



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92110249.6

[51] Int.Cl⁵

C08L 83/04

[43] 公开日 1993 年 3 月 24 日

[22] 申请日 92.8.31

[30] 优先权

[32] 91.9.6 [33] DE [31] P4129613.3

[71] 申请人 瓦克化学有限公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72] 发明人 海恩茨·赫夫纳 米夏埃尔·斯特普

彼得·休伯 约翰·米勒

理查德·施密德科费尔

阿诺尔德·加哈默

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 程伟

A61C 11/00

说明书页数: 27 附图页数:

[54] 发明名称 储存稳定的聚硅氧烷组合物

[57] 摘要

储存稳定的聚硅氧烷组合物由下列组分组成:
(A) 含具有脂族双键的聚硅氧烷组分和贵金属催化剂, 和 (B) 含具有 Si-H 基团和若合适时还含脂族双键的聚硅氧烷组合物, 不含贵金属催化剂而含具有与 (聚) 硅氧烷基体化学结合的亚烷基醚单元的 (聚) 硅氧烷基体的亲水改性剂, 和 (i) 在组分 (A) 中所含的具有脂族双键的基团, 和 / 或 (ii) 在组分 (B) 中所含的 Si-H 基团和 / 或具有脂族双键的基团。储存稳定的聚硅氧烷组合物适于作为齿印模组合物使用。

<21>

权 利 要 求 书

1、可制得永久水可润湿的高弹性硫化橡胶的、储存稳定的聚硅氧烷组合物，由以下组分组成：

(A) 含具有脂族双键的聚硅氧烷组合物和贵金属催化剂，和

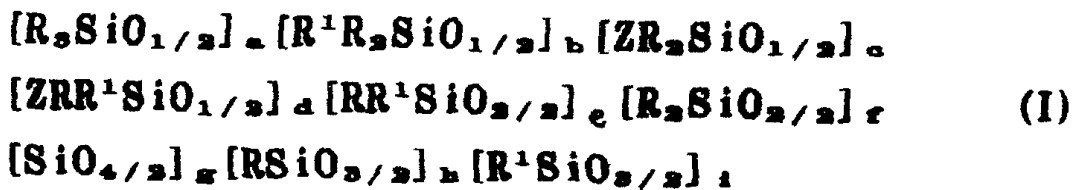
(B) 含具有 Si-H 基团和若合适时还含脂族双键的聚硅氧烷组分，不含贵金属催化剂而含具有与 (聚) 硅氧烷基体化学结合的亚烷基醚单元的 (聚) 硅氧烷基体的亲水改性剂，和

i) 在组分 (A) 中所含的具有脂族双键的基团，和 / 或

ii) 在组分 (B) 中所含的具有 Si-H 基团和 / 或具有脂族双键的基团。

2、如权利要求 1 中所要求保护的储存稳定的聚硅氧烷组合物，其中亲水改性剂含具有脂族双键的基团和组分 (A) 中的 i) 和组分 (B) 中的 ii)。

3、如权利要求 1 或 2 中所要求保护的储存稳定的聚硅氧烷组合物，其中亲水改性剂具有通式 I：



其中 R 代表氢原子或由 Si-C 结合的相同或不同单价的、任意的卤取代的 C₁-C₁₈ 烃基，其中至少一个 R 基含有脂族双键或代表氢原子；

R² 代表通式 II：



其中E代表单键或C₁-C₆亚烷基，Y代表相同或不同的C₁-C₄亚烷基，R²代表羟基或C₁-C₆烷氧基或C₁-C₆氧羰基烷基，x为1至20；和Z与R²定义相同或代表氢原子；

附加条件是a、b、c和d在每种情况中，彼此独立地具有数值为0至8，a+b+c+d总和为2至8，a+b+c+d+e+f+g+h+i总和为10至400，a+c+f+g+h总和与b+d+e+i总和的比例为100:1至1:1。

4、如权利要求3中所要求保护的储存稳定的聚硅氧烷组合物，其中a+c+f+g+h与x(b+d+e+i)的比例为60:40至90:10。

5、如权利要求3或4所要求保护的储存稳定的聚硅氧烷组合物，其中x具有数值为3至10。

6、如权利要求3至5中任何一个所要求保护的储存稳定的聚硅氧烷组合物，其中f>0.8(f+g+h+i)，e>0.6(d+e+i)，b、c、d、g、h和i<0.2(a+b+c+d+e+f+g+h+i)。

7、如权利要求3至6中任何一个所要求保护的储存稳定的聚硅氧烷组合物，其中a>0.5(a+b+c+d)。

8、权利要求1至7中任何一个所要求保护的储存稳定的聚硅氧烷组合物作为齿印模组合物的用途。

储存稳定的聚硅氧烷组合物

本发明涉及在硫化之后可制得永久水可润湿的高弹体的储存稳定的聚硅氧烷组合物，聚硅氧烷组合物的亲水改性剂的制备方法，及它们作为齿印模 (**dental impression**) 组合物的用途。

硫化制得高弹体的聚硅氧烷组合物广泛作为印模组合物使用。已证实加成—交联体系特别适用于这种应用，因为它们与缩合—交联体系相反，凝固快，不需大量的令人讨厌的催化剂。

疏水聚硅氧烷的硅烷印模制剂的应注意的缺点是润湿表面，如口腔中的组织、牙齿或牙齿修补物表面的准确印迹几乎是不可能的，这是由于水的高表面张力、水分试图得到具有最低表面积的形状。因此，水分以水滴形式存在于被制得的印迹和印模组合物的表面之间。

