



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 13 164 T2** 2007.12.13

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 512 724 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 13 164.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 020 055.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **04.09.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.03.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.04.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.12.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 83/04** (2006.01)

A61K 6/10 (2006.01)

C08K 5/5425 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

3M ESPE AG, 82229 Seefeld, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**Zech, Joachim Dr., 86916 Kaufering, DE;
Hoffmann, Henning, 82229 Seefeld, DE; Bissinger,
Peter Dr., 86911 Diessen, DE; Steiger, Wolf, 82538
Geretsried, DE**

(54) Bezeichnung: **Allylsilan enthaltende Zusammensetzung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung stellt einen alternativen und neuen Weg bereit, die Entwicklung von Wasserstoffgas beim Gießen von Gipsmodellen auf der Grundlage von additionsvernetzten Silikonen, insbesondere VPS-Abdruckmaterialien, durch Zugabe von geringen Mengen an bestimmten ungesättigten Silanverbindungen zur VPS-Formulierung zu verhindern und/oder zu vermindern.

[0002] Zahlreiche additionsvernetzbare Verbindungen, insbesondere additionsvernetzbare Silikondentalmassen, setzen Wasserstoffgas als Nebenprodukt der Reaktion eines Organopolysiloxans mit Vinylgruppen und eines Organohydrogenpolysiloxans in Gegenwart eines Katalysators frei. Die Entwicklung von Wasserstoffgas kann in einem Material, das anschließend zur Ausbildung eines positiven Modells in den Dentalabdruck (d. h. das negative Modell) eingebracht oder eingegossen wird, unerwünschte Fehler oder Vertiefungen verursachen. Dies kann zur Bildung eines Gegenstands führen, der ungeeignet ist oder, im Fall einer Dentalvorrichtung, nicht ordnungsgemäß sitzt.

[0003] Die Entwicklung von Wasserstoffgas stellt ein Problem dar, da der Schritt nach der Herstellung eines Abdrucks darin besteht, durch Füllen des Abdrucks mit einem Material, wie Gips (d. h. Calciumsulfat), Wachs oder Epoxid, ein positives Modell zu bilden. Wenn sich Wasserstoffgas entwickelt, bilden sich an der Oberfläche des Abdruckmaterials Blasen, die in dem anschließend gegossenen und gehärteten Gips Vertiefungen verursachen.

[0004] Als Alternative kann eine Palladiumverbindung auf wenigstens einen Teil der Oberfläche des Abdrucks aufgebracht oder in das Abdruckmaterial oder in das Material des positiven Modells vor dem Gießen des Modellmaterials in den Abdruck eingearbeitet werden.

[0005] In diesem Zusammenhang beschreibt US-Patent Nr. 4,273,902 die Verwendung von fein verteiltem Palladiummetallpulver, Palladiumlegierungen oder Palladiummetall als Wasserstofffänger für Formulierungen für additionsvernetzte Silikonabdruckmaterialien.

[0006] US-Patent Nr. 4,957,667 beschreibt die Verwendung von fein verteiltem Palladiummetallpulver, das vor dem Gießen des härtbaren positiven Abdruckmaterials oder Mischen von fein verteiltem Palladium mit dem positiven Abdruckmaterial vor dem Gießen über wenigstens einen Teil des negativen Abdruckmaterials aufgebracht wird.

[0007] EP 0 268 347 B2 beschreibt die Verwendung von Platinschwarz anstatt Palladium als Wasserstofffänger für VPS-Abdruckmaterialien, die durch die Zugabe von Tensiden hydrophil gemacht werden können.

[0008] WO 97/37632 A1 betrifft die Verwendung einer Palladiumverbindung in einer Menge, die zum Vermindern der Menge an Wasserstoffgas wirksam ist, das bei der Reaktion einer VPS-Zusammensetzung entwickelt wird. Bei einer In-situ-Bildung von kolloidalem Palladium während der Härtungsreaktion ist eine wesentlich geringere Menge an Palladium erforderlich.

[0009] Die in diesen Systemen verwendeten Wasserstofffänger basieren auf elementarem Palladium oder Platin und machen sich das große Absorptionsvermögen dieser Edelmetalle für gasförmigen Wasserstoff unter Umweltbedingungen zu Nutze. Diese Edelmetalle können den Formulierungen entweder als Metalle oder als Palladiumverbindungen zugesetzt werden, die im System reduziert werden, was zur Bildung von fein verteiltem Palladium führt.

[0010] Alle diese Lösungen sind mit mehreren Nachteilen behaftet. Üblicherweise dürfen die Edelmetalle in Zwei-Komponenten-VPS-Formulierungen aufgrund der Einleitung einer langsamen Vernetzungsreaktion in der Basispaste nicht zur Basispaste hinzugegeben werden, sondern müssen zur Katalysatorpaste hinzugegeben werden. In der Katalysatorpaste ist die Menge an diesen Edelmetallen jedoch begrenzt, da sie die Haltbarkeit des Karstedt-Platin-Katalysators verkürzen, der für ein schnelles Härten der VPS-Abdruckmaterialien erforderlich ist.

[0011] Aufgrund dieser Beschränkungen ist die Menge an absorbierbarem Wasserstoff begrenzt und in einigen Fällen möglicherweise nicht ausreichend.

[0012] Darüber hinaus bestehen Probleme in Bezug auf die Kosten für derartige Edelmetallsysteme und aufgrund des schwarzen oder gräulichen Aussehens der Edelmetallkolloide auf die Farbe der Produkte. Aus die-

sem Grund besteht ein dringender Bedarf nach einer Alternative zur Senkung der Menge an Wasserstoff in additionsvernetzten Silikonen, insbesondere VPS-Abdruckmaterialien.

[0013] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Lösung eines oder mehrerer der vorstehend genannten Probleme.

[0014] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Zusammensetzung mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere einer Zusammensetzung, die die Herstellung eines positiven Modells mit weniger Fehlern oder Vertiefungen aus einem Abdruck, vorzugsweise einem Dentalabdruck, ermöglicht.

[0015] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Zusammensetzung mit einem verbesserten Vermögen, Wasserstoff, der aus Zusammensetzungen für additionsvernetzbare dentale Silikonabdruckmaterialien freigesetzt wird, zu vermindern.

[0016] Es hat sich herausgestellt, dass eine oder mehrere der vorstehend genannten Aufgaben durch Bereitstellung einer Zusammensetzung, wie nachstehend beschrieben, gelöst werden können.

[0017] Die vorliegende Erfindung stellt eine neue Lösung zur Bereitstellung eines im Wesentlichen von Vertiefungen freien positiven Modells einer vernetzbaren additionsvernetzten Silikonzusammensetzung bereit.

[0018] In dieser Hinsicht betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer additionsvernetzbaaren Silikonformulierung, umfassend

- a) eine additionsvernetzbaare Siloxanverbindung (A),
- b) ein Siloxanvernetzungsmittel (B),
- c) einen Platin enthaltenden Katalysator (C),
- d) eine ungesättigte Silanverbindung mit mindestens einer Methylengruppe, die direkt mit der ungesättigten Verbindung (D), vorzugsweise nur eine ungesättigte Gruppe, verbunden ist, in einer Menge, die die Menge an Wasserstoffgas, das bei der Reaktion der Zusammensetzung entwickelt wird, wirksam vermindert,
- e) wahlweise einen Inhibitor (E),
- f) wahlweise einen Füllstoff (F),
- g) wahlweise Zusätze (G), ausgewählt aus Modifizierungsmitteln, Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, thixotropen Mitteln, Fließfähigkeitsverbesserern, polymeren Verdickungsmitteln, Tensiden, Geruchsstoffen, Verdünnungsmitteln und/oder Geschmacksstoffen zur Herstellung von Dentalabdruckmaterialien.

[0019] Der Begriff ungesättigte Silanverbindung mit mindestens einer Methylengruppe, die direkt mit der ungesättigten Verbindung (D) verbunden ist, umfasst erfindungsgemäß jedes Silan, das Wasserstoff, der als Nebenprodukt der Reaktion eines Organopolysiloxans mit Vinylgruppen und eines Organohydrogenpolysiloxans in Gegenwart eines Katalysators freigesetzt wird, wirksam vermindern kann.

