



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104246606 B

(45)授权公告日 2019.05.10

(21)申请号 201380018791.4

J·斯代姆普夫尔

(22)申请日 2013.04.11

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 郭广迅

申请公布号 CN 104246606 A

(51)Int.Cl.

G03F 7/00(2006.01)

(43)申请公布日 2014.12.24

G03F 7/029(2006.01)

(30)优先权数据

A61K 6/083(2006.01)

12163824.1 2012.04.11 EP

A61C 13/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

G03F 7/027(2006.01)

2014.10.08

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/EP2013/057635 2013.04.11

WO 01/12679 A1, 1999.10.19,

(87)PCT国际申请的公布数据

WO 01/12679 A1, 1999.10.19,

W02013/153183 DE 2013.10.17

CN 101689019 A, 2010.03.31,

(73)专利权人 义获嘉伟瓦登特公司

WO 2004108799 A1, 2004.12.16,

地址 列支敦士登沙恩

CN 1153794 A, 1997.07.09,

专利权人 维也纳科技大学

WO 2009032228 A2, 2009.03.12,

(72)发明人 W·瓦赫特 J·艾伯特 D·沃瑟

审查员 王聪

N·莫斯奈尔 V·莱因伯格尔

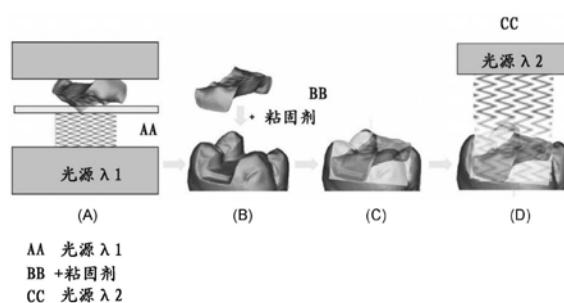
权利要求书3页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

复合树脂组合物及其用途、用立体石印术制备牙组件的方法

(57)摘要

本发明涉及一种复合树脂组合物在立体石印制备基于复合树脂的牙科成型件的用途，所述复合树脂组合物包含：(a)至少一种聚合反应性粘合剂；(b)在小于400nm的波长处具有最大吸收的第一光聚合引发剂；(c)在至少400nm的波长处具有最大吸收的第二光聚合引发剂；和(d)在小于400nm的波长处具有最大吸收的吸收剂。本发明还涉及用于立体石印制备牙科成型组件的方法以及所述复合树脂组合物在所述方法中的应用。


 AA 光源 $\lambda 1$
 BB +粘固剂
 CC 光源 $\lambda 2$

1. 一种复合树脂组合物用于立体石印制备基于复合树脂的牙科成型件的用途，所述复合树脂组合物包含：

(a) 至少一种聚合反应性粘合剂，

(b) 在小于400nm的波长处具有最大吸收的第一光聚合引发剂，所述第一光聚合引发剂选自氧化膦、苯偶姻、苯偶酰缩酮、乙酰苯、二苯甲酮、噻吨酮及其混合物，

(c) 在至少400nm的波长处具有最大吸收的第二光聚合引发剂，所述第二光聚合引发剂选自 α -二酮、酰基锗化合物、茂金属及其混合物，和

(d) 在小于400nm的波长处具有最大吸收的吸收剂，所述吸收剂选自苯并三唑、三嗪、二苯甲酮、氰基丙烯酸酯、水杨酸衍生物、受阻胺光稳定剂、无机盐及其混合物。

2. 根据权利要求1所述的用途，其中，所述第一光聚合引发剂的具有最长波长的最大吸收在300至小于400nm的波长处。

3. 根据权利要求2所述的用途，其中，所述第一光聚合引发剂的具有最长波长的最大吸收在330至小于400nm的波长处。

4. 根据权利要求3所述的用途，其中，所述第一光聚合引发剂的具有最长波长的最大吸收在345至小于400nm的波长处。

5. 根据权利要求4所述的用途，其中，所述第一光聚合引发剂的具有最长波长的最大吸收在360至小于400nm的波长处。

6. 根据权利要求1所述的用途，其中，所述第二光聚合引发剂的具有最长波长的最大吸收在400至600nm的波长处。

7. 根据权利要求6所述的用途，其中，所述第二光聚合引发剂的具有最长波长的最大吸收在400至500nm的波长处。

8. 根据权利要求7所述的用途，其中，所述第二光聚合引发剂的具有最长波长的最大吸收在420至480nm的波长处。

9. 根据权利要求1所述的用途，其中，所述吸收剂的具有最长波长的最大吸收在300至小于400nm的波长处。

10. 根据权利要求9所述的用途，其中，所述吸收剂的具有最长波长的最大吸收在330至小于400nm的波长处。

11. 根据权利要求10所述的用途，其中，所述吸收剂的具有最长波长的最大吸收在345至小于400nm的波长处。

12. 根据权利要求11所述的用途，其中，所述吸收剂的具有最长波长的最大吸收在360至小于400nm的波长处。

13. 根据权利要求1所述的用途，其中，所述第一和第二光聚合引发剂的最大吸收波长之差为至少5nm。

14. 根据权利要求13所述的用途，其中，所述第一和第二光聚合引发剂的最大吸收波长之差为至少10nm。

15. 根据权利要求14所述的用途，其中，所述第一和第二光聚合引发剂的最大吸收波长之差为至少15nm。

16. 根据权利要求1所述的用途，其中，所述第一光聚合引发剂选自酰基和二酰基氧化膦、苯偶姻、苯偶姻烷基醚、苯偶酰二烷基缩酮、 α -羟基乙酰苯、 α -二烷氧基乙酰苯、 α -氨基

