



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1988873 B

(45) 授权公告日 2012.03.21

(21) 申请号 200580024173.6

C03C 3/091 (2006.01)

(22) 申请日 2005.03.31

C03C 3/112 (2006.01)

A61K 6/027 (2006.01)

(30) 优先权数据

10/847,805 2004.05.17 US

(56) 对比文件

JP 2004067597 A, 2004.03.04, 摘要.

JP 6321724 A, 1994.11.22, 摘要.

JP 5331017 A, 1993.12.14, 摘要.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.01.17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/010569 2005.03.31

审查员 刘开建

(87) PCT申请的公布数据

W02005/117808 EN 2005.12.15

(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 肯顿·D·巴德 贾森·P·塔拉克

苏米塔·B·米特拉

布兰特·U·科尔布

拉尼·S·坎加斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

A61K 6/083 (2006.01)

权利要求书 6 页 说明书 41 页

(54) 发明名称

酸反应性牙科填料, 组合物及其方法

(57) 摘要

本发明公开了酸反应性的牙科填料, 和制备和使用这种填料的方法。所述的酸反应性牙科填料包括三价金属、氧、氟和碱土金属, 并任选包括硅。所述的酸反应性牙科填料优选为纳米结构的, 例如, 以纳米粒子的形式。

1. 一种包括氟氧化物材料的组合物；

其中所述的氟氧化物材料是酸反应性的、非熔融的，并包括三价金属、氧、氟和碱土金属；和

其中，所述组合物是牙科填料，

所述牙科填料通过以下方法制备，所述方法包括：

将包括三价金属源和碱土金属源的第一液体组合物与包括氟源的第二液体组合物混合，以提供酸反应性氟氧化物材料，其中所述的氟氧化物材料包括三价金属、氧、氟、和碱土金属；和

将所述的氟氧化物材料从混合的液体组合物中分离，以得到所述的牙科填料，

其中所述三价金属选自铝、镧、钇及其组合，和所述碱土金属选自 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 及其组合。

2. 权利要求 1 的组合物，其中所述的三价金属选自铝，镧，和其组合。

3. 权利要求 2 的组合物；

其中所述的氟氧化物材料是酸反应性的、非熔融的，并包括铝，氧，氟和碱土金属，其中所述碱土金属选自 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 及其组合；和

其中，所述组合物是牙科填料。

4. 权利要求 3 的组合物，其中至少 90wt% 的氟氧化物材料为纳米结构的。

5. 权利要求 4 的组合物，其中至少 90wt% 的氟氧化物材料是纳米粒子的形式。

6. 权利要求 5 的组合物，其中所述纳米粒子是非聚集的。

7. 权利要求 5 的组合物，其中所述纳米粒子是聚集的。

8. 权利要求 5 的组合物，其中所述纳米粒子的平均粒径至多为 100 纳米。

9. 权利要求 4 的组合物，其中所述氟氧化物材料是粒子涂层的形式。

10. 权利要求 9 的组合物，其中所述粒子为纳米粒子。

11. 权利要求 9 的组合物，其中所述粒子包括金属氧化物。

12. 权利要求 11 的组合物，其中所述金属氧化物为二氧化硅。

13. 权利要求 4 的组合物，其中所述氟氧化物材料为粒子聚集体上的涂层的形式。

14. 权利要求 13 的组合物，其中所述粒子包括纳米粒子。

15. 权利要求 13 的组合物，其中所述粒子包括金属氧化物。

16. 权利要求 15 的组合物，其中所述金属氧化物为二氧化硅。

17. 权利要求 4 的组合物，其中所述氟氧化物材料渗入多孔结构中。

18. 权利要求 17 的组合物，其中所述多孔结构包括多孔粒子。

19. 权利要求 18 的组合物，其中所述多孔粒子包括金属氧化物。

20. 权利要求 19 的组合物，其中所述金属氧化物为二氧化硅。

21. 权利要求 17 的组合物，其中所述多孔结构包括多孔的粒子聚集体。

22. 权利要求 21 的组合物，其中所述粒子为纳米粒子。

23. 权利要求 21 的组合物，其中所述粒子包括金属氧化物。

24. 权利要求 23 的组合物，其中所述金属氧化物为二氧化硅。

25. 权利要求 17 的组合物，其中所述多孔结构包括多孔涂层。

26. 权利要求 3 的组合物，其中所述氟氧化物材料进一步包括硅。

27. 权利要求 3 的组合物,其中所述氟氧化物材料进一步包括重金属。

28. 权利要求 27 的组合物,其中所述重金属为铅。

29. 权利要求 3 的组合物,其中氟氧化物材料中的铝与碱土金属的摩尔比至少为 50 : 50,至多为 95 : 5。

30. 权利要求 3 的组合物,其中所述氟氧化物材料中的氧与氟的摩尔比至少为 50 : 50,至多为 95 : 5。

31. 权利要求 3 的组合物,其中所述碱土金属选自锶、钙、钡、及其组合。

32. 权利要求 1 的组合物 ;

其中所述氟氧化物材料为酸反应性的,并包括三价金属,氧,氟和碱土金属,条件是所述的氟氧化物材料基于硅、三价金属、碱土金属和任何附加的阳离子的总摩尔数包括至多 25 摩尔%的硅,其中所述三价金属选自铝、镧、钇及其组合,和所述碱土金属选自 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 及其组合 ;和

其中所述材料为牙科填料。

33. 权利要求 32 的组合物,其中所述三价金属选自铝、镧、及其组合。

34. 权利要求 32 的组合物,其中所述三价金属为铝。

35. 权利要求 34 的组合物,条件是基于硅、铝和碱土金属的总摩尔数计,所述的氟氧化物材料包括至多 20 摩尔%的硅。

36. 一种制备牙科填料的方法,包括 :

将包括三价金属源和碱土金属源的第一液体组合物与包括氟源的第二液体组合物混合,以提供酸反应性氟氧化物材料,其中所述的氟氧化物材料包括三价金属、氧、氟、和碱土金属,其中所述三价金属选自铝、镧、钇及其组合,和所述碱土金属选自 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 及其组合 ;和

将所述的氟氧化物材料从混合的液体组合物中分离,以得到所述的牙科填料。

37. 权利要求 36 的方法,其中所述三价金属选自铝、镧、及其组合。

38. 一种制备牙科填料的方法,包括 :

将包括铝源和碱土金属源的第一液体组合物与包括氟源的第二液体组合物混合,以提供酸反应性氟氧化物材料,其中所述的氟氧化物材料包括铝、氧、氟,和碱土金属,其中所述碱土金属选自 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 及其组合 ;和

将所述的氟氧化物材料从混合的液体组合物中分离,以得到所述的牙科填料。

39. 权利要求 38 的方法,其中所述氟氧化物材料是纳米结构的。

40. 权利要求 38 的方法,其中至少一种所述的液体组合物进一步包括氢氧化物源作为氧源。

41. 权利要求 40 的方法,其中所述氢氧化物源选自氢氧化铵、氢氧化钠、氢氧化钾,及其组合。

42. 权利要求 38 的方法,其中所述至少一种所述的液体组合物为 pH 值大于 7 的含水组合物。

43. 权利要求 38 的方法,进一步包括在至多 350℃ 的温度下干燥所述分离的氟氧化物材料。

44. 权利要求 43 的方法,其中在至多 250℃ 的温度下干燥。

45. 权利要求 44 的方法,其中在至多 150℃ 的温度下干燥。
46. 权利要求 38 的方法,其中所述混合提供了选自以下形式的氟氧化物:沉淀、粒子上的涂层、粒子聚集体上的涂层、渗入多孔结构中的材料,及其组合。
47. 权利要求 38 的方法,其中所述分离所述的氟氧化物材料包括过滤所述氟氧化物材料。
48. 权利要求 38 的方法,其中所述铝源选自硝酸铝和其碱式盐或含氧盐,羧酸铝和其碱式盐或含氧盐,铝卤化物和其碱式盐或含氧盐,及其组合。
49. 权利要求 38 的方法,其中所述铝源包括烷醇铝。
50. 权利要求 49 的方法,其中所述烷醇铝选自异丙醇铝,仲丁醇铝,及其组合。
51. 权利要求 38 的方法,其中所述的氟源选自氟化铵,二氟化氢铵,六氟硅酸和其盐,及其组合。
52. 权利要求 38 的方法,其中所述碱土金属源包括硝酸锶,羧酸锶,锶卤化物,硝酸钙,羧酸钙,钙卤化物,和其组合。
53. 权利要求 38 的方法,其中所述的第二液体组合物进一步包括硅源。
54. 权利要求 53 的方法,其中所述硅源包括硅酸钠,六氟硅酸和其盐,烷氧硅,及其组合。
55. 权利要求 38 的方法,其中所述所述的第一和第二液体组合物的至少一种还包括水。
56. 权利要求 38 的方法,进一步包括在液体介质中分散分离出的氟氧化物材料。
57. 权利要求 56 的方法,其中所述液体介质包括水。
58. 权利要求 56 的方法,进一步包括将分散的氟氧化物材料涂覆在粒子上,将分散的氟氧化物材料涂覆在粒子聚集体上,将分散的氟氧化物材料渗入多孔结构中,或其组合。
59. 一种制备牙科填料的方法,包括
提供多孔结构;
将包括三价金属源和碱土金属源的第一液体组合物渗入所述的多孔结构中;和
将包括氟源的第二液体组合物渗入所述的多孔结构中,得到渗入酸反应性氟氧化物材料的多孔结构,其中所述的酸反应性氟氧化物材料包括三价金属、氧、氟、和碱土金属,其中所述三价金属选自铝、镧、钇及其组合,和所述碱土金属选自 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 及其组合。
60. 权利要求 59 的方法,其中所述的三价金属选自铝、镧,及其组合。
61. 一种制备牙科填料的方法,包括,
提供多孔结构;
将包括铝源和碱土金属源的第一液体组合物渗入所述的多孔结构中;和
将包括氟源的第二液体组合物渗入所述的多孔结构中,得到渗入酸反应性氟氧化物材料的多孔结构,其中所述的酸反应性氟氧化物材料包括铝、氧、氟、和碱土金属,其中所述三价金属选自铝、镧、钇及其组合,和所述碱土金属选自 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 及其组合。
62. 权利要求 61 的方法,进一步包括在至多 350℃ 的温度下干燥所述渗入酸反应性氟氧化物材料的多孔结构。
63. 权利要求 61 的方法,其中在渗入第二液体组合物之前进行第一液体组合物的渗入。