[0020] Die Menge an ungesättigter Silanverbindung sollte ausreichen, um die Entwicklung von Wasserstoffgas wirksam zu vermindern, das aus einer additionsvernetzbaaren Zusammensetzung freigesetzt wird, in die sie eingearbeitet wurde. Dies kann durch Gaschromatographie ("GC") mit einer Prüfung des Werts der Wasserstoffgasentwicklung oder durch Zählen der Blasen, die durch die Wasserstoffgasentwicklung auf der Oberfläche eines positiven Abdrucks entstehen, bestimmt werden.

[0021] Die Messung wird normalerweise unter Standardtemperatur und -druck ("STP", d. h. 25°C und 1023 hPa) durchgeführt. Für den zu prüfenden Bereich wurden Wasserstoffstandards hergestellt. Der erste Standard wurde durch Injizieren von 0,25 ml Wasserstoffgas in einen Gasprobenkolben von 856,5 ml hergestellt. Der Kolben wurde geschüttelt und zwei Injektionen von 0,5 ml wurden jeweils innerhalb von zwei Minuten durchgeführt. Es wurden insgesamt vier Standards unter Verwendung von 0,25, 0,50, 1,00 und 1,50 ml Wasserstoffgas hergestellt und die Standardkurve berechnet. Alle Proben wurden mittels GC (Modell 5890, Series 11, von Hewlett Packard mit einem Thermoleitfähigkeitsdetektor und einem Integrator 333396 Series 11) analysiert. Der GC war mit einer 1,8 Meter langen Edelstahlsäule mit einem Durchmesser von 3,2 Millimeter ausgerüstet, die mit einem Molekularsieb von Typ 5A (Maschenweite 60/80, Applied Science, Deerfield, IL) gepackt war. Die Temperatur am Injektionsanschluss war auf 120°C eingestellt, der Ofen der Säule und das Isothermenprogramm auf 45°C und der Detektor auf 200°C. Als Trägergas wurde Stickstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 ml pro Minute auf der Probenseite und 30 ml pro Minute auf der Bezugsseite verwendet. Das Abdruckmaterial (10,0 g) jedes Versuchs wurde durch einen stationären Mischer auf ein tariertes Quadrat aus glasartigem Gewichtspapier extrudiert. Die Probe wurde auf das nächste zehntel Gramm gewogen

und sofort in einen geeichten 1030-ml-Rundkolben eingebracht, der mit einem Sperrhahn und einer Gummitrennwand ausgestattet war. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wurden unter Verwendung einer gasdichten 0,5-ml-Präzisionskanüle (Precision Sampling Corp., Baton Rouge, LA) zwei 0,5-ml-Gasproben aus dem Kolben entnommen und innerhalb von zwei Minuten wurde jeweils eine in die Probenseite des GC injiziert.

[0022] Vorzugsweise beträgt die Menge an Wasserstoff, die innerhalb von 2 Stunden pro 10,0 g Abdruckmaterial entwickelt wird, weniger als etwa 0,6 ml, mehr bevorzugt weniger als 0,4 ml und am meisten bevorzugt weniger als 0,2 ml.

[0023] Die ungesättigte Silanverbindung liegt üblicherweise in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, mehr bevorzugt bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die vernetzte Zusammensetzung, vor.

[0024] Die Mindestmenge an ungesättigter Silanverbindung beträgt üblicherweise 0,001 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,1 Gew.-%, bezogen auf die vernetzte Zusammensetzung.

[0025] Die ungesättigte Silanverbindung weist im Allgemeinen eine Viskosität von weniger als oder bis zu 200 mPas, vorzugsweise weniger als oder bis zu 100 mPas, mehr bevorzugt weniger als oder bis zu 50 mPas, bei 23°C auf.

[0026] Die Molekülmasse der ungesättigten Silanverbindung liegt im Allgemeinen bei weniger als oder bis zu 1000 g mol⁻¹, vorzugsweise weniger als oder bis zu 500 g mol⁻¹.

[0027] Die ungesättigte Silanverbindung ist vorzugsweise monofunktionell.

[0028] Der Begriff monofunktionell ist erfindungsgemäß als eine Verbindung mit nur einer ungesättigten Gruppe definiert, die vorzugsweise keine Gruppen wie Carbonyl, Ester, Schwefel, Phosphor und/oder Amino umfasst. Die monofunktionelle Gruppe befindet sich vorzugsweise nicht in Alpha-Position zu einem Siliziumatom und ist vorzugsweise nicht neben einer Heterodoppelbindung angeordnet.

[0029] Die ungesättigte Silanverbindung weist vorzugsweise folgende Struktur auf:



worin

R ein einwertiges C₁-C₂₂-Alkyl (linear oder verzweigt oder Cycloalkyl), C₆-C₁₂-Aryl, C₁-C₂₂-Alkoxy (linear oder verzweigt oder Cycloalkoxy), C₆-C₁₂-Aryloxy, O-SiR⁴₃ oder H sein kann (der Rest R kann Heteroatome, wie O, Cl, Br, F oder I enthalten. Die Reste R können gleich oder verschieden sein und sind vorzugsweise ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl Phenyl, Toly, Cyclohexyl, Trimethylsiloxyl, Triethylsiloxyl, tert.-Butyldimethylsiloxyl, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Butoxy, 3,5,7,9,11,13,15-Heptacyclo-pentylpentacyclo[9.5.1^{3,9}1^{5,15}.1^{7,13}]octasiloxan-1-yl, 3,5,7,9,11,13,15-Heptaisopropylpentacyclo[9.5.1^{3,9}1^{5,15}.1^{7,13}]octasiloxan-1-yl),

R¹, R², R³ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder ein einwertiges C₁-C₂₂-Alkyl (linear oder verzweigt oder Cycloalkyl), C₆-C₁₂-Aryl umfassen können (R¹ und R² oder R³ können auch zu einer cyclischen Struktur kombiniert sein. Die Reste R¹, R² und R³ können Heteroatome, wie O, Cl, Br, F oder I, enthalten. Bevorzugt für R¹, R² und R³ ist H.),

R⁴ ein einwertiges C₁-C₂₂-Alkyl (linear oder verzweigt oder Cycloalkyl), C₆-C₁₂-Aryl sein kann, wobei zwei oder mehr der Reste R⁴ in O-SiR⁴₃ zu einer cyclischen oder polycyclischen Struktur, wie einer cyclischen Siloxan- oder einer polycyclischen Siloxanstruktur, kombiniert sein können,

A eine zweiwertige lineare, verzweigte oder cyclische C₁-C₁₂-Kohlenwasserstoffgruppe ist, die wahlweise eine aromatische Gruppierung umfasst, wobei mindestens eine Methylengruppe direkt mit der ungesättigten Verbindung verbunden ist, und die wahlweise O-Atome enthält (A ist vorzugsweise Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Octylen, Nonylen oder Decylen).

[0030] Die ungesättigte Silanverbindung umfasst vorzugsweise das Strukturelement >C=CH-CH₂- oder >C=C(CH₃)-CH₂-, vorzugsweise das Strukturelement H₂C=CH-CH₂- oder H₂C=C(CH₃)-CH₂-.

