

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A61K 6/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480012536. X

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100374098C

[22] 申请日 2004. 5. 7

[21] 申请号 200480012536. X

[30] 优先权

[32] 2003. 5. 9 [33] EP [31] 03010519. 1

[86] 国际申请 PCT/EP2004/004861 2004. 5. 7

[87] 国际公布 WO2004/098542 英 2004. 11. 18

[85] 进入国家阶段日期 2005. 11. 8

[73] 专利权人 3M 埃斯佩股份公司

地址 德国塞费尔德

[72] 发明人 皮特·比辛格 乔基姆·策希

亨宁·霍夫曼 沃尔夫·斯泰尔格

弗兰奇斯卡·施特劳斯

[56] 参考文献

WO02078647A1 2002. 10. 10

US6335413B1 2002. 1. 1

US4879339A 1989. 11. 7

EP0480238A1 1992. 4. 15

审查员 俞可嘉

[74] 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司

代理人 丁业平 张天舒

权利要求书 4 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

抗撕裂强度高和稠度低的可固化硅氧烷印模材料

[57] 摘要

本发明涉及可固化硅氧烷组合物，其包含硅烷系交联剂，还包含不同有机聚硅氧烷的混合物。该组合物特别适合作为牙科用可固化印模材料。

1. 一种可固化材料，其包含：

(A)至少两种不同的有机聚硅氧烷成分(A1)和(A2)，所述有机聚硅氧烷每分子具有至少两个烯键式不饱和基团，

(B)有机氢聚硅氧烷，所述有机氢聚硅氧烷每分子具有至少3个SiH基，

(D)促进(A)与(B)之间反应的催化剂，

(F)填料，

(H)至少一种硅烷，所述硅烷每分子具有至少两个链烯基；

其中(A1)和(A2)具有不同的粘度，并且所述可固化材料根据ISO 4823的稠度大于35 mm。

2. 权利要求1的材料，其中(A1)和(A2)具有不同的粘度，并且所述成分中的一种成分的粘度至少是由同一种粘度测量法得到的所述成分中的另一种成分的粘度的二倍。

3. 权利要求1或2的材料，其中所述有机聚硅氧烷成分中的粘度最低的成分的粘度为10 mPa·s到7000 mPa·s。

4. 权利要求1的材料，其中所述有机聚硅氧烷成分中的粘度最高的成分的粘度为500 mPa·s到小于60,000,000 mPa·s。

5. 权利要求1的材料，所述材料包含：

5 重量%-70 重量%的组分(A)、(B)与(H)的组合；

0 重量%-40 重量%的没有活性基团的有机聚硅氧烷组分(C)；

以元素铂计算占所述材料总重量的 0.00005 重量%-0.05 重量%的催化剂组分(D)；

0 重量%-10 重量%的亲水剂组分(E)；

10 重量%-90 重量%的填料组分(F)；

0 重量%-5 重量%的常规牙科用添加剂、助剂、着色剂组分(G); 以及

0.1 重量%-50 重量%的至少一种硅烷组分(H)。

6. 权利要求5的材料, 所述材料包含:

10 重量%-60 重量%的组分(A)、(B)与(H)的组合;

0 重量%-20 重量%的组分(C);

以元素铂计算占全部所述材料总重量的 0.0002 重量%-0.04 重量%的组分(D);

0 重量%-2 重量%的组分(E);

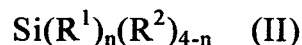
30 重量%-80 重量%的组分(F);

0 重量%-2 重量%的组分(G); 以及

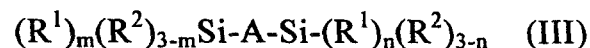
0.1 重量%-20 重量%的组分(H)。

7. 权利要求 1 的材料, 其中选择组分(A)和(H)与(B)的数量, 使得相对于组分(A)和(H)中的每摩尔不饱和双键, 组分(B)中就有 0.5 摩尔到 10 摩尔的 SiH 基。

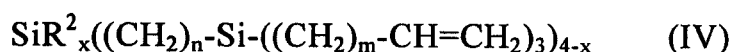
8. 权利要求1的材料, 其中组分(H)可以选自通式(II)、(III)或(IV)所示的化合物, 通式(II)为:



其中 R^1 为直链、支链或环状的单价烯键式不饱和取代基, 该取代基具有2到12个碳原子并且可与SiH基团进行加成反应, R^2 为具有1到12个碳原子的单价基, 该单价基不含可与SiH基团进行加成反应或对这种反应具有有害影响的基团, n 为2、3或4; 或者通式(III)为:



其中： R^1 和 R^2 和 n 彼此独立地被选择并且如上所述来定义， A 为二价的直链或支链或脂环、杂环、芳香族或杂芳香族的基团，该基团具有1到10000个碳原子并可包含氮原子或氧原子， m 为2或3；或者式(IV)为：



其中： R^2 如上所定义， n 为2、3、4或5， m 为0、1、2或3，以及 x 为0或1。

9. 权利要求1的材料，其中所述材料以基础糊剂和与该基础糊剂分开的催化剂糊剂的形式存在，其中全部组分(B)存在于所述基础糊剂中，并且全部组分(D)存在于所述催化剂糊剂中。

10. 权利要求9的材料，其中所述基础糊剂与所述催化剂糊剂的体积比为10:1到1:10。

11. 权利要求10的材料，其中组分(A)包括至少3个具有不同粘度值的成分(A1)、(A2)和(A3)。

12. 可固化材料在制备牙科用印模材料中的用途，所述可固化材料包括：

(A)至少两种不同的有机聚硅氧烷成分(A1)和(A2)，所述有机聚硅氧烷每分子具有至少两个烯键式不饱和基团；

(B)有机氢聚硅氧烷，所述有机氢聚硅氧烷每分子具有至少3个SiH基；

(D)促进(A)与(B)之间反应的催化剂；

(F)填料；

(H)至少一种硅烷，所述硅烷每分子具有至少两个链烯基；

其中(A1)和(A2)具有不同的粘度，并且所述可固化材料根据ISO 4823的稠度大于35 mm。

抗撕裂强度高和稠度低的可固化硅氧烷印模材料

本发明涉及可固化硅氧烷组合物,其包含硅烷系交联剂还包含不同有机聚硅氧烷的混合物。该组合物特别适合作为牙科用可固化印模材料,特别是用作湿性印模材料。

对于牙科用材料,非常需要用于不同适应症的具有高抗撕裂强度的材料。虽然固化后的制品的高抗撕裂强度起着重要作用并在几乎每类牙科用可固化材料中都是需要的,但是在固化后的材料的硬度和未固化的前体的粘度方面有区别。