乙酰苯、烷基噻吨酮及其混合物。

17. 根据权利要求16所述的用途,其中,所述第一光聚合引发剂选自2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦及其混合物。

18. 根据权利要求1所述的用途,其中,所述第二光聚合引发剂选自 α -二酮、单酰基和二酰基锗化合物、环戊二烯钛及其混合物。

19. 根据权利要求18所述的用途,其中,所述第二光聚合引发剂选自 α -二酮,并且所述组合物任选地包含胺促进剂。

20. 根据权利要求19所述的用途,其中,所述第二光聚合引发剂选自樟脑醌、1-苯基-丙烷-1,2-二酮及其混合物。

21. 根据权利要求19所述的用途,其中,所述胺促进剂选自对-(二甲基氨基)苯甲酸乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基-对-甲苯胺、三乙醇胺及其混合物。

22. 根据权利要求18所述的用途,其中,所述第二光聚合引发剂选自单酰基三烷基和二酰基二烷基锗化合物及其混合物。

23. 根据权利要求22所述的用途,其中,所述第二光聚合引发剂选自苯甲酰基三甲基锗、二苯甲酰基二乙基锗、双(4-甲氧基苯甲酰基)-二乙基锗及其混合物。

24. 根据权利要求1所述的用途,其中,所述吸收剂选自邻-羟基苯基苯并三唑、邻-羟基苯基三嗪、邻-羟基二苯甲酮、氰基丙烯酸酯、受阻胺光稳定剂、水杨酸酯、纳米级二氧化钛和氧化锌及其混合物。

25. 根据权利要求24所述的用途,其中,所述吸收剂包含2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-十二烷基苯酚。

26. 根据权利要求1所述的用途,其中,所述至少一种聚合反应性粘合剂选自可自由基聚合的单体和预聚物。

27. 根据权利要求1所述的用途,其中,所述至少一种聚合反应性粘合剂选自单官能或多官能的(甲基)丙烯酸酯及其混合物。

28. 根据权利要求1所述的用途,其中,所述组合物进一步包含填充剂。

29. 根据权利要求1至28中任一项所述的用途,其中,所述组合物包含:

- (a) 5至90wt.-%的聚合反应性粘合剂,
- (b) 0.01至5.0wt.-%的第一光聚合引发剂,
- (c) 0.01至2.0wt.-%的第二光聚合引发剂,
- (d) 0.001至3.0wt.-%的吸收剂,和
- (e) 5至90wt.-%的填充剂,

在每种情况下均相对于所述组合物的总质量。

30. 根据权利要求1至28中任一项所述的用途,其中,所述牙科成型件具有镶嵌物、高嵌体、牙冠或齿桥的形状。

31. 根据权利要求29所述的用途,其中,所述牙科成型件具有镶嵌物、高嵌体、牙冠或齿桥的形状。

32. 借助立体石印术制备牙科成型件的方法,其中,

- (i) 通过局部引入最大发射在小于400nm的波长处的辐照来将复合树脂组合物逐层固

化,以形成三维体,其中,所述复合树脂组合物包含:

- (a) 至少一种聚合反应性粘合剂,
- (b) 在小于400nm的波长处具有最大吸收的第一光聚合引发剂,
- (c) 在至少400nm的波长处具有最大吸收的第二光聚合引发剂,和
- (d) 在小于400nm的波长处具有最大吸收的吸收剂,

所述复合树脂组合物为权利要求1至29中任一项所限定的复合树脂组合物,和
(ii) 通过引入最大发射在至少400nm的波长处的辐照来将所获得的三维体进一步固化。

33. 复合树脂组合物在根据权利要求32的方法中的应用,其中,所述复合树脂组合物包含:

- (a) 至少一种聚合反应性粘合剂,
- (b) 在小于400nm的波长处具有最大吸收的第一光聚合引发剂,
- (c) 在至少400nm的波长处具有最大吸收的第二光聚合引发剂,和
- (d) 在小于400nm的波长处具有最大吸收的吸收剂,

所述复合树脂组合物为权利要求1至29中任一项所限定的复合树脂组合物。

34. 复合树脂组合物在牙齿修复工艺中的应用,其中,所述复合树脂组合物包含:

- (a) 至少一种聚合反应性粘合剂,
- (b) 在小于400nm的波长处具有最大吸收的第一光聚合引发剂,
- (c) 在至少400nm的波长处具有最大吸收的第二光聚合引发剂,和
- (d) 在小于400nm的波长处具有最大吸收的吸收剂,

所述复合树脂组合物为权利要求1至29中任一项所限定的复合树脂组合物,其中,
(i) 通过局部引入最大发射在小于400nm的波长处的辐照来将所述复合树脂组合物逐层固化,以形成三维体,和

(ii) 将所获得的三维体引入患者的口腔中并通过引入最大发射在至少400nm的波长处的辐照来进一步固化。

35. 根据权利要求34的应用,其中在步骤(ii)中,首先施加一层牙粘固剂,以将牙组件粘固至牙齿,并且该层同样在步骤(ii)中的进一步固化期间固化。

36. 根据权利要求34或35的应用,其中所述三维体具有镶嵌物、高嵌体、牙冠或齿桥的形状。

复合树脂组合物及其用途、用立体石印术制备牙组件的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及一种复合树脂组合物的用途和用于立体石印制备基于复合树脂的牙组件如镶嵌物、高嵌体(onlay)、牙冠和齿桥的方法。

