

(19) DANMARK



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149792 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 3668/79

(51) Int.Cl.⁴: A 61 K 6/08

(22) Indleveringsdag: 31 aug 1979

(41) Alm. tilgængelig: 01 mar 1981

(44) Fremlagt: 06 okt 1986

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *COLGATE-PALMOLIVE COMPANY; New York, US.

(72) Opfinder: Samuel Cantor *Temin; US.

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Tandstyrkende sammensat materiale**

(57) Sammendrag:

3668-79

Titansilikat anvendes som fyldstof i tandrestaurerende midler, i kombination med et sædvanligt flydende polymeriserbart harpiksbindemiddelsystem, især BIS-GMA kombineret med et eller flere dimethacrylater. Midlerne har forbedrede mekaniske egenskaber, såsom højtrykstyrke, samt en lav varmeudvidelseskoefficient.

LN 149792 B

0

Den foreliggende opfindelse angår et tandstyrkende sammensat materiale, som er en blanding af findelt indifferent uorganisk fyldstof, og et flydende polymeriserbart harpiksbindemid-
delsystem på basis af methacrylat af gruppen bestående af
5 di-, tri- og tetramethacrylater og blandinger deraf.

Tandstyrkende midler i reglen i form af stærkt fyldte blandinger af en en flydende polymeriserbar organisk harpiksgrundmasse og findelt uorganisk partikelformet fyldstof har opnået omfat-
10 tende succes og anvendes i vid udstrækning i klinisk tandlægepraksis. Dybest set er de fleste tandstyrkende midler, der er blevet industrielt tilgængelige, eller som er beskrevet i litteraturen, baseret på udvikling af det system, der først er beskrevet af Bowen i amerikansk patent nr. 3.066.112.

15 I det direkte fyldningssystem eller styrkende middel, der er beskrevet af Bowen i patentskriftet, er den flydende polymeriserbare organiske harpiksgrundmasse eller bindemidlet i hovedsagen reaktionsproduktet af bisphenol A og glycidylmethacryl, omtalt som BIS-GMA, fortrinsvis kombineret med
20 én eller flere andre aktive monomere, omtalt som reaktionsdygtige fortyndingsmidler, især andre dimethacrylater, f.eks. triethylenglycoldimethacrylat. Systemet indbefatter også en katalysator eller polymerisationsigangsætter, som f.eks. benzoylperoxid og fortrinsvis også, for at muliggøre at poly-
25 merisationen kan finde sted inden for rimelig tid, en polymerisationsaccelerator eller aktivator, som f.eks. N,N-dimethyl-p-toluidin. En særlig tiltalende kombination af katalysator og accelerator er et hydrogenperoxid, som er mere stabilt end benzoylperoxid, og et substitueret thiourinstof, som er
30 mindre tilbøjeligt til at forårsage farvning end en aminaccelerator, som beskrevet i amerikansk patent nr. 3.991.008. Andre bestanddele såsom stabilisatorer eller UV-absorberende midler kan også findes sammen med polymeriserbare bestand-
35 dele for at forøge lagerholdbarheden og på anden måde forhindre nedbrydning af egenskaberne af det styrkende sammensatte middel. Endvidere kan disse styrkende sammensatte midler indbefatte forskellige farvestoffer eller pigmenter for at opnå forskellige farvenuancer svarende til farven af den tand-

0

struktur, sammen med hvilket det tandstyrkende sammensatte materiale skal anvendes.

5

De sammensatte styrkende materialer leveres i almindelighed til brug som et system med flere pakker, mest typisk et system med to pakker, idet det system, der er beskrevet i amerikansk patent nr. 3.926.906, er mest typisk. I disse systemer leveres de reaktionsdygtige monomere i almindelighed i form af en pasta blandet med det findelte indifferente uorganiske fyldstof og med det reaktionsdygtige fortyndingsmiddel og/eller katalysatoren og/eller aktivatoren holdt adskilt fra de polymeriserbare bestanddele.