64. 权利要求 61 的方法,其中在渗入第二液体组合物之后进行第一液体组合物的渗入。

65. 权利要求 61 的方法,其中所述的第二液体组合物进一步包括选自氢氧化铵,氢氧化钠,氢氧化钾,及其组合的组分。

66. 权利要求 61 的方法,其中所述的第二液体组合物进一步包括硅源。

67. 权利要求 61 的方法,其中所述的第一和第二液体组合物的至少一种进一步包括水。

68. 权利要求 61 的方法,其中所述的多孔结构选自多孔粒子、多孔的粒子聚集体,及其组合。

69. 一种牙科组合物,包括可硬化树脂和根据权利要求 1 的牙科填料。

70. 一种牙科组合物,包括可硬化树脂和根据权利要求 3 的牙科填料。

71. 权利要求 70 的牙科组合物,其中所述可硬化树脂包括可聚合的烯键式不饱和化合物。

72. 权利要求 71 的牙科组合物,其中所述可硬化树脂进一步包括酸。

73. 权利要求 70 的牙科组合物,其中所述组合物是单部分牙科组合物的形式。

74. 权利要求 70 的牙科组合物,其中所述组合物是多部分牙科组合物的形式。

75. 权利要求 74 的牙科组合物,其中所述多部分组合物包括第一部分和第二部分,其中各部分独立选自液体、糊剂、凝胶或粉末。

76. 权利要求 74 的牙科组合物,其中所述多部分组合物选自糊剂-糊剂组合物,糊剂-液体组合物,糊剂-粉末组合物,和粉末-液体组合物。

77. 权利要求 70 的牙科组合物,其中所述组合物选自牙科粘合剂,牙洞衬剂,结合剂,涂层,正牙粘合剂,修复剂,密封剂,及其组合。

78. 权利要求 70 的牙科组合物,其中至少 90wt%的氟氧化物材料是纳米结构的。

79. 权利要求 78 的牙科组合物,进一步包括非酸反应性的填料。

80. 权利要求 79 的牙科组合物,其中,在所述牙科组合物的全部填料中,至少 75wt%为纳米填料。

81. 权利要求 79 的牙科组合物,其中,在所述牙科组合物的全部填料中,至少 90wt%为纳米填料。

82. 权利要求 70 的牙科填料,其中所述的组合物为糊剂的形式。

83. 一种牙科组合物,包括可硬化树脂和根据权利要求 32 的牙科填料。

84. 权利要求 83 的牙科组合物,其中所述组合物是糊剂的形式。

85. 一种牙科组合物,包括至多 15wt%的根据权利要求 1 的牙科填料,条件是每克所述牙科组合物中,所述牙科填料提供至少 2 平方米的表面积。

86. 一种牙科组合物,包括

基于所述牙科组合物的总重计,至多 10wt%的根据权利要求 1 的牙科填料;和

基于所述牙科组合物的总重计,至少 40wt%的附加填料。

87. 一种制备牙科组合物的方法,包括将根据权利要求 1 的牙科填料和可硬化的树脂混合。

88. 一种制备牙科组合物的方法,包括将根据权利要求 3 的牙科填料和可硬化的树脂

混合。

89. 一种制备牙科组合物方法,包括将根据权利要求 32 的牙科填料和可硬化的树脂混合。

90. 一种牙科组合物,包括:
根据权利要求 1 的牙科填料;
多元酸;和
水。

91. 一种牙科组合物,包括:
根据权利要求 3 的牙科填料;
多元酸;和
水。

92. 一种多部分牙科组合物,包括:
包括根据权利要求 1 的牙科填料的部分 A;和
包括多元酸的部分 B。

93. 一种多部分牙科组合物,包括
包括权利要求 3 的牙科填料的部分 A;和
包括多元酸的部分 B。

94. 权利要求 93 的多部分牙科组合物,其中至少 90wt% 的氟氧化物材料为纳米结构的。

95. 权利要求 93 的多部分牙科组合物,其中部分 A 或部分 B 的至少一种进一步包括附加的酸反应性填料。

96. 权利要求 93 的多部分牙科组合物,其中部分 A 或部分 B 的至少一种是液体或糊剂的形式。

97. 权利要求 96 的多部分牙科组合物,其中部分 A 和部分 B 以单位剂量的胶囊形式提供。

98. 权利要求 96 的多部分牙科组合物,其中部分 A 和部分 B 各自独立地为液体或糊剂的形式。

99. 权利要求 98 的多部分牙科组合物,还包括具有第一筒和第二筒的双筒注射器,其中部分 A 置于第一筒中,部分 B 置于第二筒中。

100. 权利要求 98 的多部分牙科组合物,其中可以在静止混合器中混合部分 A 和部分 B。

101. 权利要求 93 的多部分牙科组合物,还包括在部分 A 或部分 B 的至少一种中留存的水。

102. 权利要求 93 的多部分牙科组合物,还包括在部分 A 或部分 B 的至少一种中留存的可聚合组分。

103. 权利要求 102 的多部分牙科组合物,其中所述多元酸和可聚合组分是相同的。

104. 权利要求 102 的多部分牙科组合物,其中所述多元酸和可聚合组分是不同的。

105. 权利要求 93 的多部分牙科组合物,还包括在部分 A 或部分 B 的至少一种中留存的非酸反应性牙科填料。

106. 权利要求 105 的多部分牙科组合物,其中至少 90wt%的所述非酸反应性牙科填料为纳米粒子的形式。

107. 权利要求 105 的多部分牙科组合物,其中所述非酸反应性牙科填料包括金属氧化物。

108. 权利要求 107 的多部分牙科组合物,其中所述金属氧化物是二氧化硅。

109. 一种多部分牙科组合物,包括

包括根据权利要求 32 的酸反应性牙科填料的部分 A ;和

包括至少一种多元酸的部分 B。

110. 一种使用根据权利要求 92 的多部分牙科组合物的方法,包括 :

混合一定量的部分 A 和一定量的部分 B 形成牙科组合物 ;和

将所述的牙科组合物应用到表面上。

111. 一种制备牙科制品的方法,包括 :

将根据权利要求 1 的牙科填料和可硬化树脂混合,以形成牙科组合物 ;和

硬化该组合物以制造牙科制品,所述的牙科制品选自牙冠、填料、研磨坯料 (mill blanks)、牙齿矫正装置,和修补物。

112. 一种制备牙科制品的方法,包括 :

将根据权利要求 3 的牙科填料和可硬化树脂混合,以形成牙科组合物 ;和

硬化该组合物以制造牙科制品,所述的牙科制品选自牙冠、填料、研磨坯料、牙齿矫正装置,和修补物。

113. 一种制备牙科制品的方法,包括 :

将根据权利要求 32 的牙科填料和可硬化树脂混合,以形成牙科组合物 ;和

硬化该组合物以制造牙科制品,所述的牙科制品选自牙冠、填料、研磨坯料、牙齿矫正装置,和修补物。

酸反应性牙科填料,组合物及其方法

背景技术

[0001] 酸反应性填料已经广泛用于牙科组合物。酸反应性填料包括,例如,金属氧化物,金属盐,和玻璃。酸反应性玻璃的一个例子是氟铝硅酸盐 (FAS) 玻璃,其是已知的氟化物释放材料。FAS 玻璃粒子一般通过熔体熔合工艺制备,该工艺有效地将有用粒子的尺寸限定为通常具有至少 0.5 微米平均尺寸的粒子。

[0002] 对于其中酸反应性填料分散在可硬化树脂中以形成牙科组合物(如,牙科糊剂)的应用,所述酸反应性填料在该组合物中的反应性通常受到该酸反应性填料的有效表面积的限制。从而,经常使用高的(如,大于 50wt%)酸反应性填料装载以获得具有所需反应性的组合物。然而,高的酸反应性填料装载有时会限制在组合物中加入另外的填料(如,非酸反应性填料)的灵活性。

