

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101610749 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 200780048328. 9

A61K 6/097(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 12. 28

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/877, 526 2006. 12. 28 US

US 5936006 A, 1999. 08. 10,

WO 03063804 A1, 2003. 08. 07,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 26

审查员 王彩虹

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/089045 2007. 12. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02008/083275 EN 2008. 07. 10

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 布雷德利·D·克雷格

格雷戈里·A·科布森

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

A61K 6/027(2006. 01)

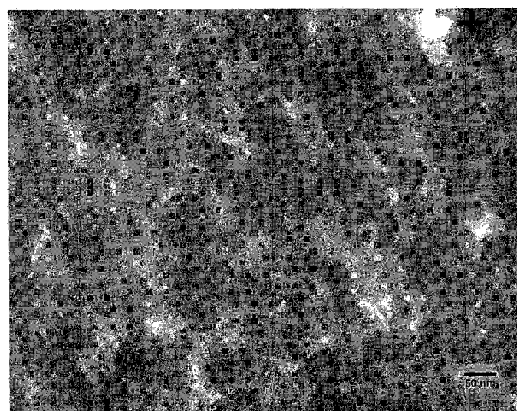
权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图 1 页

(54) 发明名称

牙科填料及方法

(57) 摘要

公开了一种牙科填料。所述填料通过以下步骤制备:使金属氧化物溶胶与水溶性有机粘结剂混合;将所述混合的溶胶干燥成干燥产物;以及煅烧所述干燥产物;其中所述填料是基本上无定形的簇。可以将所述填料混合至可硬化树脂中从而得到不透辐射的具有所需强度和美学特性的牙科材料。



1. 一种制备用于牙科材料的填料的方法,包括:

a) 混合非重金属氧化物溶胶、含重金属氧化物材料和热短效水溶性有机粘结剂,其中所述非重金属氧化物溶胶是二氧化硅溶胶,其中所述重金属氧化物为氧化锆,其中所述热短效水溶性有机粘结剂为糖、聚乙烯醇、或聚乙二醇,并且其中有机粘结剂与含重金属氧化物材料的比率为 0.25 至 2;

b) 将所述混合的溶胶干燥成干燥产物;以及

c) 煅烧所述干燥产物以形成填料;

其中所述填料包含二氧化硅颗粒与氧化锆的基本上无定形的簇,其中所述填料的结晶度指数低于 0.05,并且其中所述簇的平均直径低于 5 微米。

2. 根据权利要求 1 所述的制备填料的方法,其中有机粘结剂与含重金属氧化物材料的比率为 0.75 至 1。

3. 根据权利要求 1 所述的制备填料的方法,其中所述水溶性有机粘结剂为糖。

4. 根据权利要求 1 所述的制备填料的方法,其中所述水溶性有机粘结剂为二糖。

5. 根据权利要求 1 所述的制备填料的方法,其中所述水溶性有机粘结剂为蔗糖。

6. 根据权利要求 1 所述的制备填料的方法,其中所述水溶性有机粘结剂为聚乙烯醇。

7. 根据权利要求 1 所述的制备填料的方法,其中所述水溶性有机粘结剂为聚乙二醇。

8. 根据权利要求 1 所述的制备填料的方法,还包括使所述填料与可硬化树脂混合的步骤。

9. 一种牙科材料,包含根据权利要求 1 制得的填料,所述填料混合有可硬化树脂。

牙科填料及方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求享有于 2006 年 12 月 28 日提交的序列号为 No. 60/877526 的美国临时申请的优先权,其全部内容以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及牙科填料以及制备牙科填料的方法。本发明广泛涉及用于牙科材料的含无机氧化物颗粒的填料。

背景技术

[0004] 与各种复合材料相比,对牙科材料通常有独特的要求。出于健康原因,牙科材料应当适用于口腔环境。在某些情况下,牙科材料的耐久性对确保具有令人满意的性能是重要的。例如,高强度及耐久性对于需要在咀嚼力通常很大的牙列部位进行的牙科操作是理想的。在其它情况下,美学特性或品质是非常理想的。在可以从相对较近的距离看到牙齿修补或修复的位置进行牙科操作的情况下常常如此。

[0005] 人们还通常期望牙科修复材料与周围的牙列很好地混成一体,并且牙科修复材料看起来跟活的一样。通常通过生成具有牙齿一样颜色/色调的材料而实现牙科材料的美学品质。然而,许多填充物的机械强度通常比预期的差。

[0006] 牙科材料的辐射不透性在牙科中也是有益的。可以使用标准牙科 X 光设备检查不透辐射的复合材料,从而便于对邻近固化复合材料的牙组织中的边缘渗漏或龋齿进行长期检测。

发明内容

[0007] 本发明涉及牙科填料以及制备牙科填料的方法。本发明广泛涉及用于牙科材料的含无机氧化物颗粒的填料,以及涉及制备该填料的方法。特别是,本发明涉及将水溶性热短效有机粘结剂用于生成脆性的、高度美观的牙科填料。通常使水溶性热短效有机粘结剂与金属氧化物溶胶混合并进行干燥以生成含有至少一部分水溶性热短效有机粘结剂的产物。随后煅烧干燥的产物生成牙科填料。水溶性热短效有机粘结剂在煅烧期间被氧化、蒸发或以其它方式被除去,从而起到热短效有机粘结剂的作用。一般来说,本发明的填料是包含多个至少两种无定形无机氧化物;非重金属氧化物颗粒和重金属氧化物的簇。混合在可硬化树脂中的填料能提供不透辐射的牙科材料,该材料具有高强度、良好的美学特性和良好的光泽保持力。

[0008] 一般来说,本发明的具体实施包括制备用于牙科材料的填料的方法,包括将金属氧化物溶胶与水溶性有机粘结剂混合;干燥所述混合的溶胶;以及煅烧所述干燥的产物;其中所述填料是包含金属氧化物的簇。在某些实施方式中,本发明包括制备牙科材料用填料的方法,包括混合非重金属氧化物溶胶与水溶性有机粘结剂;干燥所述混合的溶胶;以及煅烧所述干燥的产物;其中所述填料是包含非重金属氧化物的簇。在某些具体实施中,本

发明包括制备用于牙科材料的填料的方法,包括将非重金属氧化物溶胶、含重金属材料和水溶性有机粘结剂相混合;干燥所述混合的溶胶;以及煅烧所述干燥产物;其中所述填料是包含非重金属氧化物和重金属氧化物的簇。

[0009] 在某些实施例中,有机粘结剂与含重金属氧化物材料的比例为至少 0.75 至 1,在其它实施方式中,该比例为 0.25 至 2。合适的有机粘结剂包括糖,例如二糖、三糖。尤其可用的水溶性有机粘结剂包括蔗糖。另一种可用的水溶性有机粘结剂包括聚乙二醇。

[0010] 本发明提供可用于牙科材料的填料以提供坚固、高度美观、不透辐射的材料。有利的是,可硬化树脂中的填料提供能够在反复的磨损接触之后保持其光泽的牙科材料。在一些实施例中,该填料包含非重金属氧化物颗粒与重金属氧化物的簇,其中簇的平均直径小于约 5 μm 。更优选的是,簇的平均直径小于 2 μm 。在其它实施例中,该填料包含非重金属氧化物颗粒的簇,其中簇的平均直径小于约 5 μm 。更优选的是,簇的平均直径小于 2 μm 。

[0011] 本发明通常包括提供与乙酸氧锆混合的酸性二氧化硅溶胶和水溶性有机粘结剂,具体地讲是水溶性热短效有机粘结剂。将水从该混合物中除去,然后在含氧气氛下加热该混合物,该加热条件被设计成使粒间烧结程度最小,同时氧化和/或蒸发热短效有机粘结剂以生成牙科填料。在本发明方法过程中,水被蒸发,留下粘结剂和二氧化硅/氧化锆溶胶,通常是以例如陶瓷泡沫、陶瓷粉末的形式。

[0012] 在某些实施例中,水溶性热短效粘结剂包括(例如)蔗糖、聚乙烯醇或聚乙二醇。在某些实施例中,水溶性热短效有机粘结剂是二糖。这种二糖可选自蔗糖、乳糖和麦芽糖。在可供选择的实施例中,水溶性热短效有机粘结剂是三糖,其为由三个单糖构成的低聚糖。

[0013] 合适的粘结剂通常不会在低于水挥发的温度下挥发,因此通常在超过约 100°C 的温度下挥发。具体来说,水溶性粘结剂通常不会在低于约 100°C、更有利地是会在低于约 150°C 的温度下挥发。可以预计粘结剂通常在高温下发生氧化,通常是在 175 至 200°C 左右或更高温度下发生氧化。因此通常理想的是,粘结剂在接近其炭化温度的温度下保持不挥发。通常理想的是,簇内所得到的纳米粒子尽可能有差别,因此被松散地保持在一起。这会产生易于分解成更小颗粒的更脆性的材料。

附图说明

[0014] 参照以下附图可以更全面地理解本发明,其中:

[0015] 图 1 是现有技术的牙科材料的 TEM(透射电子显微图)的数字图像。

[0016] 图 2 是根据本发明制成的牙科材料的 TEM(透射电子显微图)的数字图像。

[0017] 虽然本发明容许有多种修改形式和替代形式,其具体的方式也以举例的方式和附图进行了说明,并且将进行详细的描述。然而应该理解,本发明并不局限于所描述的具体实施例。相反,其目的在于涵盖在本发明的精神和范围内的修改形式、等同形式和替代形式。

[0018] 本发明的具体实施方式

[0019] 本发明提供制备填料的方法,该填料可以装填到牙科材料中以提供不透辐射的、高强度的、高度美观和高光泽保持力的材料。高度美观的品质是通过提供具有高半透明度和良好光泽的牙科材料来实现的。有利的是,本发明的牙科材料还优选能够甚至在暴露于反复磨损(例如用牙膏刷牙)之后保持其光泽。

[0020] 本发明的填料可以包含非重金属氧化物颗粒与重金属氧化物的簇。将在下文中说

明,可以将重金属氧化物(当存在时)作为单个颗粒、非重金属氧化物颗粒上的涂层或非重金属氧化物颗粒中的区域掺入簇中。不论所见重金属氧化物形式如何,非重金属氧化物颗粒与重金属氧化物的簇有时基本上是无定形的,但在可供选择的情况下可以基本上是结晶的,或者是无定形与结晶氧化物的混合物。

[0021] 本发明的填料可用于牙科材料,例如牙齿粘接剂、人造牙冠、前后牙填充物、造模材料、龋洞衬剂、粘固剂、涂层组合物、研磨坯料、畸齿矫正装置、修复剂、假牙和密封剂。在一个优选的方面当中,牙科材料为牙科修复剂。可以将本发明的修复剂直接置于口腔中并进行原位固化(硬化),或者作为另外一种选择,可以在口腔之外制成假牙并随后在口腔内部粘附就位。