15

De mest almindeligt anvendte uorganiske fyldstofmaterialer er typisk krystallinsk kvarts eller amorf siliciumdioxid, selv om andre materialer som f.eks. smeltet siliciumdioxid, krystallinsk siliciumdioxid, glas, smeltet aluminiumoxid og lignende også er blevet beskrevet. Et sammensat materiale, hvori fyldstoffer er siliciumdioxid som beskrevet i amerikansk patentskrift nr. 3.194.783, har imidlertid ingen høj trykstyrke. Det er også almindelig praksis at behandle fyldstoffet eller bindemidlet eller begge dele med et koblingsmiddel, såsom γ -methacryloxypropyltrimethoxysilan, for at forøge adhæsionen mellem den organiske grundmasse eller bindemidlet og de indifferente uorganiske fyldstofpartikler.

25

Der har også været foreslået andre fyldstoffer, som har en negativ varmeudvidelseskoefficient. F.eks. foreslår amerikansk patent nr. 3.503.128 brugen af β -eucryptit, et lithialuminiumsilikat. Ved anvendelse af fyldstoffer bør disse have den samme meget lave varmeudvidelseskoefficient som naturlige tænder, således at man undgår at tænderne revner eller at fyldningerne bliver løse. I almindelighed er sammensatte tandstyrkende midler, som er meget fyldt med uorganiske fyldstofpartikler, mere forenelige med tandstrukturen end de tidligere anvendte ufyldte styrkende midler af harpiks. Inden for det relevante område på 0-60°C har tandemalje således en varmeudvidelseskoefficient på ca. 11×10^{-6} (eller 11 ppm),

30

35

0

hvorimod en ufyldt harpiks har en tilsvarende varmeudvidelseskoefficient på ca. 80-100 ppm.

5

Styrkende midler på basis af β -eucryptit og andre fyldstoffer med varmeudvidelseskoefficienter, der er negative eller næsten 0, er karakteristiske ved dårlige fysiske egenskaber og især lav trykstyrke.

10

Det er derfor formålet med opfindelsen at angive et tandstyrkende middel af den type, der omfatter en blanding af et flydende polymeriserbart harpiksbindemiddelsystem og et findelt indifferent uorganisk fyldstof, som har en lav varmeudvidelseskoefficient, uden noget tab af væsentlige fysiske egenskaber såsom trykstyrke, som har et tiltalende udseende, dvs. har et brydningsindeks og en gennemsigthed, der kan sammenlignes med naturlig tandemalje, og som er let at anvende og håndtere af en tandlæge.

20

Dette formål med opfindelsen vil fremgaa af følgende detaljerede beskrivelse og opnås med et som angivet i indledningen sammensat tandstyrkende materiale, der er ejendommeligt ved, at det findelte indifferente uorganiske fyldstof indeholder mindst 65 vægt% titansilikat med en gennemsnitspartikelstørrelse i intervallet fra mindre end ca. 1 mikron op til ca. 10 mikron.

25

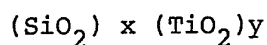
30

Det polymeriserbare harpiksbindemiddelsystem er baseret på di-, tri- eller tetramethacrylater eller blandinger deraf sammen med de sædvanlige igangsættere eller katalysatorer og eventuelt acceleratorforbindelser. Desuden kan pigmenter, UV-absorberende midler og stabiliseringsmidler samt andre uorganiske findelte fyldstofpartikler også være til stede i de sammensatte midler. Særligt velegnede harpiksbindemiddelsystemer er sådanne, der indeholder reaktionsprodukter mellem bisphenol A og glycidylmethacrylat.

35

Titansilikat, der på engelsk også kaldes "titanium-doped silica", har den kemiske formel:

0



hvor $x = 85$ til 90 og $y = 10-15$.

- 5 Titansilikat fremstilles ved kondensation fra en dampform ved flammehydrolyse og kan købes af Corning Glass Works som Corning #7971 ULE.

10 Titansilikat findes i handelen i form af store formede genstande, såsom store stykker, der er frembragt ved at skære hovedgenstanden til den ønskede form. Til brug i tandstyrkende midler ifølge opfindelsen er det nødvendigt at formale titansilikatklumperne til den ønskede gennemsnitspartikelstørrelse. Dette opnås let ved sædvanlige formalingsorganer, såsom
15 f.eks. en kuglemølle.

Varmeudvidelseskoefficienten af titansilikat er i hovedsagen 0 over hele temperaturintervallet fra 0 til 60°C .