[0003] 因此,仍然存在对具有改进性能,例如,高的表面积的酸反应性牙科填料的需要。

[0004] 概述

[0005] 本发明的一个方面提供了一种为牙科填料的组合物,和这样的牙科填料的制备和使用方法。在一个实施方式中,所述的牙科填料包括非熔融的酸反应性氟氧化物材料,并包括三价金属、氧、氟,和碱土金属。优选所述的三价金属包括铝和/或镧,在更优选的实施方式中该三价金属是铝。在某些实施方式中,所述的氟氧化物材料任选包括硅和/或重金属。优选至少一部分的氟氧化物材料具有纳米结构。

[0006] 在另一个实施方式中,所述的牙科填料包括酸反应性的氟氧化物材料,并包括三价金属、氧、氟,和碱土金属,条件是基于硅、三价金属、碱土金属和任何其他阳离子的总摩尔计,该氟氧化物材料至多包括 25 摩尔%,并优选至多 20 摩尔%的硅。

[0007] 本发明的另一个方面提供了牙科组合物,与制备和使用牙科组合物的方法,其中所述的牙科组合物包括本发明的牙科填料和可硬化的树脂(例如,可聚合的烯键式不饱和化合物和/或酸)。该牙科组合物可以是单部分或多部分牙科组合物。除本发明的牙科填料外,这样的牙科组合物还可包括另外的酸反应性或非酸反应性填料,例如包括纳米填料。本发明的牙科组合物可被硬化而制备牙科制品,例如包括齿冠,填料,研磨坯料(mill-blanks),牙齿矫治装置,和修补物。

[0008] 优选的,通过在树脂中引入本发明的酸反应性填料,可制得在一个或多个性能方面显示出改进的牙科组合物(例如牙科填补),所述的性能例如强度、抛光、光泽保持力、氟化物释放、耐磨性、美观性和辐射不透过性。

[0009] 定义

[0010] 如本文中所用,“非熔融”材料是指该材料不是由熔融态形成的。非熔融材料可由通过例如化学合成、沉淀和其组合形成。

[0011] 如本文中所用,“牙科填料”是适用于口腔环境中的微粒材料。通常牙科填料的平均粒径至多为 100 微米。

[0012] 如本文中所用,术语“糊剂”是指分散在液体中软的粘性的固体物质。

[0013] 如本文中所用,术语“非熔融”是指不是通过熔融工艺制备的材料。

[0014] 如本文中所用,“酸反应性的”牙科填料是在酸性组分存在时起化学反应的填料。

[0015] 如本文中所用,“碱土金属”是选择 Be、Mg、Ca、Sr 和 Ba 的元素。

[0016] 如本文中所用,氟氧化物是其中氧原子和氟原子键合在同一原子上(例如,氟氧化铝中的铝)的物质。通常,在氟氧化物物质中至少 50% 的氟原子键合到带有氧原子的原子上。

[0017] 如本文中所用,“纳米结构”材料指至少在一维上的平均尺寸至多为 200 纳米(例如,纳米粒子)。从而,纳米结构材料是指例如包括本文如下定义的纳米粒子的材料;纳米粒子的聚集;涂覆在粒子上的材料,其中所述涂层的平均厚度至多为 200 纳米;涂覆在粒子聚集体上的材料,其中所述涂层的平均厚度至多为 200 纳米;渗入平均孔径至多为 200 纳米的多孔结构的材料;及其组合。多孔结构包括,例如,多孔粒子,粒子的多孔聚集体,多孔涂层,及其组合。

[0018] 如本文中所用,“纳米粒子”与“纳米级粒子”同义,指平均尺寸至多为 200 纳米的粒子。如本文中用于球形粒子的,“尺寸”是指粒子的直径。如本文中用于非球形粒子的,“尺寸”指该粒子的最长直径。

[0019] 如本文中所用,“附聚”用于描述原始粒子通常在电荷或极性作用下弱的结合。附聚的粒子通常可分解为更小的实体,例如通过附聚粒子在液体中分散时受到的剪切力作用。

[0020] 一般“聚集”和“聚集体”用于描述原始粒子经常通过例如残余化学处理(residual chemical treatment)、共价化学键、或离子化学键而强烈地结合在一起。将聚集体分解成更小实体非常难以实现。通常,聚集的粒子不会分解成更小实体,例如在聚集粒子在液体中分散时受到的剪切力作用下。

[0021] 如本文中所用,“聚集的二氧化硅”用于描述通常通过例如残余化学处理、共价化学键、或离子化学键结合在一起的原始二氧化硅粒子的结合。尽管将聚集的二氧化硅完全分解成更小的实体可能是难以实现的,在包括例如聚集的二氧化硅在液体中分散时受到的剪切力作用的条件下,可观察到部分或不完全的分解。如本文中所用,“二氧化硅簇”或“二氧化硅-氧化锆簇”是指聚集的二氧化硅或二氧化硅-氧化锆,其中大量的聚集的原始二氧化硅或氧化锆粒子松散结合。“松散结合”是指在存在于二氧化硅或二氧化硅-氧化锆簇间的结合性质。通常,所述粒子是通过相对弱的分子间力结合的,所述的分子间力使得粒子簇聚在一起。优选在分散到用于牙科材料的可硬化树脂中时,即使某些簇在分散工艺中可能破碎成更小的结构,大多数簇保持完整。从而,二氧化硅簇和二氧化硅-氧化锆簇通常称作“松散结合的聚集二氧化硅”或“松散结合的聚集二氧化硅-氧化锆”。本申请中公开的簇优选基本为球形的,并优选是未完全致密的。术语“完全致密”,如本文中所用,用于说明接近理论密度的粒子,所述粒子通过标准的分析技术例如 B. E. T. 氮技术(基于与气体接触的样品的 N_2 分子吸附)基本上检测不到开口孔隙。这样的测量得到关于每单位重量样品表面积的数据(例如, m^2/g),其可与相同尺寸的完整微球体物质每单位质量的表面积相比,以检测开口孔隙。术语“未完全致密”,如本文中所用,用于说明小于理论密度,并从而是多孔性的粒子。对于具有开口孔隙的多孔粒子(例如原始粒子的簇),测得的表面积大于相同尺寸固体粒子计算得到的表面积。这样的测量可在由 Quantachrome Corporation of Syossett, N. Y. 生产的 Quantasorb 设备上进行。可利用空气、氦或水比重瓶进行密度测量。

[0022] 如本文中所用,“粒径”是指粒子的最长尺寸(例如直径)。

[0023] 本申请中公开的二氧化硅簇可在包括干燥,并任选包括热处理和/或煅烧的工艺中进行生产。热处理后的表面积与热处理前的表面积的比优选为大于 50%,更优选为大于 80%。优选加热后的表面积的变化至多为 10%,更优选为至多 5%。

[0024] 如本文中所用,“贮存稳定”组合物是指室温下,贮存期至少为一年的组合物,并优选至少 2 年。粘性组合物的贮存期通常通过测定老化组合物在粘结到牙科结构表面时,老化组合物提供的可接收的粘结强度而测量。

[0025] 优选实施方式的详细描述

[0026] 本发明提供了包括酸反应性氟氧化物材料的牙科填料,和该牙科填料的制备和使用方法。如本文中所用,氟氧化物是其中氧原子和氟原子连接在同一原子上(例如,氟氧化铝中的铝)的物质。在某些实施方式中,至少 50%,有时至少为 70%,在另外的实施方式中,氟氧化物中,至少为 80%的氟原子与带有氧原子或与氧原子配位的原子连接或与之配位。单组分和多部分牙科组合物除本发明的牙科填料外,可包括可硬化的树脂和/或可硬化的多元酸。这样的牙科组合物可用于,例如牙科粘合剂,人造齿冠,前部填料(anterior fillings),后部填料(posterior fillings),铸模材料,牙洞衬剂(cavity liners),粘固粉,涂层组合物,研磨坯料,牙齿矫治装置,正牙粘合剂,修复剂,修补物和密封剂。

[0027] 包括酸反应性氟氧化物材料的牙科填料

[0028] 本发明提供了包括为酸反应性氟氧化物材料的牙科填料的组合物。所述的氟氧化物材料包括三价金属、氧、氟和碱土金属。优选所述的三价金属是铝、镧,或其组合。更优选所述的三价金属是铝。优选的碱土金属是锶,钙,钡,或其组合。在本发明的某些实施方式中,所述的氟氧化物材料可进一步包括二氧化硅和/或重金属(例如,锆、钽、铌、钇、或钽),或更具体的,其氧化物、氟化物和/或氟氧化物。在某些实施方式中,基于氟氧化物材料中的硅、三价金属、碱土金属、和任何另外的阳离子的总摩尔数,所述的氟氧化物材料包括至多 25 摩尔%的硅,并优选至多 20 摩尔%的硅。在另外的实施方式中,所述的氟氧化物材料是非熔融的。