[0002] 术语“快速原型”(RP)涵盖了其中用计算机辅助设计数据(CAD数据)制备三维模型或组件的生成制造方法(A.Gebhardt, Vision of Rapid Prototyping, Ber.DGK 83 (2006) 7-12)。这些方法例如立体石印术(stereolithography)(SL)、选择性激光烧结(SLS)、3D打印、熔融沉积建模(FDM)、喷墨打印(IJP)、3D绘图、多喷嘴建模(multi-jet modelling)(MJM)、固体自由形态制造(solid freeform fabrication)(SFF)、分层实体制造(LOM)、激光粉末成型(LPF)和直接陶瓷喷墨打印(direct ceramic jet printing)(DCJP),采用这些方法,模型、组件或成型件可以廉价地,甚至小规模地制备(A.Gebhardt, Generative Fertigungs-verfahren, 第3版, Carl Hanser Verlag, Munich 2007, 第77页及以下)。立体石印术涉及RP方法(A.Beil, Fertigung von Mikro-Bauteilen mittels Stereolithographie, Düsseldorf 2002, VDI-Verlag, 第3页及以下),其中成型件是基于CAD数据由液态和可固化单体树脂逐层构建的。

[0003] 现今,基于复合树脂的镶嵌物、高嵌体和临时假体通常由坯料(工业上预先制造的块体或圆盘)研磨并随后粘固。然而,这些在表面上高度交联的聚合物材料的粘固需要相当多努力,原因是所述弱反应性复合表面必需加以调节,以可靠地粘附至牙,例如通过喷砂、用底漆(primers)调节、等。

[0004] 用于制备基于复合树脂的牙科成型体的立体石印方法本身也是已知的(参见 Mesaric, Witkowski, Quintessenz Zahntech 2009, 35 (9), 1144-1153)。立体石印制备是高度有利的,特别是对于制备牙组件是高度有利的,这是因为涉及牙医实验室中可观的体力支出的模塑和浇铸工艺和/或研磨和铣削过程可以因此大大简化,并且同时可以避免与非生成方法一同发生的大量材料损失。由于现今完整的数字加工链已就位,所以用于制备例如多单元齿桥框架的标准加工步骤(咬合架对齐、蜡的调整、嵌入和浇铸)可以由模型数字化、牙科成型体的虚拟设计及其生成性立体石印制备来取代。

[0005] 用于制备种植牙的立体石印方法可从WO 95/28688获悉。

[0006] WO 97/29901A1描述了一种用于从液态、可固化介质制备三维部件的方法和设备。所述部件是通过用激光追踪每个单层并使其固化来逐层构建的。然后下一层可固化材料借助刮刀放置并随后同样固化。

[0007] 可使用可见光固化的组合物以及它们用于采用RP方法由塑料材料制备牙齿修复体的用途被描述于DE 199 38 463 A1和DE 199 50 284 A1中。然而,这些通常不能实现对于牙组件而言所希望的精度。

[0008] DE 101 14 290 A1描述了使用可熔融、可压缩且可用热或用可见光或特别是用紫外线固化的经填充或未填充材料,通过3D绘图来制备牙科成型件。

[0009] 用于制备牙组件的立体石印方法通常使用具有紫外线范围内的波长的光以及相应的光引发剂。此外,还通常使用紫外线吸收剂,其减少了在构建方法期间的辐照和散射作

用并因此旨在提高组件的精度。然而,在可见光的波长范围内制备具有足够精度的美观、牙齿色的牙齿修复体的立体石印系统是未知的。

[0010] 在借助立体石印方法来逐层构建牙组件期间,通常而言可聚合基团仅仅部分转化,结果是所获得的组件具有尚未完全形成的强度和硬度。在立体石印制备和清洗之后,这些组件因此必须在进一步步骤中后固化。这例如通过辐照和/或热处理来进行。在此,尚未转化的可获得的可聚合基团发生反应,并从而导致增加的强度和硬度。然而,该步骤还意味着该组件的表面抑制层减少,这会对粘固或粘合体系的粘合有副作用。

[0011] 此外,在光化学后固化期间,所使用的吸收剂通常阻碍所希望的深度效应。好的固化深度对于基于复合树脂的牙组件的临床性能至关重要。根据 ISO 4049-2009 ("Dentistry-Polymer-based restorative materials"),确定固化深度,使得将圆柱形复合材料试样在钢模具中辐照所推荐的时间。然后将试样从模具中取出并用塑料刮板移除未聚合的复合材料。剩余圆柱体的高度除以2被定义为固化深度,并且实际上是复合材料可被辐照光有效固化程度的量度。

[0012] 固化深度既取决于工艺参数又取决于材料性质。因此,例如,在固化深度和辐照光强度和暴露时间之间分别地存在对数相关性(参见J.H.Lee,R.K.Prud'homme,I.A.Aksay,J.Mater.Res.16(2001)3536-3544)。在该方面,辐照源的发射光谱应当密切对应于光引发剂的吸收光谱。另外,固化深度与复合材料的半透明性相关,这继而受尤其是树脂基体和填充剂的折射率的影响,受填充剂颗粒的尺寸以及所加染料的类型和浓度的影响(E.Mahn,Zahnmedizin 2011,50-59)。固化深度另外还受光引发剂体系的类型和浓度的影响,其中单分子光引发剂比双分子光引发剂体系更易于控制。

