHCH₂)_{n-1}-, -NHC(O)C(O)-, -NHC(O)(CH₂)_vC(O)-, -OC(O)-, -OC(O)-(CH₂)_{n-1}-, -OC(O)C(O)-, -OC(O)(CH₂)_vC(O)-, -OCH₂CH(OH)CH₂OC(O)(CH₂)_{n-1}-, -OCH₂CH(OH)CH₂OC(O)(CH₂)_vC(O)-, где $v=1-12$; T обозначает H или C_1-C_4 алкильный радикал или C_1-C_4 ацильный радикал; x обозначает число от 1 до 200 и n обозначает в среднем число от 1 до 6, предпочтительно, 1-4. Таким образом, элемент -SiR''₂- может также содержать субструктуру -Si(R)(R₃SiR')-.

Простой полиэфир может быть гомополимером, но может также быть статистическим, чередующимся или блок-сополимером.

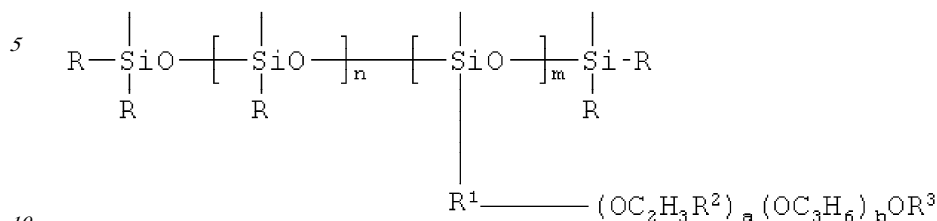
Поверхностно-активные вещества, которые также могут быть использованы, сами или в виде смеси двух или больше веществ, приведены в US 5750589 (Zech et al.), от кол. 2, строка 47, до кол. 3, строка 27, и от кол. 3, строка 49, до кол. 4, строка 4, и от кол. 5, строка 7, до кол. 14, строка 20.

Другие поверхностно-активные вещества, которые могут быть использованы, сами или в виде смеси двух или больше веществ, приведены в US 4657959 (Bryan et al.), кол. 4, строка 46, до кол. 6, строка 52, а также в EP 0231420 B1 (Gribi et al.) от с.4, строка 1, до с.5, строка 16, и в примерах.

US 5750589, US 4657959 и EP 0231420 B1 определено приведены и указаны тут в качестве источника описания соединений, которые могут быть использованы в качестве компонента (D) в соответствии с изобретением. Документы и особенно их описание, касающееся гидрофиллизаторов, по указанным выше ссылкам, включены

сюда в качестве ссылок и считаются частью описания настоящего изобретения.

Некоторые из поверхностно-активных веществ могут быть обобщены следующей формулой:



где каждый R обозначает независимо одновалентный алкильный (hydrocarbyl) радикал с 1-22 атомами С, R¹ обозначает двухвалентный алкиленовый (hydrocarbylene) радикал с 1-26 атомами С, каждый R² независимо обозначает водород или низший гидроксиалкильный радикал, R³ обозначает водород или одновалентный алкильный радикал с 1-22 атомами С, n и b независимо больше или равны нулю, и m и a независимо больше или равны единице, при условии, что a имеет достаточное значение, и b достаточно мало для того, чтобы отверженная композиция по изобретению имела желательный угол контакта с водой.

Предпочтительно, R и R³ обозначают -CH₃, R¹ обозначает -C₃H₆-, R² обозначает водород, n равен примерно нулю или примерно единице, m равен от примерно единицы до примерно пяти, а равен от примерно пяти до примерно 20, и b равен примерно 0.

Несколько таких этоксилированных поверхностно-активных веществ, например, доступны от фирмы Momentive Performance Materials Inc., включая поверхностно-активные сополимеры "SILWET". Предпочтительные поверхностно-активные сополимеры включают Silwet 35, Silwet L-77, Silwet L-7600 и Silwet L-7602, Silwet L-7608 и Silwet Hydrostable 68 и Silwet Hydrostable 611. Silwet L-77 является особенно предпочтительным этоксилированным поверхностно-активным веществом, которое, как считается, соответствует вышеуказанной формуле, где R и R³ обозначают -CH₃, R¹ обозначает -C₃H₆-, R² обозначает водород, n равен примерно нулю или примерно единице, m равен примерно единице или примерно двум, а равен примерно семи, и b равен примерно 0. Также возможно использование MASIL® SF19, который поставляется фирмой Lubrizol Performance Products, Spartanburg, US.

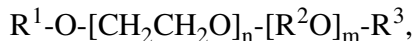
Также возможно использование простых полиэфирных карбосиланов, выбранных из группы, состоящей из:

$$\text{Et}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_v-\text{CH}_3, \text{Et} = \text{ЭТИЛ}$$
$$\text{Et}_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_v\text{-CH}_3, \text{Et} = \text{ЭТИЛ}$$
$$(\text{Me}_3\text{Si-CH}_2)_3\text{Si-(CH}_2)_3\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_v\text{-CH}_3, \text{ Me} = \text{метил}$$
$$\text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_v\text{-CH}_3, \text{ Me = метил}$$
$$(\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2)_2\text{SiMe}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_v-\text{CH}_3, \text{ Me} = \text{метил}$$
$$\text{Me}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-\text{CH}_3, \text{ Me} = \text{метил}$$
$$\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-\text{CH}_3, \text{ Me} = \text{метил}$$
$$\text{Ph}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-\text{CH}_3, \text{ Ph} = \text{фенил}$$
$$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-\text{CH}_3, \text{ Ph} = \text{фенил}$$
$$\text{Cy}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_v-\text{CH}_3, \text{ Cy} = \text{циклогексил}$$
$$\text{Cy}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_v-\text{CH}_3, \text{ Cy} = \text{циклогексил}$$
$$(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-\text{CH}_3$$

$(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-\text{CH}_3$, в которых y соответствует соотношению:

5<y<20.

В конкретном варианте исполнения настоящего изобретения смесь Si-содержащего поверхностно-активного вещества, например, Si-содержащего поверхностно-активного вещества, примеры которого приведены выше, и одного или нескольких
5 неионных поверхностно-активных веществ, выбранных из алкоксилированных углеводородных поверхностно-активных веществ. Примеры пригодных неионных поверхностно-активных веществ включают вещества, соответствующие формуле:



10 где R^1 обозначает ароматическую или алифатическую, линейную или разветвленную углеводородную группу, содержащую по меньшей мере 8 атомов углерода, R^2 обозначает алкилен, содержащий 3 атома углерода, R^3 обозначает водород или C_1 - C_3 алкильную группу, n имеет значение от 0 до 40, m имеет значение
15 от 0 до 40 и сумма n+m равна по меньшей мере 2. Следует понимать, что, в вышеуказанной формуле, звенья, имеющие индексы n, m, могут иметь вид блоков или они могут присутствовать в чередующейся или неупорядоченной конфигурации. Примеры неионных поверхностно-активных веществ в соответствии с вышеуказанной формулой включают алкилфенолоксэтилаты, такие как этоксилированные п-
20 изооктилфенолы, коммерчески доступные под торговой маркой TRITON™, такие как, например, TRITON™ X-100, в котором число этоксидных звеньев равно примерно 10, или TRITON™ X-114, в котором число этоксидных звеньев составляет примерно 7-8. Другие примеры включают вещества, в которых R^1 в вышеуказанной формуле
25 обозначает алкильную группу с 4-20 атомами углерода, m равен 0 и R^3 обозначает водород. Их примеры включают изотридеканол, этоксилированный примерно 8 этоксигруппами, коммерчески доступный как GENAPOL® X080 от фирмы Clariant GmbH. Также могут быть использованы неионные поверхностно-активные вещества в
30 соответствии с вышеуказанной формулой, в которой гидрофильная часть содержит блок-сополимер этоксигрупп и пропоксигрупп. Такие неионные поверхностно-активные вещества являются коммерчески доступными от фирмы Clariant GmbH под торговыми марками GENAPOL® PF 40 и GENAPOL® PF 80. Другие пригодные неионные поверхностно-активные вещества, являющиеся коммерчески доступными,
35 включают Tergitol™ TMN 6, Tergitol™ TMN 10 или Tergitol™ TMN 100X. Также пригодными поверхностно-активными веществами в соответствии с настоящим изобретением являются статистические, чередующиеся или блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида. Такие неионные поверхностно-активные вещества
40 доступны, например, под торговой маркой Breox A, Synperonic или Pluronic.

Поверхностно-активные вещества могут присутствовать в композиции в количестве более примерно 0,1% масс. от веса композиции в целом. Может быть предпочтительным, чтобы количество компонента (D) находилось в интервале значений от примерно 0,1 до примерно 15% мас., или от примерно 0,3 до примерно 12%
45 мас., или от примерно 0,5 до примерно 8% мас., или от примерно 0,8 до примерно 7% мас., или от примерно 1 до примерно 6% мас., или от примерно 1,2 до примерно 5% мас. Композицию по изобретению типично получают путем смешения основной пасты и пасты катализатора. При этом поверхностно-активное вещество может присутствовать в основной пасте или в пасте катализатора, или в основной
50 пасте и в пасте катализатора. В одном варианте исполнения изобретения поверхностно-активное вещество присутствует только в основной пасте.

F-Содержащее соединение (соединения), используемые в композиции по

настоящему изобретению, могут быть простыми соединениями, полимерными или олигомерными. В тех случаях, когда F-содержащее соединение является олигомерным или полимерным, оно может быть гомополимером или сополимером. Пригодные сополимерные структуры включают блок-сополимеры, чередующиеся или статистические полимеры, а также статистические сополимеры.

Композиция содержит F-содержащее соединение, имеющее обычно линейную или разветвленную основную цепь. Пер- или частично фторированная основная цепь F-содержащего соединения типично имеет один или несколько атомов кислорода в основной цепи.

Кроме того, определенные варианты исполнения F-содержащего соединения могут быть охарактеризованы одним или несколькими из следующих признаков:

- Длина основной цепи: более примерно 8 атомов и менее примерно 100, например, не более 50, например, менее 36 атомов (атомы подсчитываются в самой длинной цепи молекулы без учета концевых групп T, G¹ и G² в вышеуказанных формулах.

- Содержит от 1 до примерно 10, или от 2 до примерно 8, или от 2 до примерно 6 простых эфирных структурных элементов.

- Содержит по меньшей мере один, два, три, четыре, пять, шесть, семь или восемь атомов кислорода, присоединяющих пер- или частично фторированные элементы, выбранные из CF₃-, -CHF-, -CF₂-, CF₃-CF₂-, -CF₂-CF₂-, -CHF-CF₂-, CF₃-CHF-, CF₃-CF₂-CF₂-, -CF₂-CF₂-CF₂-, -CF(CF₃)-CF₂-, -CF(CF₃)-, -CF₃-CF₂-CF₂-CF₂-, CF₃-CF₂-CF₂-CF₂-.

- Терминальные группы в молекуле могут быть перфтор- или частично фторированными линейными или разветвленными алкильными цепями (например, C1-C6), атомом фтора, спиртом, простой эфирной функциональностью или сложной эфирной функциональностью, причем обе терминальные группы могут быть одинаковыми или разными. Предпочтительные сложные эфиры или простые эфиры типично основаны на линейных или разветвленных C1-C9 алкильных цепях, C1-C9 арильных остатках или C1-C9 алкиларильных остатках.