需要前体材料具有高抗撕裂强度、高硬度和相当高粘度的材料的例子可以是用于咬合记录、临时和永久性充填材料、牙冠和牙桥材料以及牙骨质和牙釉质的材料。最终硬度在以上全部应用中都起重要作用,例如其决定了印模材料的尺寸稳定性、可固化性和可铸造性。

然而,对于印模材料来说,其用于保证精确显示口腔的硬组织和软组织以支持牙冠、牙桥、假牙和其它口腔假体的制备并使随后的制备得以进行,情况就有所不同了。通常,设计用于牙科的一个或多个上述领域的任何材料必须使口腔的硬组织和软组织的细节达到尽可能的结构再现,以在制备口腔修复件时使细节精确。

由于可固化材料在咬合记录、临时和永久性充填材料、牙冠和牙桥材料以及牙骨质和牙釉质领域中的应用与可固化材料在保证口腔的硬组织和软组织精确显示的印模材料方面的应用情况不同,对前体以及固化后的材料的要求是不同的。

在使用聚有机聚硅氧烷作为牙科用印模材料时,已经出现了许多困难。首先,抗撕裂强度较低。为了有效地取得印模,必须能够容易地从牙列上取下印模而不撕裂,特别是在薄的边缘区域不撕裂,以保持细节。过去,已经加入各类填料以改善抗撕裂强度。这种填料的加入虽然可产生一些改进,但是已证实这种改进在粘度增加方面是不充分的。

由于大多数常规的双组分亲水性硅氧烷的流变性能,可在这些化合

物中观察到高屈服应力。为使材料脱模所用的力较低，必须在应用之前使用较大的静态混合器将两个组分混合。然而，这产生巨大的浪费，因为经常会有许多材料留在上述较大的混合器中。因此，人们期望单个组分和混合物这两者都具有低屈服应力，以便从盒中取出糊剂时需要的力最小化。

使用常规的所谓流动轻体（light body）制剂，必须施加高应力以使印模材料流动形成制备体的细节。因此，低粘度型材料（“流动轻体”）通常在所谓的“油泥状/湿性材料”（“putty/wash”）技术或者在“双混”（“double mix”）技术中与高粘度型材料组合使用。特别是对于使用上述的“油泥状/湿性材料”技术得到的印记来说，抗撕裂强度对于湿性材料是重要的，因为该材料负责保持印记的最精细细节。然而，现有技术可得到的许多印记材料在应力（特别是在从口腔中的牙科制备体（例如涉及牙桥的制备体）的困难区域处取出固化后的印记时产生的应力）下表现出撕裂倾向。这种撕裂倾向可导致印记的重要细节损失，从而产生劣质的口腔修复件。

为了弥补上述问题，现有技术集中使用具有乙烯基的 QM 树脂或具有乙烯基的 VQM 树脂。字母 Q 和 M 分别代表构成树脂的四官能单体和单官能单体。通常这种 QM 或 VQM 树脂可被称作四官能硅氧烷和具有乙烯基的单官能硅氧烷之间反应的反应产物，其中术语“官能度”是指反应过程中形成 Si-O-Si-键时产生的官能团数。取决于四官能成分和单官能成分的比例，反应产物中的乙烯基数不同，并且通常随着四官能成分增加而增加。

Hare 在美国专利第 5,661,222 号和美国专利第 5,955,513 号中和 Fiedler 在美国专利第 5,830,951 号中描述了用于制造牙科印模的双组分可聚合的聚有机硅氧烷组合物。根据 Hare 和 Fiedler 的描述，所述组合物由于引入乙烯基含量为 0.16 到 0.24 mmol/g 的四官能聚硅氧烷而表现出抗撕裂强度的改善。所述组合物还包含 HLB 为 8-11 的表面活性剂，根据 Hare 和 Fiedler 的描述，其在 3 分钟之后与水的接触角低于 50°。

然而，上述制剂具有几个缺点。上述现有技术材料的滴下稠度 (dripping consistency) 经常很低，这在从上颌取得印记时会产生问题。低

的滴下稠度可造成可固化材料的损失和细节的损失或在材料量太低的位置上抗撕裂强度不足。

现有技术制剂的另一个缺点为使用的VQM树脂占聚有机硅氧烷量的至少20重量%。可固化组合物中如此大量的多官能成分与常规制剂相比产生许多缺点。虽然由于这种多官能成分的引入可改善抗撕裂强度，但是制备“特制”组合物的可能性减小，因为大量所述制剂的化学性质是固定的。然而，特制具有所需性能的可固化印模材料的过程主要依赖于开发者根据他对组分选择的最大自由度来改变这些性能的可能性。这对于改变某些性能如端面硬度(end hardness)和流变性能特别重要，其经常取决于可大量存在于印模材料中的填料。

流动轻体材料和流动超轻体材料(ultra light body)的另一个重要方面在于这种材料在滴坠方面的稠度。通常，流动轻体材料和流动超轻体材料表现出从制备位置滴下的倾向，从而造成材料损失，并因此使印模的细节丧失。

Zech在美国专利第6,335,413号描述了可固化牙科用印模材料，其包含带有烯键式不饱和双键和硅烷树枝状高分子的有机聚硅氧烷。根据Zech所述，硅烷树枝状高分子的使用使包含上述组分的固化后的材料的硬度增加。Zech描述的制剂可用作例如具有高肖氏硬度D的咬合记录体。Zech描述的制剂得到相对易碎的材料并且可用作具有高肖氏硬度D的咬合记录体。然而，所述材料的弹性不足以用于印模材料，因为其最大伸长率小于50%。

Zech在专利文献WO 02/078647中描述了可固化牙科用印模材料，其包含带有烯键式不饱和双键的有机聚硅氧烷。该文献描述了两种不同粘度的有机聚硅氧烷的混合物的应用。然而，其所公开的材料表现出根据ISO 4823的小于或等于35 mm的稠度。

由于现有技术中已知制剂的上述不足，人们非常需要得到含有可固化有机聚硅氧烷的制剂以克服这些不足。

因此，人们希望有这样一种制剂，该制剂用于制备在固化后具有良好抗撕裂强度的弹性体，而又不必牺牲大部分用于交联单体的制剂成分。本发明的另一个目的是提供包含可固化有机聚硅氧烷的制剂，该制

剂在固化后得到具有良好的抗撕裂强度的弹性体，其中该制剂具有改善的滴下稠度。本发明的另一个目的是提供包含可固化有机聚硅氧烷的制剂，该制剂在固化后得到具有良好的抗撕裂强度的弹性体，其中该制剂具有一定粘度，从而使得该制剂能够在取得印模、特别是从口腔内取得印模时作为流动轻体材料和流动超轻体材料湿性材料使用。