表面活性印模组合物引起水分在将制得的印模的表面上扩散，形成薄水膜。因此，避免了印模中的空心腔，达到表面结构的精确复制。

已知把聚硅氧烷组合物与相对低分子量的表面活性剂混合来制备水可润湿的硅氧烷印模组合物。K. B. Norling, M. H. Reisbick等人在**The Journal of Prosthetic Dentistry**, 42, 842-847 (1979) 中披露了壬基酚氧基聚(乙氧基)乙醇的用途。DE-A-3721784 (S. Futami和S. Te

rauchi ; 在1988年1月21日于**G-CDental Industrial Corp. (Todyo, JP)**上公开了蛋白质、亲水硅油和非离子表面活性剂的用途。1987年8月12日公开的**EP-A-231420 (H. Gribi; Dentsply GmbH, Konstanz, DE)**披露了在聚硅氧烷组合物中含有亚烷基醚基的硅氧烷组分的用途。

以上印模组合物具有的缺点是表面活性剂有时具有从印模组合物中分层的趋势，并移至其表面或由于印模组合物中弱键的原因，在与水介质接触时被萃取出来。在后种情况下，在完成应用目的之前，例如在移出湿润表面之后重复硅氧烷印模湿润特性，在诸如石膏这样的含水印模制剂的帮助下，采用水漂洗，消毒、杀菌或制成复制品来丧失水的润湿性。

溶于水或水溶性有机溶剂中的有机硅氧烷/亚烷基醚共聚物作为已知的抗雾剂已在1970年5月21日公开的**DE-A 1519412 (E. L. Morehouse; Union Carbide Corp.; New York, U.S.A)**中描述。共聚物含可能有脂族双键或**Si-H**。

根据所描述的制备方法，在铂催化剂存在下，氢化硅烷化反应中含烯丙基端基的亚烷基醚基与二氯甲基硅烷反应。产物接着用含乙烯基、**Si-H**基、氯和甲基的硅烷水解得到共聚物。

聚醚单元与聚硅氧烷骨架组分中每一组分之间的结

合，尤其在EP-A-231420中建议作为硅氧烷印模组合物使用。由其通过交联聚醚单元可得到永久水可润湿的硫化橡胶。

然而，EP-A-231420描述了改进润湿性并可与聚硅氧烷组合物混合的具有亚烷基醚基的硅氧烷组分，DE-A-1519412描述了可在聚硅氧烷组分上交联的作为亲水改性剂的具有亚烷基醚基的聚硅氧烷，在它们的制备中含有一定量的贵金属催化剂。外还有至今已能制备的含少量Si-H基团的、含双键的亲水改性剂和至今已能制备的含少量双键的、含Si-H基团的亲水改性剂。

由于上述缺陷，当已知的共聚物用作亲水改性剂时，它们与包含具有脂族双键的聚硅氧烷组分和贵金属催化剂的两组分橡胶组分(A)或与包含具有Si-H基团的聚硅氧烷组分的组分(B)都不能制得储存稳定的混合物。在所有情况中，在储存阶段形成硫化橡胶。

分开储存亲水改性剂不是令人满意的解决办法，因为在实际应用时，三个组分的聚硅氧烷组合物很难控制。

本发明目的是提供能制得永久水可润湿的高弹性的硫化橡胶的聚硅氧烷组合物。组合物的两个组分对于储存过程中初期硫化作用是稳定的。

本发明涉及一种能制得永久水可润湿的高弹性的硫化橡胶的储存稳定的聚硅氧烷组合物，该组合物由下列组分组成：

(A) 含具有脂族双键的聚硅氧烷组分和贵金属催化剂，

和

(B) 含具有 Si-H 基团和如果合适时还含脂族双键的聚硅氧烷组合物，不含贵金属催化剂而含具有与 (聚) 硅烷基体化学结合的亚烷基醚单元的 (聚) 硅氧烷基体 (**matrix**) 的亲水改性剂和

(i) 在组分 (A) 中所含的具有脂族双键的基，和 / 或

(ii) 在组分 (B) 中所含的 Si-H 基团和 / 或具有脂族双键的基。

根据本发明，在可使用的两组分体系中，硫化所需的贵金属催化剂混入组分 (A) 的聚硅氧烷组合物中。即使所使用的组分 (B) 和催化剂不含脂族双键，如果组分 (B) 含催化剂也不能得到具有令人满意的储存稳定性的聚硅氧烷组合物。例如经填料或改性剂引入的残余水分，当有 Si-H 基团和催化剂时导致了氢的放出。

因此，为了储存，含 Si-H 基团的亲水改性剂可仅混入组分 (B) 中 含 Si-H 基团并根据本发明制备的亲水改性剂制得了储存稳定的组分 (B)。

根据本发明制备的含有脂族双键的亲水改性剂，因为它不含贵金属催化剂，所以也可混入组分 (B) 中 在这种情况下，组分 (B) 中脂族双键的含量不会引起麻烦。然而，如果亲水改性剂不含 Si-H 基团的话，也可以混入组分 (A) 中。根据本发明，聚硅氧烷组合物的储存稳定的组分可用含脂族双键的亲水改性剂制备。