[0013] 本发明的目的在于,避免所指出的缺点并且提供用于借助立体石印术制备基于复合树脂的牙组件的方法,其特征在于所述牙组件的组分精确度高、固化深度好以及机械性能和美学性能好,并允许对牙齿的最佳粘合。特别是提供了这样的方法,其中这些有利的结果是用低复杂度的设备和尽可能少的工作步骤来实现的。

[0014] 根据本发明,该目的是通过使用复合树脂组合物来立体石印制备基于复合树脂的牙科成型件而实现的,所述复合树脂组合物包含:

[0015] (a) 至少一种聚合反应性粘合剂,

[0016] (b) 在小于400nm的波长处具有最大吸收的第一光聚合引发剂,

[0017] (c) 在至少400nm的波长处具有最大吸收的第二光聚合引发剂,和

[0018] (d) 在小于400nm的波长处具有最大吸收的吸收剂。

[0019] 根据本发明,复合树脂组合物一般地包含用于紫外线范围的第一光聚合引发剂、用于可见光范围的第二光聚合引发剂和紫外线吸收剂。令人惊讶地发现,使用根据本发明的复合树脂组合物允许立体石印制备的基于复合树脂的牙组件即使在较深的层中也具有优异的精度、最佳固化深度和很好的机械性能。

[0020] 最大吸收波长的确定以及光引发剂和吸收剂的摩尔吸光系数的确定通常使用相关物质在适合溶剂如乙腈中的溶液,在室温下借助紫外可见光光谱来进行。所述确定优选地使用浓度为1mM的溶液来进行。例如惯用的双束紫外可见光光谱仪可用于该测量。

[0021] 第一光聚合引发剂的最大吸收的最长波长优选地在小于400nm的波长处,特别是在300至小于400nm的波长处,优选地在330至小于400nm的波长处,特别优选地在345至小于

400nm的波长处,和最优先地在360至小于400nm的波长处。第二光聚合引发剂的最大吸收的最长波长优先地在至少400nm的波长处,特别是在400至600nm的波长处,特别优先地在400至500nm的波长处和最优先地在420至480nm的波长处。

[0022] 第一和第二光聚合引发剂的吸收光谱可以在某种程度上重叠。第一和第二光聚合引发剂的最大吸收的最长波长之差优先为至少5nm,特别是至少10nm,最优先为至少15nm。进一步优先地,在420至750nm的波长范围内,特别是在440至700nm的波长范围内,第一光聚合引发剂的十进制摩尔吸光系数(molar decadic absorption coefficient) 小于101/(mol • cm)。

[0023] 氧化膦、苯偶姻、苯偶酰缩酮、乙酰苯、二苯甲酮、噻吨酮及其混合物特别适合用作根据本发明的第一光聚合引发剂。

[0024] 特别适合的是酰基和二酰基氧化膦,如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦或者双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦;苯偶姻;苯偶姻烷基醚;苯偶酰二烷基缩酮,如苯基二甲基缩酮; α -羟基乙酰苯,如1-羟基环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮或者2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-甲基-1-丙酮; α -二烷氧基乙酰苯; α -氨基乙酰苯,如2-苯基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)-苯基]-1-丁酮或者2-甲基-1-[4-(甲硫基)-苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮;烷基噻吨酮,如异丙基噻吨酮;及其混合物。特别优先的是酰基和二酰基氧化膦,具体地2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦及其混合物。

[0025] α -二酮、酰基锗化合物、茂金属及其混合物特别适合用作根据本发明的第二光聚合引发剂。

[0026] 特别适合的是 α -二酮,如樟脑醌、9,10-菲醌、1-苯基-丙烷-1,2-二酮;二乙酰基,4,4'-二氯苯偶酰或其衍生物;单酰基和二酰基锗化合物,如苯甲酰基三甲基锗、二苯甲酰基二乙基锗或者双(4-甲氧基苯甲酰基)-二乙基锗;环戊二烯钛,如双-(n⁵-2,4-环戊二烯-1-基)-双-[2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基]-钛;及其混合物。特别优先的是 α -二酮以及尤其是樟脑醌、1-苯基丙烷-1,2-二酮及其混合物。同样特别优先的是单酰基三烷基和二酰基二烷基锗化合物,以及尤其是苯甲酰基三甲基锗、二苯甲酰基二乙基锗、双(4-甲氧基苯甲酰基)-二乙基锗及其混合物。至少一种 α -二酮和至少一种酰基锗化合物的混合物也是相当特别优先的。