令人惊讶的是，已经发现向包含至少两种有机聚硅氧烷(A1)和(A2)(其中(A2)的粘度值不同于(A1)的粘度值)的混合物的可固化材料中加入具有至少两个烯基的硅烷可显著地增加这类材料的抗撕裂强度，同时还可起到防止未固化材料根据ISO 4823的稠度值降低的作用，并可使制剂具有最大的自由度以提供具有特制性能的印模材料。

因此，本发明涉及可固化材料，其包含：

(A)至少两种不同的有机聚硅氧烷(A1)和(A2)，所述有机聚硅氧烷每分子具有至少两个烯键式不饱和基团；

(B)有机氢聚硅氧烷，所述有机氢聚硅氧烷每分子具有至少3个SiH基；

(C)可任选的、没有活性基团的有机聚硅氧烷；

(D)促进(A)与(B)之间反应的催化剂；

(E)可任选的亲水剂；

(F)填料；

(G)可任选的常规牙科用添加剂、助剂和着色剂；

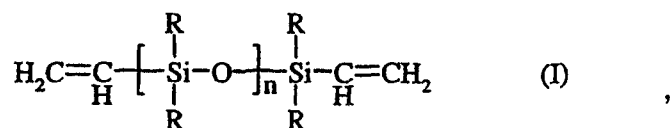
(H)至少一种硅烷，所述硅烷每分子具有至少两个链烯基

其中(A1)和(A2)具有不同的粘度，并且所述可固化材料根据ISO 4823的稠度为 $> 35 \text{ mm}$ 或 $> 40 \text{ mm}$ 或 $> 43 \text{ mm}$ 。

本发明的组分(A)总地包含具有至少两个侧端或末端三有机甲硅烷氧基的有机聚硅氧烷，其中该三有机甲硅烷氧基的三个有机基团的至少一个是具有烯键式不饱和双键的基团。通常，具有烯键式不饱和双键的基团可位于有机聚硅氧烷的任何单体单元上。然而，优选的是，具有烯键式不饱和双键的基团位于有机聚硅氧烷的聚合物链的末端单体单元上或至少与所述末端单体单元接近。在另一个优选实施方案中，至少两个具有烯键式不饱和双键的基团位于聚合物链的末端单体单元上。

除非另作特别说明，贯穿本文所使用的术语“单体单元”是指聚合物中形成聚合物骨架的重复结构成分。

优选具有这种通用结构的有机聚硅氧烷由下式表示：



其中基团 R 可各自独立地选择并且表示具有 1 到 6 个 C 原子的未取代的或取代的单价烃基，优选其不含脂肪族多重键，并且通常选择 n 以使有机聚硅氧烷的粘度为 4 到 100,000 mPa·s 或为 6 到 50,000 mPa·s。

通常，R 可表示任何具有 1 到 6 个 C 原子的未取代的或取代的单价烃基。相应的具有 1 到 6 个 C 原子的未取代的或取代的单价烃基可以是直链的，或者如果碳原子数超过 2，可以是支链或环状的。通常，R 可具有不妨碍组合物中至少一个其余组分并且不妨碍固化反应的所有类型的取代基。在本文的上下文中使用的术语“妨碍”是指这种取代基对组合物中至少一个其余组分或固化反应造成的、或对这二者都造成的任何影响，并且所述影响对硬化后制品的性能有害。在本文的上下文中使用的术语“有害”是指对前体或固化后的制品的性质的改变，其消极地影响与前体或固化后的制品的预定应用有关的前体或固化后制品的有用性。

在本发明的另一个优选实施方案中，至少 50% 的基团 R 为甲基。可存在于式 I 所示的有机聚硅氧烷中的其它的 R 基团的例子为乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基异构体、己基异构体、乙烯基、丙烯基、异丙烯基、2-和 3-正丁烯基、戊烯基异构体、己烯基异构体、氟取代的脂烃基（如 3,3,3-三氟丙基）、环戊基或环己基、环戊烯基或环己烯基或芳香族或杂芳香族基团（如苯基或取代的苯基）。这种分子的例子在美国专利第 4,035,453 号中描述。

上述式 I 所示的分子的制备方法通常为本领域技术人员所已知。可以根据例如在 W. Noll, "Chemie und Technologie der Silikone", Verlag Chemie Weinheim 2. edition 1964, 页数 162-206 或 J. Burghardt, Chemie

und Technologie der Polysiloxane in "Silikone, Chemie und Technologie", Vulkan Verlag, Essen, 1989, 页数 23-37 中描述的标准程序来实现相应分子的制备。

特别优选在指定粘度范围内的具有上述结构的直链聚二甲基硅氧烷，其末端基团由二甲基乙烯基甲硅烷氧基单元组成而链中的其它R基团为甲基。

如上所述，组分(A)包含至少两个不同成分(A1)和(A2)。包含超过两个不同成分的组分(A)也在本发明的范围内，如包含 3、4、5、6、7、8、9 或 10 个或更多成分，相应成分可被分别标记为(A3)、(A4)、(A5)、(A6)、(A7)、(A8)、(A9)和(A10)，直到总计含 n 个成分时第 n 个成分被标记为(A_n)。

为了实现本发明的优点，构成组分(A)的至少两个成分的粘度必须不同，优选相差至少一倍。这意味着至少(A1)和(A2)具有不同的粘度，并且优选一个成分（如(A2)）的粘度为由同一种粘度测量方法得到的另一个成分（如(A1)）的粘度的至少两倍。其中 A1 的粘度为 10mPa·s 到 7000mPa·s，A2 的粘度为 500mPa·s 到小于 60,000,000mPa·s。

本文中对于组分(A)的成分使用的术语“成分”是指至少在其重均分子量(在制备之后与其多分散性有关)上有可被测量的差别的有机聚硅氧烷。因此，本发明不认为具有不同链长的聚合物为不同成分，其中所述聚合物在用于制备一种类型的聚合物的方法中得到并且处于由所选方法实现的多分散性范围内，条件是该制备方法产生聚合物链长度的单模分散。

优选不同粘度之间的比值大于 2，例如为 5、10、20、30、40、50、60、70、80、90 或 100。不同粘度之间的比值甚至可以更高，如为 200、300、500、800、1000 或 5000。然而，其不应超过约 10000。应该记住上述值是指不同粘度之间的比值，而不是粘度值本身。

本发明的另一个优选实施方案为：在(A)的所有成分中，(A)的粘度最低的成分的粘度为约10到约7000mPa·s，或约10到约2000mPa·s，或约10到约1000 mPa·s，或约50到约500mPa·s，或约100到约300mPa·s。最优选(A)的粘度最低的成分的粘度为约150到约250mPa·s。