[0029] 氟氧化物材料中的所述三价金属与碱土金属的摩尔比可影响化学和结构性能,例如包括在酸反应性填料与多元酸的硬化反应中的酸反应性和效率。例如,增加碱土金属的含量可产生更高的酸反应性。然而,对于某些实施方式,优选足以促进形成相对均匀的氟氧化物结构的三价金属含量。增大三价金属含量可以增加硬化多元酸中的氟氧化物材料的效率,其使得本领域技术人员可排除或减少在某些牙科组合物中的常规 FAS 填料的使用。在某些实施方式中,氟氧化物材料中的三价金属与碱土金属的摩尔比至少为 50 : 50,在另外的实施方式中至少为 70 : 30。在某些实施方式中,氟氧化物材料中的三价金属与碱土金属的摩尔比至多为 95 : 5,在另外的实施方式中至多为 90 : 10。

[0030] 氟氧化物材料中的氧与氟的比可影响所述填料的物理性质和反应性。通常,增大氟氧化物材料的氟化物含量产生具有增大的表面积、增大的原始粒径、和降低的酸反应性的沉淀材料。然而,希望足够的氟含量以提供特定牙科组合物的氟化物释放,和通常为优化反应性需要一些氟。在某些实施方式中,氟氧化物材料中的氧与氟的摩尔比至少为 50 : 50,有时至少为 60 : 40,在另外的实施方式中至少为 65 : 35。在某些实施方式中,氟氧化物材料中的氧与氟的摩尔比至多为 95 : 5,有时至多为 90 : 10,在另一些实施方式

中至多为 85 : 15。

[0031] 在本发明的某些实施方式中,至少一部分的氟氧化物材料是纳米结构的。这样的纳米结构的材料包括例如,纳米粒子、粒子上的涂层、粒子聚集体上的涂层、渗入多孔结构,及其组合的形式的氟氧化物材料。优选至少 90wt%,更优选至少 95wt%,和最优选至少 98wt%的氟氧化物材料是纳米结构的。

[0032] 在本发明的某些实施方式中,至少一部分的纳米结构的氟氧化物材料可以是聚集或非聚集纳米粒子的形式。在这样的实施方式中,优选至少 90wt%,更优选至少 95wt%,最优选至少 98wt%的氟氧化物材料是纳米粒子形式的。优选所述的纳米粒子的平均尺寸至多为 100 纳米,更优选为至多 50nm,甚至更优选为至多 20nm。

[0033] 在其中氟氧化物材料是纳米粒子形式的实施方式中,所述的氟氧化物材料优选的表面积为至少 10 平方米每克 (m^2/g),更优选为至少 $25\text{m}^2/\text{g}$,最优选为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0034] 在本发明的某些实施方式中,所述的纳米结构氟氧化物材料可以是粒子(例如纳米粒子)上的涂层的形式。适当的粒子包括,例如,金属氧化物粒子(例如,二氧化硅、氧化锆、氧化铝、二氧化钛、氧化钇、氧化镧和混合金属氧化物包括,例如锆酸盐或钛酸盐钙钛矿),玻璃粒子(例如,牙科玻璃),非氧化物粒子(例如胶状金属氟化物例如氟化钇),和其组合。

[0035] 可有利地在常规尺寸的填料颗粒、纳米粒子和聚集体上形成涂层。适当的常规粒子通常的平均尺寸至少为 0.5 微米,并经常为至少 1 微米。适当的长的粒子通常的平均尺寸至多为 50 微米,并经常为至多 10 微米。

[0036] 所述涂层的平均厚度通常为至少 20 纳米,并经常为至少 50 纳米。涂层的平均厚度通常为至多 1000 纳米,并经常为至多 500 纳米。

[0037] 在本发明的一些实施方式中,所述的纳米结构的氟氧化物材料可以是粒子聚集体(例如,纳米粒子聚集体)上的涂层的形式。适当的粒子包括,例如,金属氧化物粒子(例如,二氧化硅、氧化锆、氧化铝、二氧化钛、氧化钇、氧化镧和混合金属氧化物包括,例如锆酸盐或钛酸盐钙钛矿),玻璃粒子(例如,牙科玻璃),非氧化物粒子(例如胶状金属氟化物例如氟化钇),和其组合。

[0038] 适当的聚集体可以具有类似于常规填料的尺寸(例如,在某些实施方式中至少为 1 微米,在另一些实施方式中至多为 10 微米)。在某些实施方式中,有用的小于常规填料的粒子聚集体(如纳米填料)通常的尺寸为至少 50 纳米,在另一些实施方式中至多为 1 微米。在某些实施方式中涂层的平均厚度通常为至少 20 纳米,在另一些实施方式中至多为聚集体尺寸的一半。

[0039] 在本发明的一些实施方式中,所述的纳米结构的氟氧化物材料可以是渗入多孔结构(例如,多孔粒子,多孔的粒子聚集体,多孔涂层,或其组合)的形式。在其中所述的多孔结构包括多孔粒子的实施方式中,所述多孔粒子可包括,例如,金属氧化物粒子(例如,二氧化硅、氧化锆、氧化铝、二氧化钛、氧化钇、氧化镧和混合金属氧化物包括,例如锆酸盐或钛酸盐钙钛矿),玻璃粒子(例如,牙科玻璃),非氧化物粒子(例如胶状金属氟化物例如氟化钇),和其组合。在其中多孔结构包括多孔的粒子聚集体的实施方式中,所述的粒子优选为纳米粒子。优选为所述的平均孔径至少为 20 纳米,更优选为至少 50 纳米。优选为平均孔径至多为 10 微米,并更优选为至多 1000 纳米。

[0040] 可将粒子和涂层结合以提供本发明的牙科填料。例如,可在常规填料粒子上形成多孔涂料,并渗入本发明的氟氧化物材料。这样的结构可包括,例如,具有胶状二氧化硅涂层的牙科玻璃。

[0041] 本发明的牙科填料包括酸反应性氟氧化物材料。优选所述的氟氧化物材料可与酸性物质(例如,有机酸,无机酸,单酸,低聚酸和聚合酸)反应,并如本文所述优选多元酸。通常,在用于牙科组合物中暴露于各种酸下时,本发明的牙科填料会经受显著的表面腐蚀或溶解,所述的各种酸例如为聚甲基丙烯酸或磷酸。被腐蚀或溶解的填料释放出氟化物离子到周围的液体或基质中。同样释放出可用于固化离聚物的多价阳离子。通常,当酸反应性氟化物材料与常用于牙科组合物的酸接触时,在体温或接近体温的温度发生显著的表面腐蚀或溶解。

[0042] 牙科填料的制备

[0043] 本发明提供了制备包括酸反应性氟氧化物材料的牙科填料的方法,所述的酸反应性氟氧化物材料包括三价金属、氧、氟和碱土金属。

[0044] 在一个实施方式中,所述的方法包括将第一液体组合物和第二液体组合物混合,并从混合液体中分离(例如过滤)所述的氟氧化物材料。所述的第一液体组合物包括三价金属源和碱土金属源。所述的第二液体组合物包括氟源,并任选地包括硅源。

[0045] 优选为所述的三价金属为铝、镧或其组合。更优选为所述的三价金属为铝。优选至少一种所述的液体组合物另外包括氢氧化物源作为氧源。

[0046] 任选的,至少一种所述的第一或第二液体组合物可包括水。通常,至少一种液体组合物是 pH 值大于 7,有时 pH 值大于 9 的含水组合物。

[0047] 所述的第一液体组合物包括三价金属源。三价金属源包括,例如,三价金属盐和烷醇盐。适当的盐包括,例如,硝酸镧和其碱式盐或含氧盐,羧酸镧和其碱式盐或含氧盐,镧卤化物和其碱式盐或含氧盐,硝酸铝和其碱式盐或含氧盐,羧酸铝和其碱式盐或含氧盐,铝卤化物和其碱式盐或含氧盐,及其组合。适当的烷醇盐包括,例如,异丙醇镧,仲丁醇镧,异丙醇铝,仲丁醇铝,及其组合。

[0048] 所述三价金属盐的浓度应足够低,以易于促进完全溶解。更稀的溶液有时有利于促进更细的沉淀(fine precipitate)。阴离子溶液的体积在许多实施方式中是总反应体积的重要部分。通常,第一液体组合物中三价金属源的浓度至少为 0.1 摩尔,在另外的实施方式中至多为 2.5 摩尔。

[0049] 所述的第一液体组合物也包括碱土金属源。适当的碱土金属源包括,例如,硝酸锶,羧酸锶,锶卤化物,硝酸钙,羧酸钙,钙卤化物,和其组合。通常,所述第一液体组合物中的碱土金属源的浓度为至少 0.1 摩尔,在另外的实施方式中至多为 2.5 摩尔。

[0050] 反应产物中三价阳离子与二价阳离子的摩尔比通常与沉淀前的混合的阳离子溶液中基本相同。在许多实施方式中,溶液中的优选比例与填料中的优选比例相同。

[0051] 所述的第二液体组合物包括氟源。适当的氟源包括,例如,氟化铵,二氟化氢铵,六氟硅酸和其盐,及其组合。稀释溶液有利于促进细微粒子的沉淀,反之浓缩溶液会使得更容易分离和回收沉淀填料。通常,所述的氟化物浓度至少为 0.1 摩尔,在一些实施方式中至多为 5 摩尔每升。