[0031] Gute Ergebnisse können erzielt werden, wenn die ungesättigte Silanverbindung nur eine Allylgruppe umfasst.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ CAS: [18752-21-1]
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ CAS: [18292-38-1]
 $(2\text{-Cyclopentenyl})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ CAS: [14579-08-9]
 $(\text{Cyclopentadienyl})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ CAS: [3559-74-8]
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ CAS: [68469-60-3]
 $1\text{-Allyl-}3,5,7,9,11,13,15\text{-heptacyclopentyl-pentacyclo[9.5.1}^{3,9,1^{5,15}}.1^{7,13}] \text{octasiloxan}$
 $1\text{-Allyl-}3,5,7,9,11,13,15\text{-heptaisopropyl-pentacyclo[9.5.1}^{3,9,1^{5,15}}.1^{7,13}] \text{octasiloxan}$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$

[0033] Eine mögliche Erklärung für den Mechanismus bezüglich der nachweisbaren Verminderung der Wasserstoffentwicklung durch Bestandteil (D) kann eine langsamere Hydrosilierungsreaktion sein, die durch Elektroneneffekte und/oder sterische Effekte in Bezug auf die in Bestandteil (A) vorhandenen $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppen hervorgerufen wird. Somit wird zuerst das Netzwerk des Abdruckmaterials gebildet, was durch die Reaktion von Bestandteil (A) und (B), die durch Bestandteil (C) katalysiert wird, verursacht wird, wonach nicht umgesetzte $\text{Si}-\text{H}$ -Gruppen von Bestandteil (B) durch die etwas langsamere Hydrosilierungsreaktion von Bestandteil (D) entfernt werden.

[0034] Die Erfindung bietet eine wirksame Möglichkeit, die Wasserstoffentwicklung insbesondere während des Gießens von Gipsmodellen zu senken und verbessert die Qualität der Gipsmodelle.

[0035] Bei Zwei-Komponenten-VPS-Formulierungen (Vinylpolysiloxan) kann die ungesättigte Silanverbindung sowohl in der Grundpaste als auch in der Katalysatorpaste verwendet werden, was bei der Formulierung dieser Materialien neue Freiheitsgrade bietet.

[0036] Die Wirksamkeit der ungesättigten Silanverbindung beim Vermindern der Menge an entwickeltem Wasserstoffgas kann praktisch, wie vorstehend erwähnt, durch die Kontrolle eines positiven Gipsmodells bestimmt werden, das aus dem Abdruck geformt wurde. Das positive Modell weist im Wesentlichen keine Vertiefungen auf, wenn der Gips weniger als etwa 2 Stunden, mehr bevorzugt weniger als etwa 30 Minuten und am meisten bevorzugt weniger als etwa 15 Minuten nach Beginn der Extrusion des Abdruckmaterials in den Abdruck gegossen wird. Obwohl die Härtings- und Verfestigungszeit des Gipsmodellmaterials ab Beginn des Vermischens mit Wasser in Abhängigkeit von Hersteller und Gipstyp schwankt, beträgt die Härtingszeit im Allgemeinen etwa 30 Minuten bis eine Stunde.

[0037] Die vorliegende Erfindung stellt somit ein preisgünstiges Material im Vergleich zum Stand der Technik bereit, indem im Vergleich zu Edelmetallverbindungen preiswerten organischen Verbindungen als Wasserstofffänger zur Verwendung vorgeschlagen werden.

[0038] Die Begriffe "umfassen" und "enthalten" im Sinne der Erfindung leiten eine nicht erschöpfende Liste von Merkmalen ein. Ebenso ist das Wort "ein/eine" in der Bedeutung "wenigstens ein/eine" zu verstehen.

[0039] Der Begriff Silikon, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf ein Polymer mit abwechselnd Silizium- und Sauerstoffatomen (d. h. einer chemischen Polysiloxanstruktur) und genügend anhängenden funktionellen Gruppen, um eine Verfestigungsreaktion in Gegenwart einer Vernetzungsverbindung und einer Katalysatorverbindung einzugehen.

[0040] Der Begriff Vernetzungsmittel, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf Polymere, die mit der funktionellen Gruppe oder den funktionellen Gruppen der Polymerketten gleichzeitig reagieren, um diese zu verlängern und sie seitlich zu verbinden, z. B. um die vernetzten Netzwerkcharakteristiken eines Silikonelastomers zu bilden. Im Gegensatz zu einem thermoplastischen Polymer (d. h. einem Polymer, das beim Erwärmen erweicht und fließt) kann ein vernetztes Polymer nach dem Vernetzen bezeichnenderweise nicht weiter fließen.

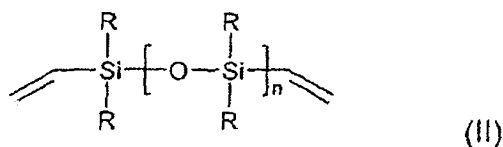
[0041] Der Begriff Hydrosilierung bedeutet die Zugabe einer Organosilikonhydridverbindung zu einer Verbindung, die eine aliphatische Mehrfachbindung (z. B. eine olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Verbindung), vorzugsweise eine Vinylgruppe, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ oder Allylgruppe, enthält.

[0042] Die erfindungsgemäßen additionsvernetzbaren Verbindungen (A) sind im Allgemeinen synthetische polymere Silikonmaterialien, die einen außerordentlich großen Bereich physikalischer Eigenschaften besitzen. Sie können Flüssigkeiten mit niedriger oder hoher Viskosität, feste Harze oder vulkanisierte Kautschuke sein. Sie entfalten eine ungewöhnliche Kombination von organischen und anorganischen chemischen Eigenschaften, die ihrer ungewöhnlichen molekularen Struktur von abwechselnd Silizium- und Sauerstoffatomen zuzuschreiben sind.

[0043] Geeignete Silikonpolymere sind im Fachgebiet gut bekannt und beispielsweise in "Silicones," Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage, 20, 922–962 (1982), beschrieben.

[0044] Die Herstellung dieser Moleküle ist dem Fachmann generell bekannt. Die Herstellung entsprechender Moleküle kann beispielsweise gemäß üblichen Verfahren erreicht werden, wie sie in W. Noll, "Chemie und Technologie der Silikone", Verlag Chemie Weinheim 2. Auflage 1964, Seite 162–206 oder J. Burghardt, Chemie und Technologie der Polysiloxane in "Silikone, Chemie und Technologie", Vulkan Verlag, Essen, 1989, Seite 23–37, beschrieben sind.

[0045] Das typische polymere Silikonmaterial ist ein Siloxanpolymer, das in der nachstehenden Formel dargestellt ist:



wobei die Reste R in Formel (II) unabhängig von einander jeweils eine nicht substituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen, die vorzugsweise frei von aliphatischen Mehrfachbindungen ist, und n ist im Allgemeinen im Bereich von 5 bis 2500, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 1600.

[0046] Im Allgemeinen können die Reste R der Formel (II) jede nicht substituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen. Entsprechende nicht substituierte oder substituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen können linear oder, falls die Anzahl der Kohlenstoffatome 2 überschreitet, verzweigt oder cyclisch sein. Im Allgemeinen können die Reste R mit alten Typen von Substituenten versehen sein, die nicht mindestens einen der restlichen Bestandteile der Zusammensetzung stören und die nicht die Vernetzungsreaktion stören. Der Begriff "stören", wie er im Kontext der vorliegenden Schrift verwendet wird, bezieht sich auf jede Beeinflussung mindestens eines der restlichen Bestandteile der Zusammensetzung oder der Vernetzungsreaktion oder beider durch einen derartigen Substituenten, was für die Eigenschaften des gehärteten Produkts nachteilig ist. Der Begriff "nachteilig", wie er im Kontext der vorliegenden Schrift verwendet wird, bezieht sich auf eine Veränderung der Eigenschaften der Vorläufer oder des vernetzten Produkts, die die Nützlichkeit der Vorläufer oder des vernetzten Produkts hinsichtlich der beabsichtigten Verwendung der Vorläufer oder des vernetzten Produkts auf negative Weise beeinflusst.

[0047] Die vorstehend genannte additionsvernetzbare Verbindung kann alleine oder als Mischung mit unterschiedlichen additionsvernetzbaren Verbindungen, vorzugsweise als Mischung von Polydimethylsiloxanverbindungen mit unterschiedlichen Viskositäten verwendet werden.

[0048] Die bevorzugte Menge der additionsvernetzbaren Verbindung schwankt in Abhängigkeit von den gewünschten physikalischen Eigenschaften der Silikonzusammensetzung (wie der gewünschten Viskosität im nicht vernetzten Zustand, der Härte im vernetzten Zustand usw.). Teilweise aufgrund des breiten Bereichs des annehmbaren Molekulargewichts des Polymerbestandteils und der vielen Typen von Zusätzen, die zu dem Polymer zugegeben werden können, kann diese Menge stark variieren.