在另一个优选实施方案中，在(A)的所有成分中，(A)的粘度最高的

成分的粘度为约 500 到约 45000mPa·s, 如约 1000 到约 30000mPa·s 或约 3000 到约 15000mPa·s。当(A)的粘度最高的成分的粘度为约 4000 到约 10000mPa·s (如约 5000 到约 9000mPa·s 或约 6000 到约 8000mPa·s) 时, 可得到良好的结果。

在另一个优选实施方案中, 组分(A)包括至少三个成分, (A1)、(A2)和(A3)。在这种情况下, 如上所述定义的粘度关系对粘度最高的成分(A3)与粘度最低的成分(A1)同样适用。其余的成分(A2)通常可具有处在(A1)和(A3)的粘度值之间的粘度值。然而, 优选(A2)的粘度小于(A3)的粘度的一半并且大于(A1)的粘度值的二倍。在另一个优选实施方案中, 成分(A2) (在三个成分(A1)、(A2)和(A3)的组合中)的粘度为约 500 到约 10,000, 特别为约 1000 到约 5000 或为约 1500 到约 3000。

因此, 同样作为优选实施方案, 组分(A)包括至少3个各自具有不同粘度值的成分, 例如(A1)、(A2)和(A3), 并且在这三个成分中一个成分(如(A1))的粘度值最低, 而另一个成分(如(A3))的粘度值最高。

另外优选组分(A)中的成分数目为2到约5, 特别为2、3或4。最优选的是2个成分或3个成分。

优选的粘度测量方法使用Haake旋转粘度计RV20(转子MV, 量杯NV)进行。粘度在23℃下测量。在启动并校正系统之后, 安装转子MV。然后, 将要测量的材料加入到量杯NV中。使转子下降到量杯NV中, 而没有不应当的迟延。转子应该被最厚为1 mm的层覆盖。将要测量的材料在23℃下调和20分钟。开始测量并在开始测量20 s之后开始记录粘度值(mPa·s)。必须要小心量杯NV不可以有任何旋转或移动。得到的粘度值单位为mPa·s。上述的测量方法相应于DIN 53018-1。

组分(A)的各个成分可以在除了它们的粘度之外的其它参数上不同。所述成分在例如粘度和化学组成上不同也是可能的, 并且在本发明所教导的内容范围内。

通常, 可以相对自由地选择具有最低粘度的成分的量与具有最高粘度的成分的量之比, 这取决于前体和固化后的树脂所希望的性能。然而, 已经证明, 当粘度最低的成分的量与粘度最高的成分的量之比为约1 : 20到20 : 1 (特别是1 : 10到10 : 1或1 : 5到5 : 1) 时是有利的。例如, 比

值在约1:3到3:1或1:2到2:1时可得到良好的结果。另外已经证明,在某些情况下,当粘度最高的成分的量约等于或大于粘度最低的成分的量时是适当的,而粘度最高的成分的量与粘度最低的成分的量的比为约0.9:1到3:1。给出的所有比都是基于所述成分的重量得到的。

优选组分(B)为每分子具有至少3个与硅结合的氢原子的有机氢聚硅氧烷。优选这些有机氢聚硅氧烷包含约0.01重量%到约1.7重量%或约1.0重量%到约1.7重量%的与硅结合的氢。没有被氢或氧原子饱和的硅化合价由单价烃基R饱和,然而,其不含烯键式不饱和键。

每分子中与硅结合的氢原子可表示为mmol/g。从这方面看,组分(B)包含约1到约8.5 mmol/g的与硅结合的氢或约2到约6 mmol/g的与硅结合的氢。

组分(B)的粘度通常为约15到约600 mPa·s,或为约50到约250mPa·s。

组分(B)也可包括超过一种、可任选地为两种或三种不同的有机氢聚硅氧烷成分((B1)、(B2)、(B3))。

其烃基相应于如上所述定义的基团R,但是该烃基不含具有烯键式不饱和键的基团。在本发明的优选实施方案中,组分(B)中与硅原子结合的烃基的至少50%、优选100%为甲基。这种组分在关于结构和制备的上述文献中也有描述。

适当的组分(C)为如在W. Noll"Chemie and Technologie der Silikone", Verlag Chemie Weinheim,1968,页码212 ff中所述的不具有活性取代基的有机聚硅氧烷。优选这些有机聚硅氧烷为其中所有硅原子被氧原子或被具有1到18个碳原子的、取代的或未取代的单价烃基包围的直链的、支链的或者环状的有机聚硅氧烷。所述烃基可为甲基、乙基、C₂-C₁₀脂族基、三氟丙基、以及芳香族C₆-C₁₂基团。组分(C)可有助于使橡胶网状结构变薄和扩张,并可用作固化后的材料的增塑剂。

特别优选具有三甲基甲硅烷氧基端基的聚二甲基硅氧烷作为组分(C)。优选组分(C)以0重量%到40重量%、优选0重量%到20重量%或0.1重量%到10重量%的量用于本发明的材料中。

优选组分(D)为铂络合物,其可以通过用四甲基二乙基硅氧烷还原而从六氯铂酸制备。这种化合物为本领域技术人员已知的化合物。催

化或促进硅烷与烯键式不饱和双键加成交联的任何其它铂化合物同样是适当的。在例如美国专利第3,715,334号、美国专利第3,775,352号和美国专利第3,814,730号中描述了铂-硅氧烷络合物的例子。优选铂催化剂的用量以元素铂计算占组分(A)到(H)的材料总重量的0.00005重量%到0.05重量%，特别是0.0002重量%到0.04重量%。

为了控制加成反应的活性和防止早期固化，可加入能在特定时间段防止加成反应或能减慢加成反应的抑制剂，这是做是有利的。这种抑制剂是已知的，在例如美国专利第 3,933,880 号中有所描述。这种抑制剂的例子为炔类不饱和醇，如 3-甲基-1-丁炔-3-醇、1-乙炔基环己烷-1-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇和 3-甲基-1-戊炔-3-醇。基于乙烯基硅氧烷的抑制剂的例子为 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基硅氧烷和包含乙烯基的聚硅氧烷、低聚硅氧烷和二硅氧烷。这些抑制剂被认为是组分(D)的一部分。

组分(E)为亲水剂或通常能够给予本发明的组合物亲水性的试剂，与不含组分(E)的最早的硅组合物相比，组分(E)可降低水或含水组合物(如灰浆悬浮液等)液滴的润湿角，从而使整个组合物在潮湿的出口区域中具有更好的润湿性并从而使糊剂具有更好的流动性能。