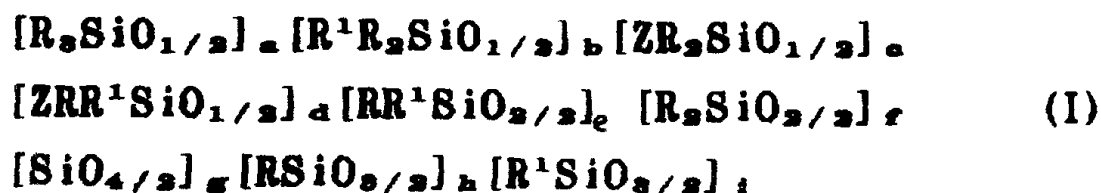
根据本发明，储存稳定的聚硅氧烷组合物在硫化之

前和之后都具有很好的水润湿性。硫化橡胶在与含水体系相对长时间接触后，例如在消毒之后，其润湿性也几乎保持不变。

优选的亲水改性剂只含具有脂族双键的基，并被包含于组分 (B) 和组分 (A) 中。在该方案中，储存稳定的聚硅氧烷组合物中的亲水改性剂的总量和亲水性质可显著增加，不会有分层发生。

本方案另一优点是亲水改性剂可在两组分中均匀以相同浓度存在。当使用新的应用形式时，如带有附装的静电混合器的双腔塑化筒 (**double-chamber cartridges**)，由于混合时间很短，上述这一点就很重要了。

根据本发明，在优选的聚硅氧烷组合物中，亲水改性剂具有通式 I



其中 R 基代表氢原子或相同或不同的单价的、SiC 结合任意的卤取代的 C₁-C₁₂ 烃基，其中至少一个 R 基含有脂族双键或代表氢原子；

R¹ 代表通式 II：



其中 E 代表单键或 C₁-C₆ 亚烷基，Y 代表相同或不同的 C₁-C₄ 亚烷基，R² 代表羟基或 C₁-C₆ 烷氧基或 C₁-C₆ 氧烷基烷基，x 为 1 至 20；

Z与R²定义相同或代表氢原子；

附加条件是a、b、c和d在每种情况中，彼此独立地具有数值为0至8，a+b+c+d总和为2至8，a+b+c+d+e+f+g+h+i总和为10至40，a+c+f+g+h总和：b+d+e+i总和的比例为100：1至1：1。

R基的例子为烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基和叔戊基、己基如正己基、庚基如正庚基、辛基如正辛基和异辛基，如2, 2, 4-三甲基戊基，壬基如正壬基、癸基如正癸基、十二烷基如正十二烷基；环烷基，如环戊基、环己基、环庚基和甲基环己基；芳基，如苯基、萘基；烧芳基，如邻、间、对甲苯基、二甲苯基和乙苯基；和芳烷基，如苄基和 α -、 β -苯乙基。

当适宜的时候，以上R基含有脂族双键。例子为烯基，如乙烯基、烯丙基、5-己烯-1基、E-4-己烯-1-基、Z-4-己烯-1-基、2-(3-环己烯基)乙基和环十二-4, 8-二烯基。

卤代的C₁-C₁₂烃基的例子为被氟、氯、溴和碘原子取代的烷基，如8, 8, 8-三氟-正丙基、2, 2, 2, 2', 2'-六氟异丙基，七氟异丙基，和卤芳基，如邻、对、间-氯苯基。

优选的没有脂族双键的R基为甲基和苯基。优选的有脂族双键的R基为乙烯基、烯丙基、5-己烯-1-基。

亚烷基为二价直链或支链烷基，其借助于烷基碳原子上的两个键与亲水改性剂结合。

烷氧基为与氧原子结合的直链或支链烷基。

氧羰烷基为具有直链或支链烷基的羧酸残基。

以上烷基例子也涉及上述的亚烷基、烷氧基和氧羰基烷基。

优选的亚烷基、烷氧基和氧羰基烷基具有1-3个碳原子。

f的大数值和**e**、**x**的小数值改进了聚硅氧烷组合物和亲水改性剂的掺混性 (**m i s c i b i l i t y**)。优选的亲水改性剂很好地与组分(A)和(B)混合，若**a + c + f + g + h** : **x (b + d + e + i)**的比例为**60 : 40**至**90 : 10**，**x**数值优选为**3**至**10**，则能使聚硅氧烷组合物具有好的水润湿性。

如果保持改性剂的硅氧烷基体的相对低程度支化，亲水改性剂与聚硅氧烷组合物的掺混性就特别好，也就是说**f > 0.8 (f + g + h + i)**，**e > 0.6 (d + e + i)**，**b**、**c**、**d**、**g**、**h**和**i** **< 0.2 (a + b + c + d + e + f + g + h + i)**，尤其是**< 0.1 (a + b + c + d + e + f + g + h + i)**，优选地，硅氧烷基体中一半多的端基只选取**R**基，也就是说**a > 0.5 (a + b + c + d)**。尤其是**a > 0.6 (a + b + c + d)**。

若**a + b + c + d + e + f + g + h + i**的总和为**10**至**400**，优选**10**至**220**，尤其**20**至**160**