[0022] 不透辐射性对于牙科复合材料来说是非常理想的性质。可以使用标准的牙科X光设备检查不透辐射的复合材料,从而便于对邻近固化复合材料的牙组织中的边缘渗漏或龋齿进行长期检测。然而,牙科复合材料还应当具有低视觉不透明度,也就是说,对可见光来说其应当是基本上透明或半透明的。低视觉不透明度是理想的,从而可以使固化的牙科复合材料将具有栩栩如生的光泽。如果拟用可见光诱导的光引发来固化或聚合这种牙科复合材料,则低视觉不透明度是可取的,以便达到所需的固化深度(有时多达两毫米或更深),以在固化复合材料中实现硬度均匀,以及应对在口腔内实施固化反应时带来的物理限制(除其它方面之外,这通常需要使未固化的复合材料仅从一个角度上暴露于光,并且由便携式工具提供固化辐射)。

[0023] 如本文中所用的,“可硬化”是描述可以(例如)通过加热移除溶剂、加热引起聚合、化学交联、辐射诱导聚合或交联等而被固化或凝固的材料。

[0024] 如本文所用的,“非重金属氧化物”表示除重金属以外的元素的氧化物。在本发明的一个方面,非重金属氧化物颗粒为二氧化硅颗粒。

[0025] 如本文中所用的,“重金属氧化物”表示原子序数大于28的元素的氧化物。在本发明的一个方面,重金属氧化物为氧化锆。

[0026] 如本文中所用的,“簇”是指簇中所存在的非重金属氧化物颗粒之间的缔合性质。一般来说,非重金属氧化物颗粒通过相对弱的分子间力缔合,这种分子间力使非重金属氧化物颗粒聚集在一起,即使是在分散于用于牙科材料的可硬化树脂中时。就重金属氧化物作为颗粒存在于簇中来说,重金属氧化物颗粒彼此之间以及与非重金属氧化物颗粒之间表现出类似的缔合。

[0027] 如本文所用的,“基本上无定形的”表示簇基本上不含晶体结构。优选通过提供结晶度指数的程序确定没有结晶度(或存在无定形相)。结晶度指数表征材料是结晶或无定形的程度,由此值为1.0表明是完全的晶体结构,而接近零的值表明仅存在无定形相。本发明的填料优选具有低于约0.1;更优选指数低于约0.05的指数。

[0028] 在本发明的又一方面,可以将填料装填至可硬化树脂中以提供具有不透辐射性、低视觉不透明度、高机械强度和高度美学特性的牙科材料。

[0029] 本发明的填料可用于诸如粘接剂、人造牙冠、前后牙填充物、造模材料、龋洞衬剂、粘固剂、涂层组合物、研磨坯料、畸齿矫正装置、修复剂、假牙和密封剂之类的牙科材料。

[0030] 形成填料的方法

[0031] 本发明涉及制备牙科材料的方法,其中将水溶性有机粘结剂与非重金属溶胶(如

酸性二氧化硅溶胶)和可任选的含重金属材料(如氧化锆或另外的可煅烧的前体化合物)混合。首先,将-含有胶态二氧化硅的水溶胶与含有所需可煅烧的前体化合物(如乙酸锆)和有机粘结剂的快速搅拌溶胶或溶液混合。对于某些起始材料来说,添加顺序的颠倒可导致无定形微区和结晶微区在最终微粒中的非均匀散布。混合物优选应具有足够的酸性以防止发生非均匀的胶凝。例如,对于二氧化硅与乙酸锆的混合物,pH 值优选低于约 4.5。

[0032] 然后可以(例如)通过提高 pH 值、通过脱水(使用(例如)“旋转蒸发器”装置)或通过在于混合物沸点的温度下对其加热使混合物胶凝。例如,对于二氧化硅:乙酸锆混合物,可以采取在低于约 75℃ 下进行加热来脱水。在干燥阶段和后续阶段期间,可任选使混合物形成泡沫。泡沫可以使总体积增大 5%、10%、15% 或更多。在其它替代形式中,混合物不形成泡沫,但可以(例如)进行喷雾干燥,或者不经发泡或喷雾而直接加热。

[0033] 凝胶可以含有显著部分的起始原料中存在的水或其它溶剂,以及由干燥所带来的空气。在足以除去水或溶剂而不引起凝胶沸腾的温度和压力下加热凝胶,例如在 75℃ 和环境压力下加热 20-24 小时,从而得到干燥或基本干燥的固体。由于溶胶先前发泡的原因,该固体将通常仍含有夹带的空间。夹带的空间促进颗粒的分离,导致较不密集的颗粒形成较松散的簇。然而,如上所述,胶凝、喷雾或其它方法对实践本发明来说是可选的,无需这种胶凝步骤便可以形成令人满意的填料。

[0034] 然后在含氧环境中加热固体,加热的温度和压力足以除去基本上所有的这些有机化合物,如在空气中于大气压下在 200℃ 至 850℃、优选 300℃ 至 600℃ 下加热 2-4 小时。可以采用差热分析或重量分析确定有机化合物的去除程度。所得到的粉末是非常易脆的,可进一步进行研磨成粉。

[0035] 接下来对粉末进行焙烧,焙烧温度和时间足以使前体转变成多晶陶瓷金属氧化物。焙烧的时间和温度通常不应过度,因为希望要使硅的氧化物保持其无定形状态,防止直径大于约 0.4 微米的结晶微区的生长或形成,并避免使微粒致密化而减小空隙的发生率。在焙烧循环期间,微粒的密度、表面积、孔体积和孔径将发生显著的变化。在焙烧期间密度趋于增大,而表面积和孔体积趋于减小。

[0036] 除了上述已经指出的因素外,较高的焙烧温度往往会增大微粒的硬度和减少水的吸收。较高焙烧温度通常也导致由经焙烧的微粒制备的牙科复合材料的聚合凝固时间更快。

[0037] 焙烧可以(例如)在马弗炉中进行,将含有二氧化硅溶胶、可煅烧前体和有机粘结剂的干燥混合物置于玻璃质石英舟的浅层中(例如,25mm 深)。然后对经焙烧的产物进行再研磨以提供具有所需平均粒径(例如,小于 50 微米)的微粒。可以使用常规设备进行再研磨,优选采用具有与微粒相同折射率的研磨介质。

[0038] 应当调整微粒中硅氧化物与瓷金属氧化物的相对摩尔比,从而得到理想的折射率和不透辐射程度。对于 SiO_2 : ZrO_2 微粒, SiO_2 与 ZrO_2 的摩尔比有利的是约 2:1 或更大,介于约 3:1 至 9:1 之间的值是优选的,介于约 5:1 至 7.5:1 之间的值是最优选的。对于含有其它二氧化硅:陶瓷金属氧化物混合物的微粒来说,可以调整二氧化硅与陶瓷金属氧化物之比,从而获得所需的不透辐射程度,同步实现微粒中所需的折射率及其它所需的物理特性,并在由其制备的牙科复合材料中实现所需的视觉不透明度、耐久性、固化稳定性及其它所需的物理特性。对于由其制备的牙科复合材料来说,硅氧化物与陶瓷金属氧化

物的相对比率也可以影响聚合凝固时间速率,较高的硅氧化物含量通常导致更快的凝固时间。

[0039] 有时期望避免在微粒内部形成直径大于约 0.4 微米的结晶微区或不均匀性(如,空隙),这一尺寸相当于可见光的最短波长。微粒中存在这样的结晶微区或不均匀性可不利地增大由其制备的牙科复合材料的视觉不透明度。因此,在一些具体实施中,在基本上阻碍或防止形成这种结晶微区和不均匀性的条件下制取本发明的微粒。简单来说,这种结晶微区和不均匀性在下文中有时被称为“视觉不透明化内含物”。

[0040] 通过使用孔径小于 0.4 微米的微过滤器过滤二氧化硅起始材料和/或陶瓷金属氧化物起始材料,可以达到防止视觉不透明化内含物的目的。优选的过滤技术采用一系列逐步细化的“Ballston”过滤器,该系列过滤器中最末的过滤器具有约 0.2 至 0.25 微米的孔径。在后续处理期间,应保持由起始材料的组合形成的凝胶不受污染。

[0041] 在对由凝胶得到的经干燥和研磨的固体进行焙烧期间,应注意避免使可能促进结晶微区生长的焙烧温度和时间达到这样的一种程度,即足以形成视觉不透明化内含物,或者促进微粒内部各种无机物质之间的反应并形成包含视觉不透明化内含物的新结晶微区。一般情况下,超过约 1100°C 的焙烧温度往往促进视觉不透明化内含物(通常为扩大的或新的结晶微区,或者为空隙或裂缝)的形成,因此应加以避免。

[0042] 当用于本发明的可见光固化牙科复合材料时,微粒的折射率优选应当与复合树脂的折射率相匹配,如在约正负 0.05 以内,更优选在约正负 0.005 以内。采用目前使用的树脂,微粒优选具有小于 1.60 的折射率。调整微粒折射率的优选方法是改变硅氧化物与陶瓷金属氧化物的比率。基于起始混合物中二氧化硅对陶瓷金属氧化物(或陶瓷金属氧化物的等同物,如果使用可煅烧的前体化合物的话)的相对体积百分比,通过内插法可以大致预测微粒折射率。

[0043] 期望避免掺入可能在焙烧期间造成微粒熔化并形成玻璃质内含物的熔剂。

[0044] 另外,起始混合物中优选基本上不含氯离子,因为氯离子可能会导致含有焙烧微粒的牙科复合材料表现出不利的变色以及缩短的使用期限。

[0045] 当在不经放大或光学放大的情况下进行观察时,本发明的微粒通常是具有均一外观的细碎白色或灰白色粉末。优选用透射电子显微镜(“TEM”)识别这种微粒的微观结构。扫描电子显微镜(“SEM”)通常不能充分揭示微观结构,因为在 SEM 之下,微粒具有均一的略灰色外观。然而在 TEM 之下,微粒的微观结构有非常明显的不同,易于鉴别。现在参考图 1,所示为现有技术组合物的 TEM 图。可观察到大的锆酸盐簇被较小的二氧化硅微粒包围。相反,图 2 是根据本发明制成的组合物的 TEM 图,显示出分散良好的锆酸盐和二氧化硅微粒。

[0046] 用于本发明的牙科材料的非重金属氧化物颗粒优选具有小于约 100nm 的平均直径;更优选的是,颗粒的平均直径小于约 50nm。这些测量优选基于 TEM(透射电子显微镜)方法,由此分析如图 1 中所示的颗粒群体,从而得到平均粒径。测量粒径的优选方法在下面的“测试方法”部分中给出。用于本发明牙科材料的非重金属颗粒优选基本上是球形的,并且基本上是非多孔的。虽然二氧化硅优选基本上是纯的,但它也可以含有少量的稳定化离子,例如铵离子和硝酸根离子,可任选伴有痕量的其它离子,如碱金属氧化物。

[0047] 已经发现,用基本上无定形且由非重金属氧化物和重金属氧化物的纳米级粒子组

成的填料来装填牙科材料,可以带来不透辐射性与理想水平的强度、半透明度和光泽度的组合特性。将本发明的填料置于可硬化树脂中会形成具有异乎寻常的光泽保持能力的牙科材料,即使是在经历长期和反复的磨损(即刷牙)后。