- 20 Titansilikatet udmærker sig også ved en Knoop hårdhed på ca. 459 kg/mm^2 ved en 200 g belastning, hvilket er større end af borsilikatglas, en vægtfylde på ca. $2,2 \text{ g/cm}^3$, et brydningsindeks på ca. 1,48 og en varmeledningsevne på ca. $0,0033 \text{ cal/cm}^2\text{sek}^{\circ}\text{C}$. Denne vægtfylde er lavere end kvarts' eller
25 siliciumdioxids og følgelig kræves mindre vægt af fyldstoffet for at opnå en given rumfangsfraktion af fyldstof.

Titansilikatet har en partikelstørrelsesfordeling, der ligger fra mindre end 1 mikron til højst ca. 10 mikron. Ifølge op-
30 findelsen har titansilikatfyldstoffet fortrinsvis en gennemsnitspartikelstørrelse i intervallet fra 1,1 mikron til 3,5 mikron, og fortrinsvis mellem 1,1 og 1,5 mikron bestemt ved en måling af partikelstørrelsefordeling ved sedimentation.

- 35 Titansilikatfyldstoffer er til stede som størstedelen af den samlede mængde fyldstof og udgør fortrinsvis fra ca. 65 til 100% af den samlede mængde fyldstof og mest hensigtsmæssigt mindst ca. 70 til 100% af den samlede mængde fyldstof. I

0

reglen udgør fyldstoffet fra ca. 50 vægt% til ca. 90 vægt% af det samlede materiale, og fortrinsvis ca. 65 til 85 vægt% af det samlede sammensatte materiale. I en foretrukken udførelsesform ifølge opfindelsen består det findelte indifferente uorganiske fyldstof udelukkende af titansilikat.

5

Ethvert af de andre sædvanlige fyldstoffer kan være til stede i mindre mængder beregnet på den samlede mængde af fyldstof. Repræsentative for sådanne egnede materialer er siliciumdioxid, glasperler, aluminiumoxid, smeltet siliciumdioxid, smeltet eller krystallinsk kvarts og lignende. Partikelstørrelsen af de yderligere materialer ligger i almindelighed fra mindre end 1 mikron til ca. 125 mikron, idet gennemsnitspartikelstørrelsen er i intervallet fra ca. 1 til 20 mikron, og fortrinsvis fra ca. 2 til ca. 5 mikron. Et blandet fyldstof indeholdende 65 til 80 vægtdele titansilikat og 35 til 20 vægtdele amorf siliciumdioxid bibringer det fremkomne materiale særlig høj trykstyrke. Selv om de med titansilikat fyldte tandstyrkende midler ifølge opfindelsen har større uigennemsigtighed for røntgenstråler end sammensatte materialer under anvendelse af sædvanlige siliciumholdige fyldstoffer, kan det også være ønskeligt at inkorporere mindre mængder glas, der er uigennemskinneligt for røntgenstråler eller andre røntgenstråleabsorberende elementer sammen med titansilikatfyldstoffet.

25

Ethvert af de sædvanlige tilgængelige flydende polymeriserbare organiske harpiks-bindemiddelsystemer baseret på BIS-GMA og andre di-, tri- og tetramethacrylater, inklusive polymeriserbare monomere, reaktionsdygtige fortyndingsmidler, katalysatorer, acceleratorer, UV-absorberingsmidler, pigmenter og lignende, kan anvendes tilfredsstillende i den foreliggende opfindelse. Især foretrækkes det bindemiddelsystem, der er beskrevet af Bowen i førnævnte amerikanske patent nr. 3.066.112.

35

I de amerikanske patenter nr. 3.179.623; 3.539.533; 3.751.399; 3.766.132; 3.774.305; 3.835.090; 3.839.065; 3.853.962; 3.862.920;

0

3.882.600; 3.911.581; 3.923.740 og 3.928.280 beskrives egnede katalysatorer og acceleratorer og andre sædvanligt anvendte tilsætningsstoffer og additiver i tandstyrkende sammensatte materialer.

5

Der henvises også til amerikansk patent nr. 3.991.008 med henblik på beskrivelsen af et redox katalysatorsystem, der kan anvendes i den foreliggende opfindelse. Dette system dækker på den ene side visse thiourinstofforbindelser og på 10 den anden side hydrogenperoxider; de mest konventionelle redox-systemer er aminperoxid (f.eks. benzoyl- eller t-butylperoxid). Det i det amerikanske patentskrift angivne redox-system (dvs. oxidant og reduktant) giver polymerer med bedre farve, og med mindre tendens til at mørkne ved ældning.