- Пер- или частично фторированные сегменты основной цепи типично содержат не более 5 расположенных подряд атомов.

F-содержащее соединение, предпочтительно, представляет собой низкомолекулярное соединение с молекулярным весом (Mn), равным или составляющим менее примерно 3000 г/моль или равным или составляющим менее примерно 2000 г/моль.

Типично, молекулярный вес (Mn) имеет значение более примерно 200, или более примерно 250, или более примерно 300. Таким образом, молекулярный вес F-содержащего соединения типично находится в интервале значений от примерно 200 до примерно 3000, или от примерно 250 до примерно 2500, или от примерно 300 до примерно 2000. В особенно предпочтительном варианте исполнения среднечисловой молекулярный вес составляет менее 3000 г/моль или не более 1800 г/моль, и фракция молекул, имеющих молекулярный вес 750 г/моль или меньше, не превышает 10% мас., или не более 5% мас., от общего веса F-содержащего соединения.

F-содержащее соединение типично присутствует в отверждаемой стоматологической композиции в количестве, эффективно обеспечивающем получение композиции, имеющей угол контакта с водой менее примерно 20° или менее примерно 13° при возрасте водяной капли 10 с (θ_{10s}), определенный в соответствии со способом, описанным ниже, не позднее, чем через 60 с после смешения компонентов, и/или начальный угол контакта с водой (θ_{0s}) менее примерно 82°, не позднее, чем через 40 секунд после смешения компонентов.

Типично, F-содержащее соединение присутствует в отверждаемой композиции в количестве от примерно 0,1 до примерно 5% мас., или от примерно 0,2 до примерно 4% мас., по отношению к композиции в целом.

Если композиция предусмотрена в виде набора элементов, включающего основную пасту и пасту катализатора, то F-содержащее соединение может присутствовать в основной пасте или в пасте катализатора или в основной пасте и в пасте катализатора.

Если F-содержащее соединение присутствует в основной пасте, то оно типично присутствует в количестве от примерно 0,1 до примерно 6% мас., или от примерно 0,2 до примерно 5% мас., или от примерно 0,3 до примерно 4% мас., по отношению к весу основной пасты в целом.

Если F-содержащее соединение присутствует в пасте катализатора, то оно типично присутствует в количестве от примерно 0,1 до примерно 6% мас., или от примерно 0,2 до примерно 5% мас., или от примерно 0,3 до примерно 4% мас., по отношению к весу пасты катализатора в целом.

По отношению к определенным вариантам исполнения может быть желательным, чтобы F-содержащее соединение присутствовало только в пасте катализатора. Это может способствовать обеспечению стабильности композиции при хранении.

В соответствии с одним вариантом исполнения изобретения молярное отношение F-содержащего соединения к поверхностно-активному веществу может находиться в интервале значений от примерно 0,05 до примерно 4, или от примерно 0,08 до примерно 2,4, или от примерно 0,1 до примерно 1,8.

В соответствии с другим вариантом исполнения изобретения, содержание фтора в F-содержащем соединении может находиться в интервале значений от примерно 10 до примерно 90% мас., или от примерно 40 до примерно 70% мас., по отношению к молекулярному весу (Mn) F-содержащего соединения.

Конкретные примеры F-содержащего соединения включают:

- $Rf-(O)_t-CHF-(CF_2)_x-T$, где $t=0$ или 1, $x=0$ или 1, и Rf обозначает линейный или разветвленный пер- или частично фторированный алкильный остаток (включая C1-C6 или C1-C4), в котором алкильная цепь может содержать в основной цепи атомы O, при условии, что когда t равен 0, группа Rf является линейным или разветвленным пер- или частично фторированным алкильным остатком (включая C1-C6 или C1-C4), содержащим в основной цепи один или несколько атомов O,

- $Rf-(OCF_2)_m-O-CF_2-T$, где $m=$ от 1 до примерно 6 и Rf обозначает линейный или разветвленный пер- или частично фторированный алкильный остаток (включая C1-C6 или C1-C4), в котором алкильная цепь может содержать в основной цепи атомы O,

- $CF_3-(CF_2)_2-(OCF(CF_3)-CF_2)_z-O-L-T$, где $z=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ или 8, L имеет структуру, выбранную из $-CF(CF_3)-$, $-CF_2-$, $-CF_2CF_2-$ и $-CHF(CF_2)-$,

- $Rf-(O-CF_2CF_2)_n-O-CF_2-T$, где $n=1, 2, 3, 4$ или 5 и Rf обозначает линейный или разветвленный пер- или частично фторированный алкильный остаток (включая C1-C6 или C1-C4), в котором алкильная цепь может содержать в основной цепи атомы O,

- олигомерное соединение, получаемое путем анионной или фотохимической (в присутствии кислорода) полимеризации или сополимеризации мономеров, выбранных из винилиденфторида, гексафторпропиленоксида, тетрафторэтилена, 2,2,3,3-тетрафтороксетана, трифторэтилена или монофторэтилена, в котором по меньшей мере один конец цепи олигомерного соединения представлен функцией T.

Конкретные примеры включают:

а) гомо- или сополимеризацию гексафторпропиленоксида и/или 2,2,3,3-тетрафтороксетана, и

б) гомо- или сополимеризацию винилиденфторида, гексафторпропиленоксида, тетрафторэтилена, 2,2,3,3-тетрафтороксетана, трифторэтилена и/или монофторэтилена в присутствии кислорода.

Т, типично, выбирают из группы, состоящей из $-\text{COOR}$, $-\text{CONR}^b\text{R}^c$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CF}_2\text{OR}$, $-\text{CHFON}$, $-\text{CHFOR}$, $-\text{CH}_2\text{OR}$ или $-\text{F}$, где R обозначает линейный или разветвленный алкильный остаток (C1-C9), арильный остаток (C1-C9) или алкиларильный остаток (C1-C9), каждый из которых может быть необязательно замещен одним или несколькими заместителями, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, аминогруппы, атома галогена, SiH-группы и группы, способной вступать в реакцию с SiH, R^b и R^c независимо обозначают H или имеют значение, указанное для R.

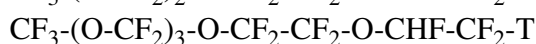
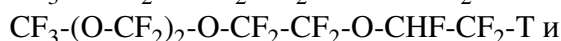
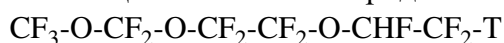
В частности, могут быть использованы сложные эфиры, особенно метиловые сложные эфиры и амидолы ($\text{T}=\text{C}(\text{O})\text{NH}$ -алкил-ОН) и соответствующие спирты или метиловые простые эфиры, полученные химическим восстановлением следующих структур. Конкретные примеры F-содержащих соединений, которые могут быть использованы, включают нижеперечисленные:

Rf-O-CHF-T , где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (включая C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода.

Конкретные примеры, соответствующие вышеуказанной формуле, включают:

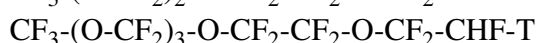
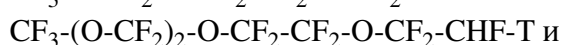
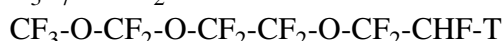


$\text{Rf-O-CHF-CF}_2\text{-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (включая C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода.



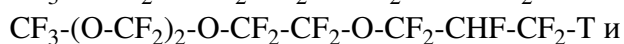
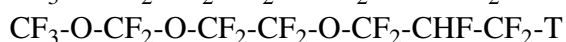
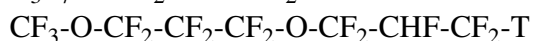
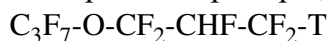
$\text{Rf-O-CF}_2\text{-CHF-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (включая C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода.

Конкретные примеры, соответствующие вышеуказанной формуле, включают:



$\text{Rf-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (включая C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода.

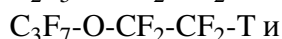
Конкретные примеры, соответствующие вышеуказанной формуле, включают:



$\text{Rf-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (включая C1-C6), которая может содержать в

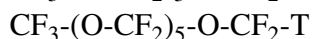
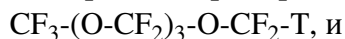
основной цепи атомы кислорода, $n=1, 2$ или 3 и $m=0$ или 1 .

Конкретные примеры, соответствующие вышеуказанной формуле, включают:

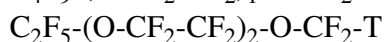


$\text{Rf-(O-CF}_2)_u\text{-O-CF}_2\text{-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (включая C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода, и $u=1, 2, 3, 4, 5$ или 6 .

Конкретные примеры, соответствующие вышеуказанной формуле, включают:

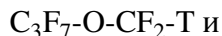


$\text{Rf-(O-CF}_2\text{-CF}_2)_k\text{-O-CF}_2\text{-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (включая C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода, и $k=1, 2, 3, 4, 5$.

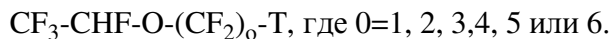
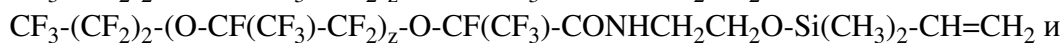
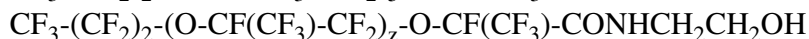
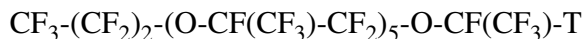
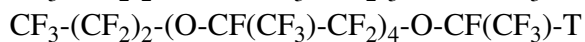
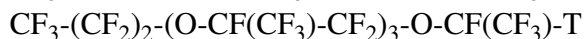
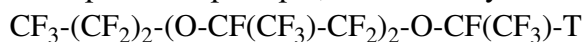


$\text{Rf-O-CF}_2\text{-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (включая C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода.

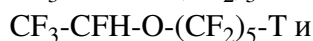
Конкретные примеры, соответствующие вышеуказанной формуле, включают:



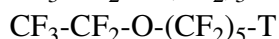
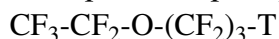
Конкретные примеры, соответствующие вышеуказанной формуле, включают:



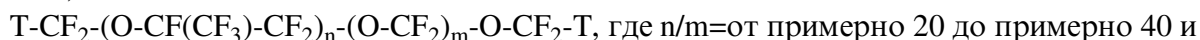
Конкретные примеры, соответствующие вышеуказанной формуле, включают:



Конкретные примеры, соответствующие вышеуказанной формуле, включают:



$\text{T-CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{-CF}_2\text{-O)}_p\text{-(CF}_2\text{-O)}_q\text{-CF}_2\text{-T}$, где p/q =от примерно 0,5 до примерно 3,0 и молекулярный вес находится в интервале значений примерно 500 до примерно 4000 г/моль, и



молекулярный вес находится в интервале значений примерно 650 до примерно 3200 г/моль.

$\text{Rf}-(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{T}$, где $n=1-25$ и Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (включая C1-C6),
5 причем алкильная цепь может содержать в основной цепи атомы О.

В вышеуказанных формулах Т выбирают из группы, состоящей из -COOR, -CONR^bR^c, -CH₂OH, -CF₂OR, -CHFOH, -CHFOR, -CH₂OR или -F, где R представляет собой линейный или разветвленный алкильный остаток (C1-C9), арильный остаток (C1-C9) или алкиларильный остаток (C1-C9), каждый из которых может быть
10 необязательно замещен одним или несколькими заместителями, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, аминогруппы, атома галогена, SiH-группы и группы, способной вступать в реакцию с SiH, R^b и R^c независимо обозначают H или
15 имеют значение, указанное для R.