时，亲水改性剂具有好的加工性质，也就是说能迅速、均匀地与聚硅氧烷组合物混合。

制备的结果，亲水改性剂常含少量代表羟基的Z基。若亲水改性剂含Si-H基团或混入含Si-H基团的组分(B)中，为了使消弱储存稳定性的，即降低储存稳定性的氢析出，在这情况下， $c + d$ 必须 $< 0.02(a + b + c + d + e + f + g + h + i)$ 。优选在含低于约10%的硅氧烷单元中含有可水解的Z基团，也就是说， $c + d < 0.1(a + b + c + d + e + f + g + h + i)$ 。

组分(A)优选含聚硅氧烷的组分，其每分子中含SiC-结合的C₁-C₆烷基，尤其是甲基和/或苯基，和含至少2个C₁-C₆链烯基，其含脂族双键。优选的链烯基为乙烯基和烯丙基。优选地，1分子含不多于10个链烯基。

组分(A)的聚硅氧烷的链长优选应为每分子不超过2000Si单元，特别优选的是在两端具有乙烯端基和链长40至1200Si单元的聚二甲基硅烷。在25℃，粘度优选35至100,000mm²/s，尤其是500至10,000mm²/s。

组分(A)基本不含Si-H基团，这样在储存过程中，不会由于含有贵金属催化剂而形成所不需要的硫化橡胶。储存稳定的聚硅氧烷组合物的组分(A)优选含有用于硫化的贵金属催化剂，铂族金属和/或其化合物，优选铂和/或其化合物。至今已用于把Si-H基

因加成到脂族不饱和化合物上的所有催化剂在本发明中都可使用。这些催化剂的例子为附在载体如二氧化硅、氧化铝或活性碳上的金属性的和细分散的铂、铂的化合物或铂的络合物，例如卤化铂，如 PtCl_4 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，铂-烯烃络合物、铂-醇络合物、铂-醇化物络合物、铂-醚络合物、铂-醛络合物、铂-酮络合物，包括 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与环己酮的反应产物，铂-二烯基硅氧烷络合物、尤其是含或不含有可测的无机结合的卤原子的铂-二烯基四甲基二硅氧烷络合物，双-(γ -甲基吡啶)-二氯化铂、三亚甲基二吡啶-二氯化铂、二环戊二烯二氯化铂、二甲基亚砷二亚乙基二氯化铂 (I) 和四氯化铂与烯烃和伯胺或仲胺或伯和仲胺的反应产物，如溶在 1-辛酮中的四氯化铂与仲丁基胺，或根据 EP-B-110370 的铵-铂络合物的反应产物。

铂催化剂优选使用量在各种情况中，以元素铂和基于组分 (A) 和 (B) 中的聚硅氧烷组分的总量计，为 0.5 至 500 ppm (重量) (每百万份之份数 (重量))，尤其是 2 至 400 ppm (重量)，上述大多数铂催化剂是活性的，从而能抑制过早交联得到高弹体的抑制剂必须加入组分 (A) 和/或 (B) 中。若例如使用根据 EP-B110370 的铵-铂络合物，就不需要抑制剂。

抑制剂是已知的，并在如 US-A8,983,8

80中描述。这些抑制剂的例子为炔属不饱和醇，如3-甲基-1-丁炔-3-醇、1-乙炔基环己-1-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇和3-甲基-1-戊炔-3-醇。以乙烯基硅氧烷为基础的抑制剂的例子为1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基硅氧烷和含乙烯基的聚、低聚和二硅氧烷。

组分(B)含聚硅氧烷的一种组合物，该聚硅氧烷组分优选含SiC-结合的C₁-C₆烷基，尤其是甲基和/或苯基，并且每分子中至少有3个Si-H基团。优选的1分子含不多于5个Si-H基团。

具有Si-H基团的组分(B)的聚硅氧烷链长优选每分子不超过1000Si单元。在25℃粘度优选20至50,000mm²/s，尤其是100至5000mm²/s。

组分(B)优选另外含具有脂肪族双键的聚硅氧烷，其优选与上述组分(A)的聚硅氧烷有相同性质。

组分(A)和组分(B)除含有以上组分外，都可含有填充剂，如非补强填充剂，也就是说具有高至50m²/g的BET表面积的填充剂，如石英、方英石、硅藻土、硅酸钙、硅酸锆、蒙脱石，如膨润土、沸石，包括分子筛，如铝硅酸钠、金属氧化物粉末，如氧化铝或氧化锌，或其混合氧化物，硫酸钡、碳酸钙、石膏、玻璃粉末和粉状塑料；和补强填充剂，也就是说具有大于50m²/g的BET表面积的填充剂，如热解制备的硅胶、沉淀的硅胶和具有高BET表面积的硅/铝混

合氧化物。所提到的填充剂可被再生成疏水的，例如用有机硅烷或有机硅氧烷处理或用羟基醚化成烷氧基。可以使用一种类型填充剂，或者也可使用至少两种填充剂的混合物。两组分中填充剂总量优选10-80%（重量）。

组分（A）和组分（B）都可另外含有颜料，如二氧化钛或铝尖晶石，如钴/铝尖晶石。所述的颜料在两组分中优选总含量不大于10%（重量）。

除以上组分外，为了特殊的目的，组分（A）和组分（B）都可含添加剂。适宜的添加剂为杀真菌剂、杀菌剂、杀藻剂、杀微生物剂、生味物质、增香物质、腐蚀抑制剂和并非优选的有机溶剂。每种情况中，组分（A）和（B）优选含添加剂的量为0.001-1%（重量），尤其是0.01-0.1%（重量）。