[0052] 任选的,第一或第二液体组合物中的至少一种可包括氢氧化物源作为氧源。适当

的氢氧化物源包括,例如,氢氧化铵,氢氧化钠,氢氧化钾,及其组合。

[0053] 第二液体组合物(即含氟液体)的量为产生填料所需的氟化物含量的量。当在第二液体中同时存在氟化物和氢氧化物时,通常使用二倍到三倍的化学计量过量(例如,每摩尔三价铝 9 摩尔的混合氟化物和氢氧化物是 3 倍的化学计量量)以确保第一液体组合物中阳离子的完全反应和沉淀。填料中的氟化物含量通过 F : OH 的比例确定,而非简单用第二液体中的总 F 量确定。填料中 F : O 的比例不必等于溶液中的 F : OH 的比例,并取决于特阳离子溶液的反应化学。根据本文说明的实施例,本领域技术人员可容易确定溶液中要求要给出所需氟含量的比例。

[0054] 任选的,所述的第二液体组合物包括硅源。适当的硅源包括,例如,硅酸钠,六氟硅酸和其盐,烷氧硅,及其组合。

[0055] 若存在,在第二液体组合物中的硅源浓度通常与本文上述的氟化物和氢氧化物的浓度类似。硅的有用浓度通常足以提供相对于第一液体组合物中的二价和三价原子所需的硅原子数量。

[0056] 在存在硅的一些实施方式中,基于所述氟氧化物材料中的硅、三价金属、碱土金属和任何另外的阳离子的总摩尔数计,优选所述硅源存在的量足以提供包括至多 25 摩尔%的硅,更优选至多 20 摩尔%的硅的氟氧化物材料。

[0057] 优选将所述的第一和第二液体组合物在有效搅拌(例如,快速搅拌)条件下混合。例如,所述第一液体组合物可在快速搅拌下加入到含有第二液体组合物容器中。通常迅速沉淀,但可继续搅拌(例如,在某些实施方式中为 10 分钟或更长,在另外的实施方式中为 60 分钟或更长)以确保完全反应。

[0058] 通常,在室温或接近室温下进行反应,但在特定实施方式中可根据需要使用更高或更低的温度。

[0059] 可以通过本领域已知的方法将所述的氟氧化物材料从混合液体中分离,所述的方法包括,例如,过滤、离心、沉淀、倾析、及其组合。优选过滤氟氧化物材料。在分离时,所述的氟氧化物可任选利用适当的液体洗涤,所述液体包括,例如,水、醇、及其组合。

[0060] 所述的方法可任选包括在至多 350℃,更优选为至多 250℃,最优选为至多 150℃ 的温度下干燥该分离的氟氧化物材料。适当的干燥方法是本领域已知的,包括,例如,热空气干燥(例如烘箱干燥)。

[0061] 优选该方法提供的氟氧化物材料以以下形式例如,沉淀,粒子上的涂层,粒子聚集体上的涂层,渗入多孔结构的材料,或其组合的形式。任选的,在分离或干燥后,所述的氟氧化物材料可分散在液体介质(例如,包括水的介质)中。氟氧化物材料尤其适于分散在可通过研磨干燥或分离材料形成的牙科组合物中。研磨可在水中或其他液体中进行,或可以在牙科树脂或其他组分的存在下进行。

[0062] 本领域已知的研磨陶瓷或无机粒子的方法,包括球研磨,超微研磨机或液能研磨机,喷射研磨等适用于研磨本发明的氟氧化物材料。对于包括水的牙科组合物,优选在组合物中分散的所述氟氧化物材料的形式为将包括足够的水的分离的氟氧化物材料,以形成湿滤饼或塑性固体。当所述单独的氟氧化物材料没有完全干燥时,这些形式的氟氧化物材料通常更容易分散。例如,在沉淀和洗涤后,通过过滤、离心或压滤分离的湿的氟氧化物材料可包括约 40-70wt% 的水,且湿的氟氧化物材料可以以这种形式加入到牙科组合物中。

[0063] 或者,若洗涤后的沉淀被干燥,可通过在水中研磨所述干燥的沉淀形成类似的可分散的湿滤饼或塑性物质,而后通过过滤、压滤、或离心,形成可分散的湿氟氧化物材料。

[0064] 在水中洗涤或研磨之后,所述的氟氧化物材料还可涂覆在粒子上,涂覆在粒子聚集体上,渗入多孔结构中,或其组合。

[0065] 在另一个实施方式中,所述的方法包括提供多孔结构(例如,多孔粒子,多孔的粒子聚集体,及其组合);将第一液体组合物渗入所述的多孔结构;并将第二液体组合物渗入所述的多孔结构以提供渗入酸反应性氟氧化物材料的多孔结构。所述的第一液体组合物包括三价金属源和碱土金属源。所述的三价金属优选为铝,镧,或其组合。更优选所述的三价金属为铝。所述的第二液体组合物包括氟源,并任选包括氢氧化铵,氢氧化钠,氢氧化钾,或其组合。所述的第二液体还可任选包括硅源。优选至少该第一或第二液体组合物之一进一步包括水。可在渗入第二液体组合物之前、渗入时、或渗入后渗入该第一液体组合物。

[0066] 任选所述的方法还包括,在至多 350°C,更优选至多 250°C,最优选至多 150°C 的温度下,干燥所述渗入酸反应性氟氧化物材料的多孔结构。

[0067] 酸

[0068] 用于本发明的酸可以是无机或有机酸,若为有机酸可以是单酸,低聚酸和聚合酸(例如下文所述的多元酸)。所述的酸可以是可聚合的或非可聚合的。若需要,可利用酸前体例如酸酐、酸卤化物(包括无机酸卤化物例如 Lewis 酸,如氯化铁,和有机酸卤化物)、或酯代替所述的酸本身,例如,原位产生所需的酸。适当的酸包括无机酸,羧酸,磺酸,烷基磺酸,芳基磺酸,和膦酸。所述的酸可以是液体或固体材料。

[0069] 适当的无机酸包括 HBr, HCl, HNO₃, 硫酸, 磷酸, 和膦酸。适当的有机酸包括乙酸, 2-氯丙酸, 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸, 甲基丙烯酸, 苯磺酸, 苯甲酸, 溴乙酸, 10-樟脑醌磺酸, 10-樟脑磺酸, 氯乙酸, 柠康酸, 柠檬酸, 二溴乙酸, 二氯乙酸, 1,2,4,5-均苯四甲酸的二-HEMA 酯, 2,4-二硝基酚, 甲酸, 富马酸, 2-羟基-4-甲氧基苯甲酮-5-磺酸, 马来酸, 2-萘磺酸, 草酸, p-硝基酚, 苯酚, 亚磷酸二丁酯, 二-(2-乙基己基)磷酸酯, 二-(2-乙基己基)亚磷酸酯, 羟乙基甲基丙烯酸单磷酸酯, 甘油二甲基丙烯酸酯磷酸酯, 甘油基-2-磷酸酯, 磷酸甘油酯, 甲基丙烯酰氧乙基磷酸酯, 季戊四醇三丙烯酸单磷酸酯, 季戊四醇三甲基丙烯酸单磷酸酯, 特戊酸, 丙酸, 甲苯磺酸, 三溴乙酸, 三氯乙酸, 三氟乙酸, 三氟甲烷磺酸, 和三羟基苯甲酸。若需要,可使用这些酸的混合物。

[0070] 多元酸

[0071] 本发明的牙科组合物可包括至少一种多元酸,其可以是不可固化或不可聚合的多元酸,或可固化或可聚合的多元酸(例如树脂改性的多元酸)。所述的多元酸无需是完全溶于水,但其应该至少具有足够的水混溶性以使得在与其他的含水组分混合时其不会发生实质沉降。适当的多元酸见美国专利 4,209,434(Wilson 等人),第 2 栏,第 62 行至第 3 栏,第 6 行。所述的多元酸应具有足以提供良好贮存性、加工性、和混合性能的分子量。优选的重均分子量为 5,000-100,000,利用凝胶渗透色谱相对于聚苯乙烯标准测定。

[0072] 在一个实施方式中,所述的多元酸是可固化或可聚合的树脂。即,其含有至少一个烯键式不饱和基团。适当的烯键式不饱和多元酸见美国专利 4,872,936(Engelbrecht),例如,第 3 和 4 栏,和 EP 323 120 B1(Mitra),例如,第 3 页,第 55 行到第 5 页,第 8 行。优选的,调整酸性基团和烯键式不饱和基团的数量,以对牙科组合物提供适当的性能平衡。优选