Пригодные фторированные соединения для использования в связи с настоящим изобретением включают фторированные простые полиэфиры, коммерчески доступные под торговыми марками FOMBLIN, GALDEN и H-Galden, материалы Fluorolink, или
20 могут быть получены с использованием способов получения, описанных в US 2007/0276068, EP 870877, WO 2004/060964, WO 2007/140091, US-A-20070015864, US-A-20070015864, US-A-20070025902 и US-A-20070015937.

В другом конкретном варианте исполнения изобретения отверждаемая стоматологическая композиция содержит по меньшей мере два разных F-содержащих компонента. Было обнаружено, что смесь разных F-содержащих компонентов может
25 обеспечивать такие дополнительные преимущества, как снижение общего количества фторированных соединений, необходимых для достижения определенного желательного уровня гидрофильности.

Пример пригодной смеси F-содержащих соединений включает смесь соединения на основе гексафторпропиленоксида или его производного и 1H,1H-перфтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ола. Примеры пригодных производных гексафторпропиленоксида (HFPO) включают сложноэфирные карбоксильные
30 производные и амидольные производные HFPO.

HFPO может быть получен, как описано в US 3242218 или US 2004/0124396. Общая формула производного сложного метилового эфира HFPO имеет вид
35 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$, где n имеет значение от 1 до 8.

В соответствии с другим вариантом исполнения композиция может содержать наполнитель или смесь наполнителей, например, в качестве компонента (F) или в
40 качестве части компонента (F), даже если присутствие наполнителя не является обязательным. Природа наполнителя конкретно не ограничивается.

Типично, наполнитель может быть использован в количестве от по меньшей мере примерно 5% мас., или по меньшей мере примерно 20, или по меньшей мере
45 примерно 35% мас., по отношению к композиции в целом.

Определенный верхний предел отсутствует, однако типично наполнитель, если он вообще присутствует, используется в количестве не более примерно 80% мас., или не более примерно 70% мас., или не более примерно 50% мас., по отношению к
50 композиции в целом.

Таким образом, типичные интервалы значений для наполнителя, в качестве компонента (F), составляют от примерно 5 до примерно 80, или от примерно 20 до примерно 70, или от примерно 35 до примерно 50% мас., по отношению к композиции в целом.

Могут быть использованы разнообразные неорганические, гидрофильные или гидрофобные наполнители, такие как диоксиды кремния, оксиды алюминия, оксиды магния, оксиды титана, неорганические соли, оксиды металлов и стекла. Было обнаружено, что можно использовать смеси диоксидов кремния, включая полученные на основе кристаллического диоксида кремния, такого как порошкообразный кварц (4-6 мкм); аморфные диоксиды кремния, такие как диатомовая земля (4-7 мкм); и силанизированная белая сажа, такие как Cab-o-Sil TS-530 (160-240 м²/г), производства фирмы Cabot Corporation.

Размеры и площади поверхности вышеуказанных материалов могут быть отрегулированы для контроля вязкости и тиксотропности получаемых композиций. Некоторые или все вышеуказанные гидрофобные наполнители могут быть поверхностно-обработанными одним или несколькими силанизирующими агентами, как известно рядовым специалистам в данной области техники. Такое силанизирование может быть осуществлено путем использования известных галогенированных силанов, или алкоксисиланов, или силанов. Такие наполнители могут присутствовать в количестве от примерно 20 до примерно 80% мас., особенно, от примерно 25 до примерно 70, или от примерно 30 до примерно 60% мас., от материала.

К наполнителям, которые могут быть использованы, относятся такие наполнители, как кварц, кристобалит, силикат кальция, диатомовая земля, силикат циркония, монтмориллонит, такой как бентонит, цеолит, включая молекулярные сита, такие как алюмосиликат натрия, порошкообразные оксиды металлов, такие как оксид алюминия или цинка или их смешанные оксиды, сульфат бария, карбонат кальция, гипс, стекло и порошковый пластик.

Пригодными наполнителями являются также пирогенная или осажденная кремнекислота и смешанные оксиды кремния-алюминия. Такие наполнители коммерчески доступны от таких компаний, как Wacker или Degussa, под торговыми марками AerosilTM, HDK-H.

Вышеупомянутые наполнители могут быть гидрофобизированы, например, путем обработки органосиланами или силоксанами или путем этерификации гидроксильных групп до алкоксигрупп. Может быть использован один тип наполнителя или также смесь по меньшей мере двух наполнителей. Распределение частиц, предпочтительно, выбирают так, чтобы наполнители не имели частиц размером более примерно 50 мкм.

Могут быть предпочтительными комбинации усиливающих и неусиливающих наполнителей. При этом количество усиливающих наполнителей может составлять от примерно 0,1 до примерно 10% мас., в частности от примерно 2 до примерно 7% мас., по отношению к композиции в целом.

Типичные усиливающие наполнители включают белую сажу, углеродную сажу и т.п. Они также могут быть поверхностно-обработанными и могут улучшать механические свойства отвержденной силиконовой композиции, такие как предел прочности на разрыв или разрывное усилие.

Пирогенно полученные высокодисперсные кремнекислоты, которые, предпочтительно, были гидрофобизированы путем поверхностной обработки, являются предпочтительными для использования в качестве усиливающих наполнителей. Поверхностная обработка может быть выполнена, например, с помощью диметилдихлорсилана, гексаметилдисилазана, тетраметилциклотетрасилоксана или полиметилсилоксана.

Предпочтительными неусиливающими наполнителями являются кварцы,

кристобалиты и алюмосиликаты натрия, которые могут быть поверхностно-обработанными. Поверхностная обработка обычно может быть осуществлена такими же способами, как описано для усиливающих наполнителей.

5 Типичными неусиливающими наполнителями являются кварц, осажденные диоксиды кремния, диатомовая земля, оксиды алюминия, оксиды магния, диоксид титана, силикат циркония, оксиды металлов и т.п. Такие наполнители могут быть поверхностно-обработанными, например, силанизированными, или не иметь поверхностной обработки. Типичные размеры частиц составляют от примерно 2 до
10 примерно 10 мкм.

В соответствии с другим вариантом исполнения отверждаемая стоматологическая композиция по изобретению может содержать органополисилоксаны без реакционноспособных заместителей, в качестве компонента (G) или части компонента (G), даже если присутствие такого компонента не является обязательным.

15 Нереакционноспособные заместители включают такие, которые не сополимеризуются с другими компонентами композиции в процессе отверждения. Они, предпочтительно, являются линейными, разветвленными или циклическими органополисилоксанами, в которых все атомы кремния окружены атомами кислорода или одновалентными углеводородными радикалами с 1-18 атомами углерода, которые
20 могут быть замещенными или незамещенными. Углеводородные радикалы могут быть метильной, этильной, C3-C10 алифатическими, трифторпропильными группами, а также ароматическими C6-C12 радикалами.

Полидиметилсилоксаны с концевыми триметилсилоксигруппами являются
25 особенно предпочтительными в качестве составляющего компонента (G). Компонент (G) может быть использован в количестве от примерно 0 до примерно 40% мас., или от примерно 0,1 до примерно 20% мас., или от примерно 0,5 до примерно 15% мас.

30 В соответствии с дополнительным вариантом исполнения композиция может также содержать другие добавки, например, в качестве компонента (H) или части компонента (H).

Такие добавки включают замедлители для модификации рабочего времени и времени схватывания (например, 3-метил-1-бутин-3-ол или 1,1,3,3-тетраметил-1,3-
35 дивинилсилоксан (VMO)), модификаторы реологии (например, синтетические или природные воска или полиэтилен/пропилендиацетаты, как описано в EP 1165016 A1; соответствует US 6677393), ингибиторы, пигменты, красители, пластификаторы (включая парафиновое масло или минеральное масло), пахучие вещества, отдушки, стабилизаторы (включая дифосфит(ы), как описано, например, в WO 2007/001896 A2)
40 или поглотитель водорода и т.д., поодиночке или в смеси.

Добавка (добавки) могут присутствовать в количестве в интервале значений от примерно 0,01 до примерно 90% мас., или в интервале значений от примерно 0,1 до примерно 40% мас., по отношению к отвержденной композиции.

45 Для контроля реакционной способности в реакции присоединения и для предотвращения преждевременного отверждения может быть желательным добавление ингибитора, который препятствует протеканию реакции присоединения в течение определенного периода времени или замедляет реакцию присоединения. Такие
50 ингибиторы известны и описаны, например, в US 3933880, описание которого, касающееся таких ингибиторов и их получения, намеренно считается частью описания изобретения. Примеры таких ингибиторов включают ацетиленовые ненасыщенные спирты, такие как 3-метил-1-бутин-3-ол, 1-этинилциклогексан-1-ол, 3,5-диметил-1-

гексин-3-ол и 3-метил-1-пентин-3-ол. Примерами ингибиторов на основе винилсилоксанов являются 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилсилоксан, 1,3,5,7-тетравинил-1,3,5,7-тетраметилцикло-тетрасилоксан и поли-, олиго- и дисилоксаны, содержащие винильные группы.

Композиция может также содержать компонент, пригодный для уменьшения величины или степени выделения газообразного водорода, который может типично образовываться в результате полимеризации винила в случае SiH-отверждаемой композиции. Композиция, таким образом, может содержать поглотитель водорода, такой как тонкодисперсная металлическая платина, которая поглощает и связывает такой водород. Металлическая Pt может быть нанесена на по существу нерастворимую соль, имеющую площадь поверхности от примерно 0,1 до примерно 40 м²/г. Пригодными солями являются сульфат бария, карбонат бария и карбонат кальция, имеющие пригодные размеры частиц. Другие субстраты включают диатомовую землю, активированный оксид алюминия, активированный уголь и другие. Неорганические соли являются особенно предпочтительными для придания улучшенной стабильности содержащим их готовым материалам. На соль наносится в диспергированном состоянии от примерно 0,2 до примерно 2 частей на миллион металлической платины, в пересчете на вес компонента катализатора. Было обнаружено, что использование металлической платины, диспергированной на частицах неорганической соли, по существу устраняет или уменьшает выделение газообразного водорода во время отверждения силиконов стоматологического назначения. Также может быть использован металлический Pd, как описано, например, в US 4273902, или соединения Pd, как раскрыто в US 5684060.

Отверждаемая композиция по изобретению может также содержать производное полиэтиленгликоля (включая простой диметиловый эфир полиэтиленгликоля), имеющее длину цепи, например, равную или составляющую менее примерно 1000 г/моль. Кроме того, отверждаемая композиция может также содержать полиол, который может быть выбран из групп углеводов, поливиниловых спиртов, алифатических ди-, три-, тетра-, пента-, или гексаолов. Некоторыми конкретными примерами являются полиолы, доступные под торговой маркой Acclaim от фирмы Bayer Material Science, или Pluracol от фирмы BASF AG.

В соответствии с одним вариантом исполнения изобретения композиция может содержать индивидуальные компоненты в следующих количествах:

Компонент (А): от примерно 20% мас. до примерно 60% мас., или от примерно 25% мас. до примерно 55% мас., или от примерно 36% мас. до примерно 53% мас., по отношению к композиции в целом.