[0048] 由本发明的方法得到的填料是弱结合的聚集体,或者是分立初级粒子的簇,它们如在图 2(本发明的材料的 TEM 图)中所见的那样聚集在一起。

[0049] 该牙科材料通常表现出显著的强度。强度可以通过机械测量来表征,例如抗压强度和径向拉伸强度。由于通过咀嚼对牙齿修补物、替代物和修复物施加力的原因,牙科材料中的高抗压强度是有利的。径向拉伸强度表示牙科材料承受在材料中引入拉伸应力的压缩力的能力。本发明的牙科材料优选具有至少约 20MPa 的抗压强度;更优选的是,所述材料具有至少约 200MPa 的抗压强度;最优选的是,所述材料具有至少约 350MPa 的抗压强度。本发明的硬化牙科材料的径向拉伸强度优选为至少约 15MPa;更优选为至少约 40MPa;最优选为至少约 60MPa。

[0050] 牙科材料的美学品质虽然是有些主观的特性,但在一方面优选也可以通过视觉不透明度的测量进行量化。视觉不透明度表明牙科材料的半透明水平—低视觉不透明度是所需的,这样硬化的牙科材料将具有栩栩如生的光泽。本发明的牙科材料的 Macbeth 光密度优选为约 0.05 至 0.5;更优选为约 0.05 至 0.35;最优选为约 0.05 至 0.25。

[0051] 牙科材料的可抛光能力也有利于材料的美学特性及品质。牙科材料经抛光获得光洁的整理面和栩栩如生的光泽的能力是非常理想的。更大的好处是硬化材料即使是在进行反复磨损接触(如刷牙)之后仍保持其光泽的能力。当在牙齿修复剂的优选实施例中制备时,本发明的材料具有高度的可抛光能力并且在反复刷牙之后能够保持光亮及光泽。

[0052] 为了评价硬化抛光的牙科材料保持其光泽的能力,优选可以通过使材料经受牙刷耐磨性测试进行来确定表面粗糙度的测量。使用通常称为表面轮廓曲线仪的表面粗糙度分析仪可以测定材料经牙刷耐磨性测试之后的粗糙度(或光滑度)。获得表面粗糙度的优选仪器为 WYKORST PLUS 表面轮廓仪系统(WYKO 公司, Tuscon, Arizona),采用在下面“测试方法”中所述的测试程序。表面粗糙度测量通过中央线上下轮廓的平均高度提供表面内的平均变化。本发明的牙科材料经受牙刷耐磨性测试后,优选牙科材料的表面粗糙度小于约 $0.2\mu\text{m}$;更优选小于约 $0.15\mu\text{m}$ 。

[0053] 本发明的材料优选具有良好的流变特性。通过使用表面改性剂处理颗粒的表面可以使这些特性以及强度得以提高。表面处理(表面改性)增强了颗粒的可分散性以及它们结合到基质中的能力。

[0054] 本发明的填料可以与可聚合树脂相结合以生成牙科复合材料。适用于本发明牙科复合材料的可聚合树脂为具有足够强度、水解稳定性和非毒性以使它们适用于口腔环境的可硬化有机树脂。

[0055] 这种树脂的实例包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、聚氨酯和环氧树脂,例如美国专利 3,066,112、3,539,533、3,629,187、3,709,866、3,751,399、3,766,132、3,860,556、4,002,669、4,115,346、4,259,117、4,292,029、4,308,190、4,327,014、4,379,695、4,387,240 和 4,404,150 中所示的那些,以及它们的混合物和衍生物。

[0056] 一种用于本发明的优选可聚合树脂为双酚 A-二甲基丙烯酸缩水甘油酯(经常被称为“BIS-GMA”)与二甲基丙烯酸三乙二醇酯(经常被称为“TEGDMA”)的混合物。

[0057] 执业者通常期望牙科材料有良好的处理性能,这往往代表着时间的节省。例如,在牙科修复操作中,期望牙科材料不会塌陷,因为在执业者将材料置入口腔并通过轮廓化和修整对材料进行操作之后,执业者通常希望所赋予的形状在材料硬化之前保持不变。

[0058] 具有足够高的屈服应力的用于修复操作的材料通常不会塌陷;也就是说,它们不会在重力应力下流动。

[0059] “轮廓化”指(使用牙科器具)使材料成形从而使之类似天然牙齿解剖学的过程。为了易于轮廓化,材料应具有足够高的粘度,这样它们在用牙科器具进行操作之后能保持其形状,但粘度也不应高到难以使材料成形。“修整”是指把牙科材料做成薄膜以便使材料共混到自然牙列中的过程。这是用牙科器具在所操作的材料和天然牙列的边缘完成的。

[0060] 还期望牙科材料不会粘住所放置的器具,最大限度地减少形状或表面形貌的进一步变化。

[0061] 在本发明的牙科材料为修复剂的一个优选实施例中,优选该牙科材料很少乃至没有塌陷,但易于使之适应例如腔体的制备,并且易于轮廓化和进行修整。优选的是,本发明的牙科材料不会粘住所放置的器具,并且可有利全面、快速和容易地用于诸如恢复牙齿结构之类的牙科工序中。

[0062] 本发明的填料通常不是完全致密的。如本文所用的,术语“致密”是描述接近理论密度的颗粒,通过诸如 B. E. T. 氮技术(基于从接触样本的气体中吸附 N_2 分子)之类的标准分析技术基本上检测不到开放的孔隙。这种测量产生每单位重量样品的表面积数据(如 m^2/g),该数据可以与每单位重量的相同尺寸完美微球团的表面积进行比较,用以检测开放的孔隙。这种测量可以在由 Quantachrome Corporation (Syossett, N. Y.) 制造的 Quantasorb 装置上进行。密度测量可以使用空气、氦或水比重计来完成。

[0063] 用于制备本发明微粒的优选方法在本文中被称作“溶胶-凝胶法”,涉及使(1)无定形二氧化硅的水性或有机分散体或溶胶与(2)所需不透辐射陶瓷金属氧化物的水性或有机分散体、溶胶或溶液,或可煅烧成所需不透辐射陶瓷金属氧化物的前体有机或无机化合物;和(3)水溶性热短效有机粘结剂材料合并。为简单起见,上述二氧化硅的分散体或溶胶在下文中有时被称为“二氧化硅起始材料”,并且上述不透辐射陶瓷金属氧化物的分散体、溶胶或溶液或前体化合物在下文中有时被称为“陶瓷金属氧化物起始材料”。将二氧化硅起始材料与陶瓷金属氧化物起始材料的混合物干燥成固体,研磨,焙烧,再研磨,从而形成本发明的微粒。然后可以将该微粒与合适的树脂合并而形成本发明的复合材料。

[0064] 虽然在溶胶-凝胶法中可以使用水性或有机二氧化硅起始材料,但水性二氧化硅起始材料由于经济原因是优选的。合适的水性二氧化硅起始材料优选包含浓度为约 1 至 50 重量%、更优选为 15 至 35 重量%的胶态二氧化硅。合适的有机二氧化硅起始材料包括含有二氧化硅在诸如乙醇、正或异丙醇、乙二醇、二甲基甲酰胺和各种“纤维素溶剂(Cellosolve)”二醇醚之类的有机溶剂(优选水可混溶的极性有机溶剂)中的胶态分散体的有机溶胶。二氧化硅起始材料中的胶态二氧化硅颗粒尺寸可以是变化的,如为 0.001 至 0.1 微米,优选为约 0.002 至 0.05 微米。

[0065] 可用于本发明的优选二氧化硅起始材料包括 E. I. DuPont de Nemours and Co. 以商标“Ludox”销售的水溶胶。其它可用的二氧化硅起始材料包括以商标“Nalco”、“Syton”和“Nyacol”销售的分散体或水溶胶。

[0066] 另外的合适的市售二氧化硅起始材料列于所述美国专利 3,709,706 和 3,793,041 中。

[0067] 合适的可煅烧前体化合物优选为羧酸盐（如，乙酸盐、甲酸盐、草酸盐、乳酸盐、丙醇盐、柠檬酸盐或乙酰丙酮化物）或无机酸的盐（如硝酸盐或碳酸盐），具体前体化合物的选择视其可获得性及处理的难易程度而定。优选应当避免使用这样的前体化合物，它们可能会在凝胶化之前形成沉淀或不利的结晶微区，或者在微粒中形成水溶性或酸溶性化合物或有色杂质。适用于本发明的代表性前体化合物包括乙酸锆、乙酸钡、硝酸镧、硝酸铈和硝酸钽。

[0068] 根据需要，可以把本身可能不会提供足够的透辐射性的其它金属氧化物包括到本发明的微粒中。这种其它金属氧化物可用于（例如）调整微粒的各种物理特性（如，折射率、硬度、密度或孔隙度）或由其制备的牙科复合材料的物理特性（如，固化前的粘度或抗压强度、拉伸强度或固化后的视觉不透明度）。这种其它金属氧化物包括 Al_2O_3 和 CaO 。当采用上述溶胶-凝胶制备方法时，通过将含有所需其它金属氧化物的分散体或溶胶（或含有可煅烧成它们的前体化合物的合适分散体或溶胶）与二氧化硅起始材料和陶瓷金属氧化物起始材料合并，可以将这种其它金属氧化物引入至最终的微粒当中。

[0069] 优选的纳米级二氧化硅可以产品名 NALCO COLLOIDALSILICAS 从 Nalco Chemical Co. (Naperville, IL) 商购获得。例如，使用 NALCO 产品 1040、1042、1050、1060、2327 和 2329 可以得到优选的二氧化硅颗粒。

[0070] 在某些实施方式中，通过对填料进行表面处理可以方便将填料掺入树脂中。表面处理增强了填料在可硬化树脂中的稳定化，从而得到填料在树脂中的稳定分散体。如本文所用的，“稳定”表示一种牙科材料，该牙科材料中的填料在标准环境条件下静置一段时间（例如约 24 小时）后不会沉降或团聚，这种标准环境条件例如为室温（约 20-22°C）、大气压力且没有极端的电磁力。优选的是，表面处理使填料稳定化，从而它们将很好地分散于可硬化树脂中并形成基本上均匀的组合物。此外，优选的是用表面处理剂在填料的至少一部分表面对其进行改性，从而使稳定化的颗粒可以在固化期间与可硬化的树脂进行共聚或以其它方式发生反应。

[0071] 本发明的填料可以用树脂增容表面处理剂进行处理。合适的表面处理或表面改性剂包括能够与树脂聚合的硅烷处理剂。合适的硅烷处理剂包括 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷（以商品名 A-174 商购自 Witco OSi Specialties (Danbury, CT)）和 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷（以商品名 G6720 购自 United Chemical Technologies (Bristol, PA)）。

[0072] 作为另外一种选择，表面改性剂的组合可以是有用的，其中至少一种试剂具有能与可硬化树脂共聚的官能团。例如，聚合基团可以是烯属不饱和基团或经受开环聚合的环状官能团。烯属不饱和聚合基团可以是（例如）丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团或乙烯基。经受开环聚合的环状官能团通常含有诸如氧、硫或氮的杂原子，优选为含氧的三元环，例如环氧化物。可以包括有通常不与可硬化树脂反应的其它表面改性剂以增强可分散性或流变特性。此类硅烷的实例包括（例如）芳基聚醚，烷基、羟基烷基、羟基芳基或氨基烷基官能化硅烷。