亲水改性剂的含量，按组分（A）和（B）的总重量计，优选为0.1-15%，尤其是1-10%（重量）。

优选选择组分（A）和（B）的量的比例以致它们能被测量并迅速地和容易地混合。例如，1：5至5：1量的比例是很有利的。

为了制备本发明使用的并不含贵金属催化剂的通式（I）的亲水改性剂，起始物优选通式II的硅烷：



其中 R^1 、R和Z具有式（I）中所给出的定义，为了除去制备硅烷所需的贵金属催化剂，在反应之前硅烷被

蒸馏。为此目的，通式Ⅲ的硅烷应很易挥发。然而，优选的 x 值为 3 至 10，R 代表甲基或乙基。

起始化合物和含 Si-H 基团或双键的硅烷Ⅲ的副产物也经蒸馏除去。

在以下通式Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ中，R和Z具有式(I)中所给出的定义，j代表2至2000中的一个整数，k代表3至6中的一个整数。

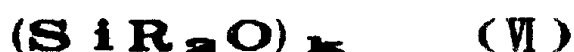
根据本发明使用的亲水改性剂可通过硅烷共水解作用来制备，如在 DE-A-1519412 (在这里也相当于 W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone" (Chemistry and Technology of the Silicones), 1968年, 第2版, 168页以及下面等等, Verlag Chemie, Weinheim) 中说明的。含具有脂族双键的硅结合基团的亲水改性剂优选已知的方法来制备，即通过单体、被蒸馏的通式Ⅲ硅烷与含具有脂族双键的硅结合基团的其它可水解硅烷和通式Ⅳ的硅烷：



和/或通式Ⅴ的硅氧烷：



和/或通式Ⅵ的硅氧烷：



的混合水解和混合缩合来制备。

含 Si-H 基团的亲水改性剂优选已知的方法来

制备，即通过单体、被蒸馏的通式Ⅲ硅烷与含Si-H的其它可水解硅烷、通式Ⅳ的硅烷和若适宜时式Ⅴ和Ⅵ的硅氧烷的混合水解或混合缩合来制备。

含Si-H基团和附加的含具有脂族双键的基团的亲水改性剂优选用已知方法来制备，即通过单体、被蒸馏的通式Ⅲ的硅烷与含Si-H的其它可水解硅烷、含具有脂族双键的硅结合的基团的其它可水解硅烷、通式Ⅳ的硅烷和若适宜时式Ⅴ和Ⅵ的硅氧烷的混合水解或混合缩合来制备。

制备亲水改性剂的混合缩合或混合水解在酸缩合催化剂存在下进行。氯化氮化磷 (Phosphorus nitride chlorides) 是优选的用于该方法的酸缩合催化剂。以这种形式或它们反应产物形式使用的这些化合物都基本上由磷、氮和氯原子组成。这些化合物也称作二氯化氮化磷、氯化氮化磷、phosphorus nitrils chloride。这些化合物的式子特别是 $(\text{PNC l}_2)_x$ 、 $\text{C l}_2\text{PNPC l}_2\text{NPC l}_2$ 、 P C l_2 和 $\text{C l}_2\text{PNPC l}_2\cdot\text{P C l}_2$ 。

氯化氮化磷，特别是通过五氯化磷与氯化铵反应得到的那些化合物是制备亲水改性剂的方法中优选使用的。它们是，尤其是通过400份（重量）五氯化磷与130份（重量）氯化铵反应（根据Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 57卷, 1924, 第1345页）和/或2摩尔五氯化磷与1摩尔氯化铵反应

(根据US-A-3839388)所得到的氯化氮化磷。最后提到的这种类型的氯化氮化磷是优选的。

酸缩合催化剂优选以下面所列的一种溶剂的溶液加入。

根据本发明，亲水改性剂的制备可在溶剂存在下或无溶剂存在下进行。如果使用溶剂，在0.1MPa下具有沸点或沸腾范围高至120℃的溶剂或溶剂混合物是优选的。该溶剂的例子为醚，如二噁烷、四氢呋喃、乙醚和二甘醇二甲醚；氯化烃，如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷和三氯乙烯；烃，如戊烷、正己烷、己烷异构体混合物、庚烷、辛烷、洗涤汽油、石油醚、苯、甲苯和二甲苯；或这些溶剂的混合物。

术语溶剂不意味着所有组分必须溶于其中。反应也可在一个或多个反应组分的悬浮液或乳化液中进行。反应也可在具有溶混性区的溶剂混合物中进行，在每种情况中至少有一个反应组分溶于每个混合的相中。

在DE-A-3903137 (J. Schuster等人；1990年8月16日公开，Wacker Chemie GmbH, DE)中描述的氯化氮化磷组分的使用，作为加溶剂的表面活性剂、和不含卤素的溶剂是特别优选的。

根据本发明，储存稳定的聚硅氧烷组合物可作为齿压迹组合物使用，用于准确复制口内腔表面和用于复制齿系模型 (dental dentition mo

de 1 s)。它们也可以用于身体其它部分如耳道的印迹使用，和用于具有亲水性质的硅氧烷高弹体对之有利的所有目的，例如用于接触镜片、修补物或植入物，和非医学目的使用。