Компонент (В): от примерно 0,1% мас. до примерно 15% мас., или от примерно 1% мас. до примерно 10% мас., или от примерно 3% мас. до примерно 5% мас., по отношению к композиции в целом.

Компонент I: от примерно 0,001% мас. до примерно 0,1% мас., или от примерно 0,002% мас. до примерно 0,02% мас., или от примерно 0,005% мас. до примерно 0,01% мас., по отношению к композиции в целом.

Компонент (D): от примерно 0,1% мас. до примерно 60% мас., или от примерно 0,3% мас. до примерно 55% мас., или от примерно 0,5% мас. до примерно 50% мас., по отношению к композиции в целом.

Компонент (Е): от примерно 0% мас. до примерно 30% мас., или от примерно 0,1% мас. до примерно 25% мас., или от примерно 0,2% мас. до примерно 20% мас., по отношению к композиции в целом.

Компонент (F): от примерно 0% мас. до примерно 80% мас., или от примерно 0,1% мас. до примерно 70% мас., или от примерно 0,5% мас. до примерно 50% мас., по отношению к композиции в целом.

Компонент (G): от примерно 0% мас. до примерно 40% мас., или от примерно 0% мас. до примерно 30% мас., или от примерно 0% мас. до примерно 20% мас., по отношению к композиции в целом.

Компонент (H): от примерно 0% мас. до примерно 90% мас., или от примерно 0,01% мас. до примерно 40% мас., по отношению к композиции в целом.

Стоматологические композиции в соответствии с изобретением типично представляют собой многокомпонентные материалы, которые содержат по меньшей мере отверждаемую основную пасту и пасту катализатора, включающую катализатор для отверждения по меньшей мере части материала основной пасты.

Соответственно компоненты композиции могут быть включены в набор, в котором содержимое композиции упаковано для обеспечения хранения компонентов до возникновения потребности в них. При использовании компоненты композиций могут быть смешаны в пригодных количествах и клинически использованы обычными методами.

Таким образом, изобретение также относится к набору компонентов, включающему основную пасту и пасту катализатора, отделенные друг от друга перед использованием, в котором основная паста содержит компоненты (A) и (B), и паста катализатора содержит компонент (C) или (C) и (A), и в котором компонент (D) присутствует в основной пасте, или в пасте катализатора, или в основной пасте и в пасте катализатора. То же самое относится к компоненту (E). Другие необязательные компоненты (F), (G) и (H) могут присутствовать в основной пасте, или в пасте катализатора, или в основной пасте и в пасте катализатора.

В соответствии с определенным вариантом исполнения изобретения поверхностно-активное вещество присутствует в основной пасте, и F-содержащее соединение присутствует в пасте катализатора.

В соответствии с другим вариантом исполнения изобретения основная паста по существу не содержит F-содержащего соединения и паста катализатора по существу не содержит поверхностно-активного вещества.

Объемные соотношения пасты катализатора и основной пасты могут меняться от примерно 10:1 до примерно 1:10. Особенно предпочтительные объемные соотношения основной пасты к пасте катализатора составляют от примерно 1:1 до примерно 5:1 (5 частей основной пасты на 1 часть пасты катализатора).

Обычно смешение и дозирование компонентов могут быть осуществлены вручную, например, с помощью шпателя (сравнение длины полосок материала) или с помощью ручного дозатора с двумя предварительно наполненными картриджами со статическими смесительными насадками, или автоматически, с использованием одного из различных доступных устройств, предназначенных для автоматизированного выполнения такой задачи, предпочтительно, одного из устройств, упомянутых в EP 0232733 A1, US 5924600, US 6135631 или EP 0863088 A1, с динамическими смесительными насадками, как описано в US 2004/0085854 или US 6244740.

Дополнительным усовершенствованием технологичности стоматологических композиций может считаться использование автоматических систем смешения и дозировки для двухкомпонентных композиций, имеющих автоматические устройства для подачи и смешения, таких как описанные, например, в US 5249862, US 5286105 и US 5332122. Можно устранить необходимость в ручном смешении основных паст и паст

катализатора, в первую очередь при смешении больших количеств материала, поскольку этот процесс может осуществляться автоматически и в течение короткого периода времени. В результате обычно получают однородный продукт, который по существу не содержит пузырьков воздуха. Коммерчески доступные устройства

5 продаются фирмой 3M ESPE под маркой Pentamix™ или Pentamix™ 2 или Pentamix™ 3. На практике оттискной материал может быть выдавлен с помощью шприца через статическое или механическое смесительное устройство в оттискную ложку или на зубы или ткани пациента и помещен в ротовую полость пациента. После отверждения

10 оттискного материала ложку вынимают изо рта пациента, и в тех случаях, когда врач-стоматолог изготавливает позитивную модель, может быть предпочтительным выполнение отливки материала позитивной модели немедленно после вынимания оттиска изо рта пациента.

15 Изобретение также относится к способу приготовления отверждаемой композиции, включающему стадию объединения F-содержащего соединения с отверждаемой матрицей или композицией, содержащей компоненты (A), (B), (C), где компоненты (A), (B) и (C) имеют описанные тут значения.

Типично, после объединения F-содержащего соединения с отверждаемой матрицей

20 или индивидуальными компонентами отверждаемой матрицы, компоненты смешивают. F-содержащее соединение может быть добавлено к другим компонентам композиции в самом начале процесса приготовления, или во время, или в конце процесса приготовления.

25 F-содержащее соединение может быть также использовано в виде предварительно подготовленной смеси с компонентом (D) и/или компонентом (F).

Стоматологический материал или композиция могут быть использованы в качестве оттискного материала или для изготовления (временных или постоянных) коронок и/или мостов. В последнем случае композиция используется как форма, которую

30 заполняют материалом (временной или постоянной) коронки и/или моста, типично представляющим собой материал на основе полимеризуемых (мет)акрилатов.

Другой аспект изобретения относится к способу применения F-содержащего соединения для усиления гидрофильности отверждаемой композиции, типично на

35 основе стоматологической композиции, описанной выше, содержащей поверхностно-активное вещество, как описано выше. Способ типично включает стадию прибавления или объединения F-содержащего соединения с другими компонентами для формования отверждаемой матрицы.

Характеристики и преимущества настоящего изобретения далее

40 проиллюстрированы примерами, которые никоим образом не должны его ограничивать. Конкретные материалы и их количества, указанные в этих примерах, а также другие условия и детали не должны истолковываться как ненадлежащим образом ограничивающие настоящее изобретение. Если не указано иное, все части и процентные доли приводятся по весу, вся вода представляет собой деионизированную

45 воду, все молекулярные веса являются среднемассовыми молекулярными весами и все измерения выполняются в условиях окружающей среды (23°C).

Примеры

Измерения

50 Измерение угла контакта неотвержденной пасты с водой

Приготовление образца для испытаний: Для изготовления образца для испытаний смешанную пасту наносят на предметное стекло и разравнивают и растирают вторым предметным стеклом для получения тонкой пленки. Приготовление образца для

испытаний осуществляют таким упрощенным способом, поскольку толщина пленки не имеет значительного влияния на измеренный угол контакта с водой (см. G.Kugel, T.Klettke, J.A.Goldberg, J.Benchimol, R.D.Perry, S.Sharma, J.Prosthod. 2007, 16, 84-92).

Измерение: Предметное стекло помещают на столик системы для анализа формы капль (Drop Shape Analyse System) DSA 10 (Kruss GmbH, Hamburg), которая является хорошо известным устройством для измерения контактных углов. 5 мкл воды наносят на поверхность образца и включают автоматическое измерение контактного угла с использованием стандартной прикладной программы гониометра. Время измерения составляет от по меньшей мере примерно 10 с до примерно 200 с. Угол контакта с водой измеряют в разные периоды времени после смешения основной пасты и пасты катализатора, особенно через 40 и 60 с. Данные (видеозаписи) оценивают методом "циклической аппроксимации" (circle fitting), который является другим стандартным способом оценки данных (см. G.Kugel, T.Klettke, J.A.Goldberg, J.Benchimol, R.D.Perry, S.Sharma, J.Prosthod. 2007, 16, 84-92).

θ_{10s} представляет собой угол, полученный через 10 с после нанесения водяной капли на поверхность.

θ_{0s} представляет собой угол, полученный немедленно после нанесения водяной капли на поверхность (начальный угол контакта с водой).

Определение времени схватывания

Время схватывания композиций определяют путем измерения зависимости вязкости от времени при 33°C с помощью реометра MDR 2000 производства фирмы Alpha Instruments в аэробных условиях при 50% влажности. Время схватывания определяют как значение t_{90} , при котором достигается 90% от конечной вязкости. Другим характеристическим параметром является значение t_5 , при котором наблюдается 5% от конечной вязкости. Может считаться, что до этого момента времени в композиции практически не происходит образования сетки (отверждения).

Предел прочности на разрыв и относительное удлинение при разрыве

Предел прочности на разрыв и удлинение при разрыве композиций определяют в соответствии с DIN 53504. Предел прочности на разрыв определяется в МПа, и удлинение - в % от исходной длины. Данные предела прочности на разрыв и удлинения получают путем разрыва шести образцов 1-образной формы с центральной частью размером 20 мм × 4 мм × 2 мм с помощью универсальной машины для испытаний Zwick Z020. Основные пасты и пасты катализатора смешивают в статическом смесителе (SulzerMixpac Cотр.) и заполняют полученной массой латунную форму. После 3 ч при 23°C образец вынимают, выполняют шесть измерений и определяют среднее значение (скорость 200 мм/мин).

Изменение линейных размеров

Изменение линейных размеров композиций выполняют в соответствии с ISO 4823, в %.

Вязкость

Вязкость измеряют при 23°C с помощью прибора Haake Rotovisco 1 с системой пластина/пластина (диаметр 20 мм) и зазором 0,2 мм. Регистрируют значения вязкости (Па·с) и величины напряжения сдвига (Па) для каждой скорости сдвига ($\dot{\gamma}$), начиная с 10 1/с до 100 1/с, с шагом 10 1/с и/или 5 1/с. Для каждой скорости сдвига перед началом сбора данных использовали задержку в 5 секунд. Вышеупомянутый способ измерения по существу соответствует DIN 53018-1.

Определение срока годности при хранении

Для определения срока годности при хранении пастой катализатора В,

содержащей 1,5% мас. HFPO-OMe (Mn=1008), HFPO-амидола (Mn=1032), 1Н,1Н-перфтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ола, Silwet L-77 или Zonyl FSO-100, соответственно, наполняют обычный пленочный пакетик (3М ESPE) и хранят при 70°C. По истечении времени хранения, приведенного в Таблице 8 ниже, определяют время схватывания в соответствии со способом, описанным выше, путем смешения хранящейся пасты катализатора с хранящейся при комнатной температуре основной пастой (в соответствии с рецептурой основной пасты А, см. ниже).

HFPO-OMe: $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_2-(\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_z-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COOCH}_3$

HFPO-амидол: $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_2-(\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2)_z-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Общее описание - Приготовление композиции

Основную пасту и пасту катализатора, используемые далее, готовят в вакуум-месильной машине путем смешения соответствующих компонентов до состояния гомогенной пасты.

Рецептура основной пасты А:

Смесь полидиметилсилоксанов с концевыми винильными группами (7900 мПа·с)	50,5% (мас.)
Поли(метил)(гидро)силоксан (75 мПа·с)	11,9% (мас.)
Пирогенный диоксид кремния (гидрофобизированный, 100 м ² /г)	5,9% (мас.)
Кристаллический SiO ₂ , наполнитель (<20 мкм)	31,7% (мас.)