其中 10% -30% 的酸性基团被烯键式不饱和基团取代的多元酸。

[0073] 在另外的实施方式中,所述多元酸在例如酸反应性填料和水的存在下是可硬化的,但不含烯键式不饱和基团。即,其是不饱和酸的低聚物低聚物或聚合物。优选的,所述的不饱和酸为碳、硫、磷或硼的含氧酸(即含氧的酸)。更优选为碳的含氧酸。这类多元酸包括,例如,聚烯炔酸类(polyalkenoic acid)例如不饱和单、二、或三羧酸的均聚物或共聚物。优选的聚烯炔酸类可通过不饱和脂肪族羧酸的均聚作用和共聚作用制备,所述的不饱和脂肪族羧酸例如,丙烯酸,2-氯丙烯酸,3-氯丙烯酸,2-溴丙烯酸,3-溴丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸,马来酸,戊烯二酸,丙烯三羧酸,柠康酸,甲基反丁烯二酸,反丁烯二酸,和惕各酸。可与所述不饱和脂肪族羧酸共聚的适当的单体包括,例如,不饱和脂肪族化合物例如丙烯酰胺,丙烯腈,氯乙烯,烯丙基氯,乙酸乙烯酯,和 2-羟乙基甲基丙烯酸酯。若需要,可使用三聚和更高聚合物。特别优选丙烯酸的均聚和共聚物。所述的聚烯炔酸应基本上不含未聚合单体。

[0074] 具有酸官能团的烯键式不饱和化合物

[0075] 本发明的牙科组合物可至少包括一种具有酸官能团的烯键式不饱和化合物。

[0076] 如本文所用,具有酸官能团的烯键式不饱和化合物是指包括具有烯式不饱和性和酸和/或酸前体官能团的单体、低聚物、和聚合物。酸前体官能团包括,例如,酸酐,酸卤化物,和焦磷酸酯。优选的,所述的不饱和酸为碳、硫、磷或硼的含氧酸(即含有氧的酸)。

[0077] 可利用以下的具有酸官能团的烯键式不饱和化合物作为可硬化树脂体系内的组分,所述的化合物包括,例如, α , β -不饱和酸性化合物如甘油磷酸单甲基丙烯酸酯类,甘油磷酸二甲基丙烯酸酯类,羟乙基甲基丙烯酸磷酸酯类,柠檬酸二甲基或三甲基丙烯酸酯类,聚(甲基)丙烯酸酯化的低聚马来酸,聚(甲基)丙烯酸酯化的聚马来酸,聚(甲基)丙烯酸酯化的聚(甲基)丙烯酸,聚(甲基)丙烯酸酯化的聚羧基-聚磷酸,聚(甲基)丙烯酸酯化的多氯磷酸,聚(甲基)丙烯酸酯化的多磺酸酯,聚(甲基)丙烯酸酯化的多硼酸,等。本发明特定优选的组合物包括至少具有一个 P-OH 部分的具有酸官能团的烯键式不饱和化合物。

[0078] 这些化合物中的某些是作为,例如,异腈酸烷酯基(甲基)丙烯酸酯和羧酸间的反应产物得到的。在美国专利 4,872,936(Engelbrecht)和 5,130,347(Mitra)中说明了另外的这类既具有酸反应性组分又具有烯键式不饱和组分的化合物。可使用多种这类同时含有烯键式不饱和部分和酸部分的化合物。若需要,可使用这类化合物的混合物。

[0079] 另外的具有酸官能团的烯键式不饱和化合物包括,例如,可聚合的二磷酸,如在 2003 年 12 月 5 日提交的美国专利申请,序列号为 10/729,497 中公开的;AA:ITA : IEM(具有甲基丙烯酸酯侧基的丙烯酸:衣康酸共聚物,通过将 AA:ITA 共聚物与足量的 2-异腈酸乙酯基甲基丙烯酸酯反应,以将共聚物的一部分酸基团转换成甲基丙烯酸侧基而制备,如在美国专利 5,130,347(Mitra)的实施例 11 中所述);和在美国专利 Nos. 4,259,075(Yamauchi 等人),4,499,251(Omura 等人),4,537,940(Omura 等人),4,539,382(Omura 等人),5,530,038(Yamamoto 等人),6,458,868(Okada 等人),和欧洲专利申请公开号为 EP 712,622(Tokuyama Corp.)和 EP 1,051,961(Kuraray Co.,Ltd.)中引用的那些。

[0080] 基于未填充的组合物的总重计,优选本发明的组合物至少包括 1wt%,更优选为至

少 3wt%，最优选为至少 5wt% 的具有酸官能团的烯键式不饱和化合物。基于未填充的组合物的总重计，优选本发明的组合物包括至多 80wt%，更优选至多 70wt%，最优选为至多 60wt% 的具有酸官能团的烯键式不饱和化合物。

[0081] 可硬化的树脂

[0082] 本发明的牙科组合物可包括可硬化的树脂。这些树脂一般优选能够硬化形成聚合物网络的热固性材料，包括，例如，丙烯酸官能材料，甲基丙烯酸官能材料，环氧官能材料，乙烯基官能材料，及其混合物。优选由一种或多种基质形成的低聚物，单体，聚合物，或其共混物制备所述的可硬化树脂。

[0083] 在优选的实施方式中，其中本申请公开的牙科组合物是牙科复合物，适用的可聚合材料包括具有足够强度、水解稳定性和无毒的可硬化有机材料，以使得它们适用于口腔环境。这类材料的例子包括丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，氨基甲酸乙酯，氨基甲酰异氰脲酸酯，环氧树脂类，及其混合物和衍生物。

[0084] 一类优选的可硬化材料包括具有自由基的活性官能团的材料。这类材料的例子包括具有一个或多个烯键式不饱和基团的单体，具有一个或多个烯键式不饱和基团的低聚物，具有一个或多个烯键式不饱和基团的聚合物，及其组合。

[0085] 自由基活性材料。 在具有自由基活性官能团的可硬化树脂类中，可用于本发明的适当材料至少含有一个烯键式不饱和键，并能够进行加成聚合。这类自由基可聚合化合物包括，例如单、二、或聚（甲基）丙烯酸酯（即丙烯酸酯和丙烯酸甲酯）如，（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，丙烯酸十八酯，丙烯酸烯丙酯，三丙烯酸甘油酯，二丙烯酸乙二醇酯，二丙烯酸二乙二醇酯，二甲基丙烯酸三甘醇酯，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，季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯，山梨糖醇六丙烯酸酯，四氢糠基（甲基）丙烯酸酯，二[1-(2- 丙烯酰氧基)]-p- 乙氧苯基二甲基甲烷，二[1-(3- 丙烯酰氧基-2- 羟基)]-p- 丙氧苯基二甲基甲烷，乙氧基化双酚 A 二（甲基）丙烯酸酯，和三羟乙基异氰脲酸酯三甲基丙烯酸酯；（甲基）丙烯酰胺（即丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺）例如（甲基）丙烯酰胺，亚甲基二（甲基）丙烯酰胺，和双丙酮（甲基）丙烯酰胺；尿烷（甲基）丙烯酸酯；聚乙二醇（优选分子量为 200-500 的）的二（甲基）丙烯酸酯；如美国专利 4,652,274 (Boettcher 等人) 中的丙烯酸酯化单体的可共聚合混合物；如美国专利 4,642,126 (Zador 等人) 中的丙烯酸酯化低聚物；和乙烯基化合物例如苯乙烯，二烯丙基邻苯二甲酸酯，琥珀酸二乙烯酯，己二酸二乙烯酯和邻苯二甲酸二乙烯酯。其他适当的自由基可聚合化合物包括硅氧烷官能的（甲基）丙烯酸酯，例如在 WO-00/38619 (Guggenberger 等人)，WO-01/92271 (Weinmann 等人)，WO-01/07444 (Guggenberger 等人)，WO-00/42092 (Guggenberger 等人) 中公开的，和含氟聚合物-官能（甲基）丙烯酸酯，例如在美国专利 5,076,844 (Fock 等人)，美国专利 4,356,296 (Griffith 等人)，EP-0 373384 (Wagenknecht 等人)，EP-0 201 031 (Reiners 等人)，和 EP-0 201 778 (Reiners 等人) 中公开的。若需要，可使用两种或多种自由基可聚合化合物的混合物。

[0086] 所述的可聚合化合物还可在单个分子中包含羟基基团和自由基活性官能团。这种材料的例子包括羟烷基（甲基）丙烯酸酯，如 2- 羟乙基（甲基）丙烯酸酯，和 2- 羟丙基（甲基）丙烯酸酯；甘油单（甲基）丙烯酸酯或二（甲基）丙烯酸酯；三羟甲基丙烷单（甲

基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇单、二和三-(甲基)丙烯酸酯;山梨(糖)醇单、二、三、四或五-(甲基)丙烯酸酯;和 2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧丙氧基)苯基]丙烷(bis GMA)。适当的烯键式不饱和化合物也可从多种商业渠道获得,例如 Sigma-Aldrich, St. Louis, MO and Rohm Tech, Inc., Maiden, MA。若需要,可使用烯键式不饱和化合物的混合物。

[0087] 自由基引发体系

[0088] 对于自由基聚合(例如硬化),引发系统可选自通过辐射、加热或氧化还原/自固化化学反应引发聚合。一类能够引发自由基活性官能团的聚合的引发剂包括产生自由基的光引发剂,任选与光敏剂或促进剂结合。当暴露于波长在 200 和 800nm 间的光能下时,这类引发剂通常能够产生用于加成聚合的自由基。