[0027] 优先地, α -二酮是与胺促进剂组合使用的。叔胺通常用作胺促进剂。特别适合的是芳香族叔胺,如N,N-二烷基苯胺、N,N-二烷基-对-甲苯胺或者N,N-二烷基-3,5-二甲代苯胺,对-(N,N-二烷基氨基)-苯基乙醇、对-(N,N-二烷基氨基)-苯甲酸衍生物、对-(N,N-二烷基氨基)-苯甲醛、对-(N,N-二烷基氨基)-苯基醋酸酯或者对-(N,N-二烷基氨基)-苯基丙酸酯。具体实例为N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基-对-甲苯胺、3,5,N,N-四甲基苯胺、对-(N,N-二甲基-氨基)-苯甲醛、对-(二甲基氨基)-苯甲酸乙酯和对-(二甲基氨基)-苄睛及其混合物。还适合的是脂肪族叔胺,如三-正丁胺,2-二甲基氨基乙醇、三乙醇胺;甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯(dimethylaminoethyl methacrylate);N,N-二甲基苄胺;杂环胺,如1,2,2,6,6-五甲基哌啶;氨基酸衍生物,如N-苯基氨基乙酸;及其混合物。对-(二甲基氨基)-苯甲酸乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基-对-甲苯胺、三乙醇胺及其混合物是特别优先的。特别地,这样的光聚合引发剂是优选的,当引入最大发射在至少

400nm的波长的辐照时所述光聚合引发剂即褪色并因此在进一步固化后不再具有不利的固有着色。这特别适用于所指出的酰基锍化合物。

[0028] 在优选的实施方案中,使用至少一种锍化合物与至少一种 α -二酮的混合物与至少一种胺促进剂组合作为第二光聚合引发剂。这些光聚合引发剂的相当特别优选的组合描述于并行申请EP 12163823.3中。

[0029] 根据本发明所使用的复合树脂组合物另外优选地包含至少一种吸收剂,其最大吸收的最长波长在小于400nm的波长处,特别是在300至小于400nm的波长处,优选地在330至小于400nm的波长处,特别优选地在345至小于400nm的波长处和最优选地在360至小于400nm的波长处。苯并三唑、三嗪、二苯甲酮、氰基丙烯酸酯、水杨酸衍生物、受阻胺光稳定剂(HALS)及其混合物特别适合用作吸收剂。无机盐如纳米级二氧化钛和氧化锌也适合用作吸收剂。另外,在所述复合树脂组合物中溶解度为至少0.2wt.-%和特别是至少0.5wt.-%的吸收剂是优选的。

[0030] 特别优选的是邻-羟基苯基苯并三唑,如2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲酚、2-(5-氯代-2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-叔丁基-苯酚、2-(5-氯代-2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二-叔丁基苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二-叔戊基-苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-十二烷基-苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-(1-甲基-1-苯基乙基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚或者3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟基-苯丙酸酯;邻-羟基苯基三嗪,如2-(2-羟基-4-己氧基-苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪或者2-(2-羟基-4-[2-羟基-3-十二烷氧基-丙氧基]-苯基)-4,6-双-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪;邻-羟基二苯甲酮,如2-羟基-4-辛氧基-二苯甲酮;氰基丙烯酸酯,如乙基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯、2-乙基己基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯或者四-[(2-氰基-3,3-二苯基丙烯酰基) 羟甲基]-甲烷;受阻胺光稳定剂(HALS),如N,N'-双甲酰基-N,N'-双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-六亚甲基二胺、双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯、双-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯或者甲基-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯、水杨酸酯及其混合物。邻-羟基苯基苯并三唑以及尤其是2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-十二烷基苯酚是特别优选的。

[0031] 在该方面,根据本发明,在第二光聚合引发剂的波长范围内几乎不吸收或者根本不吸收的吸收剂是优选的。在400至750nm的波长范围内,特别是在420至750nm的波长范围内和最优选地在440至700nm的波长范围内,具有小于101/(mol·cm)的十进制摩尔吸光系数的吸收剂是特别优选的。

[0032] 在特别优选的实施方案中,至少一种氧化膦用作第一光聚合引发剂,至少一种 α -二酮与至少一种胺促进剂组合用作第二光聚合引发剂,并且至少一种苯并三唑用作吸收剂。具体实例为双-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、樟脑醌与4-(N,N-二甲基氨基)-苯甲酸二乙酯和2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-十二烷基苯酚的组合。

[0033] 在进一步特别优选的实施方案中,至少一种氧化膦用作第一光聚合引发剂,至少一种酰基锍化合物与至少一种 α -二酮的混合物与至少一种胺促进剂组合用作第二光聚合引发剂,以及至少一种苯并三唑用作吸收剂。具体实例为双-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、双-(4-甲氧基苯甲酰基)-二乙基锍、樟脑醌、4-(N,N-二甲基氨基)-苯甲酸二乙

酯和2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-十二烷基苯酚的组合。

[0034] 所述复合树脂组合物包含至少一种聚合反应性粘合剂。基于可自由基聚合的单体和/或预聚物的粘合剂是优选的。

[0035] 单官能或多官能的(甲基)丙烯酸酯或其混合物特别适合用作可自由基聚合的粘合剂。单官能的(甲基)丙烯酸化合物是指具有一个可聚合基团的化合物,多官能的(甲基)丙烯酸化合物是指具有两个或更多个,优选地2至3个可聚合基团的化合物。适合的实例为甲基-、乙基-、2-羟基乙基-、丁基-、苄基-、四氢糠基或异冰片基(甲基)丙烯酸酯;对-枯基-苯氧基甘醇甲基丙烯酸酯(CMP-1E);双酚-A-二(甲基)丙烯酸酯;双-GMA(甲基丙烯酸与双酚-A-二缩水甘油醚的加成产物);乙氧基化或者丙氧基化双酚-A-二甲基丙烯酸酯,如具有3个乙氧基的双酚-A-二甲基丙烯酸酯SR-348c(Sartomer)或者2,2-双[4-(2-甲基丙烯酰氧基丙氧基)-苯基]丙烷(2,2-bis[4-(2-methacryloxy propoxy)-phenyl]propane);UDMA(2-羟基乙基甲基丙烯酸酯与2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯的加成产物);二、三或四甘醇二(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯以及二甲基丙烯酸甘油酯和三甲基丙烯酸甘油酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯(D3MA)或者1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯。优选的(甲基)丙烯酸酯单体是苄基-、四氢糠基-或者异冰片基甲基丙烯酸酯、对-枯基-苯氧基甘醇甲基丙烯酸酯、2,2-双[4-(2-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷、双-GMA、UDMA、SR-348c和D3MA。