[0073] 为了取得良好的半透明性，期望能在光通过材料时使光的散射的程度最小。这优

选通过使填料和树脂的平均折射率相匹配来完成。适用于本发明牙科材料的树脂优选且通常为能硬化形成聚合物网络的热固性树脂,例如丙烯酸酯树脂、甲基丙烯酸酯树脂、环氧树脂、乙烯基树脂或它们的混合物。优选的是,可硬化树脂由一种或多种形成基质的低聚物、单体或聚合物或其共混物制成。

[0074] 在本发明的牙科材料是一种牙科复合材料的优选实施例中,适合使用的可聚合树脂包括具有足够强度、水解稳定性和非毒性以使它们适用于口腔环境的可硬化有机树脂。这种树脂的实例包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、聚氨酯、氨甲酰异氰脲酸酯和环氧树脂,如美国专利 3,066,112、3,539,533、3,629,187、3,709,866、3,751,399、3,766,132、3,860,556、4,002,669、4,115,346、4,259,117、4,292,029、4,308,190、4,327,014、4,379,695、4,387,240 和 4,404,150 中所示的那些,以及它们的混合物和衍生物。

[0075] 一类合适的可硬化树脂是具有自由基活性官能团的材料,包括具有一个或多个烯属不饱和基团的单体、低聚物和聚合物。作为另外一种选择,可硬化树脂可以是来自包括阳离子活性官能团的一类树脂中的材料。在另一种替代形式中,包括阳离子可固化树脂和自由基可固化树脂两者的可硬化树脂混合物可用于本发明的牙科材料。

[0076] 在具有自由基活性官能团的一类可硬化树脂中,适用于本发明的材料含有至少一个烯属不饱和键,并且能够进行加成聚合反应。这种自由基聚合型材料包括单-、二-或聚-丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸烯丙酯、甘油二丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、双酚 A-二甲基丙烯酸缩水甘油酯(“Bis-GMA”)、二[1-(2-丙烯酰氧基)]-对-乙氧苯基二甲基甲烷、二[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-对-丙氧苯基二甲基甲烷和三羟乙基-异氰脲酸三甲基丙烯酸酯;分子量为 200-500 的聚乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、诸如美国专利 4,652,274 中的那些丙烯酸酯化单体与诸如美国专利 4,642,126 中的那些丙烯酸酯化低聚物的可共聚混合物;和乙烯基化合物,例如苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、琥珀酸二乙烯基酯、己二酸二乙烯基酯和邻苯二甲酸二乙烯基酯。如果需要,可以使用这些自由基聚合型材料的两种或更多种的混合物。

[0077] 对于自由基聚合(硬化),可以从通过辐射、加热或者氧化还原/自固化化学反应而引发聚合的体系中选择引发体系。能够引发自由基活性官能团聚合的一类引发剂包括产生自由基的光引发剂,可任选与光敏剂或加速剂组合。这种引发剂通常能够在暴露于 200 至 800nm 波长的光能时产生用于加成聚合反应的自由基。

[0078] 多种可见光或近 IR 光引发剂体系可用于本发明中有用的自由基聚合型材料的光聚合。例如,在自由基聚合(硬化)中,光引发体系可以从通过胺和 α -二酮双组分体系(如美国专利 4,071,424 中所述,将该专利的内容以引用的方式并入本文)引发聚合的体系中选择。作为另外一种选择,可以将树脂与三组分或三元光引发剂体系(如美国专利 5,545,676 中所述,该专利的内容以引用的方式并入本文)相结合。

[0079] 在三元光引发剂体系中,第一组分是碘鎓盐,即,二芳基碘鎓盐。碘鎓盐优选可溶于单体,并且当在敏化剂和供体的存在下溶解在其中时是架藏稳定的(即,不自发促进聚

合)。因此,具体碘鎔盐的选择在一定程度上可取决于所选用的具体单体、聚合物或低聚物、敏化剂和供体。合适的碘鎔盐在美国专利 3,729,313、3,741,769、3,808,006、4,250,053 和 4,394,403 中有所描述,其关于碘鎔盐的公开内容以引用的方式并入本文。碘鎔盐可以是简单盐(如,含有诸如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 或 $\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 之类的阴离子)或金属络合物盐(如,含有 SbF_5OH^- 或 AsF_6^-)。如果需要,可以使用碘鎔盐的混合物。优选的碘鎔盐包括诸如二苯基碘鎔氯化物,二苯基碘鎔六氟磷酸盐和二苯基碘鎔四氟硼酸盐之类的二苯基碘鎔盐。

[0080] 三元光引发剂体系中的第二组分是敏化剂。敏化剂理想的是可溶于单体,并且能够在大于 400 至 1200 纳米、更优选大于 400 至 700 纳米、最优选大于 400 至约 600 纳米波长范围内的某处产生光吸收。敏化剂还可以还能够敏化 2-甲基-4,6-二(三氯甲基)-均三嗪,采用的测试程序如美国专利 3,729,313 中所述,该专利的内容以引用的方式并入本文。优选的是,除了要通过此项测试外,敏化剂的选择还部分地基于架藏稳定性方面的考虑。因此,具体敏化剂的选择在一定程度上可取决于所选用的具体单体、低聚物或聚合物、碘鎔盐和供体。

[0081] 合适的敏化剂可以包括以下类别的化合物:酮、香豆素染料(如,香豆素酮)、咕吨染料、吡啶染料、噻唑染料、噻嗪染料、噻吩染料、吡嗪染料、氨基酮染料、卟啉、芳族多环烃、对位取代的氨基苯乙烯基酮化合物、氨基三芳基甲烷、部花菁、方酸菁染料和吡啶鎔染料。酮(如,单酮或 α -二酮),香豆素酮、氨基芳基酮和对位取代的氨基苯乙烯基酮化合物是优选的敏化剂。对于需要高灵敏度的应用来说,优选使用含有久洛尼定基部分的敏化剂。对于需要深度固化(如,高度填充的复合材料的固化)的应用来说,优选使用在光聚合所需的照射波长下具有低于约 1000、更优选低于约 100 的消光系数的敏化剂。作为另外一种选择,可以使用经照射后显示出激发波长的光吸收减少的染料。

[0082] 例如,优选类别的酮敏化剂具有如下的化学式:

[0083] $\text{ACO(X)}_b\text{B}$

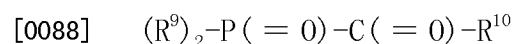
[0084] 其中 X 是 CO 或 CR^5R^6 ,其中 R^5 和 R^6 可以相同或不同,并且可以是氢、烷基、烷芳基或芳烷基,b 是 0 或 1,A 和 B 可以相同或不同,并且可以是经取代的(具有一个或多个非干扰取代基)或未经取代的芳基、烷基、烷芳基或芳烷基,或者 A 和 B 一起可以形成环结构,该环结构可以是经取代或未经取代的环脂族、芳族、杂芳族或稠合芳环。

[0085] 合适的上式表示的酮包括单酮($b = 0$),如 2,2-、4,4- 或 2,4- 二羟基二苯甲酮、二-2-吡啶基酮、二-2-呋喃基酮、二-2-苯硫基酮、苯偶姻、茆酮、查耳酮、米氏酮、2-氟-9-茆酮、2-氯噻吨酮、苯乙酮、二苯甲酮、1- 或 2-萘乙酮、9-乙酰基蒽、2-、3- 或 9-乙酰基菲、4-乙酰基联苯、苯丙酮、正-苯丁酮、苯戊酮、2-、3- 或 4-乙酰基吡啶、3-乙酰基香豆素等。合适的二酮包括芳烷基二酮,例如蒽醌、菲醌、邻-、间- 和对-二乙酰基苯、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7- 和 1,8- 二乙酰基萘、1,5-、1,8- 和 9,10- 二乙酰基蒽等。合适的 α -二酮($b = 1$, $\text{X} = \text{CO}$) 包括 2,3- 丁二酮、2,3- 戊二酮、2,3- 己二酮、3,4- 己二酮、2,3- 庚二酮、3,4- 庚二酮、2,3- 辛二酮、4,5- 辛二酮、联苯醌、2,2'-3,3'- 和 4,4'- 二羟基联苯醌、联糠醌、二-3,3'- 吡啶基乙二酮、2,3- 茛二酮(樟脑醌)、双乙酰基、1,2- 环己二酮、1,2- 萘醌、茆醌等。

[0086] 三元引发剂体系的第三组分是供体。优选的供体包括(例如)胺(包括氨基醛和氨基硅烷)、酰胺(包括磷酰胺)、醚(包括硫醚)、脒(包括硫脒)、二茂铁、亚磺酸及其盐、

亚铁氰化物盐、抗坏血酸及其盐、二硫代氨基甲酸及其盐、黄原酸盐、乙二胺四乙酸盐和四苯基硼酸盐。供体可以是未取代的,或者是被一个或多个非干扰取代基取代的。特别优选的供体含有诸如氮、氧、磷或硫原子之类的给电子原子和与给电子原子的 α 位碳或硅原子键合的可夺取氢原子。各种各样的供体在美国专利 5,545,676 中有所公开,该专利的内容以引用的方式并入本文。

[0087] 作为另外一种选择,可用于本发明的自由基引发剂包括酰基氧化膦类,如欧洲专利申请 173567、美国专利 4,737,593 和英国专利 GB2,310,855 中所描述的。这种酰基氧化膦的通式为



[0089] 其中每个 R^9 单独地可以为诸如烷基、环烷基、芳基和芳烷基之类的烃基,它们中的任一者可以被卤素、烷基或烷氧基取代,或者两个 R^9 基团可以接合,连同磷原子形成环,且其中 R^{10} 是烃基、含 S、O 或 N 的五-或六-元杂环基团或 $-Z-C(=O)-P(=O)-(R^9)_2$ 基团,其中 Z 代表二价烃基,例如具有 2 至 6 个碳原子的亚烷基或亚苯基。

[0090] 可用于本发明的优选酰基氧化膦是其中 R^9 和 R^{10} 基团为苯基或用低级烷基或低级烷氧基取代的苯基的那些。“低级烷基”和“低级烷氧基”是指具有 1 至 4 个碳原子的这种基团。最优选的是,酰基氧化膦为双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE™ 819, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY)。

[0091] 叔胺还原剂可以与酰基氧化膦组合使用。可用于本发明的示例性叔胺包括 4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯和甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯。引发剂的使用可以是催化有效量的,例如约 0.1 至约 5 重量%(基于存在的烯属不饱和化合物的重量而言)的酰基氧化膦,加上约 0.1 至约 5 重量%(基于存在的烯属不饱和化合物的重量而言)的叔胺。

[0092] 在大于 400nm 至 1200nm 的波长下照射时能够进行自由基引发的市售氧化膦光引发剂包括按重量计为 25 : 75 的双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦与 2-羟基-2-甲基-1-苯丙-1-酮(IRGACURE™ 1700, Ciba Specialty Chemicals)的混合物、2-苄基-2-(N,N-二甲基氨基)-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮(IRGACURE™ 369, Ciba Specialty Chemicals)、二(η⁵-2,4-环戊二烯-1-基)-二(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛(IRGACURE™ 784DC, Ciba Specialty Chemicals),按重量计为 1 : 1 的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦与 2-羟基-2-甲基-1-苯丙-1-酮的混合物(DAROCUR™ 4265, Ciba Specialty Chemicals)、和 2,4,6-三甲基苄基苯基次膦酸乙酯(LUCIRIN™ LR8893X, BASF Corp., Charlotte, NC)。