在下列实施例中，除非每种情况中另有说明，

(a) 给的所有量都按重量计；

(b) 所有压力为 **0.10 MPa** (绝对的)；

(c) 所有温度为 **25°C**；

(d) **Me** 代表甲基

(e) 乙烯基聚合物 **1** 代表带有 α -， ω -乙烯基的聚二甲基硅氧烷，**25°C** 用 **Brookfield** 方法测定的粘度约 **7000 mm²/s**；

(f) 交联剂代表无水二有机聚硅氧烷，其含有二甲基硅氧烷单元和含作为端单元的含有二甲基氢硅氧烷单元的甲基氢硅氧烷单元，其中每个甲基氢硅氧烷单元中存在 **10** 个二甲基硅氧烷单元，并且在 **25°C** 粘度为 **150 MPa s**；

(g) 催化剂代表 **Pt-1, 3-二乙烯基-1, 1, 3, 3-四甲基硅氧烷基络合物**；

(h) 抑制剂代表具有平均 **5** 至 **10** 个二甲基硅氧烷单元和 α ， ω -乙烯基的二甲基硅氧烷。

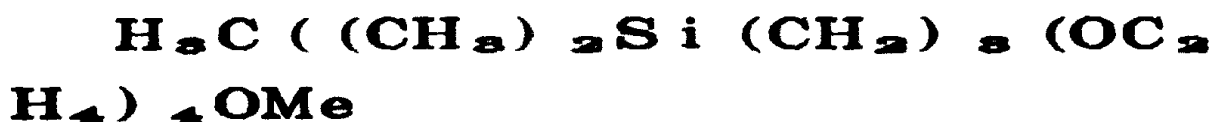
实施例 1：根据本发明的亲水改性剂 (改性剂 1) 的制备

(a) 硅烷合成：

1000g通式为：



[聚乙二醇 AM 250 (来自Hoechst AG)]
的聚乙二醇醚和14.6g浓度为1%的双(1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-二乙烯基二硅氧烷)铂络合物的己烷溶液(=100ppm Pt)的混合物在70℃下与460g二氯甲基硅烷反应, 在挥发性组分于50℃/4mbar下蒸出之后, 1326g淡黄色的油状物作为剩余物保留下来, 并与1440g异丙醇反应。蒸馏直至200℃/2 mbar得到646g淡黄色液体, 其具有下面通式:

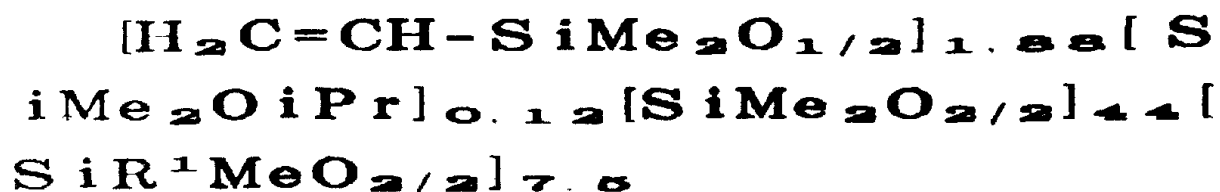


(硅烷1)

b) 平衡化 (混合缩合)

在搅拌下, 0.54g浓度25%的溶于1, 2, 3-三氯丙烷的氯化氮化磷(“PNC1₂”)的溶液, 在室温下加到153g含乙烯基二甲基端基和具有链长约220Me₂SiO单元的聚二甲基硅氧烷(粘度1000mPas; 来自Wacker-Chemie GmbH)和2.6g二甲基乙烯基氯硅烷中, 混合物加热到100℃。在100℃, 1.5小时内加入根据a)制备的116g硅烷1, 同时搅拌。混合物接着在100℃搅拌1小时。用63g水水解后, 蒸出挥发组

分，得到 210g 剩余物，红褐色透明油状物，粘度为 100mm²/s。根据元素分析 (X-射线荧光) 不含可测出量的 Pt。根据 ²⁹Si-和 ¹H-NMR 谱，得到的亲水改性剂的通式为：



其中 R¹ = (CH₂)₈ (OC₂H₄)₄ OMe

实施例 2：根据本发明的亲水改性剂 (改性剂 2) 的制备

(B) 硅烷合成：

在 70℃，在 0.67g 四氯化铂 (=100ppm Pt) 存在下，2.688g 通式为：



[Arlypon AL6 (甲基化的) (来自 Hoechst AG)]

的聚醚与 1072g 二乙氧基甲基硅烷反应，蒸馏直至 200℃/2 mbar，得到 2624g 硅烷，通式为：



(硅烷 2)

b) 平衡化:

341 g 八甲基环四硅氧烷、12.3 g 氯二甲基乙烯基硅烷和 262 g 硅烷 2 在 80°C 下, 在 2.2 ml 浓度为 25% 的溶于 1, 2, 3-三氯丙烷的 PNC 1₂ 溶液存在下被平衡化。加入 139 g 水之后, 在常压下, 蒸馏至 120°C 蒸出所有挥发组分。得到 476 g 粘度 200 mm²/s 的油状剩余物。根据 ²⁹Si-和 ¹H-NMR 谱, 得到的亲水改性剂 2 的通式为:



其中 $\text{R}^1 = (\text{CH}_2)_3 (\text{OC}_2\text{H}_4)_6 \text{OMe}$

实施例 3: 不根据本发明亲水改性剂 (改性剂 3) 的制备

在 80°C, 在 145 mg 六氯铂酸存在下, 336 g 溶于 50 ml 甲苯的通式为



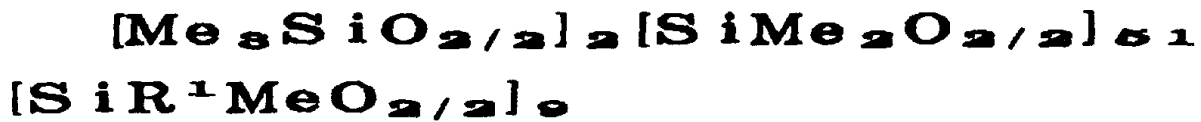
[Arlypon AL6 (甲基化的) (来自 Hoechst AG)]

的聚醚的溶液与 1115 g 通式为:



的聚硅氧烷反应。在真空下, 除去高挥发组分, 剩余物

用 30 g 活性炭和 40 g 硅胶过滤后，得到 1414 g 红褐色油状物，粘度为 210 mm²/s。根据 ¹H-²⁹Si-NMR 谱，具有以下通式：



其中 R¹ = (CH₂)₈ (OC₂H₄)₈ OMe

Si-H 残余量以 ¹H-NMR 光谱测定为 0.35 mol%。根据元素分析，油状物含 65 ppm 铂。

实施例 4：根据本发明“低稠度”（‘light body’） 齿印模组合物的制备

组分 (A)

在能被排空的、容量为 6 L 和每分钟平均搅拌速度 150 转的不锈钢行星式混合器中，将

- 1890 g 乙烯基聚合物 1 和
- 30 g 亲水改性剂 2（相当于 1%（重量））与
- 840 g 具有粒子大小为 1 - 30 μm 的石英粉（来自 Quarzwerke Frechen）
- 60 g Aerosil R972（来自 Degussa AG）
- 120 g 具有孔结构和粒子大小为 1 - 20 μm 的焙烧过的硅藻土（来自 Ceca S.A.）
- 10 g 氧化铬绿颜料和
- 6 g TiO₂ 颜料混合，

在 60 分钟过程中，混合物被加工成均匀的、自动调平

(**self-leveling**) 的组合物。之后，加入

-- **36 g** 催化剂和

-- **3 g** 抑制剂。

在 **50-100 mbar** 减压下，总混合物再进一步搅拌 **15** 分钟。

组分 (B)

在能被排空的、容量为 **6 L** 和每分钟平均搅拌速度为 **150** 转的不锈钢行星式混合器中，将

-- **1250 g** 乙烯基聚合物 1

-- **150 g** 亲水改性剂 2 (相当于 **4.91%** (重量)) 和

-- **450 g** 交联剂

与

-- **960 g** 具有 **1-30 μm** 粒子大小的石英粉 (来自 **Quarzwерke Frechen**)

-- **120 g Aerosil R972** (来自 **DeGussa AG**)

-- **90 g** 具有孔结构和 **1-20 μm** 粒子大小的焙烧过的硅藻土 (来自 **Ceca S.A.**) 和

-- **36 g** 的氧化铬绿颜料混合，

在 **60** 分钟过程中，混合物被加工成均匀的自动调平的组合物。

然后，在 **50-100 mbar** 减压下，混合物再进一步搅拌 **15** 分钟。

实施例 5：根据本发明“中稠度” (“medium body”) 齿印模组合物的制备

组分 (A)

在能排空的、容量为 6 L 和每分钟平均搅拌速度为 150 转的不锈钢行星式混合器中，将

-- 1530 g 乙烯基聚合物 1

-- 30 g 亲水改性剂 2

-- 1260 g 具有 1 - 30 μm 粒子大小的石英粉 (来自 Quarzwerke Frechen)

-- 60 g Aerosil R972 (来自 Degussa AG)

-- 180 g 具有孔结构和 1 - 20 μm 粒子大小的焙烧过的硅藻土 (来自 Ceca S.A.) 和

0.15 g Co/Al 尖晶石颜料混合，

在 60 分钟过程中，混合物被加工成均匀的糊状组合物。之后，加入

-- 36 g 催化剂和

-- 3 g 抑制剂。

在 50 - 100 mbar 减压下，总混合物再搅拌 15 分钟。

组分 B

在能被排空的、容量为 6 L 和每分钟平均搅拌速度为 150 转的不锈钢行星式混合器中，将

-- 1200 g 乙烯基聚合物 1

- - 150g亲水改性剂 2
 - - 360g交联剂
 - - 1020g具有1 - 30 μ m粒子大小的石英粉 (来自Quarzwерke Frechen)
 - - 150g Aerosil R972 (来自Degussa AG)
 - - 90g具有孔结构和1 - 20 μ m粒子大小的焙烧过的硅藻土 (来自Ceca S.A.) 和
 - - 6gTiO₂染料
 - - 40g Co/Al尖晶石颜料混合,
- 在60分钟过程中, 混合物被加工成均匀糊状组合物。
在50 - 100mbar减压下搅拌15分钟。