测定印模材料亲水性的润湿角的测量方法在例如德国专利第 43 06 997 A 号第 5 页中描述。

优选亲水剂没有活性基团，使得它们不被结合到聚硅氧烷网状结构中。优选适当的亲水剂为不能共价结合到硬化后的聚合物网络中的亲水性硅氧烷油类润湿剂。适当的亲水剂在专利文献WO 87/03001和欧洲专利第B-0 231 420号中描述。

此外，例如在欧洲专利第 B-0 480 238 号中描述的乙氧基化的脂肪醇在优选的化合物范围内。此外，优选的亲水剂也包括例如从专利文献 WO 96/08230 已知的聚醚碳硅烷。还优选在专利文献 WO 87/03001 中描述的非离子型全氟烷基化表面活性物质。还优选的是在欧洲专利第 B-0 268 347 号中描述的非离子型表面活性物质，即其中列举的壬基酚乙氧基化物、聚乙二醇的单酯和二酯、脱水山梨糖醇酯以及聚乙二醇的单醚和二醚。

亲水剂的用量通常占有所有组分的总重量的0重量%到约10重量%，

优选为0重量%到2重量%，最优选为0.2重量%到1重量%。优选在本发明的固化后的材料表面上水滴的润湿角在3分钟之后小于 60° ，特别优选小于 50° ，特别是小于 40° 。

本发明的组合物还包括作为组分(F)的填料，并且其优选为疏水性填料的混合物。可使用多种无机疏水性填料，例如二氧化硅、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、无机盐、金属氧化物和玻璃。已经发现可使用的二氧化硅的混合物包括：衍生自结晶二氧化硅的那些，如粉碎的石英(4-6 μm)；无定形二氧化硅，如硅藻土(4-7 μm)；以及硅烷化的热解法二氧化硅，如由 Cabot 公司生产的 Cab-o-Sil TS-530(160-240 m^2/g)。

控制上述材料的尺寸和表面积以控制得到的组合物的粘度和触变性。如本领域技术人员已知的那样，可用一种或多种硅烷化试剂来表面处理一些或全部上述疏水性填料。这种硅烷化作用可通过使用已知的卤代硅烷或硅叠氮化物实现。这种填料可以占组合物重量的约5重量%到约65重量%、特别是约10重量%到约60重量%、或约20重量%到约50重量%。

可用作组分(F)的填料包括非增强性填料，例如水晶、方石英、硅酸钙、硅藻土、硅酸锆、蒙脱石（如膨润土、沸石），包括分子筛，如硅酸铝钠、金属氧化物粉末（如氧化铝或氧化锌或它们的混合氧化物）、硫酸钡、碳酸钙、石膏、玻璃和塑料粉末。

适当的填料还有增强性填料，诸如例如热解或沉淀的硅酸和硅铝混合氧化物。上述填料可经过疏水化处理，例如通过用有机硅烷或硅氧烷来处理或通过醚化使羟基转化为烷氧基来处理。可使用一种类型的填料或至少两种填料的混合物。优选选择粒度分布使得填料的粒度不超过50 μm 。

填料(F)的总量通常占组分(A)到(H)的 10%到 90%，优选 30%到 80%。

特别优选增强性填料和非增强性填料的组合。在这方面，增强性填料的量为约 1 重量%到约 10 重量%，特别是约 2 重量%到约 5 重量%。

所述总量中的余量（即约 9 重量%到约 70 重量%，特别是约 28 重量%到约 55 重量%）为非增强性填料。

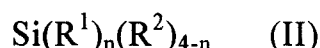
将已经优选进行疏水化表面处理的以热解方式制备的高分散性硅酸优选用作增强性填料。表面处理可以使用例如二甲基二氯硅烷、六甲基二硅氮烷、四甲基环四硅氧烷或聚甲基硅烷进行。

特别优选的非增强性填料为可经过表面处理的石英、方石英和硅酸铝钠。通常使用如在增强填料情况中所述的相同方法进行表面处理。

此外,本发明的牙科用材料可任选地包含添加剂如增塑剂、颜料、抗氧化剂、脱模剂等作为组分(G)。例如,可采用化学体系以减少通常由于乙烯基聚合作用产生的氢气排气的量或使其程度降低。因此组合物可包含用于清除和吸收这种氢气的精细粉碎的铂金属。可将铂金属沉积在表面积约0.1到40 m²/g的基本上不溶性的盐上。适当的盐为具有适当粒度的硫酸钡、碳酸钡和碳酸钙。其它底物包括硅藻土、活性氧化铝、活性碳等。特别优选无机盐以使所得到的包含它们的材料具有改善的稳定性。分散在盐上的铂金属占催化剂组分的重量的百万分之0.2到百万分之2。已经发现分散在无机盐颗粒上的铂金属的使用基本上消除或减少了牙科用硅氧烷固化过程中的氢气排气。

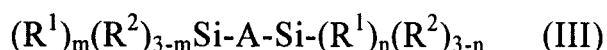
本发明的材料可包含0重量%到2重量%、优选0重量%到1重量%的这种添加剂。

本发明的组分(H)包含至少一种具有至少2个烯键式不饱和基团的硅烷化合物。优选的硅烷化合物为通式II所示:



其中R¹为可与SiH基团进行加成反应的具有2到12个碳原子的直链、支链或环状的单价烯键式不饱和取代基, R²为具有1到12个碳原子的不含可与SiH基团进行加成反应或对这种反应具有有害影响的基团的单价基团, n为2、3或4。特别优选的基团R¹为乙烯基、烯丙基和炔丙基, 特别优选基团R²为直链或支链的C₁-C₁₂烷基。

进一步优选的硅烷化合物为通式III所示:



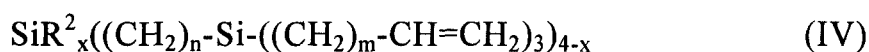
其中 R^1 和 R^2 和 n 彼此独立地被选择并且如上所述定义，A为具有1到10000个碳原子的可包含氮原子或氧原子的二价的直链、支链或脂环、杂环、芳香族或杂芳香族的基团， m 为2或3并优选为3。二价基A的例子为：亚乙基；亚丙基；亚丁基；亚戊基；亚己基；亚庚基；亚辛基；亚壬基；亚癸基； $-H_2C-Ar-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-Ar-C_2H_4-$ ，其中Ar为芳香族的二价基、优选为苯基，或以下通式所示的二价聚醚基团： $-CH_2CH_2CH_2-O-[C_aH_{2a}O]_b-CH_2CH_2CH_2-$ ，其中 $1 \leq a \leq 5$ ， $0 \leq b \leq 2000$ 。