15

Foruden de foregående komponenter af de sammensatte materialer foretrækkes det også at anvende et koblingsmiddel for at forøge adhæsionen af de indifferente uorganiske fyldstofpartikler til bindemiddelgrundmassen. Til dette formål er 20 det sædvanligt i den kendte teknik at anvende ethylenisk umættede organiske silanforbindelser, såsom γ -methacryloxypropyltrimethoxysilan, vinyltrichlorsilan, vinyltriethoxysilan, vinyltrimethoxysilan, vinyltriacetoxysilan og lignende. Koblingsmidlet kan sættes til fyldstofmaterialet før blanding 25 af fyldstoffet og den flydende polymeriserbare grundmasse, eller det kan sættes til den flydende grundmasse før inkorporering af fyldstofpartiklerne deri.

I almindelighed kombineres fyldstoffet og bindemidlet i vægtforhold på ca. 1:1 til ca. 6:1, fortrinsvis ca. 2:1 til ca. 30 5:1.

Katalysatoren og den eventuelle aktivator anvendes hver i 35 almindelighed i mængder fra 0,1 til 1,0 vægt%, beregnet på vægten af aktiv monomer eller tilstedeværende monomere. Større eller mindre mængder afhængende af de monomere og katalysatortyperne eller aktivatortyperne kan dog anvendes.

0

Som med de sædvanlige tandstyrkende sammensatte materialer kan materialerne ifølge opfindelsen bekvemt leveres til tandlægen i det såkaldte topakningssystem, som beskrevet i amerikansk patent nr. 3.926.906. Ifølge pakningssystemet beskrevet i dette patent indeholder hver pakke de upolymeriserede monomere og eventuelle reaktionsdygtige fortyndingsmidler og uorganiske fyldstoffer, fortrinsvis i de mængdeforhold, der skal findes i slutproduktet. Den ene pakke indeholder yderligere igangsætteren eller katalysatoren, og den anden pakke indeholder yderligere reduktionsmidlet eller acceleratoren. Ved at forene groft set lige store mængder fra de to pakninger reagerer katalysatoren og acceleratoren i hver til udvikling af frie radikaler og bevirker derved polymerisation af det polymeriserbare harpikssystem.

15

Det nævnte patent beskriver egnede reaktionsdygtige fortyndingsmidler, katalysatorer, acceleratorer og andre sædvanligt anvendte tilsætninger og additiver i tandstyrkende sammensatte materialer til sådanne anvendelser og tandfyldninger, tandcementer og lignende.

20

Brugen af det partikelformede titansilikatfyldstof i materialet ifølge opfindelsen har følgende fordele fremfor typiske fyldstoffer, der sædvanligvis anvendes, såsom kvarts eller de forskellige typer siliciumdioxid. Disse fordele indbefatter f.eks. udmærkede æstetiske egenskaber af de sammensatte materialer og deres evne til at pigmenteres til ønskede farvenuancer, der passer til tænder. De sammensatte materialer har en gennemsigthed svarende til mennesketænder i udseende og er tiltalende at se. Titansilikatfyldstofferne kræver ikke nogen omfattende rensningsprocedure, hvorimod andre fyldstoffer i almindelighed kræver en syrevask for at fjerne skadelige kationer. Varmeudvidelseskoefficienten af de sammensatte materialer ifølge opfindelsen vil ligge nær ved den af tandstrukturen og giver samtidig høj trykstyrke, der nærmer sig værdierne for sunde tandstrukturer. De sammensatte materialer ifølge opfindelsen under anvendelse af titansilikatfyldstof har også en lavere varmeledningskoefficient

25

30

35

0

og nedsætter derfor sandsynligheden for varmfølsomhed og skader som følge af varmeoverførsel gennem tandreparationen. Titansilikatfyldstofferne har også en høj Knoop hårdhed og en forholdsvis lav vægtfylde, således at der kræves mindre
5 vægt fyldstof for at opnå en given rumfangsfraktion af fyldstof.

Opfindelsen beskrives nærmere af følgende eksempler.