[0093] 可供选择用于本发明中的牙科材料的另一种自由基引发剂体系包括包含硼酸盐阴离子和互补阳离子染料的离子染料-抗衡离子络合物引发剂类。硼酸盐光引发剂在(例如)美国专利 4,772,530、4,954,414、4,874,450、5,055,372 和 5,057,393 中有所描述,上述专利的公开内容以引用的方式并入本文。

[0094] 适用于这些光引发剂的硼酸盐阴离子通常可以用下面的化学式表示



[0096] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可独立地为烷基、芳基、烷芳基、烯丙基、芳烷基、链烯基、炔基、脂环基及饱和或不饱和杂环基团。优选的是, R^2 、 R^3 和 R^4 为芳基,更优选为苯基,而 R^1 为烷

基,更优选为仲烷基。

[0097] 抗衡阳离子可以为阳离子染料、季铵基团、过渡金属配位络合物等。可用作抗衡离子的阳离子染料可以是阳离子次甲基、聚次甲基、三芳基次甲基、吡啶、噻吩、咕吨、噻吩或吡啶染料。更具体地说,所述染料可以为阳离子菁、羰花青、半菁、罗丹明和甲亚胺染料。可用的阳离子染料的具体实例包括亚甲基蓝、番红 O 和孔雀石绿。可用作抗衡离子的季铵基团可以是三甲基十六烷基铵、十六烷基吡啶鎓和四甲基铵。其它亲有机物质的阳离子可以包括吡啶鎓、磷鎓和铈。可以使用的光敏过渡金属配位络合物包括钴、钪、钼、锌、铁和铈与诸如吡啶、2,2'-联吡啶、4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶、1,10-二氮杂菲、3,4,7,8-四甲基二氮杂菲、2,4,6-三(2-吡啶基-均三嗪)的配体及相关配体的络合物。

[0098] 能够引发自由基活性官能团聚合的又一种可供选择的引发剂类别包括常规的化学引发剂体系,例如过氧化物与胺的组合。这些依靠热氧化还原反应的引发剂常常被称为“自固化催化剂”。它们通常都是以两部分体系的形式提供的,其中反应物彼此分开存放,然后仅在即将使用前才将其合并。

[0099] 可用于本发明牙科材料、能够引发自由基活性官能团聚合的又一种可供选择的引发剂类别为包括自由基生成型热引发剂的那些。实例包括过氧化物,例如过氧化苯甲酰和月桂基过氧化物,以及偶氮化合物,例如 2,2-偶氮双-异丁腈(AIBN)。

[0100] 可用于本发明牙科材料的可硬化树脂的可选类别可以包含阳离子活性官能团。具有阳离子活性官能团的材料包括阳离子聚合型环氧树脂、乙烯基醚、氧杂环丁烷、螺-原碳酸酯、螺-原酸酯等。

[0101] 具有阳离子活性官能团的优选材料是环氧树脂。这些材料包括单体型环氧化合物和聚合物型环氧化物,并且可以是脂族、环脂族、芳族或杂环的。这些材料通常每个分子平均具有至少 1 个可聚合的环氧基团,每个分子优选具有至少约 1.5 个、更优选至少约 2 个可聚合的环氧基团。聚合物型环氧化物包括具有环氧端基的线型聚合物(如,聚氧化亚烷基二醇的二缩水甘油醚)、具有骨架环氧乙烷单元的聚合物(如,聚丁二烯聚环氧化物)和具有环氧侧基的聚合物(如,甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物)。环氧化物可以是纯的化合物,或者可以是在每个分子中含有一个、两个或更多个环氧基团的化合物的混合物。通过用含环氧材料中的环氧基团总数除以存在的含环氧分子的总数来确定每个分子的环氧基团“平均”数。

[0102] 这些含环氧材料可有所不同,从低分子量的单体型材料到高分子量的聚合物,并且它们的主链和取代基的性质可以有很大的差别。示例性的允许的取代基包括卤素、酯基、醚、磺酸基、硅氧烷基、硝基、磷酸根基等。含环氧材料的分子量可以为约 58 至约 100,000 或更高。

[0103] 可用的含环氧材料包括含有环氧环己烷基团的那些,例如环氧环己烷羧酸酯,典型的有 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧-2-甲基环己基甲基-3,4-环氧-2-甲基环己烷羧酸酯和双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯。这种性质的可用的环氧化物的更详细清单可参考美国专利 3,117,099,该专利的内容以引用的方式并入本文。

[0104] 还有其它一些环氧树脂含有诸如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯之类的丙烯酸酯或缩水甘油与一种或多种可共聚乙烯基化合物的共聚物。这种共聚物的实例

有 1 : 1 的苯乙烯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯、1 : 1 的甲基丙烯酸甲酯 - 丙烯酸缩水甘油酯和 62.5 : 24 : 13.5 的甲基丙烯酸甲酯 - 丙烯酸乙酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯。其它可用的环氧树脂是熟知的并且包含诸如环氧氯丙烷、环氧烷,如环氧丙烷、氧化苯乙烯;烯基氧化物,如丁二烯氧化物;缩水甘油酯,如乙基缩水甘油酸酯之类的环氧化物。

[0105] 还可以设想多种含环氧材料的共混物。这种共混物的实例包括两种或更多种重均分子量分布的含环氧化合物,例如低分子量(低于 200)、中等分子量(约 200 至 10,000)和较高分子量(约 10,000 以上)。作为另外一种选择或除此之外,环氧树脂可以含有具有不同化学性质(例如脂族和芳族,或例如极性和非极性的官能团)的含环氧材料的共混物。

[0106] 有大量的市售环氧树脂可用于本发明。具体来讲,易得的环氧化物包括环氧十八烷、环氧氯丙烷、氧化苯乙烯、乙烯基环氧环己烷、缩水甘油、甲基丙烯酸缩水甘油酯、双酚 A-二缩水甘油醚(如,以商品名“Epon 828”、“Epon 825”、“Epon 1004”和“Epon 1010”得自 Shell Chemical Co. 的那些,以商品名“DER-331”、“DER-332”和“DER-334”得自 Dow Chemical Co. 的那些)、二氧化乙烯基环己烯(如,得自 Union Carbide Corp. 的“ERL-4206”)、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烯羧酸酯(如,得自 Union Carbide Corp. 的“ERL-4221”或“CYRACURE UVR 6110”或“UVR 6105”)、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基-环己烯羧酸酯(得自 Union Carbide Corp. 的“ERL-4201”)、二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯(如,得自 Union Carbide Corp. 的“ERL-4289”)、二(2,3-环氧环戊基)醚(如,得自 Union Carbide Corp. 的“ERL-0400”)、由聚丙二醇改性的脂族环氧树脂(如,得自 Union Carbide Corp. 的“ERL-4050”和“ERL-4052”)、二氧化二戊烯(如,得自 Union Carbide Corp. 的“ERL-4269”)、环氧化聚丁二烯(如,得自 FMC Corp. 的“Oxiron 2001”)、包含环氧官能团的有机硅树脂、阻燃环氧树脂(如“DER-580”,得自 Dow Chemical Co. 的溴化双酚型环氧树脂)、酚醛清漆的 1,4-丁二醇二缩水甘油醚(如,得自 Dow Chemical Co. 的“DEN-431”和“DEN-438”)和间苯二酚二缩水甘油醚(如,得自 Koppers Company, Inc. 的“Kopoxite”)、二(3,4-环氧环己基)己二酸酯(如,得自 Union Carbide Corp. 的“ERL-4299”或“UVR-6128”)、2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷-间-二噁烷(如,得自 Union Carbide Corp. 的“ERL-4234”)、一氧化乙烯基环己烯 1,2-环氧十六烷(如,得自 Union Carbide Corp. 的“UVR-6216”)、诸如烷基 C₈-C₁₀ 缩水甘油醚(如,得自 Shell Chemical Co. 的“HELOXY Modifier 7”)、烷基 C₁₂-C₁₄ 缩水甘油醚(如,得自 Shell Chemical Co. 的“HELOXY Modifier 8”)的烷基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚(如,得自 Shell Chemical Co. 的“HELOXY Modifier 61”)、甲苯基缩水甘油醚(如,得自 Shell Chemical Co. 的“HELOXY Modifier 62”)、对叔丁基苯基缩水甘油醚(如,得自 Shell Chemical Co. 的“HELOXY Modifier 65”)、诸如 1,4-丁二醇的二缩水甘油醚(如,得自 Shell Chemical Co. 的“HELOXY Modifier 67”)、新戊二醇的二缩水甘油醚(如,得自 Shell Chemical Co. 的“HELOXY Modifier 68”)、环己烷二甲醇的二缩水甘油醚(如,得自 Shell Chemical Co. 的“HELOXY Modifier 107”)、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚(如,得自 Shell Chemical Co. 的“HELOXY Modifier 44”)、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(如,得自 Shell Chemical Co. 的“HELOXY Modifier 48”)、脂族多元醇的多缩水甘油醚(如,得自 Shell Chemical Co. 的“HELOXY Modifier 84”)的多官能缩水甘油醚、聚二醇二环氧化物(如,得自 Shell Chemical Co. 的“HELOXY Modifier 32”)、双酚 F 环氧化物

(如,得自 Ciba-Geigy Corp. 的“EPN-1138”或“GY-281)、9,9-二[4-(2,3-环氧丙氧)-苯基]茛酮(如,得自 Shell ChemicalCo. 的“Epon 1079”)。

[0107] 使用共混在一起的一种或多种环氧树脂也在本发明的范围之内。不同种类的树脂可以以任意的比例存在。可任选地,可以将单羟基醇和多羟基醇添加至本发明的可固化组合物中作为用于环氧树脂的扩链剂。用于本发明的含羟基材料可以是羟基官能度至少为 1、优选至少为 2 的任何有机材料。

[0108] 优选含羟基材料含有两个或更多个伯或仲脂族羟基(即,羟基直接与非芳族碳原子键合)。羟基可位于端位,或者它们可以是聚合物或共聚物的侧链。含羟基有机材料的分子量可以有所不同,从非常低(如,32)到非常高(如,一百万或更高)。合适的含羟基材料可以具有低的分子量(即,约 32 至 200)、中等分子量(即,约 200 至 10,000)或高分子量(即,约 10,000 以上)。本文中使用的所有分子量均为重均分子量。

[0109] 含羟基材料可任选含有在室温下基本不干扰阳离子固化的其它官能团。因此,含羟基材料在性质上可以是非芳香性的,或者可以包含芳族官能团。含羟基材料可任选在分子主链中含有诸如氮、氧、硫等之类的杂原子,条件是最终的含羟基材料在室温下基本不干扰阳离子固化。含羟基材料可(例如)选自天然存在的或合成制备的纤维素材料。当然,含羟基材料也基本上不含可能是热或光解不稳定的基团;也就是说,材料在温度低于约 100℃或存在光化射线时不会分解或释放挥发性组分,所述光化射线是在光共聚型组合物所需的固化条件下可能遇到的。可用的含羟基材料在(例如)美国专利 5,856,373 中有所描述,该专利的内容以引用的方式并入本文。