还适合用作组分(H)的为硅烷树枝状高分子。通常，三维的、高度有序的低聚物和聚合物被称作树枝状高分子，其从小的核心分子开始通过不断重复的反应顺序而合成。具有至少一个活性部位的单体或聚合物分子适合于作为核心分子。其在与聚集在核心分子活性部位的反应物进行一级或多级反应中被转化，并使其具有两个新的活性部位。核心分子和反应物的转化产生核心单元(零代)。通过重复反应，第一反应物层的活性部位被其它的反应物转化，每次再将至少两个新的支链部位引入到分子中(第一代)。

渐进式的支链化使每代的原子数目以几何级数增长。由于反应物可能的共价键数目是一定的，总体尺寸只能线性增长，因此分子一代一代地变得更加紧密地挤在一起并且其形状从海星形改变为球形。零代和每个进一步增加的代的树枝状高分子可为用作本发明组分(H)的树枝状高分子。优选的是第一代的那些树枝状高分子，虽然也可使用具有高出多代的那些树枝状高分子。

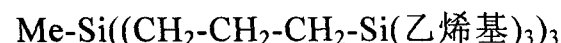
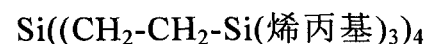
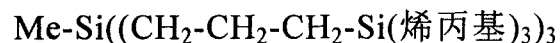
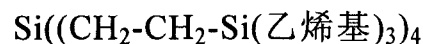
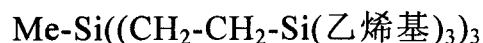
通过在第一个步骤中用三烯基或四烯基硅烷(优选烯丙基和乙烯基)与氢氯代硅烷转化得到第一代或更高代的树枝状高分子作为核心分子。这些产物进一步用烯基-格利雅(Grignard)化合物转化。

在这种情况下特别优选的是下式IV所示的第一代树枝状高分子：



其中 R^2 如上定义， $n=2、3、4$ 或 5 ， $m=0、1、2$ 或 3 ， $x=0$ 或 1 。

特别优选的符合通式(IV)的树枝状高分子为：



A. W. van der Made 和 P. W. N. M. van Leeuwen 在 J. Chem. Soc. *Commen.* (1992), 页码 1400 和 *Adv. Mater.* (1993), 5, no. 6, 页码 366 ff 中描述了那些硅烷树枝状高分子的主要合成方法。合成是这样开始的：例如，在乙醚中使用 10%过量的烯丙基溴化镁，将四氯化硅彻底烯丙基化为四烯丙基硅烷。另外，在铂催化剂的存在下，用三氯硅烷对烯丙基进行氢化硅烷化。

最后，进行在乙醚中用烯丙基溴化镁转化。由此，得到具有 12 个烯丙基端基的树枝状高分子。该第一代也可转化为第二代，得到 36 个烯丙基。相同的主题还被 D. Seyferth 和 D. Y Son 在 *Organometallics* (1994), 13, 2682 - 2690 中讨论。

三烯基或四烯基或五烯基或六烯基或七烯基或八烯基(环)硅氧烷与氢氯代硅烷的转化产物也可能作为核心分子。这些进一步用烯基-格利雅化合物转化，产生具有环状或直链硅氧烷核心的树枝状高分子。

本发明可使用纯化的三硅氧烷、四硅氧烷、五硅氧烷、六硅氧烷、七硅氧烷或八硅氧烷树枝状高分子以及这些树枝状高分子的任何混合物。

硅烷树枝状高分子、其制备和作为清漆的应用在德国专利第 A-196 03 242 号和第 195 17 838 号以及欧洲专利第 A-0 743 313 号中已知。其中列举的树枝状高分子也适合于本发明的目的。多官能烯基化合物更适合作为核心。

特别适合的是三羟甲基丙烷三烯丙基醚、四烯丙基季戊四醇、Santolink XI-100 (Monsanto公司)、四烯丙基氧乙烷、1,3,5-苯三碳酸三烯丙酯、1,2,4-苯三碳酸三烯丙酯、1,2,4,5-苯四碳酸四烯丙酯、磷酸三烯丙酯、柠檬酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、三烯丙基氧基三嗪、六烯丙基肌醇、以及具有至少两个可任选地被例如o-烯丙基、n-烯丙基、o-乙烯基、n-乙烯基或对乙烯基苯酚醚基团取代的烯键式不饱和基团的常规化合物。

可能的多烯还在美国专利第3,661,744号和欧洲专利第A-0 188 880号中描述。多烯可具有例如以下结构： $(Y)-(X)_m$ ，m为大于或等于2的整数，优选为2、3或4，X选自 $-[RCR]_f$ 、 $-CR=CRR$ 、 $-O-CR=CR-R$ 、 $-S-CR=CR-R$ 、 $-NR-CR=CR-R$ 基团，f为1到9的整数，并且R基团为：H、F、Cl、呋喃基、噻吩基、吡啶基、苯基；以及取代的苯基、苄基；以及取代的苄基、烷基；以及取代的烷基、烷氧基；以及取代的烷氧基；以及环烷基和取代的环烷基，并且每个R可相同或不同。(Y)为由选自C、O、N、Cl、Br、F、P、Si；以及H中的原子构成的至少为双官能的有机基团。

例如至少为双官能碳酸的烯丙酯和/或乙烯酯为非常适合的多烯化合物。用于此目的的适合的碳酸为具有2到20个碳原子（优选5到15个碳原子）的碳链的那些。芳香族二碳酸（如苯二甲酸或偏苯三酸）的烯丙酯或乙烯酯也非常适合。多官能醇（优选至少三功能醇）的烯丙基醚也适合。三甲基丙烷的烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚或2,2-双-氧苯基丙烷-双(磷酸二烯丙基酯)可作为例子。氰尿酸三烯丙酯、三烯丙基三嗪三酮型化合物及其类似物也适合。

上述类型的树枝状高分子及其制备在美国专利第6,335,413 B1号中描述。

在本发明的另一个优选实施方案中，通式II或III所示的化合物或其混合物作为组分(H)。优选使用的通式II所示的化合物中，n为3或4、特别是4，并且基团 R^1 为乙烯基、烯丙基和炔丙基， R^2 为甲基或乙基。

在牙科应用中，组分(H)的存在量可为0.01重量%到10重量%，优选0.05重量%到5重量%或0.1重量%到1重量%。即使非常小量地添加组分

(H)也可能引起印模材料抗撕裂强度的显著增加。在优选实施方案中，组分(H)在牙科用材料中的存在量为0.1重量%到约2重量%，例如0.15重量%到低于1重量%。

优选的是，选择组分(A)、(B)和(H)的数量，使得对于每摩尔组分(A)和(H)中的不饱和双键，存在0.5到10摩尔组分(B)中的SiH单元。牙科用材料中组分(A)、(H)和(B)的量占有所有组分的总重量的5重量%到70重量%。优选为10重量%到60重量%，特别是15重量%到50重量%。