10 Eksempel 1

En prøve af titansilikat forhandlet af Corning Glass Works, Corning, New York som "nr. 7971 ULÉ" blev kuglemølleformalet til en middelpartikelstørrelse på 3,2 mikron. Dette titan-
15 silikatprodukt er beskrevet af Corning Glass Works som et syntetisk titansilikat med en varmeudvidelseskoefficient, der er i hovedsagen 0 over et temperaturinterval fra 0 til 60°C. En anden prøve blev fremstillet af samme titansilikatklump ved yderligere kuglemølleformaling til en middelpartikel-
20 størrelse på 1,3 mikron. I begge tilfælde blev partikelstørrelsen målt ved sedimentation.

Tandstyrkende sammensatte materialer med titansilikat som det eneste fyldstof blev fremstillet ved at kombinere 75 vægt%
25 titansilikatfyldstof med en flydende fase af bindemiddel med et 1:1 vægtforhold af en blanding af BIS-GMA og hexamethylen-dimethacrylat. Den flydende bindemiddelfase indeholdt yderligere 5 vægt% beregnet på den samlede mængde monomere af γ -methacryloxypropyltrimethoxysilan, et koblingsmiddel, og
30 1 vægt% beregnet på den samlede mængde monomere af acetylthiourinstof, den reducerende del af redox igangsætteren.

Til portioner af hver af de fremkomne pastaer blev der sat cumolhydroxid i en mængde ækvivalent med 2 vægt% af de mono-
35 mere. Blandingen blev godt behandlet med spatel og derefter anbragt i en cylindrisk form. De hærdede sammensatte midler blev så bedømt for trykstyrke med resultater, der er vist i følgende tabel.

0

TABELVIRKNING AF TITANSILIKATS PARTIKEL-
STØRRELSE PÅ TRYKSTYRKE

5

Prøve	Middelstørrelse af titan- silikat (mikron)	Trykstyrke i psi
1	3,2	39.100
2	1,3	47.400 $\pm$ 9.500

10

Et sammensat materiale svarende til det af prøve 2 blev fremstillet med undtagelse af, at 25% af titansilikatfyldstoffet blev erstattet med samme vægtmængde siliciumdioxid med en gennemsnitspartikelstørrelse på 2,3 mikron. Det sammensatte materiale med det blandede fyldstof gav en trykstyrkeværdi på 48.000 $\pm$ 3.600 psi.

15

Sammenligningseksempel

Ved at anvende den identiske harpiksfase som i eksempel 1 blev fremstillet et sammensat materiale med siliciumdioxid som eneste fyldstof under anvendelse af 76 vægt% af et amorft siliciumdioxid. Cylindre af det hærkede middel blev afprøvet for at bestemme varmeudvidelseskoefficienten under anvendelse af en termomekanisk analysator. Varmeudvidelseskoefficienten over intervallet 0 til 60°C var 39,4 ppm pr. °C for midlet indeholdende det amorfe siliciumdioxidfyldstof. I modsætning hertil var varmeudvidelseskoefficienten for det sammensatte materiale i eksempel 1 30,4 ppm pr. °C. Trykstyrken var i begge tilfælde omkring 48.000 psi. Materialet ifølge opfindelsen bevarer således den gunstige trykstyrke samtidigt med at der opnås en nedsat varmeudvidelseskoefficient.

25

30

P a t e n t k r a v

35

1. Tandstyrkende sammensat materiale, som er en blanding af findelt indifferent uorganisk fyldstof, og et flydende

0

polymeriserbart harpiksbindemiddelsystem på basis af methacrylat af gruppen bestående af di-, tri- og tetramethacrylater og blandinger deraf, k e n d e t e g n e t ved, at det findelte indifferente uorganiske fyldstof indeholder
5 mindst 65 vægt% titansilikat med en gennemsnitspartikelstørrelse i intervallet fra mindre end ca. 1 mikron op til ca. 10 mikron.

10

2. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at titansilikatfyldstoffet har en gennemsnitspartikelstørrelse i intervallet fra 1,1 mikron til ca. 3,5 mikron.

15

3. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det findelte indifferente uorganiske fyldstof består udelukkende af titansilikat.

20

4. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at forholdet mellem fyldstof og bindemiddel er fra ca. 1:1 til ca. 6:1 efter vægt.

25

5. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at harpiksbindemiddelsystemet indeholder reaktionsproduktet af bisphenol A og glycidylmethacrylat.

6. Materiale ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at harpiksbindemidlet yderligere indeholder hexamethylendimethacrylat.

Fremdragne publikationer:

FR patent nr. 1471000

US patenter nr. 3194783, 3503128, 3792531.