[0089] 用于聚合自由基光可聚合的组合物的适当的光引发剂(即包括一种或多种化合物的光引发剂体系)包括二元和三元体系。典型的二元光引发剂体系包括碘鎓盐,光敏剂,和给电子化合物,如美国专利 5,545,676(Palazzotto 等人)所述。优选的碘鎓盐为二芳基碘鎓盐,例如氯化二苯基碘鎓,二苯基碘鎓六氟磷酸盐,和二苯基碘鎓四氟硼酸盐。优选的光引发剂为吸收某些在 400nm-520nm(优选为 450nm-500nm)范围内的光的单酮和二酮。更优选的化合物为在 400nm-520nm(更优选为 450nm-500nm)范围内吸收某些光的 α 二酮。优选的化合物为樟脑醌,联苯酰,糠偶酰,3,3,6,6-四甲基环己烷二酮,菲醌和其他环状 α 二酮。最优选为樟脑醌。优选的给电子化合物包括取代的胺,例如乙基二甲基氨基苯甲酸盐(酯)。其他可用于光聚合的阳离子聚合性树脂的适当的三元光引发剂体系例如美国专利申请 2003/0166737(Dede 等人)所述的。

[0090] 其他用于聚合自由基光可聚合的组合物的适当的光引发剂包括,通常具有 380nm-1200nm 范围内的官能波长的氧化膦类。优选具有 380nm-450nm 官能波长的氧化膦自由基引发剂为酰基和二酰基氧化膦,例如在以下文献中记载的那些:美国专利 4,298,738(Lechtken 等人),4,324,744(Lechtken 等人),4,385,109(Lechtken 等人),4,710,523(Lechtken 等人),和 4,737,593(Ellrich 等人),6,251,963(Kohler 等人);和欧洲申请 0 173 567 A2(Ying)。

[0091] 商购可得的当在大于 380nm-450nm 的波长范围辐照下,能够引发自由基的氧化膦引发剂包括,例如,双(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦可以商品名 IRGACURE 819 由 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY 得到;双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦可以商品名 CGI 403 由 Ciba Specialty Chemicals 得到;双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦和 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的 25:75(重量比)混合物可以商品名 IRGACURE 1700 由 Ciba Specialty Chemicals 得到;双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦和 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的 1:1(重量比)混合物可以商品名 DAROCUR 4265 由 Ciba Specialty Chemicals 得到;乙基 2,4,6-三甲基苄基苯基亚膦酸酯可以商品名 LUCIRIN LR8893X 由 BASF Corp., Charlotte, NC. 得到。

[0092] 通常,基于所述组合物的总重,所述的氧化膦引发剂在光可聚合的组合物中以催化有效量存在,例如为 0.1wt%-5wt%。

[0093] 叔胺还原剂可与酰基膦氧化物结合使用。可用于本发明的示例性的叔胺包括乙基 4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸盐和 N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯。在存在的

情况下,基于所述组合物的总重计,所述的胺还原剂在光可聚合的组合物中存在的量为 0.1wt% -5wt%。其他引发剂的使用量是本领域技术人员公知的。

[0094] 另一个在本发明的牙科材料中可选择使用的引发剂体系包括离子性染料-反离子络合物引发剂,所述的引发剂包括硼酸阴离子和互补的阳离子染料。硼酸盐光引发剂例如记载于美国专利 4,772,530(Gottschalk 等人),4,954,414(Adair 等人),4,874,450(Gottschalk),5,055,372(Shanklin 等人),和 5,057,393(Shanklin 等人)。

[0095] 本发明的可硬化树脂可包括含有可聚合组分(例如烯键式不饱和可聚合组分)和氧化还原剂的氧化还原固化体系,所述的氧化还原剂包括氧化剂和还原剂。可用于本发明的适当的可聚合组合和氧化还原剂记载于美国专利申请 2003/0166740(Mitra 等人)和美国专利申请 2003/0195273(Mitra 等人)。

[0096] 所述的还原和氧化剂应彼此反应或协同作用以产生能够引发所述的树脂体系(例如,烯键式不饱和组分)聚合的自由基。该类型的固化是暗反应,即,不依赖于光的存在并可以在没有光的情况下进行。优选所述的还原和氧化剂贮存稳定并没有不希望的着色,以使其可以贮存并在典型的牙科条件下使用。它们应当是足以与所述的树脂体系混溶的(并优选为水溶的),以使得其易于溶在所述的聚合性组合物的其他组分中(并防止与其分离)。

[0097] 有用的还原剂包括,例如,抗坏血酸,抗坏血酸衍生物,和金属络合的抗坏血酸化合物,如美国专利 5,501,727(Wang et al.) 记载的;胺,尤其是叔胺,例如 4-叔丁基二甲基苯胺;芳香族亚磺酸盐,如对甲苯亚磺酸盐和苯亚磺酸盐;硫脲,如 1-乙基-2-硫脲,四乙基硫脲,四甲基硫脲,1,1-二丁基硫脲,和 1,3-二丁基硫脲;和其混合物。其他第二还原剂可包括氯化钴(II),氯化亚铁,硫酸亚铁,肼,羟胺(取决于所选择的氧化剂),连二亚硫酸盐或亚硫酸盐阴离子的盐,及其组合。优选所述的还原剂为胺。

[0098] 适当的氧化剂同样对于本领域技术人员是熟知的,包括,例如过硫酸和其盐,如钠、钾、铵、铯,和烷基铵盐。另外的氧化剂包括,例如,过氧化物如过氧化苯甲酰,氢过氧化物如异丙苯基过氧化氢,叔丁基过氧化氢,和戊基过氧化氢,以及过渡金属的盐如氯化钴(III)和氯化铁,硫酸铈(IV),过硼酸及其盐,高锰酸及其盐,过二磷酸及其盐,和其组合。

[0099] 使用多于一种的氧化剂或多于一种的还原剂可能是希望的。还可加入少量的过渡金属化合物以促进氧化还原固化的速度。在一些实施方式中可优选包括次要的离子盐,以增强可硬化组合物的稳定性,例如记载于美国专利申请 2003/0195273(Mitra 等人)的。

[0100] 还原剂和氧化剂存在的量足以产生足够的自由基反应速度。这可以通过混合所有可硬化组合物中除填料外的组分,并观察是否获得了硬化物质而测评。

[0101] 基于所述可硬化组合物的组分总重(包括水),优选所述还原剂的存在量至少为 0.01wt%,更优选为至少 0.1wt%。基于所述可聚合组合物的组分总重(包括水),优选所述还原剂的存在量不大于 10wt%,更优选为不大于 5wt%。

[0102] 基于所述可聚合组合物的组分总重(包括水),优选所述氧化剂的存在量至少为 0.01wt%,更优选为至少 0.10wt%。基于所述可硬化组合物的组分总重(包括水),优选所述氧化剂的存在量不大于 10wt%,更优选为不大于 5wt%。

[0103] 可封入胶囊的还原剂或氧化剂记载于,例如美国专利 5,154,762(Mitra et al.)。这通常将增强所述聚合性组合物的存贮稳定性,且若需要则可允许将还原剂和氧化剂封装

在一起。例如,通过选择适当的密封剂,所述的氧化剂和还原剂可由酸反应性组分和任选的填料结合,并保持在贮存稳定的状态。类似的,通过选择适当的水不溶性密封剂,所述的还原剂和氧化剂可与 FAS 玻璃和水结合,并保持在贮存稳定的状态。

[0104] 在另外的选择中,可利用加热引发所述自由基反应基团的硬化或聚合反应。适用于本发明的牙科材料的热源的例子包括感应、对流和辐射。热源应能够在正常状态下或在高压下产生至少 40°C 和至多 150°C 的温度。该方法优选用于在口腔环境外产生引发材料的聚合。

[0105] 还有另一类可选择能够引发可硬化树脂中的自由基活性官能团聚合的引发剂为包括产生自由基的热引发剂。例子包括过氧化物(例如苯甲酰过氧化物和月桂酰过氧化物)和偶氮化合物(例如,2,2-偶氮二-异丁腈(AIBN))。

[0106] 优选以有效量提供本发明公开的牙科组合物的光引发剂化合物,以引发或增强所述树脂体系的固化或硬化速度。在安全的光条件下,通过将上述组分简单混合而制备有用的光可聚合的组合物。若需要,在制备该混合物时,可使用适当的惰性溶剂。可使用不与本发明组合物组分明显反应的任何溶剂。适当溶剂的例子包括,例如,丙酮、二氯甲烷,和乙腈。

[0107] 其他填料

[0108] 除包括酸反应性氟氧化物材料的牙科填料外,本发明的组合物还可任选包括一种或多种其他填料。所述的填料可选自适于引入用于牙科应用的组合物中的一种或多种材料,例如目前在牙科恢复组合物中使用的填料等。

[0109] 所述的其他填料优选为微细分散的。所述的填料可具有单峰(unimodal)或多峰(polymodal)(例如双峰)的粒径分布。优选其他填料的粒径(粒子的最大尺寸,通常为直径)小于 5 微米,更优选小于 0.5 微米,最优选小于 0.1 微米。优选所述填料的平均粒径小于 0.1 微米,更优选小于 0.075 微米。