本发明的材料可以通过将组分(A)到(H)混合并随后在称为氢化硅烷化的加成反应中使其固化，其中在铂催化剂(D)的影响下，组分(B)的SiH基团被分别加入到组分(A)和(H)的不饱和基团中。

在优选实施方案中，本发明的材料包含：

5重量%-70重量%的组分(A)、(B)与(H)的组合，

0重量%-40重量%的组分(C)，

以元素铂计算占材料总重量的 0.00005重量%-0.05重量%的组分(D)，

0重量%-10重量%的组分(E)，

10重量%-90重量%的组分(F)，

0重量%-5重量%的组分(G)，以及

0.1重量%-50重量%的组分(H)。

在另一个优选实施方案中，本发明的材料包含：

10重量%-60重量%的组分(A)、(B)与(H)的组合，

0重量%-20重量%的组分(C)，

以元素铂计算占材料总重量的 0.0002重量%-0.04重量%的组分(D)，

0重量%-2重量%的组分(E)，

30重量%-80重量%的组分(F)，

0重量%-2重量%的组分(G)，以及

0.1重量%-20重量%的组分(H)。

出于储存稳定性的原因，优选将材料配制为其中全部组分(B)都在于所谓的基础糊剂中的双组分剂型。全部组分(D)与基础糊剂物理性地

分开，并在于所谓的催化剂糊剂中。组分(A)或(H)或这两者可分别存在于催化剂糊剂或基础糊剂中，优选有一部分的组分(A)和(H)分别存在于基础糊剂中，一部分组分(A)或(H)存在于催化剂糊剂中。

因此，本发明还涉及本发明的材料，其中所述材料以基础糊剂和与其物理性地分开的催化剂糊剂的形式存在，全部组分(B)存在于基础糊剂中，全部组分(D)存在于催化剂糊剂中，而其余的组分可任选地在两种糊剂中分配。

组分(C)、(E)、(F)和(G)可以以其全量存在于催化剂糊剂或基础糊剂中，其中优选每种相应组分有一部分存在于催化剂糊剂中，有一部分存在于基础糊剂中。

用于制备可固化组合物的催化剂糊剂与基础糊剂的体积比可为 10:1 到 1:10。特别优选基础糊剂:催化剂糊剂的体积比为约 1:1 到约 5:1 (5份基础糊剂:1份催化剂糊剂)。在 1:1 的体积比的情况中，组分(A)到(H)如下分配在基础糊剂和催化剂糊剂中。

表 1

组分	在基础糊剂中 (重量%)	在催化剂糊剂中 (重量%)	在催化剂糊剂和基础糊剂中的总量(重量%)
(A)	0-60	0-60	0-60
(B)	2-60	-	1-30
(C)	0-20	0-20	0-20
(D)	-	0.0001-0.1	0.00005-0.05
(E)	0-10	0-10	0-10
(F)	10-90	10-90	10-90
(G)	0-4	0-4	0-2
(H)	0-50	0-50	0.1-50

在体积比为 5 份基础糊剂对 1 份催化剂糊剂的情况中，优选可使用如下的数量比：

表 2

组分	在基础糊剂中 (重量%)	在催化剂糊剂中 (重量%)	在催化剂糊剂和基础糊剂中的总量(重量%)
(A)	0-60	0-60	0-60
(B)	1.2-36	-	1-30
(C)	0-24	0-20	0-20
(D)	-	0.00025-0.25	0.00005-0.05
(E)	0-10	0-10	0-10
(F)	10-90	5-90	10-90
(G)	0-2.4	0-4	0-2
(H)	0-10	0-10	0.01-10

对于5:1的体积比,可以将两种糊剂填充到管型薄膜袋中,在即将使用之前,使用例如PENTAMIX®混合机(可得自3M ESPE AG)的混合和定量装置对其混合。

采用双室型盒或胶囊形式的剂量也是可能的。

通常可通过将各个组分以上述给出的量混合而得到本发明的混合物。

因此,本发明还涉及制备本发明材料的方法,其中将组分(A)、(B)、(D)、(F)、(H)和可任选的一种或多种组分(C)、(E)和(G)混合。

本发明还涉及制备双组分剂型材料的方法,其中将组分(B)与一种或多种组分(A)、(C)和(E)到(H)混合以形成基础糊剂,将组分(D)与一种或多种组分(A)、(C)和(E)到(H)混合以形成催化剂糊剂。

本发明的材料特别适合于作为牙科用材料,并且其特征在于具有约2.1到约6 Mpa、或约2.2到约5 MPa、特别是约2.4到约4 MPa的非常优秀的抗撕裂强度。然而,已经发现在抗撕裂强度不超过大于约8 MPa的值时是有利的。通常,抗撕裂强度值为约2.1到3.5 MPa、特别是约2.4到3.2 MPa时可使固化后的印记具有顺利的可移动性,但仍保持制备体的细节。

优选本发明的材料的端面硬度可为肖氏硬度 $A \geq 40$ 、优选 ≥ 45 ,特

别优选肖氏硬度 $A \geq 50$ ，并具有优异的低加工粘度和不滴下稠度。本发明的固化后的材料的肖氏硬度A的上限为约70，或约65。

本发明的材料可表现出改善的弹性，可以伸长率测量，至少约50%，优选至少约70%。本发明的材料伸长率的上限为约300%，优选小于约250%或小于约200%。

材料的另一个优选特征在于其根据ISO 4823的稠度大于36 mm，优选大于37 mm或更优选大于38 mm或甚至更优选大于40 mm。最优选的本发明材料表现出超过41 mm的稠度，例如42到48 mm的稠度。根据ISO 4823的稠度的上限为约50 mm。

本发明的材料还表现出改善的滴下性能，由于配制的自由性，可以较大范围地控制流变性能。优选未固化但已经混合的本发明的材料前体的滴下性能(滴下稠度)根据本文描述的测量方法测定至少是足够的。

因此，本发明还涉及可固化材料在制备牙科用印模材料中的应用，所述可固化材料包含：

(A)至少两种不同的有机聚硅氧烷成分(A1)和(A2)，所述有机聚硅氧烷每分子具有至少两个烯键式不饱和基团，

(B)有机氢聚硅氧烷，所述有机氢聚硅氧烷每分子具有至少3个SiH基，

(C)可任选的、没有活性基团的有机聚硅氧烷，

(D)促进(A)与(B)之间反应的催化剂，

(E)可任选的亲水剂，

(F)填料，

(G)可任选的常规牙科用添加剂、助剂和着色剂，

(H)至少一种硅烷，所述硅烷每分子具有至少两个链烯基，

其中所述至少两种不同的有机聚硅氧烷成分(A1)和(A2)具有不同的粘度，并且所述可固化材料根据ISO 4823的稠度大于35 mm。

通过以下实施例进一步详细解释本发明。

实施例

在以下实施例中，配制几种基础糊剂和催化剂糊剂以表示四烯丙基

硅烷及其与有机聚硅氧烷的组合使用对材料的抗撕裂强度、硬度和稠度的影响。

实施例 A (组分(A));