[0049] Bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung beträgt die zurzeit bevorzugte Menge an Organopolysiloxanverbindung zwischen 5 und 99 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 10 und 90 Gew.-% und am meisten bevorzugt zwischen 20 und 80 Gew.-%.

[0050] Das Molekulargewicht (M_w) von Bestandteil (A) vor dem Vernetzen liegt üblicherweise im Bereich von 600 bis 200.000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 1.000 bis 100.000 g/mol.

[0051] Das Molekulargewicht (M_w) kann mittels GPC bestimmt werden. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Ferner kann die Bestimmung des Molekulargewichts unter Verwendung von Kernspinresonanz-Spektroskopie durchgeführt werden (Endgruppenbestimmung).

[0052] Die Viskosität der additionsvernetzbaaren Verbindung gemäß Bestandteil (A) liegt üblicherweise im Bereich von 5 bis 200.000 mPas, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 165.000 mPas, mehr bevorzugt im Bereich von 200 bis 10.000 mPas, gemessen nach DIN 53018-1.

[0053] Ein bevorzugtes Messverfahren wird jedoch mit dem Rotovisco RV20 (Spindel MV, Messbecher NV) von Haake durchgeführt. Die Viskosität wird bei 23°C gemessen. Nach Aktivieren und Justieren des Systems wird die Spindel MV installiert. Anschließend wird das zu messende Material in den Messbecher NV eingefüllt. Dann wird die Spindel unverzüglich in den Messbecher NV gesenkt. Die Spindel sollte von einer höchsten 1 mm dicken Schicht bedeckt sein. Das zu messende Material wird 20 min lang bei 23°C temperiert. Die Messung wird gestartet und die Viskositätswerte (mPas) angefangen 20 s nach dem Beginn der Messung erfasst. Es wurde dafür gesorgt, dass der Messbecher NV niemals rotiert oder sich überhaupt bewegt. Der Viskositätswert wird in mPas erhalten: Das vorstehend beschriebene Verfahren entspricht DIN 53018-1.

[0054] Das Vernetzungsmittel (B) enthält mindestens zwei Silizium-Wasserstoff-Bindungen und kann eine polymere Verbindung oder eine nicht polymere Verbindung sein. Diese Verbindungen sind im Fachgebiet gut bekannt und beispielsweise in US-Patent Nr. 3,159,662, US-Patent Nr. 3,220,972 und US-Patent Nr. 3,410,886 beschrieben.

[0055] Einige Klassen von Vernetzungsmitteln mit mindestens zwei an Silizium gebundenen Wasserstoffatomen, die in der Erfindung verwendet werden können, sind:

- (a) Organohydrosilane mit der empirischen Formel $(H)_a(R^3)_b(Si)_c$, worin jedes R^3 gleich oder verschieden sein kann und eine organische Gruppe darstellt, vorzugsweise ausgewählt aus einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen, einwertigen Alkoxykohlenwasserstoffgruppen und einwertigen halogenierten Kohlenwasserstoffgruppen; c eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1 darstellt, a eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 2 darstellt und die Summe von a und b gleich der Summe von 2 und zweimal c ist,
- (b) Organohydrocyclopolyisiloxane mit der empirischen Formel $(H)_d(R^3)_e(SiO)_f$, worin R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung besitzt, f eine ganze Zahl mit einem Wert von 3 bis 18 darstellt, d eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 2 und vorzugsweise weniger als oder gleich f darstellt und die Summe aus d und e gleich zweimal f ist, und
- (c) Organohydrocyclopolyisiloxanpolymere oder -copolymere mit der empirischen Formel $(H)_g(R^3)_h(Si)_jO_{(j-1)}$, worin R^3 die vorstehend angegebene Bedeutung besitzt, j eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 10.000 darstellt, g eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 2 und weniger als oder gleich j darstellt und die Summe aus g und h gleich der Summe von 2 und zweimal j ist.

[0056] Zu den durch R^3 dargestellten Gruppen gehören beispielsweise geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Butyl, Hexyl, Dodecyl, Octyl und Octadecyl, Cycloalkylgruppen mit 5 bis 8 Ringkohlenstoffatomen, z. B. Cyclohexyl und Cyclooctyl, Aryl-, Alkaryl- und Alkarylgruppen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. Phenyl, Naphthyl, Toly, Xylyl, Benzyl und Phenylethyl, und halogensubstituierte Gruppen davon, z. B. Chlormethyl, Chlorphenyl und Dibromophenyl. Die R^3 -Gruppe enthält vorzugsweise Methyl und Phenyl. Mehr bevorzugt ist die R^3 -Gruppe Methyl. Die R^3 -Gruppe kann auch eine ungesättigte aliphatische Gruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen sein, wie Alkenyl oder Cycloalkenyl, z. B. Vinyl, Allyl und Cyclohexenyl. Wenn die R^3 -Gruppe eine Gruppe mit einem aliphatischen ungesättigten Rest ist, kann die Silizium-Wasserstoff-Bindungen enthaltende Silikonverbindung unter Bildung einer vernetzten Struktur oder eines Netzwerks mit sich umgesetzt werden.

[0057] Die Menge an Vernetzungsmittel sollte genügen, um den gewünschten Vernetzungsgrad der Silikonzusammensetzung bereitzustellen. Teilweise aufgrund des breiten Bereichs akzeptabler Molekulargewichte für die additionsvernetzbaare Verbindung und/oder das Vernetzungsmittel wird gegenwärtig angenommen, dass diese Menge am besten durch das Verhältnis von SiH-Gruppen zu funktionellen Gruppen (d. h. Vinylgruppen) der Zusammensetzung beschrieben wird.

[0058] Das derzeit bevorzugte Verhältnis von SiH-Gruppen zu funktionellen Gruppen liegt zwischen 1:1 und 20:1, mehr bevorzugt zwischen 1:1 und 10:1 und am meisten bevorzugt zwischen 1,3:1 und 4:1.

[0059] Die derzeit bevorzugt Menge an Vernetzungsmittelbestandteil in der gesamten Zusammensetzung beträgt zwischen 0,2 und 90 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 0,2 und 20 Gew.-% und am meisten bevorzugt zwischen 0,2 und 10 Gew.-%.

[0060] Geeignete Hydrosilierungskatalysatoren (C) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung enthalten die Verbindungen, die die Additionsreaktion zwischen den ethylenisch ungesättigten Gruppen und den an Silizium gebundenen Wasserstoffatomen fördern oder erleichtern.

[0061] Der Katalysator enthält vorzugsweise Pt und ist ein Karsted-Katalysator. Der Katalysator kann aus Hexachlorplatinsäure durch Reduktion mit Tetramethyldivinylsiloxan hergestellt werden. Derartige Verbindungen sind dem Fachmann bekannt. Jede andere Platinverbindung, die die Additionsvernetzung von Silanen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen katalysiert oder beschleunigt, ist ebenfalls geeignet. Platin-Siloxan-Komplexe, wie z. B. in US 3,715,334, US 3,775,352 und US 3,814,730 beschrieben, sind beispielsweise geeignet. Die Offenbarung dieser Patente im Hinblick auf Platinkomplexe und deren Herstellung wird ausdrücklich erwähnt und ausdrücklich als Teil der Offenbarung dieser Schrift betrachtet.

[0062] Die Menge an Platinkomplexe-Katalysator sollte genügen, um den gewünschten Vernetzungsgrad der Organopolysiloxanverbindung innerhalb eines annehmbaren Zeitraums bereitzustellen. Teilweise aufgrund des breiten Bereichs akzeptabler Molekulargewichte für die additionsvernetzbare Verbindung wird gegenwärtig angenommen, dass diese Menge am besten durch das Verhältnis von Pt-Atomen zu funktionellen Gruppen der Zusammensetzung beschrieben wird.