[0036] N-单取代或者N-双取代的丙烯酰胺,如N-乙基丙烯酰胺或N,N-二甲基丙烯酰胺,或者双丙烯酰胺,如N,N'-二乙基-1,3-双(丙烯酰胺基)丙烷、1,3-双(甲基丙烯酰胺基)-丙烷、1,4-双(丙烯酰胺基)丁烷或者1,4-双(丙烯酰基)哌嗪也可以用作可自由基聚合的粘合剂。

[0037] 另外,已知的能够自由基开环聚合的低收缩性单体,如单官能或多官能的乙烯基环丙烷或双环状环丙烷衍生物(参见DE 19616183C2或者EP 1413569A1)或者环状烯丙基硫醚(参见US 6,043,361或者US 6,344,556)也可以用作可自由基聚合的粘合剂,其另外也可与以上列举的二(甲基)丙烯酸酯交联剂组合使用。

[0038] 此外,可由适合的甲基丙烯酸硅烷如3-(甲基丙烯酰氧基)-丙基三甲氧基硅烷制备并描述于例如DE 199 03 177 C2中的可自由基聚合的聚硅氧烷,也可用作可自由基聚合的粘合剂。

[0039] 优选地,使用以上所述的单体的混合物。

[0040] 此外,根据本发明所使用的复合树脂组合物优选地还包含有机或无机填充剂颗粒,以改进机械性能或以调节粘度。优选的无机微粒填充剂是基于氧化物如ZrO₂和TiO₂、或者SiO₂、ZrO₂和/或TiO₂的混合氧化物的无定形球状材料,其平均粒度为0.005至2μm,优选为0.1至1μm;纳米颗粒填充剂或微米细填充剂,如火成二氧化硅或者沉淀二氧化硅,其平均粒度为5至200nm,优选为10至100nm;微型填充剂,如石英、玻璃陶瓷或玻璃粉末,其平均粒度为0.01至10μm,优选为0.1至1μm;以及X射线不透明的填充剂,如三氟化镱或纳米颗粒状氧化钽(V)或硫酸钡,其平均粒度为10nm至1000nm,优选为100至300nm。

[0041] 另外,根据本发明所使用的组合物可包含进一步的添加剂,特别是溶剂,如水或乙醇或对应的溶剂混合物,以及例如稳定剂、调味剂、染料、杀微生物活性成分、氟化物离子释放添加剂、光亮剂或增塑剂。

- [0042] 特别优选的是包含以下组分的复合树脂组合物：
- [0043] (a) 5至90wt.-%，特别是10至40wt.-%和特别优选地20至40wt.-%的聚合反应性粘合剂，
- [0044] (b) 0.01至5.0wt.-%，特别是0.1至3.0wt.-%和特别优选地0.1至1.0wt.-%的第一光聚合引发剂，
- [0045] (c) 0.01至2.0wt.-%，特别是0.1至1.0wt.-%和特别优选地0.1至0.5wt.-%的第二光聚合引发剂，
- [0046] (d) 0.001至3.0wt.-%，特别是0.1至2.0wt.-%和特别优选地0.5至1.0wt.-%的吸收剂和
- [0047] (e) 5至90wt.-%，特别是40至90wt.-%和特别优选地50至80wt.-%的填充剂，
- [0048] 在每种情况下均相对于所述组合物的总质量。
- [0049] 相当特别优选的是包含以下组分的复合树脂组合物：
- [0050] (a) 10至40wt.-%的聚合反应性粘合剂，
- [0051] (b) 0.1至3.0wt.-%的第一光聚合引发剂，
- [0052] (c) 0.1至1.0wt.-%的第二光聚合引发剂，
- [0053] (d) 0.1至2.0wt.-%的吸收剂和
- [0054] (e) 40至90wt.-%的填充剂，
- [0055] 在每种情况下均相对于所述组合物的总质量。
- [0056] 本发明还涉及用于牙科成型件的立体石印制备的方法，其中通过局部引入辐照来将如上限定的复合树脂组合物逐层固化，以形成三维体。
- [0057] 特别地，本发明还涉及用于牙科成型件的立体石印制备的方法，其中
- [0058] (i) 通过局部引入最大发射在小于400nm的波长处的辐照来将如上限定的复合树脂组合物逐层固化，以形成三维体，和
- [0059] (ii) 通过引入最大发射在至少400nm的波长处的辐照来将所获得的三维体进一步固化。
- [0060] 通常在步骤(i)中，聚合反应性粘合剂的可聚合基团仅部分地反应，并因此所述复合树脂仅部分地固化。任选地，所获得的三维体的清洗可随后实施，其中例如将过量的复合材料机械地去除。最后，将所获得的三维体在步骤(ii)中进一步固化。
- [0061] 与借助研磨技术制备由复合材料构成的牙组件相比，根据本发明的立体石印方法的特征在于高性价比，这是因为与坯料的研磨次数相比，构建次数可保持很低，并且平行制备是可能的。此外，与研磨坯料不同，所述构建方法仅需要很少的材料。进一步的益处在于，采用根据本发明的立体石印方法，牙组件如镶嵌物和高嵌体可以制成具有精细地多和边界更清楚的表面结构，如咀嚼面和裂隙，这使用研磨技术并不能获得。
- [0062] 令人惊讶地，还显示的是，由于在根据本发明的步骤(ii)的进一步固化期间使用至少一种第二光聚合引发剂以及最大发射在可见光范围的辐照，从而实现了具有最佳深度效应的完全固化。
- [0063] 在步骤(i)中所使用辐照的最大发射的最长波长优选地在小于400nm的波长处，特别是在240至小于400nm的波长处和最优选地在320至小于400nm的波长处。在步骤(ii)中所使用辐照的最大发射的最长波长优选地在至少400nm的波长处，特别是在400至600nm的波