化合物	量[重量%]
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 200 cSt	19.250
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 7000 cSt	24.750
聚甲基氢硅氧烷(1.78 mmol/g SiH, 50 cSt)	6.000
聚甲基氢硅氧烷(4.00 mmol/g SiH, 100 cSt)	7.000
聚二甲基硅氧烷, 10 cSt	7.000
疏水化的热解法二氧化硅(100 m ² /g)	4.000
疏水化的方石英填料(平均粒度: 3 μm)	29.500
黄色颜料	0.500
聚醚表面活性剂	1.500
四烯丙基硅烷	0.500

实施例 B(组分(A))

化合物	量[重量%]
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 200 cSt	19.750
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 7000 cSt	24.750
聚甲基氢硅氧烷(1.78 mmol/g SiH, 50 cSt)	6.000
聚甲基氢硅氧烷(4.00 mmol/g SiH, 100 cSt)	7.000
聚二甲基硅氧烷, 10 cSt	7.000
疏水化的热解法二氧化硅(100 m ² /g)	4.000
疏水化的方石英填料(平均粒度: 3 μm)	29.500
黄色颜料	0.500
聚醚表面活性剂	1.500

实施例 C(组分(A))

化合物	量[重量%]
-----	--------

乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 200 cSt	19.000
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 7000 cSt	24.750
聚甲基氢硅氧烷(1.78 mmol/g SiH, 50 cSt)	6.000
聚甲基氢硅氧烷(4.00 mmol/g SiH, 100 cSt)	7.000
聚二甲基硅氧烷, 10 cSt	7.750
疏水化的热解法二氧化硅(100 m ² /g)	4.000
疏水化的方石英填料(平均粒度: 3 μm)	29.500
黄色颜料	0.500
聚醚表面活性剂	1.500

实施例 D(组分(A))

化合物	量[重量%]
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 200 cSt	10.000
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 7000 cSt	15.750
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 1000 cSt	18.000
聚甲基氢硅氧烷(1.78 mmol/g SiH, 50 cSt)	6.000
聚甲基氢硅氧烷(4.00 mmol/g SiH, 100 cSt)	7.000
疏水化的热解法二氧化硅(100 m ² /g)	4.000
疏水化的方石英填料(平均粒度: 3 μm)	29.500
黄色颜料	0.500
聚醚表面活性剂	1.500
四烯丙基硅烷	0.750

实施例 E(组分(B))

化合物	量[重量%]
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 200 cSt	13.500
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 7000 cSt	28.000
聚二甲基硅氧烷, 10 cSt	5.000

方石英填料(平均粒度: 3 μm)	50.000
疏水化的热解法二氧化硅(100 m^2/g)	2.600

实施例 F (组分(B))

化合物	量[重量%]
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 200 cSt	13.641
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 7000 cSt	27.778
聚二甲基硅氧烷, 10 cSt	4.216
疏水化的热解法二氧化硅(100 m^2/g)	2.579
疏水化的方石英填料(平均粒度: 3 μm)	49.603
黄色颜料	0.099
铂催化剂溶液	1.578
四烯丙基硅烷	0.496

实施例 G(组分(B))

化合物	量[重量%]
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 1000 cSt	29.000
乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷, 7000 cSt	12.500
聚二甲基硅氧烷, 10 cSt	5.000
方石英填料(平均粒度: 3 μm)	50.000
疏水化的热解法二氧化硅(100 m^2/g)	2.600
黄色颜料	0.100
铂催化剂溶液	0.800

结果:

组合		抗撕裂强度	肖氏硬度 A
组分(A)	组分(B)	(24 小时)[MPa]	10 分钟/24 小时
实施例 A	实施例 E	2.97	54/57
实施例 B	实施例 E	2.02	45/45

实施例 C	实施例 F	2.80	55/60
实施例 D	实施例 G	2.5	56/59

在加入到标准盒中之后，使用静态混合器使这些实验性糊剂以1:1 (基础糊剂和催化剂糊剂)混合。

测量：

抗撕裂强度：

根据B 6×50 DIN 50125使用Zwick 1435万能试验机撕裂六个哑铃形状样品来测量抗撕裂强度数据。样品直径为6 mm，其长度为50 mm。通过静态混合器将基础糊剂和催化剂糊剂混合并填充到黄铜模型中。在23℃的温度下进行24小时之后，取出样品，进行六次测量并测定平均值。

凝固时间：

在室温下的凝固时间数据用 Shawburry 硫化仪进行测定。凝固时间的终止点定义为固化曲线下降到 10 mm 线以下后的时间。

为了测定 3 型硅氧烷材料的滴下性能，将 1.0 ± 0.2 g 材料混合并定量加入到标准凸形玻璃盘($d = 60$ mm)中。将材料($v/v = 1 : 1$)在特制盒中用特制的静态混合头自动混合。必须将材料形成以 15 ± 1 mm 的平均直径与玻璃接触的环形区域。在混合 15 秒之后，将设置有材料的玻璃盘倒置固定，以便材料可以落下。测量材料滴下的量。0%的量评价为(+); >0%、<20%的量评价为(0); >20%的量评价为(-)。

抗撕裂强度和最大伸长率

结果：

组合	抗撕裂强度 (24 小时) [MPa]	肖氏硬度 A (DIN 53505) 10 分钟/24 小时	稠度 ISO 4823 [mm]	凝固时间 [分钟 : 秒]	滴下稠度
----	---------------------------	--------------------------------------	------------------------	------------------	------

基础 糊剂	催 化 剂 糊 剂					
印记 II 低粘度 规则形状 ^a		1.5	52/56	41		0
Dimension Garant ^b L		1.6	44/45	42		+
Aquasil XLV ^c		3.2	35/36	46		-
A	E	3.0	54/57	44	5:20	+
B	E	2.0	45/45	46	4:30	+
C	F	2.8	55/60	43	4:30	+

a: 不包含四烯丙基硅烷

b: 不包含四烯丙基硅烷

c: 包含VQM树脂

市售的材料和B/E的组合不是本发明的实施例。

结果表明,本发明的材料提供了现有技术中所未发现的独特的抗撕裂强度、肖氏硬度和稠度的组合性能。