[0063] Der Platinkatalysator wird vorzugsweise in Mengen von 0,00005 bis 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,0002 bis 0,04 Gew.-%, verwendet, jeweils als elementares Platin ermittelt und auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen.

[0064] Zu Beispielen für geeignete Katalysatoren gehören Platin- oder Platinverbindungskatalysatoren, wie beispielsweise Chlorplatinsäure, ein Komplex aus Chlorplatinsäure und einem Alkohol, ein Komplex aus Platin und einem Olefin, ein Komplex aus Platin und einem Keton, ein Komplex aus Platin und einem Vinylsiloxan, kolloides Platin, ein Komplex aus kolloidalem Platin und einem Vinylsiloxan usw., Palladium, eine Mischung aus Palladiumschwarz und Triphenylphosphin usw., oder Rhodium oder Rhodiumverbindungskatalysatoren.

[0065] Besonders bevorzugt ist ein Komplex aus Pt mit 1,1,3,3-Tetramethyldivinylsiloxan.

[0066] Zur Steuerung der Reaktivität der Additionsreaktion und zum Verhindern einer vorzeitigen Härtung ist der Zusatz eines Inhibitors (E) vorteilhaft, der die Additionsreaktion für einen bestimmten Zeitraum unterbindet oder die Additionsreaktion verlangsamt. Derartige Inhibitoren sind bekannt und z. B. in US-Patent Nr. 3,933,880 beschrieben, dessen Offenbarung im Hinblick auf derartige Inhibitoren und deren Herstellung ausdrücklich als Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung betrachtet wird.

[0067] Beispiele für derartige Inhibitoren sind acetylenisch ungesättigte Alkohole, wie 3-Methyl-1-butin-3-ol, 1-Ethynylcyclohexan-1-ol, 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol und 3-Methyl-1-pentin-3-ol. Beispiele für Inhibitoren auf der Basis eines Vinylsiloxans sind 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinylsiloxan und Vinylgruppen enthaltende Poly-, Oligo- und Disiloxane.

[0068] Der Inhibitor liegt im Allgemeinen in einer Menge von bis zu 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, vorzugsweise in einer Menge von bis zu 0,12 Gew.-% vor.

[0069] Die Zusammensetzung enthält auch einen Füllstoff (F), vorzugsweise eine Mischung aus hydrophoben Füllstoffen. Es kann eine große Vielfalt anorganischer, hydrophober Füllstoffe verwendet werden, wie Siliziumoxide, Aluminiumoxide, Magnesiumoxide, Titanoxide, anorganische Salze, Metalloxide und Gläser. Es hat sich herausgestellt, dass es möglich ist, Mischungen aus Siliziumdioxiden, einschließlich derjenigen, die aus kristallinem Siliziumdioxid abgeleitet sind, wie pulverisierter Quarz (4 bis 6 µm); amorphe Siliziumdioxide, wie eine Diatomeenerde (4 bis 7 µm); und silanierte pyrogene Kieselsäure, wie Cab-o-Sil TS-530 (160–240 m²/g), hergestellt von Cabot Corporation, zu verwenden.

[0070] Die Größe und Oberflächen der vorstehend genannten Materialien werden derart gesteuert, dass die Viskosität und die Thixotropie der gebildeten Zusammensetzungen gesteuert wird. Einige oder alle der vorstehenden hydrophoben Füllstoffe können mit einem oder mehreren Silanisierungsmitteln oberflächenbehandelt sein, wie dies dem Fachmann bekannt ist. Eine derartige Silanisierung kann durch Verwendung von bekannten

halogenierten Silanen und Silaziden erreicht werden.

[0071] Derartige Füllstoffe können in Mengen von etwa 10 bis etwa 90 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 20 bis etwa 80 Gew.-% oder etwa 30 bis etwa 75 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, vorliegen.

[0072] Zu den verwendbaren Füllstoffen gehören nicht verstärkende Füllstoffe, wie Quarz, Cristobalit, Calciumsilikat, Diatomeenerde, Zirkonsilikat, Montmorillonit, wie Bentonit, Zeolith, einschließlich Molekularsiebe, wie Natriumaluminiumsilikat, Metalloxidpulver, wie Aluminium- oder Zinkoxid oder deren gemischte Oxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Glas und Kunststoffpulver.

[0073] Geeignete Füllstoffe sind auch verstärkende Füllstoffe, wie z. B. pyrogene oder ausgefällte Kieselsäure und gemischte Silizium-Aluminiumoxide. Die vorstehend genannten Füllstoffe können beispielsweise durch Behandlung mit Organosilanen oder Siloxanen oder durch Verethern von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen hydrophob gemacht werden. Es kann ein Typ Füllstoff oder auch eine Mischung aus mindestens zwei Füllstoffen verwendet werden. Die Teilchenverteilung wird vorzugsweise derart ausgewählt, dass keine Füllstoffe Teilchengrößen von mehr als 50 µm aufweisen.

[0074] Eine Kombination aus verstärkenden und nicht verstärkenden Füllstoffen ist besonders bevorzugt. In diesem Zusammenhang liegt die Menge an verstärkenden Füllstoffen im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, insbesondere von etwa 2 bis etwa 5 Gew.-%.

[0075] Der Unterschied zu den genannten Gesamtbereichen, d. h. etwa 9 bis etwa 80 Gew.-%, besteht aus nicht verstärkenden Füllstoffen.

[0076] Als verstärkende Füllstoffe sind pyrogen hergestellte, hoch disperse Kieselsäuren, die vorzugsweise mittels einer Oberflächenbehandlung hydrophob gemacht wurden, bevorzugt. Die Oberflächenbehandlung kann beispielsweise mit Dimethyldichlorsilan, Hexamethyldisilazan, Tetramethylcyclotetrasiloxan oder Polymethylsiloxan durchgeführt werden.

[0077] Besonders bevorzugte nicht verstärkende Füllstoffe sind Quarze, Cristobalite, Calciumcarbonat und Natriumaluminiumsilikate, die oberflächenbehandelt sein können. Die Oberflächenbehandlung kann im Allgemeinen mit denselben Verfahren, wie für die verstärkenden Füllstoffe beschrieben, durchgeführt werden.

[0078] Fakultative Zusätze (G), wie Modifizierungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, thixotrope Mittel, Fließfähigkeitsverbesserer, polymere Verdickungsmittel, Tenside, Geruchsstoffe, Verdünnungsmittel und/oder Geschmacksstoffe können alleine oder in Gemischen zugegeben werden, um insbesondere die rheologischen Eigenschaften zu justieren.

[0079] Der Zusatz ist bzw. die Zusätze sind üblicherweise in einer Menge im Bereich von 0,05 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von, mehr bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gehärtete Zusammensetzung vorhanden.

Parameter

[0080] Die Shore Härte A der erfindungsgemäßen vernetzten Zusammensetzung gemessen gemäß DIN 53505 60 min nach dem Vermischen der Bestandteile liegt üblicherweise im Bereich von 30 bis 95, vorzugsweise im Bereich von 35 bis 90, mehr bevorzugt im Bereich von 40 bis 80 (Probe: Scheibe mit einem Durchmesser von 38 mm und einer Höhe von 6 mm; Messung 24 h nach Mischung der Bestandteile).

[0081] Die Bruchdehnung der erfindungsgemäßen vernetzten Zusammensetzung gemessen gemäß DIN 50125 120 min nach dem Vermischen der Bestandteile liegt üblicherweise im Bereich von 50 bis 300%, vorzugsweise im Bereich von 60 bis 250%, mehr bevorzugt im Bereich von 80 bis 200% (Probe wie in [Fig. 3](#) beschrieben mit $L = 75$ mm, $L' = 17$ mm, $b = 4$ mm, $b' = 12$ mm, $L(b) = 30$ mm, $a = 6$ mm, Dicke: 2 mm; Messung 24 h nach Mischung der Bestandteile).

[0082] Die Zugfestigkeit der erfindungsgemäßen vernetzten Zusammensetzung gemessen gemäß DIN 50125 120 min nach dem Vermischen der Bestandteile liegt üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 5 MPa, vorzugsweise im Bereich von 0,7 bis 5 MPa, mehr bevorzugt im Bereich von 1 bis 4,5 MPa (Probe wie in [Fig. 3](#) beschrieben).