Рецептура пасты катализатора А (нормально отверждающийся материал):

Смесь полидиметилсилоксанов с концевыми винильными группами (5800 мПа·с)	48,6% (мас.)
Тетрааллилсилан	0,5% (мас.)
Комплекс платины (Platin) с тетраметилдивинилдисилоксаном (VMO), 1,3% мас. Pt в силиконовом масле	0,2% (мас.)
Комплекс платины с тетраметилдивинилдисилоксаном, 1,3% мас. Pt в силиконовом масле, содержащем дополнительно 4% VMO	1,4% (мас.)
Дисперсия хлорида палладия в полидиметилсилоксане с концевыми винильными группами (2000 мПа·с)	0,1% (мас.)
Пирогенный диоксид кремния (гидрофобизированный, 100 м ² /г)	5,7% (мас.)
Кристаллический SiO ₂ , наполнитель (<20 мкм)	42,7% (мас.)
Дисперсия пигмента в полидиметилсилоксане (30000-100000 мПа·с)	0,8% (мас.)

Рецептура пасты катализатора В (быстроотверждающийся материал):

Рецептура пасты катализатора В отличается от рецептуры пасты катализатора А комплексами платины. Другие компоненты - без изменений.

Комплекс платины (Platin) с тетраметилдивинилдисилоксаном (VMO), 1,3% мас. Pt в силиконовом масле, содержащий дополнительно 0,3% VMO	1,12% (мас.)
Комплекс платины с тетраметилдивинилдисилоксаном, 1,3% мас. Pt в силиконовом масле, содержащий дополнительно 4% VMO	0,48% (мас.)

Х % мас. поверхностно-активного вещества и Y % мас. F-содержащего соединения прибавляют к основной пасте А и/или пасте катализатора А или В соответственно и перемешивают под вакуумом в течение примерно 30 мин для получения гомогенной пасты (Таблица 1).

Основной пастой и пастой катализатора заполняют двухкамерный картридж (SulzerMixpac Comp.), объемное соотношение 1:1, оснащенный статической смесительной насадкой (SulzerMixpac Company). Пасты экструдируют из картриджа и смешивают с помощью аппарата для ручного смешения (3М ESPE Comp.).

Проводят испытания неотвержденных и отвержденных композиций с целью определения их смачивающей способности (Таблицы 2-8 и 11-19) и отвержденных композиций с целью определения их физических параметров (Таблица 9). Проводят испытания стабильности при хранении пасты катализатора, содержащей 1,5% мас. поверхностно-активного вещества, или F-содержащее соединение, и результаты приведены в Таблице 10.

Таблица 1

Нормально отверждающийся материал $t_5/t_{90}=2,03/3,56$ [мин]	Основная паста А		Паста катализатора А		Используемые F-содержащее соединение, поверхностно-активное вещество
	F-содержащее соединение	Поверхностно-активное вещество	F-содержащее соединение	Поверхностно-активное вещество	
Пример 1	3,5	3,0	-	-	HFPO-OMe ^{c)} , Silwet L-77 ^{a)}
Пример 2	3,5	3,0	-	1,5	HFPO-OMe ^{c)} , Silwet L-77 ^{a)}
Пример 3	3,5	3,0	1,5	-	HFPO-OMe ^{c)} , Silwet L-77 ^{a)}
Пример 4	3,5	3,0	1,5	1,5	HFPO-OMe ^{c)} , Silwet L-77 ^{a)}
Пример 5	3,5	3,0	-	-	HFPO-OMe ^{c)} , Carbosilantensid ^{b)}
Ср. Пример V1	-	3,0	-	-	Silwet L-77 ^{a)}

5	Ср. Пример V2	-	3,0	-	-	Carbosilantens id ^{b)}
	Ср. Пример V3	3,5	-	-	-	HFPO-OMe ^{c)}
	Ср. Пример V4	3,5	-	-	-	Zonyl FSO- 100 ^{f)}
10	Быстроотвержда ющийся материал t ₅ /t ₉₀ =1,48/2,48 [мин]	Основная паста А		Паста катализатора В		
15	Пример 6	3,5	3,0	-	-	HFPO-OMe ^{c)} , Silwet L-77 ^{a)}
20	Пример 7	3,5	3,0	1,5	-	HFPO-OMe ^{c)} , Silwet L-77 ^{a)}
25	Пример 8	3,5	3,0	-	-	HFPO-амидол (1032) ^{d)} , Silwet L-77 ^{a)}
30	Пример 9	3,5	3,0	-	-	1Н,1Н-пер- фтор-3,6,9- триоксатри- декан-1-ол ^{e)} , Silwet L-77 ^{a)}
35	Пример 10	2.0	3,0	-	-	1Н,1Н-пер- фтор-3,6,9- триоксатри- декан-1-ол ^{e)} , Silwet L-77 ^{a)}
40	Пример 11	5.0	3,0	-	-	1Н,1Н-пер- фтор-3,6,9- триоксатри- декан-1-ол ^{e)} , Silwet L-77 ^{a)}
45	Пример 12	-	3,0	1,5	-	1Н,1Н-пер-
50						

					фтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ол ^{e)} , Silwet L-77 ^{a)}
Пример 13	-	3,0	3,5	-	1H,1H-перфтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ол ^{e)} , Silwet L-77 ^{a)}
Пример 14	2.0	3,0	1,5	-	1H,1H-перфтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ол ^{e)} , Silwet L-77 ^{a)}
Ср. Пример V5	3,5	3,0	-	-	Zonyl FSO-100 ^{g)} , Silwet L-77 ^{a)}
Ср. Пример V6	-	3,0	-	-	Silwet-L77 ^{a)}

Ср. Пример = сравнительный пример.

^{a)} Silwet L-77 (Momentive Corp.)

^{b)} Carbosilantenside может быть получен, как описано в Примере изготовления 2 в US 5750589.

^{c)} Олигомеры HFPO (гексафторпропиленоксида): Дунеон LCC метиловый сложный эфир HFPO-олигомера (HFPO-OMe; Mn = 1008 г/моль) был получен от фирмы Dyneon LCC и может быть синтезирован, как описано, например, в WO2004/060964 A1.

^{d)} HFPO-амидол может быть получен в соответствии с описанием WO2004/060964 A1 и использовался в виде продуктов с разными средними молекулярными весами (Mn) в г/моль, указанными в скобках.

^{e)} 1H,1H-Перфтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ол может быть получен от фирмы Apollo Scientific Ltd.

^{g)} Zonyl FSO-100: этоксилированный перфторалканол (поставляется фирмами Aldrich или Du Pont), имеющий величину ГЛБ, равную 11,5, в соответствии с WO 2007/080071 A2 и справочным листком технических данных.

В Таблице 2 приведены углы контакта с водой через 40 с и 60 с после смешения основной пасты и пасты катализатора для примеров, указанных в Таблице 1 (измеренные, как описано выше для измерения угла контакта с водой неотвержденной пасты).

Таблица 2

	Угол контакта с водой θ_{10s} (°); 40 с после смешения	Угол контакта с водой θ_{10s} (°); 60 с после смешения
Пример 1	40	<2
Пример 2	2	3
Пример 3	76	<5
Пример 4	3	3
Пример 5	49	12
Ср. Пример V1	70	70
Ср. Пример V2	60	57
Ср. Пример V3	96	97
Ср. Пример V4	83	65
Пример 6	6	2
Пример 7	70	<6
Пример 8	5	6
Пример 9	10	7
Пример 10	51	51
Пример 11	60	65
Пример 12	44	51
Пример 13	59	71
Пример 14	57	67
Ср. Пример V5	4	2
Ср. Пример V6	60	56

Другой определяемой характеристикой было время, необходимое водяной капле для достижения угла контакта с водой, равного 10° , после смешения композиции ($t(\theta=10^\circ)$, с). Это время отображает клиническую ситуацию и определяет способность быстро и эффективно смачиваться слюной и, таким образом, обеспечивать эффективную экструзию воды и достаточную точность деталей. Время, необходимое капле для достижения угла контакта с водой, равного 10° , для разных моментов времени после смешения основной пасты и пасты катализатора приведено в Таблице 3.

Таблица 3

	40 с	60 с
Пример 1	17	5
Пример 2	2	3
Пример 3	13	4
Пример 4	2	1
Пример 5	n.d. ^{a)}	10
Ср. Пример V1	n.d. ^{a)}	n.d. ^{a)}
Ср. Пример V2	n.d. ^{a)}	n.d. ^{a)}
Ср. Пример V3	n.d. ^{a)}	n.d. ^{a)}
Ср. Пример V4	n.d. ^{a)}	n.d. ^{a)}
Пример 6	9	4
Пример 7	18	2
Пример 8	3	2
Пример 9	4	3
Пример 10	n.d. ^{a)}	n.d. ^{a)}
Пример 11	n.d. ^{a)}	n.d. ^{a)}
Пример 12	n.d. ^{a)}	n.d. ^{a)}
Пример 13	n.d. ^{a)}	n.d. ^{a)}
Пример 14	n.d. ^{a)}	n.d. ^{a)}
Ср. Пример V5	3	2

^{a)} угол контакта с водой во время измерения всегда превышает 10°

Начальные контактные углы (θ_{0s} в градусах), полученные для примеров 9-14, приведены в Таблице 4, и начальный контактный угол по Примеру 14 в зависимости от времени после смешения приведен в Таблице 5.

5

Таблица 4		
	40 с	60 с
Пример 9	70°	65°
Пример 10	63°	57°
Пример 11	67°	73°
10	Пример 12	52°
	Пример 13	82°
	Пример 14	73°

15

Таблица 5	
Время после смешения, с	θ_{0s}
12	76°
20	75°
40	73°
60	75°

20

Пример 15:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 3,5% мас. этилового сложного эфира перфторо-3,5,7,9-тетраоксадекановой кислоты^{х)}. Характеристики смачивания, определенные, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В, приведены в Таблице 6.

Пример 16:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 3,5% мас. амидола перфторо-3,5,7,9-тетраоксадекановой кислоты^{х)}. Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В. Результаты приведены в Таблице 6.

Пример 17:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 3,5% мас. Fomblin™ YR-1800^{у)}. Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В. Результаты приведены в Таблице 6.

^{х)}Перфторо-3,5,7,9-тетраоксадекановая кислота была приобретена у фирмы Anles, St. Petersburg. Ее амидольное производное было синтезировано в соответствии с процедурой, описанной для HFPO-амидола в WO 2004/060964 A1, и производное сложного этилового эфира было получено известными способами эстерификации.

^{у)}Fomblin™ YR-1800: Solvay Solexis или ABCR (Karlsruhe, Germany).

50

Таблица 6						
	20			40		
Пример	15	16	17	15	16	17
θ_{0s} , градусов	74	35	117	70	34	120
θ_{10s} , градусов	65	<4	58	9	<3	10
$t(\theta=10^\circ)$, с	>30	1	>30	7	1	9

Пример 18:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 3,5% мас. винил-Si(Me)₂-функционализированного HFPO-амидола^{z)}. Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В. Результаты приведены в Таблице 7.

Пример 19:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 1,5% мас. винил-Si(Me)₂-функционализированного HFPO-амидола^{z)}. Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В. Результаты приведены в Таблице 7.