[0110] 用于本发明组合物中的含羟基有机材料的量可以在很宽的范围内变化,这取决于诸如含羟基材料与环氧化物的相容性、含羟基材料的当量重量和官能度、最终固化组合物所需的物理特性、所需的光固化速度等之类的因素。

[0111] 各种含羟基材料的共混物可用于本发明的牙科材料。这种共混物的实例包括两种或更多种分子量分布的含羟基化合物,如低分子量(低于 200)、中等分子量(约 200 至 10,000)和高分子量(约 10,000 以上)。作为另外一种选择或除此之外,含羟基材料可以含有具有不同化学性质(例如脂族和芳族,或例如极性和非极性的官能团)的含羟基材料的共混物。作为另外的实例,可以使用两种或更多种多官能羟基材料的混合物,或者使用一种或多种单官能羟基材料与多官能羟基材料的混合物。

[0112] 对于硬化包含阳离子活性官能团的树脂,引发体系可以选自通过辐射、加热或者氧化还原/自固化化学反应引发聚合的体系。例如,环氧聚合可以通过使用热固化剂(例如酞或胺)来完成。酞固化剂的一个特别有用的实例是顺-1,2-环己烷二羧酸酞。

[0113] 作为另外一种选择且优选的是,用于包含阳离子活性官能团的树脂的引发体系是光活化的那些。在催化剂和光引发剂行业中公认的各种类型的阳离子光活性基团可用于实践本发明。光活性阳离子核、光活性阳离子部分和光活性阳离子有机化合物是领域内公认的几类材料,如美国专利 4,250,311;3,708,296;4,069,055;4,216,288;5,084,586;5,124,417;4,985,340;5,089,536 和 5,856,373 举例说明的,上述每个专利的内容以引用的方式并入本文。

[0114] 如上所述,阳离子固化型材料可以与三组分或三元光引发剂体系结合。三组分引发剂体系还在序列号为 08/838,835 和 08/840,093 的美国专利申请中有所描述,两者现在

均已获批准,其内容以引用的方式并入本文。

[0115] 为了硬化阳离子固化型树脂,可用的芳族碘鎔络合物盐(即,三元光引发剂体系的第一组分)的实例包括:二苯基碘鎔四氟硼酸盐;二(4-甲基苯基)碘鎔四氟硼酸盐;苯基-4-甲基苯基碘鎔四氟硼酸盐;二(4-庚基苯基)碘鎔四氟硼酸盐;二(3-硝基苯基)碘鎔六氟磷酸盐;二(4-氯苯基)碘鎔六氟磷酸盐;二(萘基)碘鎔四氟硼酸盐;二(4-三氟甲基苯基)碘鎔四氟硼酸盐;二苯基碘鎔六氟磷酸盐;二(4-甲基苯基)碘鎔六氟磷酸盐;二苯基碘鎔六氟砷酸盐;二(4-苯氧基苯基)碘鎔四氟硼酸盐;苯基-2-噻吩基碘鎔六氟磷酸盐;3,5-二甲基吡唑基-4-苯基碘鎔六氟磷酸盐;二苯基碘鎔六氟铋酸盐;2,2'-二苯基碘鎔四氟硼酸盐;二(2,4-二氯苯基)碘鎔六氟磷酸盐;二(4-溴苯基)碘鎔六氟磷酸盐;二(4-甲氧基苯基)碘鎔六氟磷酸盐;二(3-羧基苯基)碘鎔六氟磷酸盐;二(3-甲氧基羰基苯基)碘鎔六氟磷酸盐;二(3-甲氧基磺酰苯基)碘鎔六氟磷酸盐;二(4-乙酰氨基苯基)碘鎔六氟磷酸盐;二(2-苯并噻吩基)碘鎔六氟磷酸盐;和二苯基碘鎔六氟铋酸盐(DPISbF₆)。

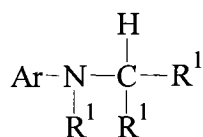
[0116] 在适用于本发明组合物的芳族碘鎔络合物盐中,二芳基碘鎔六氟磷酸盐和二芳基碘鎔六氟铋酸盐是其中优选的盐。这些盐是优选的,因为一般而言,它们促进比是其它络合物离子的芳族碘鎔盐时更快的反应,以及更可溶于惰性有机溶剂。

[0117] 如上所述,三元光引发剂体系的第二和第三组分分别是敏化剂和电子供体。可用于本发明牙科材料的阳离子聚合反应的敏化剂为上文针对自由基固化材料所述的那些。类似地,可用于本发明材料的阳离子聚合反应的电子供体包括上文针对自由基固化材料所述的那些。然而,就阳离子固化材料而言,电子供体优选满足美国专利申请 08/838,835 和 08/840,093 中所提出的要求(这两件专利申请现均已获批准,其内容以引用的方式并入本文),并且可溶于可聚合组合物。还可以考虑其它因素来选择供体,例如架藏稳定性以及可聚合材料的性质、所选用的碘鎔盐及敏化剂。可用于本发明体系的一类供体化合物可选自美国专利 5,545,676 中所述的一些供体。

[0118] 供体通常为烷基芳族聚醚或 N-烷基芳氨基化合物,其中芳基被一个或多个吸电子基团所取代。合适的吸电子基团的实例包括羧酸、羧酸酯、酮、醛、磺酸、磺酸酯和腈基团。

[0119] 优选的 N-烷基芳氨基供体化合物基团用以下结构式描述:

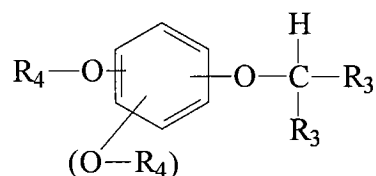
[0120]



[0121] 其中每个 R¹ 独立地为 H、C₁₋₁₈ 烷基(可任选被一个或多个卤素、-CN、-OH、-SH 取代)、C₁₋₁₈ 烷氧基、C₁₋₁₈ 烷硫基、C₃₋₁₈ 环烷基、芳基、COOH、COOC₁₋₁₈ 烷基、(C₁₋₁₈ 烷基)O-1-CO-C₁₋₁₈ 烷基、SO₃R²、CN 或芳基(可任选被一个或多个吸电子基团所取代),或者 R¹ 基团可以接合而形成环;Ar 是被一个或多个吸电子基团取代的芳基。合适的吸电子基团包括 -COOH、-COOR²、-SO₃R²、-CN、-CO-C₁₋₁₈ 烷基和 -C(O)H 基团,其中 R² 可以是 C₁₋₁₈ 直链、支链或环烷基。

[0122] 优选的一组芳基烷基聚醚具有如下结构式:

[0123]

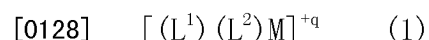


[0124] 其中 $n = 1-3$, 每个 R^3 独立地为 H 或 C_{1-18} 烷基 (可任选被一个或多个卤素、-CN、-OH、-SH 取代)、 C_{1-18} 烷氧基、 C_{1-18} 烷硫基、 C_{3-18} 环烷基、芳基、取代芳基、-COOH、-COOC $_{1-18}$ 烷基、-(C_{1-18} 烷基) $_{0-1}$ -COH、-(C_{1-18} 烷基) $_{0-1}$ -CO- C_{1-18} 烷基、-CO- C_{1-18} 烷基、-C(O)H 或 - C_{2-18} 烯基, 且每个 R^4 可以是 C_{1-18} 烷基 (可任选被一个或多个卤素、-CN、-OH、-SH 取代)、 C_{1-18} 烷氧基、 C_{1-18} 烷硫基、 C_{3-18} 环烷基、芳基、取代芳基、-COOH、-COOC $_{1-18}$ 烷基、-(C_{1-18} 烷基) $_{0-1}$ -COH、-(C_{1-18} 烷基) $_{0-1}$ -CO- C_{1-18} 烷基、-CO- C_{1-18} 烷基、-C(O)H 烷基、- C_{2-18} 烯基。

[0125] 在每个上述化学式中, 烷基可以是直链的或支链的, 环烷基优选具有 3 至 6 个环碳原子, 但可以具有另外的烷基取代, 直至指定的碳原子数。芳基可以是碳环或杂环芳基, 但优选为碳环的, 更优选为苯环。

[0126] 优选的供体化合物包括 4-二甲基氨基苯甲酸、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、3-二甲基氨基苯甲酸、4-二甲基氨基苯偶姻、4-二甲基氨基苯甲醛、4-二甲基氨基苯甲腈和 1,2,4-三甲氧基苯。

[0127] 可供选择的用于阳离子聚合反应的光引发剂体系包括使用基本上不含金属氢化物或金属烷基官能团的有机金属络合物阳离子, 其选自美国专利 4,985,340 中所述的那些 (这种描述以引用的方式并入本文), 具有如下的化学式:



[0129] 其中

[0130] M 代表金属, 选自由 Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Pd、Pt 和 Ni 组成的组, 优选自由 Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Pd 和 Ni 组成的组; 最优选自由 Mn 和 Fe 组成的组;

[0131] L^1 代表 1 或 2 环多不饱和配体, 可以是相同或不同的配体, 配体选自由以下配体组成的组: 取代和未取代的环戊二烯基、环己二烯基和环庚三烯基、环庚三烯、环辛四烯, 杂环化合物和芳族化合物 (选自取代或未取代的芳烃化合物和具有 2 至 4 个稠环的化合物) 以及聚合物的单元 (如, 聚苯乙烯、丁二烯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚(α -甲基苯乙烯)等的苯基; 聚(乙烯基环戊二烯)的环戊二烯基团; 聚(乙烯基吡啶)的吡啶基团等), 每个能够给 M 的价层贡献 3 至 8 个电子;

[0132] L^2 没有或代表 1 至 3 个贡献偶数个电子的非阴离子配体, 可以是相同或不同的配体, 选自一氧化碳、酮、烯炔、醚、亚硝、膦、亚磷酸盐以及砷和锑的相关衍生物、有机腈、胺、炔炔、异腈、二氮, 前提条件是贡献给 M 的总电子电荷导致络合物上的净剩余正电荷为 q ;

[0133] q 是络合物阳离子的剩余电荷, 为 1 或 2 的整数。

[0134] 有机金属盐是本领域已知的, 可以如在 (例如) EP0 No. 094,914 和美国专利 5,089,536、4,868,288 和 5,073,476 中所述的那样进行制备, 这些描述以引用的方式并入本文。

[0135] 优选阳离子的实例包括:

[0136] 二苯基碘鎓、二甲苯基碘鎓、双十二烷基苯基碘鎓、(4-辛氧基苯基)苯基碘鎓和

双(甲氧基苯基)碘鎓;三苯基铈、二苯基-4-噻吩氧基苯基铈和1,4-亚苯基-双(二苯基铈);双(η^5 -环戊二烯基)铁(1+)、双(η^5 -甲基环戊二烯基)铁(1+)、(η^5 -环戊二烯基)(η^5 -甲基环戊二烯基)铁(1+)和双(η^5 -三甲基甲硅烷基环戊二烯基)铁(1+);双(η^6 -二甲苯)铁(2+)、双(η^6 -均三甲苯)铁(2+)、双((η^6 -均四甲苯)铁(2+)、双(η^6 -五甲基苯)铁(2+)和双(η^6 -十二烷基苯)铁(2+);(η^5 -环戊二烯基)(η^6 -二甲苯)铁(1+)(通常缩写成(CpFeXy)(1+))、(η^5 -环戊二烯基)(η^6 -甲苯)铁(1+)、(η^5 -环戊二烯基)(η^6 -均三甲苯)铁(1+)、(η^5 -环戊二烯基)(η^6 -苣)铁(1+)、(η^5 -环戊二烯基)(η^6 -萘)铁(1+)和(η^5 -环戊二烯基)(η^6 -十二烷基苯基)铁(1+)。

[0137] 作为另外一种选择,可用于本发明的可硬化树脂可以在单个分子中同时包含阳离子活性官能团和自由基活性官能团两者。这种分子可以(例如)通过使二-或聚-环氧化物与一个或多个当量的烯属不饱和和羧酸反应而获得。这种材料的一个实例为UVR-6105(可得自UnionCarbide)与一个当量甲基丙烯酸酯的反应产物。具有环氧和自由基活性官能团的市售材料包括“Cyclomer”系列,例如得自Daicel Chemical(Japan)的Cyclomer M-100、M-101或A-200,以及得自RadcureSpecialties的Ebecryl-3605。

[0138] 在本发明的牙科材料中,优选以有效引发或提高树脂体系的固化或硬化速率的量提供光引发剂化合物。可用于本发明的光聚合型组合物通过在“安全光源”的条件下简单地混合上述组分而制备。当形成此混合物时,可根据需要采用适当的惰性溶剂。可以使用不与本发明组合物的组分发生可观反应的任何溶剂。合适溶剂的实例包括丙酮、二氯甲烷和乙腈。可使用待聚合的液体材料作为另一种待聚合液体或固体材料的溶剂。通过将芳族碘鎓络合物盐和敏化剂简单地溶解于环氧树脂-多元醇混合物中,采用或不采用温和和加热来促进溶解,可以制备无溶剂组合物。

[0139] 基于可硬化树脂的总重量,本发明的牙科材料优选含有约35重量%至约95重量%的本发明的填料。更优选的是,填料在牙科材料中存在的浓度为约50重量%至约85重量%。

[0140] 在使用包含可硬化树脂和本发明填料的本发明牙科材料的优选方法中,将该材料置于牙齿表面附近或表面上,随后由执业者或实验室人员进行操作,从而改变材料的形貌,然后硬化树脂。这些步骤可顺序地进行,或者按不同的顺序进行。例如,在牙科材料为研磨坯料或假牙的优选实施例中,通常在改变材料形貌之前完成硬化步骤。可以各种方式完成材料形貌的改变,包括使用手持器具的手动操作,或者通过机器或计算机辅助设备,例如在假牙和研磨坯料的情况中的CAD/CAM磨削机。可任选的是,可以进行修整步骤,以便进行抛光、整理或在牙科材料上施加涂层。

[0141] 以下实例用于说明而非限制本发明的范围。除另指明外,否则所有份数和百分数均为按重量计。

[0142] 实例

[0143] 除另指出外,否则所有试剂和溶剂均得自或可得自Sigma-AldrichCorp. (St. Louis MO)。所得的蔗糖为颗粒白糖,由C&H Sugar Co. 公司(Crockett, CA)配售。

[0144] 如本文所用,

[0145] “NALCO 1060”指以商品名NALCO 1060购自Nalco Co. (Naperville, IL)的硅溶胶;

[0146] “10/20 ZIRCONIA SOL”指以商品名“NYACOL ZR10/20”购自 Nyacol Nano Technologies 公司 (Ashland, MA) 的氧化锆溶胶；

[0147] “GF-31”指 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 以商品名 GENIOSIL GF 31 购自 Wacker Chemie AG (Munich, Germany)；

[0148] “PEG-6000”指重均分子量为大约 6000 的聚 (乙二醇), 可得自 Calbiochem；

[0149] “PVA”指 86-89% 水解的具有大概的低重均分子量的聚 (乙烯醇), 可得自 Alfa Aesar；

[0150] “SiC”是指碳化硅。

[0151] 牙刷耐磨性测试

[0152] 用牙科光固化机 (VISILUX 2 ; 3M ESPE 牙科产品) 固化每个实例的矩形的 20×15×3mm 厚的糊剂 80 秒, 接着在光箱 (DENTACOLOR XS ; Heraeus Kulzer, Inc., Armonk, NY) 中另外固化 90 秒。将样品用双面胶带安装到保持架上。按以下程序对安装的实例进行抛光, 其中如表 1 所示按顺序实施一系列步骤, 使用备有抛光头 (以商品名 AUTOMET 2 得自 Buehler, Ltd., Lake Bluff, IL) 的变速磨床 / 抛光机 (以商品名 ECOMET 4 得自 Buehler Ltd. (Lake Bluff, IL))。

[0153] 表 1 : 抛光步骤

[0154]

步骤 #	磨料	粗粒	润滑剂	RPM	旋转	每个样品负荷 (lbs)	时间
1	SiC	320	水	150	顺时针	1	0:40
2	漱口液		水				
3	SiC	600	水	150	顺时针	1	1:00
4	漱口液		水				
5	9mm 金刚石糊剂	9mm 金刚石。	油	130	顺时针	1	2:00
6	漱口液		水, 肥皂水, 异丙醇				
7	3mm 金刚石糊剂	3mm 金刚石	油	130	顺时针	1	2:00
8	漱口液		水, 肥皂水, 异丙醇				
9	主抛光液	主抛光	水	120	顺时针	0.75	1:40
10	漱口液		水, 肥皂水, 异丙醇				

[0155] 使用光泽度计 (MICRO-TRI-GLOSS ; BYK-Gardner, Columbia, MD) 收集抛光和用牙刷刷牙后每个样品表面 60° 角反射光的光电测量数。该步骤在 ASTM D 523-89 (1999 年重新核准) Standard Test Method for Specular Gloss (镜面光泽的标准测试方法) 中进行总体描述。每个样品用牙刷和牙膏 (ORAL B 40 中等直型牙刷 ; CREST 原味牙膏 ; The Procter and Gamble Co., Cincinnati, OH) 刷总共 2000 个循环。由单个操作者使用相同的牙刷刷

每个样品,用力大约等于标准刷牙力。一个刷牙循环为前后一个来回。测量并记录每个样品经 2000 个刷牙循环后的光泽度(由仪器指示),以光泽单位表示。较高的光泽单位值表示样品有较高的光泽度。

[0156] 制备实例 1

[0157] 可固化牙科树脂组合物的制备

[0158] 基本上如美国专利 6,030,606 中所述制备可固化牙科树脂组合物。

[0159] 制备实例 2

[0160] 离子交换二氧化硅溶胶的制备

[0161] 用酸性离子交换树脂(9.1g,以商品名 AMBERLITE IR-120H 得自 Rohm and Haas Co.,Philadelphia,PA) 搅拌二氧化硅溶胶(NALCO 1060,400g) 两小时。用 75 微米尼龙网过滤该混合物,得到离子交换硅溶胶。

[0162] 实例 1

[0163] 用蔗糖制备二氧化硅-氧化锆填料

[0164] 将圆底烧瓶填上制备实例 2 的产物(50.73g) 和 70 重量%的含水硝酸(1.49 克)。旋转烧瓶以混合这两种加入物。然后向该烧瓶中加入 10/20ZIRCONIA SOL(46.9 克),再次旋转以混合各组分。然后向烧瓶中加入蔗糖(70.3 克) 并使之溶解于混合物中。使用旋转蒸发器除去一些挥发性组分,直至烧瓶中保留 130 克混合物。将此剩余的混合物分放到塑料烧杯中,然后将塑料烧杯放置到强制通风烘箱中,在大约 105°C 下干燥混合物。随着每个烧杯中的材料干燥,材料膨胀成泡沫,体积为每个烧杯中的混合物体积的至少大约十倍。将得到的干混合物在温度大约 600°C 的炉中煅烧 8 小时,通过烘箱的空气流速为 100SCFM 以除去挥发性反应产物。使用研钵和研杵研磨得到的白色粉末产物,并使用 30 微米网口的聚酰胺筛网进行过夜筛分。在塑料广口瓶中将部分此筛过的白色粉末产物 10.09 克与乙酸乙酯(19.0g)、GF-31(1.08g)、去离子水(0.17g)、30 重量%含水氢氧化铵(5 滴) 和 2.5 重量%含水氟化铵(5 滴) 合并。在室温下使广口瓶在滚筒碾粉机上过夜滚动,然后把混合物倒入通风橱中的托盘上,在室温下干燥以得到产品。

[0165] 实例 2

[0166] 包含二氧化硅-氧化锆填料的牙科组合物的制备

[0167] 使用 DAC 150FVZ 型加速混合器(FlackTek, Inc., Landrum, SC) 以 3500rpm 合并制备实例 1 中的可固化牙科树脂与实例 1 中的二氧化硅-氧化锆填料,共八个混合循环,每个混合循环为三十秒,循环之间相隔三至四分钟,从而制备出 72 重量%的二氧化硅-氧化锆填料的牙科组合物。组合物的固化如上所述,并且如上所述测量抛光及刷牙后的光泽度。光泽度值经确定为 86 个光泽单位。

[0168] 实例 3-4

[0169] 用蔗糖制备二氧化硅-氧化锆填料

[0170] 搅拌由制备实例 2 的产物(1458.5g)、70 重量%的含水硝酸(40.6g)、乙酸锆溶液(1183.9g,得自 Magnesium Elektron Inc.,Flemington,NJ) 和蔗糖(2002.6g) 构成的混合物,直到混合物看起来均匀。然后把混合物分成两部分。

[0171] 按基本上如美国专利 5,980,697 和 5,694,701 中所述的间隙干燥方法对第一部分(实例 3) 进行干燥,分散涂层厚度约 0.9 毫米(0.035 英寸),停留时间大约 1.6 分钟(热

板温度 143℃, 冷凝板温度 21℃), 得到浅褐色粉末。将此部分在温度大约 625℃ 的炉中煅烧 16 小时, 通过烘箱的空气流速为 180SCFM 以除去挥发性反应产物。使用研钵和研杵研磨得到的白色粉末产物, 并使用 30 微米网口的聚酰胺筛网进行过夜筛分, 从而得到白色粉末。把第二部分 (实例 4) 直接倒入炉中, 基本上如针对实例 3 材料所述的那样进行煅烧和筛分, 从而得到白色粉末。

[0172] 在塑料广口瓶中将实例 3 和 4 的煅烧粉末的每一种 (各 25 克) 与乙酸乙酯 (30g)、GF-31 (2.5g)、去离子水 (0.5g) 和 30 重量% 含水氢氧化铵 (0.5g) 合并。在室温下使每个广口瓶在滚筒碾粉机上过夜滚动, 然后把混合物倒入通风橱中的托盘上, 在室温下干燥以得到实例 3 和 4 的产品。