[0083] Die Zusammensetzungen für das Dentalabdruckmaterial werden im Allgemeinen vor der Verwendung in zwei Komponenten vorgemischt. Eine Komponente kann beispielsweise das Vinyl enthaltende Organopolysiloxan, den Platinkatalysator und die Allylverbindung enthalten, während die andere Komponente das Organohydrogenpolysiloxan-Vernetzungsmittel und wahlweise Vinyl enthaltendes Organopolysiloxan enthalten kann.

[0084] Somit betrifft die vorliegende Erfindung auch den Fall der Verwendung eines Komponentensatzes, umfassend eine Basiskomponente (I) und eine Katalysatorkomponente (II), wobei die Basiskomponente (I) die Bestandteile (A) und (B) und die Katalysatorkomponente (II) den Bestandteil (C) umfasst und wobei Bestandteil (D) entweder in der Basiskomponente oder in der Katalysatorkomponente oder in der Basiskomponente und in der Katalysatorkomponente vorliegt, zur Herstellung von Dentalabdruckmaterialien. Die anderen fakultativen Bestandteile (E), (F), (G) können in der Basiskomponente oder in der Katalysatorkomponente oder in der Basiskomponente und in der Katalysatorkomponente vorliegen.

[0085] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer vernetzbaren Zusammensetzung, umfassend die Schritte i) Bereitstellen der Bestandteile a), b), c) und d), ii) Mischen der Bestandteile, wobei die Zusammensetzung als Dentalabdruckmaterial verwendet werden soll.

[0086] Die Dosierung der Bestandteile kann visuell (Vergleich der Stranglängen), durch Wiegen, mithilfe von vordosierten Verpackungseinheiten und anschließendem Mischen, aus Doppelkammerpatronen mit statischem Mischröhrchen oder mithilfe von Volumendosiersystemen mit nachfolgendem statischem oder dynamischem Mischer durchgeführt werden. Eine geeignete dynamische Mischvorrichtung ist in EP 0 492 413 B1 beschrieben und als PentamixTM oder PentamixTM 2 auf dem Markt erhältlich.

[0087] In der Praxis wird das Abdruckmaterial im Allgemeinen durch eine statische oder mechanische Mischvorrichtung in eine Abdruckschale oder auf die Zähne oder das Gewebe eines Patienten gespritzt und in den Mund des Patienten eingesetzt. Nach dem Härten des Abdruckmaterials wird die Schale aus dem Mund des Patienten entnommen und für den Fall, dass der Zahnarzt das positive Modell herstellt, kann es vorteilhaft sein, das Material für das positive Modell sofort nach Entfernen des Abdrucks aus dem Mund des Patienten zu gießen. Es ist jedoch auch möglich, den Abdruck vor dem Gießen des Modellmaterials zu desinfizieren. Was im Allgemeinen als "sofortiges Gießen" bezeichnet wird, bedeutet in der Praxis, dass das Material für das positive Modell innerhalb von etwa 15 Minuten in den Abdruck gegossen wird. Häufiger wird das Material für das positive Modell nach etwa 30 Minuten bis 2 Stunden nach Herstellung des Abdrucks in den Abdruck gegossen. Gelegentlich dauert das Gießen des Abdrucks bis zu 12 h.

[0088] Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Herstellung eines positiven Modells, insbesondere eines Dentalmodells, umfassend die Schritte

- a) Bereitstellen einer Zusammensetzung, enthaltend eine additionsvernetzbare Verbindung (A), ein Vernetzungsmittel (B), einen Katalysator (C) und eine ungesättigte Silanverbindung (D) mit mindestens einer Methylengruppe, die direkt mit der ungesättigten Verbindung verbunden ist, in einer Menge, die die Menge an Wasserstoffgas, das bei der Reaktion der genannten Verbindungen entwickelt wird, wirksam vermindert,
- b) Kontaktieren der Zusammensetzung mit einer Oberfläche, um ein negatives Modell zu erhalten,
- c) Vernetzen der Zusammensetzung,
- d) Gießen des positiven Modells nach Entfernen der vernetzbaren Zusammensetzung von der Oberfläche mit einer Gusszusammensetzung, wie Gips, um ein positives Modell zu erhalten.

[0089] Somit stellt die vorliegende Erfindung Zusammensetzungen (z. B. Silikonzusammensetzungen) bereit, die zur Herstellung von Dentalabdruckmaterialien nützlich sind. Zu bevorzugten Anwendungen dieser Erfindung gehören Bereiche, in denen von einer Oberfläche nicht klebende oder energiearme Eigenschaften verlangt werden, wie Dentalabdruckmaterialien.

[0090] Die Zusammensetzung umfasst nicht notwendigerweise Palladiumwasserstofffänger. Auch Pt-Schwarz ist nicht zwingend erforderlich. Aufgrund der Verminderung der Wasserstoffentwicklung hat die Zusammensetzung eine verbesserte Reißfestigkeit. Somit besteht kein zwingender Grund, eine beträchtliche Menge an Verbindungen auf VQM-Basis zur Verbesserung der Reißfestigkeit zuzugeben.

[0091] Die Erfindung ist nachstehend anhand von Beispielen beschrieben.

Messungen

[0092] Die Wirksamkeit der Verminderung der Entwicklung von Wasserstoffgas wurde, wie nachstehend beschrieben, durch Zählen der Blasen auf einem Gipsmodell bestimmt, die durch die Wasserstoffentwicklung in einem negativen Abdruck gebildet wurden.

Automatisch mischbare VPS-Abdruckmaterialien

[0093] In einer herkömmlichen Mischeinheit (Speedmixer DAC 150 FVZ) wurden mehrere Basis- und Katalysatorpasten durch Mischen der folgenden Ausgangsmaterialien, was zu einer homogenen Paste führte, hergestellt.

Beispiel A:

[0094]

Basispaste

Ausgangsmaterial	Gewichtsprozent
Polydimethylsiloxan mit endständigem Vinyl (1000 cSt)	15,1
Polydimethylsiloxan mit endständigem Vinyl (200 cSt)	12,0
Poly(methyl)(hydrogen)siloxan (200 cSt; 0,20% H ₂)	7,5
Polyethersiloxantensid Silwet L77	0,4
Pigmentdispersion	1,0
Pyrogene Kieselsäure (hydrophob gemacht, 100 m ² /g)	6,4
Quarz (hydrophob gemacht, < 11 µm)	56,1
Allyltrimethylsilan	1,5

Katalysatorpaste

Ausgangsmaterial	Gewichtsprozent
Polydimethylsiloxan mit endständigem Vinyl (200 cSt)	30,0
Platin-Tetramethyldivinylsiloxan-Komplex (1,3 Gew.-% Pt) in Silikonöl	4,0
Pigmentdispersion	1,5
Pyrogene Kieselsäure (hydrophob gemacht, 100 m ² /g)	5,0
Natriumaluminiumsilikat-Füllstoff (1,7 m ² /g)	59,5

Beispiel B: Vergleichsbeispiel

[0095]

Basispaste

Ausgangsmaterial	Gewichtsprozent
Polydimethylsiloxan mit endständigem Vinyl (1000 cSt)	16,2
Polydimethylsiloxan mit endständigem Vinyl (200 cSt)	12,4
Poly(methyl)(hydrogen)siloxan (200 cSt; 0,20% H ₂)	7,5
Polyethersiloxantensid Silwet L77	0,4
Pigmentdispersion	1,1
Pyrogene Kieselsäure (hydrophob gemacht, 100 m ² /g)	6,4
Quarz (hydrophob gemacht, < 11 µm)	56,0

Katalysatorpaste

Identisch mit Beispiel A

Beispiel C: Vergleichsbeispiel

Basispaste

Identisch mit Beispiel B

[0096]

Katalysatorpaste

Ausgangsmaterial	Gewichtsprozent
Polydimethylsiloxan mit endständigem Vinyl (200 cSt)	29,4
Platin-Tetramethyldivinylsiloxan-Komplex (1,3 Gew.-% Pt) in Silikonöl	4,0
Pigmentdispersion	1,5
Pyrogene Kieselsäure (hydrophob gemacht, 100 m ² /g)	5,0
Natriumaluminiumsilikat-Füllstoff (1,7 m ² /g)	59,4
Pd-Dispersion (1% Pd (Submikropulver, 99,9 + %) und 10% pyrogene Kieselsäure (100 m ² /g) in Silikonöl (200 cSt))	0,2

[0097] Basis- und Katalysatorpaste wurden in einem Volumenverhältnis von 5:1 (Gew./Gew. Grundpaste:Katalysatorpaste) bis zur Homogenität gemischt und in eine Form mit einem Durchmesser von 3,8 cm und einer Höhe von 6 mm gefüllt.