^{z)}Винил-Si(Me)₂-функционализированный HFPO-амидол (M_n=1121) получают в соответствии со следующей процедурой: 25,93 г (25 ммоль) 2-гидроксилэтиламино-НРРО-олигомера (молекулярный вес 1032) смешивают под азотом с 2,78 г (27,5 ммоль) триэтиламина. Медленно прибавляют при температуре окружающей среды 3,32 г (27,5 ммоль) винилдиметилхлорсилана, и за это время температура поднимается до примерно 40°C и выпадает осадок белого твердого вещества. После 16 часов перемешивания при температуре окружающей среды реакционную смесь разбавляют 100 мл толуола, фильтруют и растворитель удаляют из двухфазной маточной жидкости. Выход: 20 г (71%) прозрачного слегка вязкого продукта. По результатам ¹H NMR, силилирование было полным.

Таблица 7

	20		40	
Пример	18	19	18	19
θ _{0s} , градусов	39	104	110	108
θ _{10s} , градусов	17	15	17	12
t(θ=10°), с	>30	20	20	>11

Сравнительный Пример 7 (CE V7):

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,5% мас. HFPO-амидола и 0,25% мас. простого диметилового эфира полиэтиленгликоля (M=250). Характеристики смачивания, определенные, как описано выше, через 40 и 60 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В, приведены в Таблице 8.

Сравнительный Пример 8 (CE V8):

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,5% мас. 1Н,1Н-перфторо-3,6,9-триоксатридекан-1-ола. Характеристики смачивания, определенные, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В, приведены в Таблице 8.

Таблица 8

	20		40		60	
Пример	CEV7	CEV8	CEV7	CEV8	CEV7	CEV8
θ _{0s} , градусов	-	120	130	136	127	-
θ _{10s} , градусов	-	88	104	103	91	-

Сравнение других физических параметров примеров отвержденных композиций, содержащих 1,75% мас. HFPO-ОМе (Пример 7) или Zonyl™ FSO-100 (Сравнительный Пример 5) и 1,5% мас. Silwet L-77, приведено в Таблице 9.

Таблица 9		
	Пример 7	Ср. Пример 5
Предел прочности на разрыв [МПа]	4,76	4,50
Относительное удлинение при разрыве [%]	262	242
Вязкость основной пасты [Па·с]; $\gamma=50$ 1/с]	17,219	18,276

Для сравнения:

Вязкость основной пасты А (не содержащей Silwet L-77): 23,558 Па·с.

Вязкость основной пасты А, содержащей 3,0% мас. Silwet L-77: 18,800 Па·с.

Вязкость композиции по Примеру 22 (содержащей Silwet L-77, метиловый сложный эфир HFPO-кислоты ($M_n=1008$) и 1Н,1Н-перфтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ол): 15,604 Па·с.

Как можно увидеть из Таблицы 9, добавление метилового сложного эфира HFPO-кислоты (вместо Zonyl FSO-100) приводит к получению композиции, имеющей меньшую вязкость (т.е. лучшую текучесть) без ухудшения предела прочности на разрыв и относительного удлинения при разрыве.

В Таблице 10 приведен срок годности при хранении пасты катализатора В, содержащей 1,5% мас. поверхностно-активного вещества или F-содержащего соединения, при 70°C. Значения указывают рабочее время/время схватывания [мин] после хранения композиции при 70°C в течение различного числа дней.

Таблица 10									
T=70°C	Начало	2 дн.	4 дн.	7 дн.	14 дн.	21 дн.	28 дн.	35 дн.	42 дн.
1Н,1Н-перфтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ол	0,93/2,16			1,04/2,41	1,01/2,31	5,31/9,08	6,65/9,84	3,01/6,81	4,11/5,82
HFPO-ОМе ($M_n=1008$)	1,20/2,79	1,41/2,79	5,65/>10	No set	No set	No set	No set	No set	No set
HFPO-амидол ($M_n=1032$)	1,01/1,89	1,17/2,02		0,86/2,27	1,03/2,70		1,02/7,60	No set	No set
Zonyl FSO-100	1,74/5,46	No set	No set	No set	No set	No set	No set	No set	No set
Silwet L-77	0,94/2,34	1,46/3,09	2,67/5,74	No set	No set	No set	No set	No set	No set
Паста катализатора В	1,48/2,48			1,15/2,18	6,28/9,54	No set	No set	No set	No set
No set = не отверждается									

Пример 20:

Основную пасту А и пасту катализатора В смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 2,0% мас. HFPO-ОМе и 1,5% 1Н,1Н-перфтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ола. Характеристики смачивания, определенные, как описано выше, через 30, 40 и 60 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора, приведены в Таблице 11.

Пример 21:

Основную пасту А и пасту катализатора В смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 2,5% мас. HFPO-ОМе и 1,0%

1Н,1Н-перфтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ола. Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20, 30 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора. Результаты приведены в Таблице 11.

Начальные контактные углы и углы контакта с водой, а также время, необходимое водяной капле для достижения контактного угла, равного 10° , приведены в Таблице 11. Эти результаты показывают, что использование смеси разных F-содержащих соединений может даже улучшить характеристики смачивания отверждаемой композиции.

Таблица 11										
	20 секунд			30 секунд		40 секунд			60 секунд	
Пример	CE5	20	21	20	21	CE5	20	21	20	21
θ_{0s} , градусов	109	-	27	68	30	67	56	36	25	-
θ_{10s} , градусов	7	-	6	48	6	4	46	5	6	-
$t(\theta=10^\circ)$, с	6	-	4	n.d.	4	4	n.d.	3	4	-

n.d. = не определено

Фиг.1 изображает зависимость углов контакта с водой от времени для примеров композиций, с проведением измерений в разные периоды времени после смешения основной пасты и пасты катализатора.

Пример 22:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 0,50% мас. HFPO-ОМе и 1,0% мас. 1Н,1Н-перфтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ола. Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В. Результаты приведены в Таблице 12.

Пример 23:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 0,25% мас. HFPO-амидола ($M_n=1032$) и 0,75% мас. 1Н,1Н-перфтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ола. Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора. Результаты приведены в Таблице 12.

Таблица 12				
	20 секунд		40 секунд	
Пример	22	23	22	23
θ_{0s} , градусов	30	23	24	20
θ_{10s} , градусов	16	12	9	10
$t(\theta=10^\circ)$, с	17	15	7	9

Пример 24:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 0,25% мас. HFPO-ОМе и 1,00% мас. 1Н,1Н-перфтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ола и 0,25% мас. простого диметилового эфира полиэтиленгликоля ($M_n=250$ г/моль)¹⁾. Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В. Результаты приведены в Таблице 12.

г) простой диметиловый эфир полиэтиленгликоля ($M_n=250$ г/моль) был получен от фирмы Aldrich.

Пример 25:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной

выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 0,65% мас. HFPO-амидола ($M_n=1032$) и 0,25% мас. простого диметилового эфира полиэтиленгликоля ($M_n=250$ г/моль). Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора. Результаты приведены в Таблице 13.

Пример 26:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 0,15% мас. HFPO-амидола ($M_n=1032$) и 0,50% мас. 1Н,1Н-перфтор-3,6,9-триоксатридекан-1-ола и 0,25% мас. простого диметилового эфира полиэтиленгликоля ($M_n=250$ г/моль). Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора. Результаты приведены в Таблице 13.

Пример 27:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 0,65% мас. винил-Si(Me)₂-функционализированного HFPO-амидола ($M_n=1032$) и 0,25% мас. простого диметилового эфира полиэтиленгликоля ($M_n=250$). Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В. Результаты приведены в Таблице 13.

Таблица 13								
	20 секунд				40 секунд			
Пример	24	25	26	27	24	25	26	27
θ_{0s} , градусов	22	114	22	113	24	125	25	103
θ_{10s} , градусов	10	9	11	11	9	8	9	9
$t(\theta=10^\circ)$, с	9	9	12	12	7	5	6	9

Пример 28:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 0,65% мас. HFPO-амидола ($M_n=1032$) и 0,15% мас. DDA^{s)}. Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В. Результаты приведены в Таблице 14.

^{s)}Сополимер тетрагидрофурана и этиленоксида с концевыми ацетоксигруппами; M_n ок.6000. DDA был синтезирован, как описано в EP 1165016 B1.

Пример 29:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 0,65% мас. винил-Si(Me)₂-функционализированного HFPO-амидола и 0,15% мас. DDA. Характеристики смачивания определяют, как описано выше, 20 и 40 с после смешения основной пасты и пасты катализатора В. Результаты приведены в Таблице 14.

Таблица 14				
	20		40	
Пример	28	29	28	29
θ_{0s} , градусов	118	104	107	117
θ_{10s} , градусов	11	15	11	11
$t(\theta=10^\circ)$, с	12	20	13	11

Пример 30:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной

выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 1,5% мас. HFPO-амидола (Mn - 1266) и 0,25% мас. Brij™ 30 (Croda Int. PLC; полиалкилен(4)лауриловый простой эфир; M=362 г/моль).

Пример 31:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 1,5% мас. HFPO-амидола (Mn=1266) и 0,25% мас. Triton™ X-100 (Union Carbide Corp.; октилфенолэтиоксилат; M=647 г/моль).

Пример 32:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 1,5% мас. HFPO-амидола (Mn=1266) и 0,15% мас. Breox™ 50A20 (Cognis Corp.; сополимер ЭО/ПО; вязкость: 19 сСт при 40°C).

Пример 33:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 1,5% мас. HFPO-амидола (Mn=1266) и 0,15% мас. Acclaim™ 12000 (Bayer Corp.; полиэфирполиол; M=11200 г/моль).

Характеристики смачивания для Примеров 30-33, определенные, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В, приведены в Таблице 15.

Таблица 15								
	20				40			
Пример	30	31	32	33	30	31	32	33
θ (0 с)	109	113	101	114	115	112	104	114
θ (10 с)	16	18	13	15	17	14	12	17
t (10°)	>30	>30	20	>30	23	>30	17	>30

Сравнительный Пример 9:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 3,5% мас. Zonyl FSN-100 (может быть получен от фирм Aldrich или DuPont). Характеристики смачивания, определенные, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В, приведены в Таблице 16.

Таблица 16			
	20	40	60
θ_{0s} , градусов	122	105	113
θ_{10s} , градусов	52	31	24
$t(\theta=10^\circ)$, с	>30	>30	>30

Пример 34:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 1,5% мас. HFPO-амидола (Mn=1032). Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В. Результаты приведены в Таблице 17.

Сравнительный Пример 10:

Основную пасту А смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 1,5% мас. Zonyl FSO-100. Характеристики смачивания определяют, как описано выше, через 20 и 40 секунд после смешения основной пасты и пасты катализатора В. Результаты приведены в Таблице 17.

Таблица 17		
	20	40

Пример	34	С.Е. V10	34	С.Е. V10
θ_{0s} , градусов	109	100	122	119
θ_{10s} , градусов	15	51	12	66
$t(\theta=10^\circ)$, с	n.d.	>30	15	20

5

Времена схватывания материала, полученного путем смешения пасты катализатора В с основными пастами в соответствии с примерами (см. Таблицу 1 и Примеры 34, 35, С.Е. V9), описанными выше, содержащими разные фторированные добавки в различных количествах, приведены в Таблице 18. Результаты в Таблице 19 четко показывают, что продукты, содержащие описанные тут добавки, имеют значения t менее 5 мин, т.е. не приводят к значительному замедлению схватывания. Время схватывания определяют, как описано выше.