[0173] 实例 5-6

[0174] 各自包含二氧化硅 - 氧化锆填料的牙科组合物的制备

[0175] 使用 DAC 150FVZ 型加速混合器 (FlackTek, Inc., Landrum, SC) 以 3500rpm 合并制备实例 1 中的可固化牙科树脂与实例 3 和 4 每个中的二氧化硅 - 氧化锆填料, 共八个混合循环, 每个混合循环为三十秒, 循环之间相隔三至四分钟, 从而分别制备出实例 5 和 6 的牙科组合物, 每个为 72 重量% 的二氧化硅 - 氧化锆填料。每个组合物的固化如上所述, 并且如上所述测量每个样品抛光及刷牙后的光泽度。光泽度值经确定为 87 个光泽单位 (实例 5) 和 82 个光泽单位 (实例 6)。

[0176] 实例 7-10

[0177] 用不同相对量的蔗糖制备二氧化硅 - 氧化锆填料

[0178] 基本上如实例 4 中所述制备实例 7-10 的二氧化硅 - 氧化锆填料, 使用表 2 中给出的材料量。然后基本上如实例 4 中所述用 GF-31 处理每个干粉末以得到产品。

[0179] 表 2. 实例 7-10 的组成

[0180]

实例	重量, 制备实例 2	重量, 70 重量% 硝酸	重量, 乙酸锆溶液	重量, 蔗糖
7	145.84g	4.04g	118.38g	750.25g
8	145.8g	4.04g	118.38g	100.11g
9	145.85g	4.02g	118.36g	126.36g
10	145.84g	4.05g	118.39g	150.23g

[0181] 实例 11-14

[0182] 各自包含二氧化硅 - 氧化锆填料的牙科组合物的制备

[0183] 使用 DAC 150 FVZ 型加速混合器 (FlackTek, Inc., Landrum, SC) 以 3500rpm 合并制备实例 1 中的可固化牙科树脂与实例 7-10 每个中的二氧化硅 - 氧化锆填料, 共八个混合循环, 每个混合循环为三十秒, 循环之间相隔三至四分钟, 从而分别制备出实例 11-14 的牙科组合物, 每个为 72 重量% 的二氧化硅 - 氧化锆填料。每个组合物的固化如上所述, 并且如上所述测量每个样品抛光及刷牙后的光泽度。光泽度值经确定为 64 个光泽单位 (实例

11)、81 个光泽单位 (实例 12)、79 个光泽单位 (实例 13) 和 84 个光泽单位 (实例 14)。

[0184] 实例 15

[0185] 采用喷雾干燥制备二氧化硅-氧化锆填料

[0186] 搅拌由制备实例 2 的产物 (510.6g)、70 重量%的含水硝酸 (13.7g)、乙酸锆溶液 (414.8g, 得自 Magnesium Elektron Inc., Flemington, NJ)、去离子水 (923.2g) 和蔗糖 (350.2g) 构成的混合物, 直到混合物看起来均匀。然后使用 3 英尺 Niro 喷雾干燥器 (Niro3-foot Mobile Minor™ 喷雾干燥器, Columbia, Maryland) 以大约 50,000rpm 对混合物进行喷雾干燥, 入口温度 240℃, 出口温度 80-85℃, 从而得到粉末。然后对粉末进行煅烧、筛分, 然后基本上如实例 3 和 4 中所述用 GF-31 进行处理, 从而得到产物。

[0187] 比较例 1

[0188] 不用蔗糖制备的喷雾干燥的二氧化硅-氧化锆填料

[0189] 搅拌由制备实例 2 的产物 (307.5g)、70 重量%的含水硝酸 (8.9g)、乙酸锆溶液 (249.6g, 得自 Magnesium Elektron Inc., Flemington, NJ) 和去离子水 (557.4g) 构成的混合物, 直到混合物看起来均匀。然后对混合物进行喷雾干燥, 对产物进行煅烧、筛分, 然后基本上如实例 15 中所述用 GF-31 进行处理, 从而得到产物。

[0190] 实例 16

[0191] 包含喷雾干燥的二氧化硅-氧化锆填料的牙科组合物

[0192] 使用 DAC 150 FVZ 型加速混合器 (FlackTek, Inc., Landrum, SC) 以 3500rpm 合并制备实例 1 中的可固化牙科树脂与实例 15 中的二氧化硅-氧化锆填料 (经喷雾干燥; 使用蔗糖制成), 共八个混合循环, 每个混合循环为三十秒, 循环之间相隔三至四分钟, 从而制备出 71 重量%的二氧化硅-氧化锆填料的牙科组合物。组合物的固化如上所述, 并且如上所述测量抛光及刷牙后的光泽度。光泽度值经确定为 72 个光泽单位。

[0193] 比较例 2

[0194] 包含喷雾干燥的二氧化硅-氧化锆填料的牙科组合物

[0195] 使用 DAC 150 FVZ 型加速混合器 (FlackTek, Inc., Landrum, SC) 以 3500rpm 合并制备实例 1 中的可固化牙科树脂与比较例 1 中的二氧化硅-氧化锆填料 (经喷雾干燥; 不使用蔗糖制成), 共八个混合循环, 每个混合循环为三十秒, 循环之间相隔三至四分钟, 从而制备出 62 重量%的二氧化硅-氧化锆填料的牙科组合物。组合物的固化如上所述, 并且如上所述测量抛光及刷牙后的光泽度。光泽度值经确定为 53 个光泽单位。

[0196] 实例 17

[0197] 用 PEG-6000 制备二氧化硅-氧化锆填料

[0198] 将圆底烧瓶装上制备实例 2 的产物 (145.9g) 和 70 重量%的含水硝酸 (4.15g)。旋转烧瓶以混合两种填料。然后向烧瓶中加入乙酸锆溶液 (118.5g, 得自 Magnesium Elektron Inc., Flemington, NJ), 再次旋转以混合各组分。然后向烧瓶中加入 PEG-6000 (150g), 使之溶解于混合物中。将得到的混合物在温度大约 625℃ 的炉中煅烧大约 16 小时, 通过烘箱的空气流速为 150-200SCFM 以除去挥发性反应产物。使用研钵和研杵研磨得到的产物, 并使用 30 微米网口的聚酰胺筛网进行过夜筛分。在塑料广口瓶中将部分此筛过的白色粉末产物 25 克与乙酸乙酯 (30g)、GF-31 (2.5g)、去离子水 (0.5g) 和 30 重量%的含水氢氧化铵 (0.5g) 合并。在室温下使广口瓶在滚筒碾粉机上过夜滚动, 然后把混合物倒入通风橱中的

托盘上,在室温下干燥以得到产品。

[0199] 实例 18

[0200] 用 PVA 制备二氧化硅 - 氧化锆填料

[0201] 基本上如实例 17 中所述制备二氧化硅 - 氧化锆填料,但用 PVA(150g) 代替 PEG-6000。

[0202] 实例 19-20

[0203] 各自包含二氧化硅 - 氧化锆填料的牙科组合物的制备

[0204] 使用 DAC 150 FVZ 型加速混合器 (FlackTek, Inc., Landrum, SC) 以 3500rpm 合并制备实例 1 中的可固化牙科树脂与实例 17 和 18 每个中的二氧化硅 - 氧化锆填料,共八个混合循环,每个混合循环为三十秒,循环之间相隔三至四分钟,从而分别制备出实例 19 和 20 的牙科组合物,每个为 72 重量%的二氧化硅 - 氧化锆填料。每个组合物的固化如上所述,并且如上所述测量每个样品抛光及刷牙后的光泽度。光泽度值经确定为 85 个光泽单位 (实例 19) 和 66 个光泽单位 (实例 20)。

[0205] 虽然已参照若干具体实施方式对本发明进行了描述,但本领域技术人员会意识到,在不偏离本发明精神和范围的情况下可以进行多种变动。

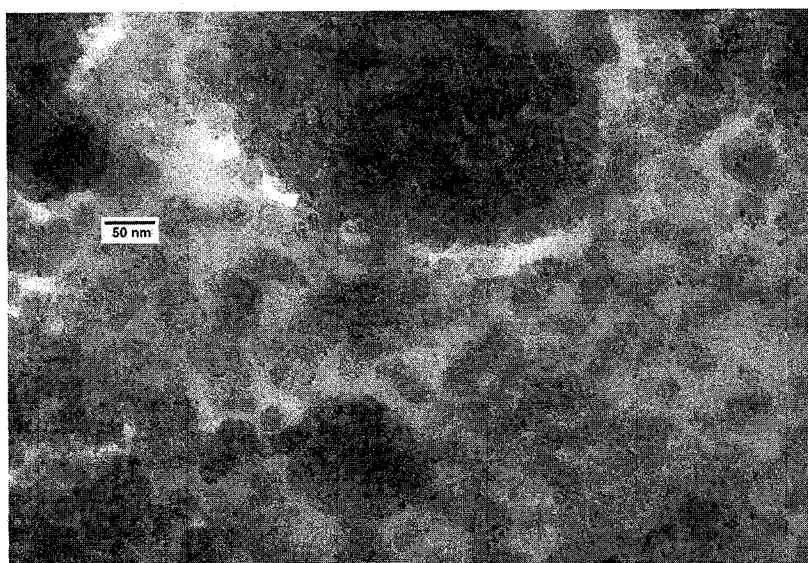


图 1

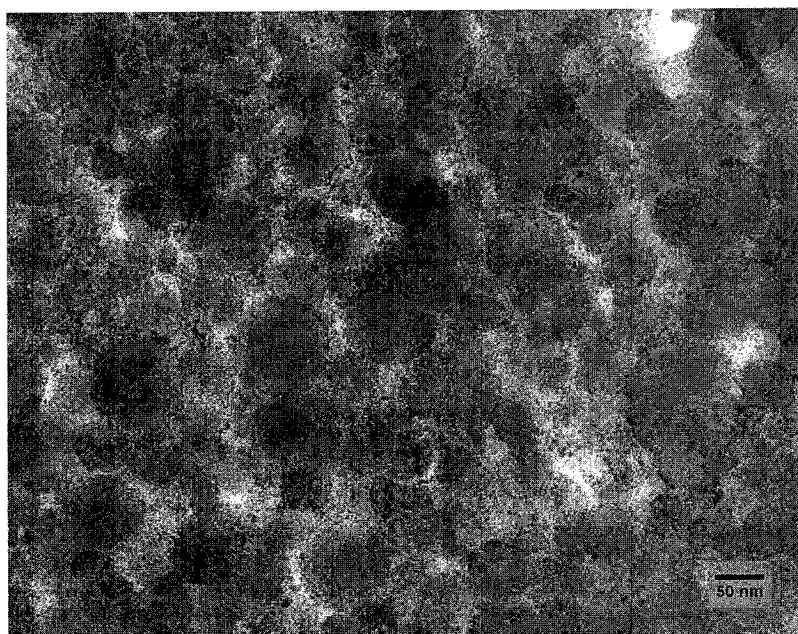


图 2