[0098] Nach Härten des Materials wurde die Form mit einer Gipsuspension gefüllt. Nach Härten des Gipses wurde dieser aus der Form entnommen und die durch die Entwicklung von Wasserstoff gebildeten Blasen auf der Oberfläche gezählt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 1

	Beispiel A (mit Bestandteil (D))	Beispiel B (ohne Bestandteil (D))	Beispiel C (mit Pd-Metall)
Gießen 15 Minuten nach dem Mischen	etwa < 10 Blasen/cm ²	etwa > 100 Blasen/cm ²	etwa < 100 Blasen/cm ²
Gießen 120 Minuten nach dem Mischen	etwa < 10 Blasen/cm ²	etwa > 100 Blasen/cm ²	etwa > 20 Blasen/cm ²

[0099] Die Ergebnisse zeigen die Wirksamkeit der Zugabe von Bestandteil (D) im Vergleich zur Wasserstoffabsorption mit dem Pd-Metall.

VPS-Abdruckmaterialien für Patronenanwendung

Beispiel D:

[0100]

Basispaste

Ausgangsmaterial	Gewichtsprozent
Polydimethylsiloxan mit endständigem Vinyl (7000 cSt)	24,75
Polydimethylsiloxan mit endständigem Vinyl (200 cSt)	19,0
Poly(methyl)(hydrogen)siloxan (1,78 mmol/g Si-H; 50 cSt)	6,0
Poly(methyl)(hydrogen)siloxan (4,0 mmol/g Si-H; 100 cSt)	7,0
Polydimethylsiloxan (10 cSt)	7,75
Polyethertensid	1,5
Pigment	0,5
Pyrogene Kieselsäure (hydrophob gemacht, 100 m ² /g)	4,0
Hydrophob gemachter Cristoballit-Füllstoff (Durchschnittliche Teilchengröße: 3 µm)	29,5

Katalysatorpaste

Ausgangsmaterial	Gewichtsprozent
Polydimethylsiloxan mit endständigem Vinyl (7000 cSt)	27,5
Polydimethylsiloxan mit endständigem Vinyl (200 cSt)	13,2
Polydimethylsiloxan (10 cSt)	3,8
Platin-Tetramethyldivinylidisiloxan-Komplex (1,3 Gew.-% Pt) in Silikonöl	1,6
Pigment	0,1
Pyrogene Kieselsäure (hydrophob gemacht, 100 m ² /g)	2,6
Cristoballit-Füllstoff (Durchschnittliche Teilchengröße: 3 µm)	49,9
Tetraallylsilan	0,5
Allyltrimethylsilan	0,8

Beispiel E: Vergleichsbeispiel

Basispaste

Identisch mit Beispiel D

[0101]

Katalysatorpaste

Ausgangsmaterial	Gewichtsprozent
Polydimethylsiloxan mit endständigem Vinyl (7000 cSt)	27,5
Polydimethylsiloxan mit endständigem Vinyl (200 cSt)	13,8
Polydimethylsiloxan (10 cSt)	4,0
Platin-Tetramethyldivinylidisiloxan-Komplex (1,3 Gew.-% Pt) in Silikonöl	1,6
Pigment	0,1
Pyrogene Kieselsäure (hydrophob gemacht, 100 m ² /g)	2,6
Cristoballit-Füllstoff (Durchschnittliche Teilchengröße: 3 µm)	49,9
Tetraallylsilan	0,5

[0102] Basis- und Katalysatorpaste wurden in einem Volumenverhältnis von 1:1 (Gew./Gew. Grundpaste:Katalysatorpaste) bis zur Homogenität gemischt und in eine Form mit einem Durchmesser von 3,8 cm und einer Höhe von 6 mm gefüllt. Nach Härten des Materials wurde die Form mit einer Gips suspension gefüllt. Nach dem Härten des Gipses wurden die durch die Entwicklung von Wasserstoff gebildeten Blasen auf der Oberfläche gezählt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 2

	Beispiel D (mit Bestandteil (D))	Beispiel E (ohne Bestandteil (D))
Gießen 15 Minuten nach dem Mischen	etwa < 10 Blasen/cm ²	etwa > 100 Blasen/cm ²
Gießen 120 Minuten nach dem Mischen	etwa < 10 Blasen/cm ²	etwa > 100 Blasen/cm ²

[0103] Die Figuren veranschaulichen die vorteilhafte Wirkung der vorliegenden Erfindung.

[0104] [Fig. 1](#) ist eine Abbildung eines Gipsmodells ohne Bestandteil (D).

[0105] [Fig. 2](#) ist eine Abbildung eines Gipsmodells, das mit einem Abdruck mit Bestandteil (D) erhalten wurde.

[0106] [Fig. 3](#) ist eine Abbildung einer Probe, die zum Messen der Bruchdehnung und Zugfestigkeit verwendet wurde.

Patentansprüche

1. Verwendung einer additionsvernetzbaaren Silikonzusammensetzung, umfassend
 - a) eine additionsvernetzbaare Siloxanverbindung (A),
 - b) ein Siloxanvernetzungsmittel (B),
 - c) einen Katalysator (C),
 - d) eine ungesättigte Silanverbindung (D) mit mindestens einer Methylengruppe, die direkt mit der ungesättigten Verbindung verbunden ist, in einer Menge, die die Menge an Wasserstoffgas, das bei der Reaktion der Zusammensetzung entwickelt wird, wirksam vermindert,
 - e) wahlweise einen Inhibitor (E),
 - f) wahlweise einen Füllstoff (F),
 - g) wahlweise Zusätze (G), ausgewählt aus Modifizierungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, thixotropen Mitteln, Fließfähigkeitsverbesserern, polymeren Verdickungsmitteln, oberflächenaktive Mittel, Geruchsstoffen, Verdünnungsmitteln und/oder Geschmacksstoffen zur Herstellung von Dentalabdruckmaterialien.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die ungesättigte Silanverbindung in einer Menge vorhanden ist, sodass der Wert der Wasserstoffgasentwicklung der Zusammensetzung über 2 Stunden pro 10,0 g der Zusammensetzung weniger als etwa 0,6 ml beträgt.
3. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Menge der ungesättigten Silanverbindung bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die vernetzte Zusammensetzung, beträgt.
4. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die ungesättigte Silanverbindung eine Viskosität von weniger als oder bis zu 200 mPas bei 23°C aufweist.
5. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die ungesättigte Silanverbindung monofunktionell ist.
6. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die ungesättigte Silanverbindung folgende Struktur aufweist



worin

R gleich oder verschieden sein kann und H, eine einwertige Alkyl-(C₁-C₂₂), Aryl-(C₆-C₁₂), Alkoxy-(C₁-C₂₂), Aryloxy-(C₆-C₁₂) oder O-SiR⁴₃-Gruppe ist, die wahlweise Heteroatome umfasst,