10

Таблица 18	
	t^{90} [мин]
7	4,99
8	2,41
9	2,58
34	2,44
С.Е. V6	2,48
С.Е. V5	6,13
С.Е. V9	6,48
С.Е. V10	5,16

15

20

25

Конденсационно-сшиваемые силиконовые композиции

Пример 35:

Основную конденсационно-сшиваемую пасту Xantopren™ Blue L (Heraeus Kulzer) смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 1,5% мас. HFPO-амидола ($M_n=1032$). Характеристики смачивания, определенные, как описано выше, через 40 и 60 секунд после смешения основной пасты и пасты универсального активатора (Universal Activator paste, Heraeus Kulzer), приведены в Таблице 19.

30

Пример 36:

Основную конденсационно-сшиваемую пасту Xantopren™ Blue L (Heraeus Kulzer) смешивают в соответствии с общей процедурой, описанной выше, с 3,0% мас. Silwet L-77 и 3,5% мас. HFPO-ОМе. Характеристики смачивания, определенные, как описано выше, через 40 и 60 секунд после смешения основной пасты и пасты универсального активатора (Heraeus Kulzer), приведены в Таблице 19.

35

40

Таблица 19		
	60	
Пример	35	36
θ_{0s} , градусов	30	106
θ_{10s} , градусов	14	8
$t(\theta=10^\circ)$, с	>30	5

45

Формула изобретения

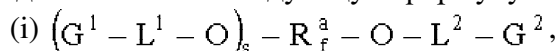
1. Отверждаемая стоматологическая композиция, содержащая:
 - a. отверждаемый органополисилоксановый полимер в качестве компонента (А),
 - b. соединение сшивающего агента, способного сшивать указанный органополисилоксановый полимер, в качестве компонента (В),

50

с. катализатор, способный катализировать реакцию сшивания компонента (А) и компонента (В), в качестве компонента (С),

d. поверхностно-активное вещество в качестве компонента (D),

е. F-содержащее соединение в качестве компонента (E), где F-содержащее соединение имеет следующую формулу:



где s=0 или 1, и

(ii) в которой:

G^1 и G^2 каждый независимо обозначают неионные концевые группы, не содержащие полиоксиалкиленовых групп или содержащие полиоксиалкилен так, чтобы его общее количество в F-содержащем соединении не превышало 10 мас.% в пересчете на молекулярный вес F-содержащего соединения;

(iii) L^1 и L^2 каждый независимо обозначают алифатическую углеводородную группу или частично или полностью фторированную алифатическую углеводородную группу;

(iv) R_f^a обозначает одновалентную или двухвалентную частично или полностью фторированную алифатическую группу или частично или полностью фторированную алифатическую группу с одним или несколькими атомами кислорода в основной цепи;

(v) при условии, что выполняется по меньшей мере одно из следующих условий:

i. по меньшей мере один из фрагментов L^1-G^1 и L^2-G^2 является частично или полностью фторированным, или

ii. R_f^a представляет собой частично или полностью фторированную алифатическую группу с одним или несколькими атомами кислорода в основной цепи.

2. Отверждаемая стоматологическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что G^1 и G^2 независимо выбраны из: $-COOR^a$, $-CONR^bR^c$, $-CH_2OH$, $-CF_2OR^a$, $-CHFON$, $-CHFOR^a$, $-CH_2OR^a$ или $-F$, где R^a обозначает ароматическую или алифатическую углеводородную группу, необязательно замещенную гидроксильной или аминогруппой, атомом галогена или функциональной группой, способной вступать в реакцию с любым из компонентов (А) или (В), и R^b и R^c независимо обозначают H или ароматическую или алифатическую углеводородную группу, необязательно замещенную гидроксильной или аминогруппой, атомом галогена или функциональной группой, способной вступать в реакцию с любым из компонентов (А) или (В).

3. Отверждаемая стоматологическая композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что L^1 и L^2 независимо выбраны из частично или полностью фторированных линейных или разветвленных алифатических групп, содержащих от 1 до 6 атомов углерода, и линейных или разветвленных алифатических углеводородных групп, содержащих от 1 до 6 атомов углерода.

4. Отверждаемая стоматологическая композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что указанный компонент (А) представляет собой отверждаемый полисилоксановый полимер, содержащий по меньшей мере две функциональные группы, способные реагировать с SiH-группой в присутствии катализатора гидросилирования; компонент (В) представляет собой соединение сшивающего агента, содержащее по меньшей мере две SiH-группы, и компонент (С) представляет собой катализатор, способный катализировать реакцию гидросилирования.

5. Отверждаемая стоматологическая композиция по любому из пп.1 и 2,

отличающаяся тем, что F-содержащее соединение имеет следующую формулу:



где $u=0-8$, $v=0-8$, $w=0-8$ и $x=0-8$, и $u+v+w+x \geq 1$,

в которой T_1 и T_2 могут быть одинаковыми или разными и независимо выбраны из $-COOR$, $-CONR^bR^c$, $-CH_2OH$, $-CF_2OR$, $-CHFON$, $-CHFOR$, $-CH_2OR$ или $-F$, где R обозначает линейный или разветвленный алкильный остаток (C1-C9), арильный остаток (C1-C9) или алкиларильный остаток (C1-C9), каждый из которых может быть необязательно замещен одним или несколькими заместителями, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, аминогруппы, атома галогена, SiH-группы и группы, способной вступать в реакцию с SiH, R^b и R^c независимо обозначают H или имеют значение, указанное для R, и в которой X выбирают из $-(CF_2)_{1-6}-$, $-CF(CF_3)-$ и $-CHF-CF_2-$.

6. Отверждаемая стоматологическая композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что характеризуется после отверждения по меньшей мере одним из следующих параметров:

- предел прочности на разрыв (в соответствии с DIN 53504) по меньшей мере 0,2 МПа,

- относительное удлинение при разрыве (в соответствии с DIN 53504) по меньшей мере 30%,

- восстановление после деформации (в соответствии с DIN 53504) по меньшей мере 90%,

- твердость по Шору, шкала А (в соответствии с DIN 53505; 24 ч) по меньшей мере 20.

7. Отверждаемая стоматологическая композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что содержит F-содержащее соединение в количестве, эффективно обеспечивающем получение композиции, имеющей угол контакта с водой менее 20° при возрасте водяной капли 10 с (Θ_{10s}), не позже чем через 60 с после смешения компонентов, и/или имеющей начальный угол контакта с водой менее 80° (Θ_{0s}), не позже чем через 40 с после смешения компонентов.

8. Отверждаемая стоматологическая композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что F-содержащее соединение выбрано из группы:

- $Rf-(O)_t-CHF-(CF_2)_x-T$, где $t=0$ или 1, $x=0$ или 1 и Rf обозначает линейный или разветвленный пер- или частично фторированный алкильный остаток, в котором алкильная цепь может содержать в основной цепи атомы O, при условии, что, когда t равен 0, Rf представляет собой линейный или разветвленный пер- или частично фторированный алкильный остаток, содержащий в основной цепи по меньшей мере один атом кислорода,

- $Rf-(OCF_2)_m-O-CF_2-T$, где m =от 1 до 6 и Rf обозначает линейный или разветвленный пер- или частично фторированный алкильный остаток, в котором алкильная цепь может содержать в основной цепи атомы O,

- $CF_3-(CF_2)_2-(OCF(CF_3)-CF_2)_z-O-L-T$, где $z=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ или 8, и L имеет структуру, выбранную из $-CF(CF_3)-$, $-CF_2-$ и $-CF_2CF_2-$,

- $Rf-(O-CF_2CF_2)_n-O-CF_2-T$, где $n=1, 2, 3, 4$ или 5 и Rf обозначает линейный или разветвленный пер- или частично фторированный алкильный остаток, в котором алкильная цепь может содержать в основной цепи атомы O,

- олигомерное соединение, получаемое путем полимеризации или сополимеризации мономеров, выбранных из группы винилиденфторида, гексафторпропиленоксида,

тетрафторэтилена, 2,2,3,3-тетрафтороксетана, трифторэтилена и монофторэтилена, в котором по меньшей мере один конец цепи олигомерного соединения представлен Т, и их смеси,

где Т выбрано из $-\text{COOR}$, $-\text{CONR}^b\text{R}^c$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CF}_2\text{OR}$, $-\text{CHFON}$, $-\text{CHFOR}$, $-\text{CH}_2\text{OR}$ или $-\text{F}$, где R обозначает линейный или разветвленный алкильный остаток (C1-C9), арильный остаток (C1-C9) или алкиларильный остаток (C1-C9), каждый из которых может быть необязательно замещен одним или несколькими заместителями, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, аминогруппы, атома галогена, SiH-группы и группы, способной вступать в реакцию с SiH, R^b и R^c независимо обозначают H или имеют значение, указанное для R.

9. Отверждаемая стоматологическая композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что F-содержащее соединение выбрано из:

- Rf-O-CHF-T , где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода,

- $\text{Rf-O-CF}_2\text{-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода,

- $\text{Rf-O-CHF-CF}_2\text{-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода,

- $\text{Rf-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода,

- $\text{Rf-O-CF}_2\text{-CHF-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода,

- $\text{Rf-O-CF}_2\text{-CHF-CF}_2\text{-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода,

- $\text{Rf-(O-CF}_2)_u\text{-O-CF}_2\text{-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода, и $u=1, 2, 3, 4, 5$ или 6 ,

- $\text{Rf-(O-CF}_2\text{-CF}_2)_k\text{-O-CF}_2\text{-T}$, где Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (C1-C6), которая может содержать в основной цепи атомы кислорода, и $k=1, 2, 3, 4$ или 5 ,

- $\text{Rf-(O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2)_n\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-T}$, где $n=1-25$ и Rf обозначает линейную или разветвленную пер- или частично фторированную алкильную цепь (C1-C6), причем алкильная цепь может содержать в основной цепи атомы O,

- $\text{T-CF}_2\text{-O-(CF}_2\text{-CF}_2\text{-O)}_p\text{-(CF}_2\text{-O)}_q\text{-CF}_2\text{-T}$, с $p/q=0,5-3,0$ и молекулярным весом в интервале значений от 500 до 4000 г/моль,

- $\text{T-CF}_2\text{-(O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2)_n\text{-(O-CF}_2)_m\text{-O-CF}_2\text{-T}$, с $n/m=20-40$ и молекулярным весом в интервале значений от 650 до 3200 г/моль,

- $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_2\text{-(OCF(CF}_3\text{)-CF}_2)_z\text{-O-CF(CF}_3\text{)-T}$, при $z=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ или 8 ,