实施例 6

组分A和B按实施例4中方法制备, 只是使用不是根据本发明制备的亲水改性剂3替代根据本发明制备的亲水改性剂2。

实施例 7

组分A和B按实施例5中方法制备, 只是使用不是根据本发明制备的亲水改性剂3替代根据本发明制备的亲水改性剂2。

实施例 8

在实施例5中, 5ppm铂以六氯铂酸 (= O. O

5g H_2PtCl_6) 形式加入组分 B 中。

实施例 9

就这些印模制剂与含水体系（消毒）接触的润湿性质变化而论，下面提出的试验结果提供了根据本发明的压迹制剂 I 和 II 优于相当于现有技术的制剂（印模制剂 III 和 IV）的实验证据。

硅氧烷印模制剂 I、II、III 和 IV 以规定的组分 (A) : (B) = 1 : 1 的混合比例相互混合均匀，然后加入圆筒形不锈钢模（高 6mm，直径 35mm 中）。这样在室温下，几分钟后，就可能从模中移去圆筒形的硫化橡胶。

制剂 I、II、III 和 IV 的硫化橡胶样品沿着它们的直径垂直至圆形表面二等分。放在表面上一滴蒸馏水，用显微测角器，在应用水滴之后的 30 秒和 3 分钟的时间之隔，测量水接触角。接着水滴用少量纤维素从硫化橡胶表面吸附掉，硫化橡胶样品 I、II、III 和 IV 放在可比较的消毒条件下（在室温下于浓度为 1.37% 含水的 $KClO_3$ 溶液中保存 6 小时）。在消毒之后，硫化橡胶样品再用纤维素干燥，在它们每个表面上放一滴蒸馏水，使用显微测角器，再进行水接触角比较测量。

以各种情况中 6 个试验样品的平均值，试验结果总结在下表 I 中，证明了实施例 4 和 5 中根据本发明的储存稳定的聚硅氧烷组合物的制剂 I 和 II 与不同根据本发明的制剂 III 和 IV 相反，在用水介质杀菌后，一点也没表

现出萃取现象。

显微测角器的牌号是NRL C.A. Goniometer, 型号100-230, 来自Rame-Hart Inc., USA.

表 I

制剂	根据ADA	在杀菌之前水		在杀菌之后水	
		19 ⁻¹ 粘度	接触角测量值	接触角测量值	接触角测量值
		30秒	3分钟	30秒	3分钟
I 根据本发明 实施例4	低	66°	46°	66°	47°
II 根据本发明 实施例5	中等	63°	45°	63°	45°
2 不是根据 本发明	低	64°	44°	63°	62°
3 不是根据 本发明	中等	100°	61°	103°	75°

1 American Dental Asocia

t i o n (缩写为ADA), 规范 19
**2 II: Express; Light Body R
e g u l a r S e t**; 来自3M公司
3 IV: Unosil S; 来自De Trey D
e n t s p l y G m b H

实施例 10: 实施例 4 至 8 齿印模组合物储存稳定性
试验

每种情况中的结果列于表 I 中。

a) 根据 ADA 19 的稠度测量

组分 A 和 B 及组分 A 和 B 的 1: 1 混合物在室温下 (RT) 下储存 1 天或在 70°C 下储存 7 天, 接着根据 **A m e r t i c a n D e n t a l A s s o c i a t i o n** 规范 19 (ADA 19) 试验:

0. 50ml 混合物放入用聚乙烯或玻璃纸覆盖的玻璃盘中。在 1 1/2 分钟后, 0. 5ml 的物质被聚乙烯或玻璃纸薄层覆盖, 玻璃盘重量 75 ± 5 g 加 500 g。在混合起始后 12 分钟, 移去负载 (玻璃盘和 500 g 重量), 测量最大和最少直径, 从三次测定的平均值计算稠度数值, 并四舍五入到最接近毫米数。

b) 适用期 (pot life) 测量

组分以 1: 1 比例在锥形适用期杯 (PL 杯) 中使用刮刀混合。在混合起始的同时开始定时。混合操作均匀并强烈地进行, 并持续 45 秒钟。在混合之后, 混合操作慢慢继续。

当产品操作不再可能时，就达到适用期 (PL)。

c) 水接触角的测量

组分A和B根据实施例9以1:1比例被硫化并试验。

d) 硫化的印模制剂的肖式硬度 (Shore hardness)

1:1混合物在室温下充分硫化15分钟，然后根据DIN53505试验

e) 齿印模组合物的肉眼评价

组分A和B以1:1比例混合45秒钟，然后用肉眼评价。

表 II

根据 ADA19 的 稠度(mm)	实施例4		实施例5		实施例6		实施例7		实施例8	
	RT	70℃	RT	70℃	RT	70℃	RT	70℃	RT	70℃
a) 组分 A	45	43	44	43	45	37	44	35	44	44
组分 B	45	46	45	44	45 1)		45 2)		45 3)	
组分 A+B	39	38	34	32	39		33		33	
b) 造周期(秒)	210	205	210	200	200		210		200	
c) 3分钟之层水接触角	46°	46°	45°	45°	46°		45°		45°	
d) 15分钟层的肖氏硬度 DIN 53505	38	40	51	52	38		51		51	
e) 肉眼评价	均匀 自动 调平的 组合物	如同 在 RT	均匀 糊状的 组合物	如在 RT	均匀 自动 调平的 组合物	4)	均匀 糊状的 组合物	5)	均匀 糊状的 组合物	完全 硫化的 组合物

1), 2), 3) 因硫化橡胶存在, 没测出

4), 5) 完全硫化的组合物

7d/70℃ = 在干燥橱中, 在70℃, 组分储存7天。