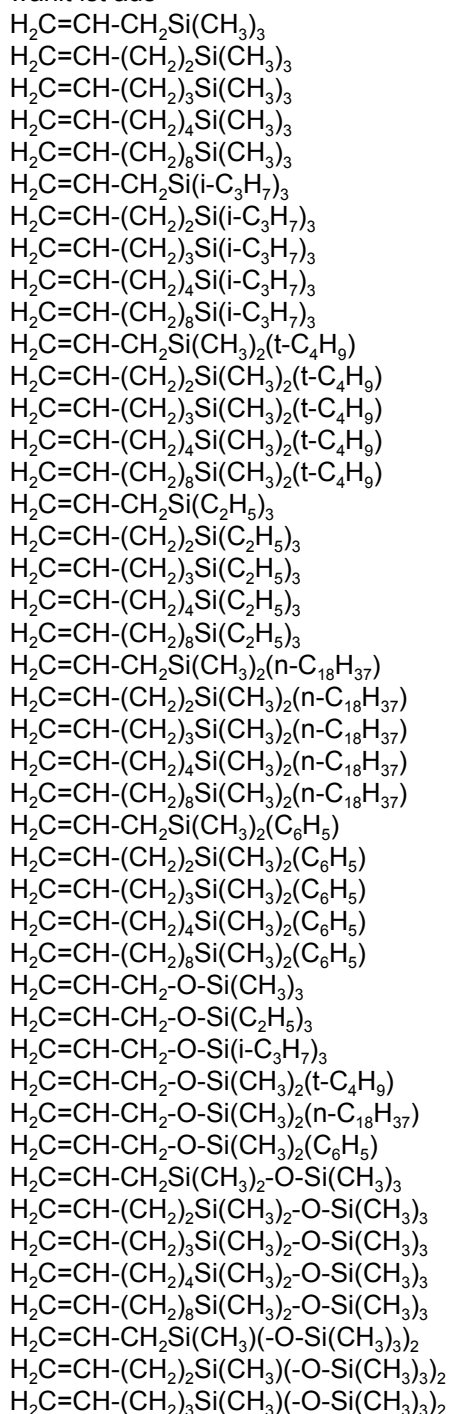
R¹, R², R³ gleich oder verschieden sein können und H, eine einwertige Alkyl-(C₁-C₂₂) oder Arylgruppe(C₆-C₁₂) sind, die wahlweise Heteroatome umfasst,

R⁴ eine einwertige Alkyl-(C₁-C₂₂) oder Arylgruppe (C₆-C₁₂) ist, wobei zwei oder drei der Reste R⁴ in O-SiR⁴₃ zu einer cyclischen oder polycyclischen Struktur vereinigt sein können,

A eine zweiwertige lineare, verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffgruppe (C₁-C₁₂) ist, die wahlweise eine aromatische Gruppierung umfasst, wobei mindestens eine Methylengruppe direkt mit der ungesättigten Verbindung verbunden ist, und die wahlweise O-Atome umfasst.

7. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die ungesättigte Silanverbindung das Strukturelement >C=CH-CH₂- oder >C=C(CH₃)-CH₂- aufweist.

8. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die ungesättigte Silanverbindung ausgewählt ist aus





9. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die vernetzte Zusammensetzung mindestens einen der folgenden Parameter erfüllt:

- Shore Härte A gemäß DIN 53505, gemessen 50 min nach Mischen der Bestandteile: 30 bis 95
- Bruchdehnung gemäß DIN 50125, gemessen 120 min nach Mischen der Bestandteile: 50 bis 300%
- Zugfestigkeit gemäß DIN 50125, gemessen 120 min nach Mischen der Bestandteile: 0,5 bis 5 MPa.

10. Verwendung eines Komponentensatzes, umfassend eine Basiskomponente (I) und eine Katalysatorkomponente (II), wobei die Basiskomponente (I) die Bestandteile (A) und (B) und die Katalysatorkomponente (II) den Bestandteil (C) umfasst, wobei Bestandteil (D) entweder in der Basiskomponente (I) oder in der Katalysatorkomponente (II) oder in der Basiskomponente (I) und in der Katalysatorkomponente (II) vorliegt, und wobei die Bestandteile (E), (F) und (G) entweder in der Basiskomponente (I) oder in der Katalysatorkomponente (II) oder in der Basiskomponente (I) und in der Katalysatorkomponente (II) vorliegt und wobei die Bestandteile (A), (B), (C), (D), (E), (F) und (G) wie in den vorstehenden Ansprüchen beschrieben sind, zur Herstellung von Dentalabdruckmaterialien.

11. Verwendung einer ungesättigten Silanverbindung (D) wie in Anspruch 1 bis 8 beschrieben zum Vermindern der Menge an Wasserstoffgas, das bei der Reaktion von additionshärtbaren Silikondentalzusammensetzungen entwickelt wird.

12. Verfahren zur Herstellung eines positiven Modells, umfassend die Schritte

- a) Bereitstellen einer Zusammensetzung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 beschrieben,
- b) Kontaktieren der Zusammensetzung mit einer Oberfläche, um ein negatives Modell zu erhalten,
- c) Vernetzen der Zusammensetzung
- d) Gießen des positiven Modells nach Entfernen der vernetzbaren Zusammensetzung von der Oberfläche mit einer Gusszusammensetzung, um ein positives Modell zu erhalten.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

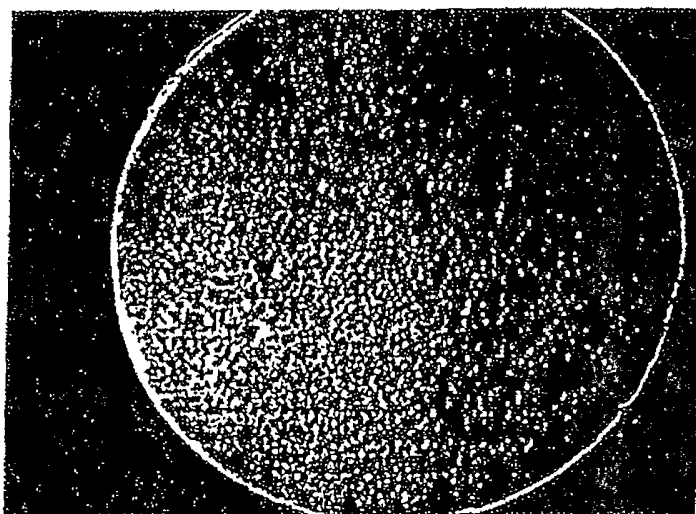


Fig. 1



Fig. 2

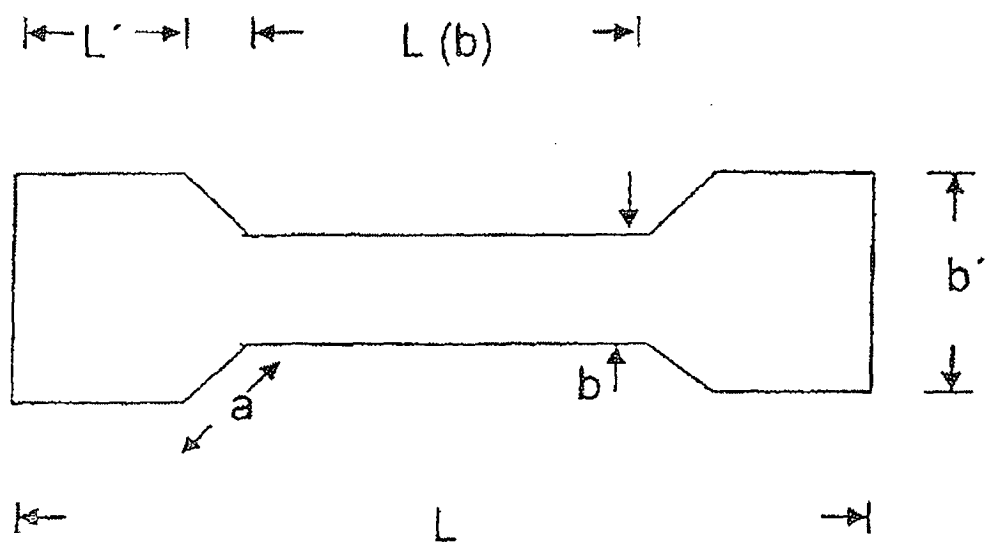


Fig. 3