长处和最优先地在400至500nm的波长处。

[0064] 在步骤(ii)中的进一步固化可以例如在光炉(如Lumamat[®])中进行。优先地,在该方面使用至少1mW/cm²,特别是至少10mW/cm²和特别优先地至少100mW/cm²的光强度。

[0065] 本发明还涉及如上限定的复合树脂组合物在根据本发明的方法中的用途。

[0066] 步骤(ii)中的进一步固化也可以在口腔内进行。根据本发明,这是特别优选的。其好处在于,无需额外的硬化装置或单独的工作步骤。

[0067] 本发明因此还涉及在用于牙齿修复体的方法中应用的如上限定的复合树脂组合物,其中

[0068] (i)通过局部引入最大发射在小于400nm的波长处的辐照来将如上限定的复合树脂组合物逐层固化,以形成三维体,和

[0069] (ii)通过将所获得的三维体引入患者的口腔中并通过引入最大发射在至少400nm的波长处的辐照来进一步固化。

[0070] 关于所使用的复合树脂组合物和辐照的优先实施方案如同上文所限定。

[0071] 所述口腔内进一步固化可以例如使用牙科LED光源(如Bluephase, Ivoclar Vivadent AG, 最大吸收为460nm)来进行。优先地,在该方面,使用至少1mW/cm²,特别是至少10mW/cm²和特别优先地至少100mW/cm²的光强度。

[0072] 特别优先地,在步骤(ii)中,首先施加牙粘固剂层,以将牙组件粘固至牙齿,并且该层同样在步骤(ii)中的进一步固化期间固化。由于存在尚未反应的可聚合基团,特别是在三维体的表面上,可以实现复合材料至粘固剂的最佳粘合。这提供了极好的安全性并且极其容易使用。

[0073] 在图1中示意性地显示了这样的方法。首先,借助立体石印术制备牙组件(如牙冠)形状的三维体,所述立体石印术通过局部引入最大发射在小于400nm的波长处的光源λ1的辐照来逐层固化复合树脂组合物,以形成三维体(A)。随后将由此获得的三维体与一层牙齿粘固剂一同施加至牙齿(B和C)。然后,通过引入最大发射在至少400nm的波长处的光源λ2的辐照,将三维体进一步固化并同时通过固化牙齿粘固剂而粘固至牙齿(D)。

[0074] 根据本发明所使用的复合树脂组合物和根据本发明的方法特别适合用于立体石印制备基于复合树脂的镶嵌物、高嵌体、牙冠和齿桥的形状的三维体和牙组件。

[0075] 以下借助实施例更详细地解释本发明。

实施例

[0076] 实施例1

[0077] 制备以下组成的树脂:

[0078]

	树脂 A (比较)	树脂 B
组分	wt.-%	wt.-%
UDMA ¹⁾	14.20	14.33
双-GMA ²⁾	14.70	13.84
癸烷-1,10-二醇二甲基丙烯酸酯	7.35	7.17
樟脑醌	0.09	0.09
胺促进剂 ³⁾	0.22	0.21
Lucerin TPO	0.15	0.15
Ivocerin	0.04	0.04
分散添加剂 ⁴⁾	0.25	0.24
无机填充剂混合物 ⁵⁾	63.00	61.43
Tinuvin 571	-	2.50

[0079] ¹⁾ 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯与2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯的加成产物

[0080] ²⁾ 甲基丙烯酸与双酚-A-二缩水甘油醚的加成产物

[0081] ³⁾ 4-二甲基氨基-苯甲酸乙酯

[0082] ⁴⁾ 含有酸基团的分散添加剂 (Byk-Chemie)

[0083] ⁵⁾ 火成二氧化硅、硅酸铝钡玻璃粉末和氟化镱按重量比3:2:1的混合物

[0084] 使用分别的树脂和波长为388nm的辐照,立体石印制备具有图2中示出的几何图形的物体,其中标称边长为 $l_1=1\text{mm}$, $l_2=10\text{mm}$ 和 $b_1=b_2=5\text{mm}$ 。为确定几何精确度,测量所获得的物体的实际边长。

[0085] 对于由树脂A制备的物体,每个边上与标称几何图形的绝对偏差为约600μm。表面 $A_1=l_1*b_1$ 的偏差约为95%,表面 $A_2=l_2*b_2$ 的偏差约为38%。