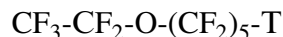
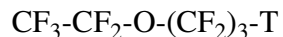
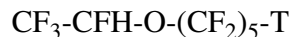
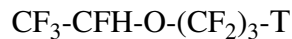
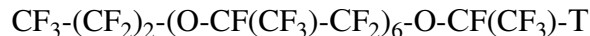
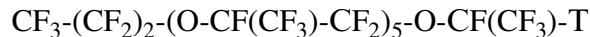
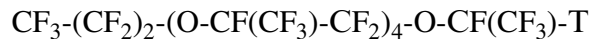
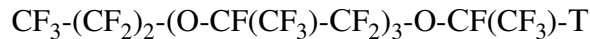
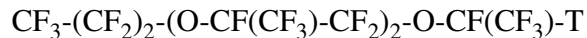
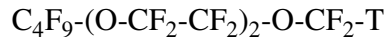
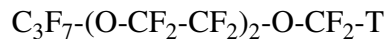
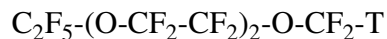
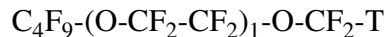
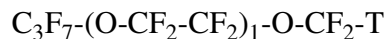
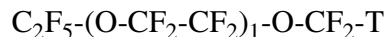
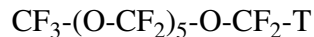
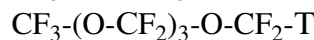
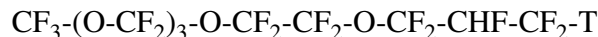
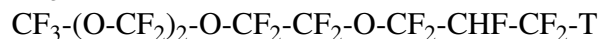
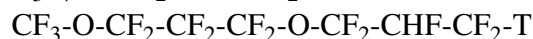
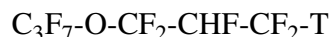
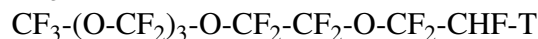
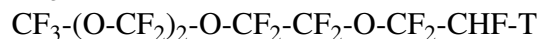
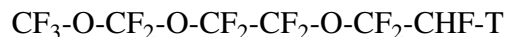
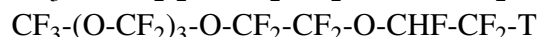
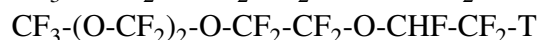
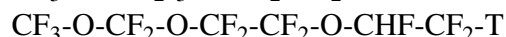
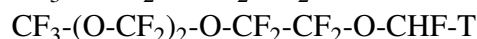
- $\text{CF}_3\text{-CHF-O-(CF}_2)_o\text{-T}$, при $o=1, 2, 3, 4, 5$ или 6 ,

- $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-(CF}_2)_o\text{-T}$, при $o=1, 2, 3, 4, 5$ или 6 ,

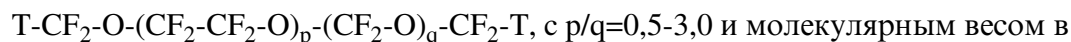
и их смеси,

где Т выбрано из -COOR, -CONR^bR^c, -CH₂OH, -CF₂OR, -CHFOH, -CHFOR, -CH₂OR или -F, где R обозначает линейный или разветвленный алкильный остаток (C1-C9), арильный остаток (C1-C9) или алкиларильный остаток (C1-C9), каждый из которых может быть необязательно замещен одним или несколькими заместителями, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, аминогруппы, атома галогена, SiH-группы и группы, способной вступать в реакцию с SiH, R^b и R^c независимо обозначают H или имеют значение, указанное для R.

10. Отверждаемая стоматологическая композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что F-содержащее соединение выбрано из:



где n=1-25 и Rf обозначает линейный или разветвленный пер- или частично фторированный алкильный остаток (C1-C6), причем алкильная цепь может содержать в основной цепи атомы O,

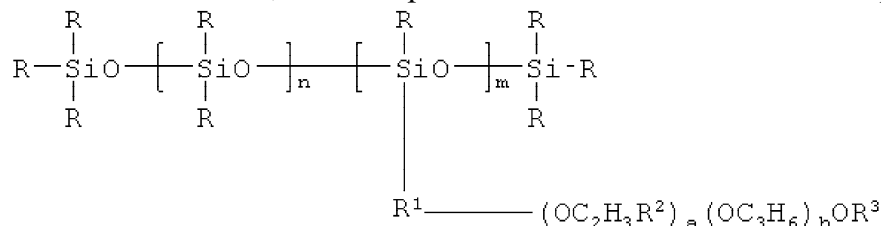


интервале значений от 500 до 4000 г/моль,

$T-CF_2-(O-CF(CF_3)-CF_2)_n-(O-CF_2)_m-O-CF_2-T$, с n/m от 20 до 40 и молекулярным весом в интервале значений от 650 до 3200 г/моль, и их смеси,

где Т выбрано из $-COOR$, $-CONR^bR^c$, $-CH_2OH$, $-CF_2OR$, $-CHFOH$, $-CHFOR$, $-CH_2OR$ или $-F$, где R обозначает линейный или разветвленный алкильный остаток (C1-C9), арильный остаток (C1-C9) или алкиларильный остаток (C1-C9), каждый из которых может быть необязательно замещен одним или несколькими заместителями, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, аминогруппы, атома галогена, SiH-группы и группы, способной вступать в реакцию с SiH, R^b и R^c независимо обозначают H или имеют значение, указанное для R.

11. Отверждаемая стоматологическая композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что поверхностно-активное вещество выбрано из



где каждый R независимо обозначает одновалентный алкильный радикал с 1-22 атомами C, R^1 обозначает двухвалентный алкиленовый радикал с 1-26 атомами C, каждый R^2 независимо обозначает водород или низший гидроксиалкильный радикал, R^3 обозначает водород или одновалентный алкильный радикал с 1-22 атомами C, n и b независимо больше или равны 0, и m и a независимо больше или равны 1, или $Q-P-(OC_nH_{2n})_x-OT$,

Q представляет собой R_3-Si- или $R_3-Si-(R'-SiR_2)_a-R'-SiR''_2$,

где каждый R в молекуле может иметь одинаковые или разные значения и обозначает алифатический C_1-C_{18} , циклоалифатический C_6-C_{12} или ароматический C_6-C_{12} углеводородный радикал, который может быть необязательно замещен атомами галогена; R' обозначает C_1-C_{14} алкиленовую группу; R'' обозначает R в случае $a \neq 0$ или обозначает R или R_3SiR' в случае $a=0$, и $a=0-2$; P обозначает C_2-C_{18} алкиленовую группу, или $A-R'''$, где A обозначает C_2-C_{18} алкиленовую группу и R''' обозначает функциональную группу из следующего перечня: $-NHC(O)-$, $-NHC(O)-(CH_2)_{n-1}-$, $-NHC(O)C(O)-$, $-NHC(O)(CH_2)_vC(O)-$, $-OC(O)-$, $-OC(O)-(CH_2)_{n-1}-$, $-OC(O)C(O)-$, $-OC(O)(CH_2)_vC(O)-$, $-OCH_2CH(OH)CH_2OC(O)(CH_2)_{n-1}-$, $-OCH_2CH(OH)CH_2OC(O)(CH_2)_vC(O)-$, при v от 1 до 12; T представляет собой H или обозначает C1-C4 алкильный радикал или C1-C4 ацильный радикал; x обозначает число от 1 до 200 и n обозначает в среднем число от 1 до 6; и их смеси.

12. Отверждаемая стоматологическая композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что содержит по меньшей мере один из следующих компонентов:

f. наполнитель в качестве компонента (F),

g. по меньшей мере один полидиметилсилоксан, не содержащий алифатически ненасыщенных групп, в качестве компонента (G),

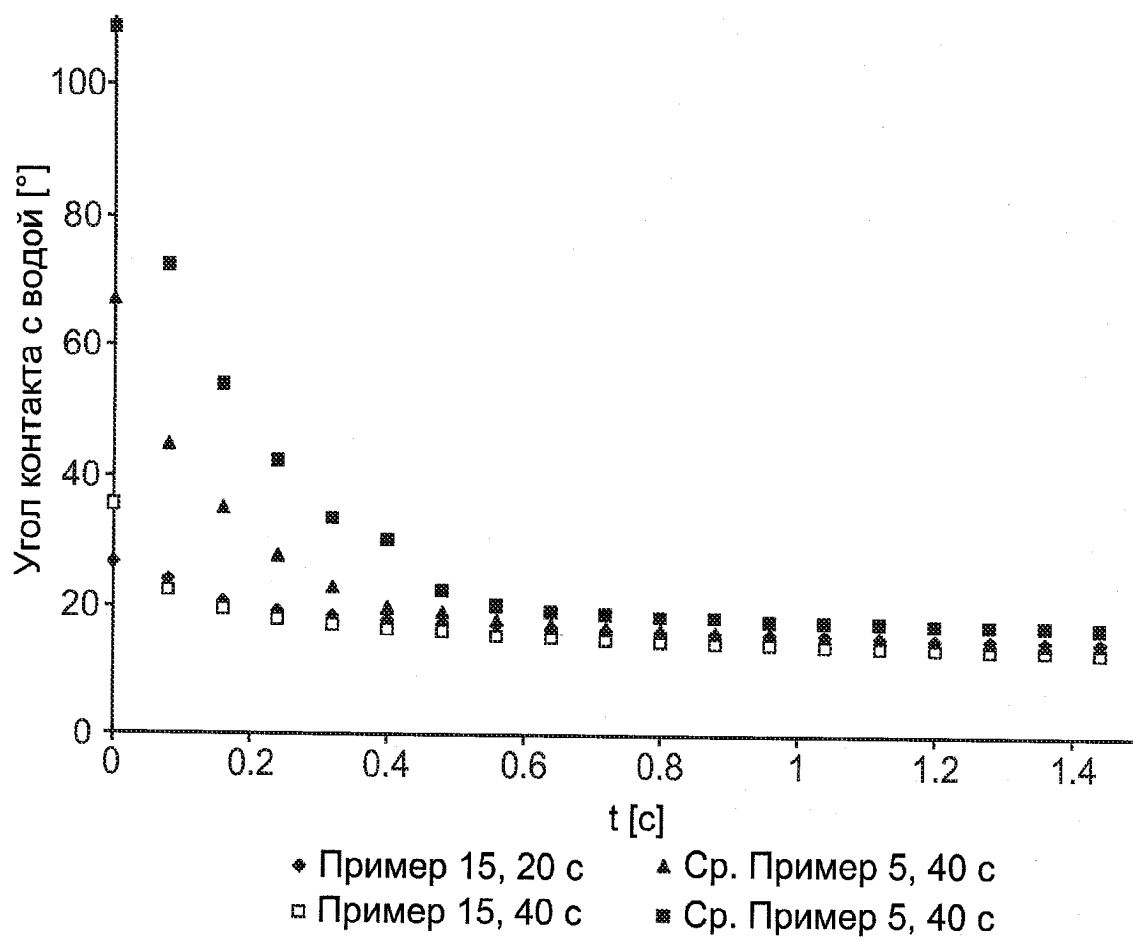
h. добавки в качестве компонента (H), выбранные из замедлителей, модификаторов реологии, ингибиторов, пигментов, пластификаторов, красителей, пигментов, пахучих веществ, отдушек, стабилизаторов, поглотителя водорода по отдельности или в смеси.

13. Набор компонентов стоматологического применения, включающий основную

пасту и пасту катализатора, отделенные друг от друга перед применением, где основная паста содержит компоненты (А) и (В) и паста катализатора содержит компонент (С) или (С) и (А), и где компонент (D) и/или (Е) и другие необязательные компоненты (F), (G) и (H) могут присутствовать в основной пасте или в пасте катализатора или в основной пасте и в пасте катализатора, причем компоненты (А)-(H) имеют значения, описанные в любом из предшествующих пунктов.

14. Применение отверждаемой стоматологической композиции по любому из пп.1-12 или набора по п.13 для изготовления оттискового материала или в качестве оттискового материала или для изготовления коронок и мостов.

15. Применение F-содержащего компонента, описанного в любом из пп.1-11 для усиления смачиваемости отверждаемой композиции по любому из пп.1-12.



ФИГ. 1