[0086] 与之相比,对于由根据本发明的树脂B制备的物体,在任意边上与标称几何图形的绝对偏差均为不大于90μm。表面 $A_1=l_1*b_1$ 的偏差仅约为10%,表面 $A_2=l_2*b_2$ 的偏差仅约为5%。这对应于几何精确度改进了约90%,并表明通过使用根据本发明的树脂,可达到优异的几何精确度。

[0087] 实施例2

[0088] 使用实施例1的树脂B,立体石印制备10个圆柱形试样(直径4mm,高度4mm),按照ISO 10477:2004 (D) 使用粘合体系SR Link和固定复合材料Variolink 2将其附接至小金属片,并借助使用LED光源Bluephase、Programm HiP (Ivoclar Vivadent AG) 的照明,使其暴露至从上方穿过试样的波长为460nm的光3x10s。由此同时实现所述固定复合材料的固化和立体石印制备的物体的后固化。测得平均抗剪切强度(shear bond strength)为17.58MPa。

[0089] 实施例3

[0090] 制备以下组成的树脂：

组分	wt.-%
双-GMA ¹⁾	15.26
UDMA ²⁾	14.43
癸烷-1,10-二醇二甲基丙烯酸酯	7.07
樟脑醌	0.09

[0091]

胺促进剂 ³⁾	0.21
Lucerin TPO	0.14
发色团颜料	0.43
抑制剂	0.03
无机填充剂混合物 ⁴⁾	62.04
Tinuvin 571	0.30

[0092]

[0093] ¹⁾甲基丙烯酸与双酚-A-二缩水甘油醚的加成产物

[0094] ²⁾2-羟基乙基甲基丙烯酸酯与2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯的加成产物

[0095] ³⁾4-二甲基氨基-苯甲酸乙酯

[0096] ⁴⁾火成二氧化硅、硅酸铝钡玻璃粉末和氟化镱按重量比3:2:1的混合物

[0097] 使用该树脂和波长为388nm的辐照，立体石印制备10个试样(宽度2mm，长度2mm，高度25mm)。按照ISO Standard ISO-4049 (Dentistry-Polymer-based filling, restorative and luting materials) 测定由此获得的物体的3点弯曲强度和弯曲E模量。测得平均弯曲强度为62.4MPa，平均E模量为1695N/mm²。

[0098] 遵照所述立体石印构建方法，将以相同方式制备的10个另外的试样使用LED光源Bluephase, Programm HiP (Ivoclar Vivadent AG) 用波长为460nm的光在一侧上后硬化3x10s。测得平均弯曲强度为84.2MPa，平均E模量为2466N/mm²。

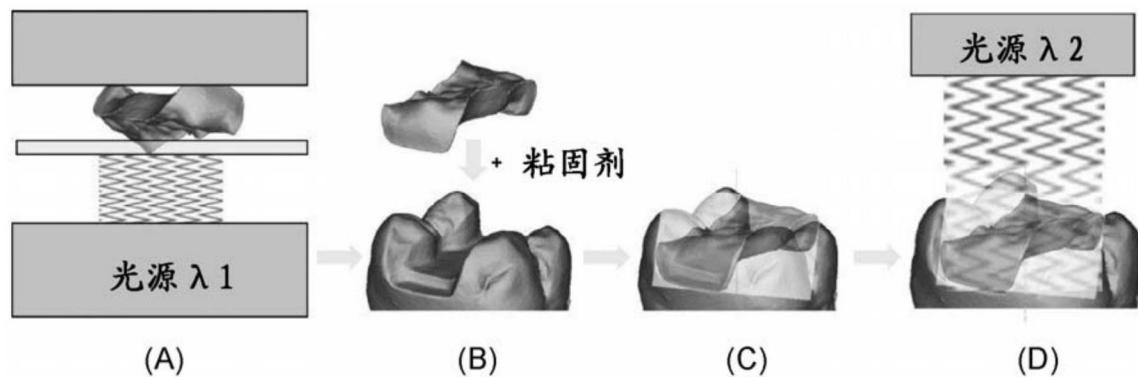


图 1

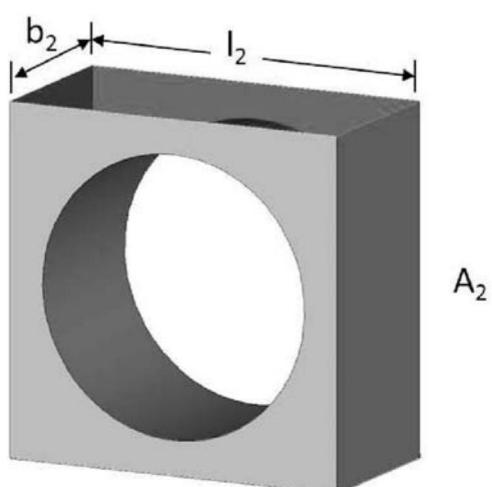
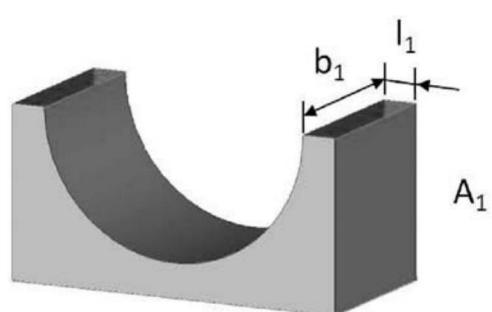


图2