[0110] 所述的其他填料可以是无机材料。其还可以是在所述组合物的树脂组分中不溶的交联有机材料,并任选由无机填料填充。所述的填料应在任何情况下均为无毒并适用于口腔中的。所述填料可以是射线透不过的或射线半透过的。所述填料通常在水中基本是不溶的。

[0111] 适当的无机填料的例子有天然存在或合成的材料,包括但不限于:石英;氮化物(例如氮化硅);衍生自例如, Zr, Sr, Ce, Sb, Sn, Ba, Zn, 和 Al 的玻璃;长石;硼硅酸盐玻璃;高岭土;滑石;二氧化钛;低 Mohs 硬填料例如记载于美国专利 4,695,251(Randklev)中的那些;和亚微二氧化硅粒子(例如热解法氧化硅,如可以商品名 AEROSIL,包括"OX 50," "130," "150" 和"200"二氧化硅由 Degussa AG, Hanau, Germany 得到的,和 CAB-O-SIL M5 二氧化硅由 Cabot Corp., Tuscola, IL 得到的)。适当的有机填料粒子的例子包括填充和未填充的粉状聚碳酸酯,聚环氧化物等。

[0112] 适当的非酸反应性填料例子有石英,亚微二氧化硅,和记载于美国专利 4,503,169(Randklev)中的非玻璃质微粒。这些非酸反应性填料的混合物也可是预期的(contemplated),以及由有机和无机材料制备的填料的组合。

[0113] 所述填料粒子的表面也可由偶联剂处理,以增强填料和树脂间的结合。使用的适当的偶联剂包括 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷, γ -巯基丙基三乙氧基硅烷, γ -氨

基丙基三甲氧基硅烷,等。

[0114] 其他适当的填料在美国专利 6,387,981 (Zhang 等人) 和 6,572,693 (Wu 等人),以及国际公开 WO 01/30305 (Zhang 等人),WO 01/30306 (Windisch 等人),WO 01/30307 (Zhang 等人),和 WO 03/063804 (Wu 等人) 中公开。这些参考文献中记载的填料组分包括纳米级二氧化硅粒子和金属氧化物,例如铋、锶、钡、锆、钪、铌、钽、钨、铪、钼、锡、锌、镧系元素(即原子序数为 57-71 的元素,包括端值),和铈的氧化物,及其组合。

[0115] 对于本发明包括其他填料的某些实施方式(如牙齿修复组合物),基于所述组合物的总重计,所述的组合物优选至少包括 1wt%,更优选为至少 2wt%,最优选为至少 5wt% 的其他填料。对于这类实施方式,基于所述组合物的总重计,本发明的组合物优选包括至多 40wt%,更优选为至多 20wt%,最优选为至多 15wt% 的其他填料。

[0116] 对于本发明的其他实施方式(例如,其中所述的组合物为牙科修复物或矫正粘合剂,且其中的其他填料是组合物值总填料的主要部分)基于所述组合物的总重计,本发明的组合物优选包括至少 40wt%,更优选至少 45wt%,最优选至少 50wt% 的其他填料。对于这类实施方式,基于所述组合物的总重计,本发明的组合物优选包括至多 90wt%,更优选为至多 80wt%,甚至更优选为至多 70wt%,最优选为至多 50wt% 的其他填料。

[0117] 其他添加剂

[0118] 本发明的牙科组合物可任选包括适用于口腔环境的添加剂,例如包括着色剂、调味剂、抗菌剂、芳香剂、稳定剂、粘度调节剂,和无机和有机氟化物释放材料(例如 FAS 玻璃和有机氟化物源,如记载于美国专利 4,871,786 (Aasen 等人) 中的那些)。例如,适当的添加剂包括赋予荧光和/或乳白光的试剂。

[0119] 填料的加入

[0120] 本发明公开的填料可通过任何适当的方式加入到可硬化的树脂和/或多元酸中,以形成牙科组合物。酸反应性牙科填料可作为粉末加入。或者,可将所述的酸反应性牙科填料与另一种填料(例如,酸反应性填料,非酸反应性填料,纳米级填料)和/或任选的添加剂混合,以提供随后可作为粉末加入到所述的可硬化树脂或多元酸中的材料。此外,可如本文实施例所述,将酸反应性牙科填料与树脂结合。

[0121] 牙科组合物

[0122] 在一个实施方式中,本发明的牙科填料可加入可硬化树脂中以提供如上所述的有用的牙科组合物。对于某些应用,所述的牙科组合物优选以糊剂的形式。本发明的牙科组合物可以是化学固化的、热固化的、或光固化的组合物。光固化材料应具有适当的引发剂体系。化学固化的材料可以是自固化的(例如,通过氧化还原引发剂)。可选择地,所述的组合物可以通过自固化和光固化的结合而固化。本发明的牙科组合物可以是单部分或多部分的牙科组合物。优选所述的组合物是贮存稳定的组合物,即,它们至少具有 1 年的室温贮存稳定性,并优选至少 2 年。

[0123] 在其他的实施方式中,本申请中公开的牙科组合物包括牙科填料,所述的牙科填料包括置于树脂中的酸反应性氟氧化物材料。所用的填料量取决于组合物的类型和所需的性能。

[0124] 在另外的实施方式中,本发明的牙科填料可用于离聚物类型的组合物,如常规的玻璃离聚物,其通常包括多元酸,酸反应性填料,水;和树脂改性的玻璃离聚物,其通常包括

多元酸,酸反应性填料,可硬化树脂(即可聚合组分),和水。本发明的牙科填料可用于部分或完全替代常规 FAS 玻璃填料,所述 FAS 玻璃填料通常用作酸反应性填料。

[0125] 本发明的牙科填料优选具有高的表面积,以使得以相对小的量使用其时,仍可提供能够与更高负载的常规 FAS 玻璃相当的氟化物释放和离聚物固化。对于包括大量的所需附加填料(如射线不透过的填料, indexed matched fillers, 和 / 或纳米填料)的离聚物和 / 或氟化物释放牙科组合物配方,本发明允许使用相对少量的牙科填料。在某些所述方式中,这类组合物可包括小于 15wt% 的本发明的牙科填料,或在另一些实施方式中小于 10wt%, 或还在另一些实施方式中小于 5wt%。在某些实施方式中,尽管负载相对较低,所述组合物中的牙科填料以每克牙科组合物计,可提供至少 2 平方米的填料表面积,在另一些实施方式中至少 5 平方米,并还在另一些实施方式中至少为 10 平方米。

[0126] 除本发明的牙科填料外,本发明的牙科组合物可任选包括相对大量的附加填料。基于所述牙科组合物的总重计,在某些实施方式中,所述的牙科组合物至多包括 10wt% 的本发明的牙科填料,但还包括至少 40wt% 的附加填料,在另一些实施方式中至少 50wt%, 并还在另一些实施方式中至少 60wt%。

[0127] 通过使用相对少量的本发明的牙科填料(例如纳米结构的氟氧化物材料,并尤其主要为本发明的纳米级填料),和附加的纳米级填料,可配制具有主要包括或基本上完全由纳米填料组成的填料体系的牙科组合物。在某些实施方式中,总填料含量包括至少 75% 的纳米填料,在另一些实施方式中至少为 90% 的纳米填料。

[0128] 在另外的实施方式中,牙科组合物包括更高负载的本发明的牙科填料。基于所述牙科组合物的总重计,优选所述的牙科组合物包括至多 75wt%, 更优选至多 70wt% 的本发明的牙科填料。

[0129] 仍在另外的实施方式中,基于所述牙科组合物的总重计,优选所述的牙科组合物包括至少 2wt%, 更优选至少 5wt% 的本发明的牙科填料。

[0130] 本申请中公开的牙科组合物可用作,例如,牙科粘合剂,人造牙冠,前部或后部填料,牙洞衬剂,粘固粉,涂层,研磨坯料,牙齿矫治装置,正牙粘合剂,修复剂,修补物和密封剂。在优选的方面,所述的牙科组合物作为牙科修复剂。本发明的修复剂可直接置于口腔中并原位固化(硬化),或者可在口腔外加工成修补物并随后在口腔内适当位置粘合。

[0131] 优选的,本发明提供了能够硬化以提供以下详述的所需平衡性能(例如,高径向拉伸强度,高耐压强度,和高粘着力)牙科组合物,而同时保持了优异的加工性和流变性能(例如,在 25℃ 下贮存 5 天基本无沉淀)。优选在利用本领域技术人员公知的方法处加工时,所述的牙科组合物是非粘性的。

[0132] 多部分牙科组合物

[0133] 在一个实施方式中,本发明提供了多部分(如二部分或更多部分)的牙科组合物。各部分可独立为,例如,粉末,液体,或糊剂。这类多部分牙科体系包括,例如,包括酸反应性填料和可硬化树脂的组合物,和包括酸反应性填料、多元酸、和任选的可硬化树脂(即可聚合组分)的离聚物(iononmeric)组合物。如本文所述,本发明的酸反应性填料可取代全部部分的通常包括这类组合物的 FAS 玻璃填料。

[0134] 例如,二部分的离聚物体系可包括部分 A,其包括酸反应性填料,和部分 B,其包括多元酸。部分 A 和部分 B 可混合形成混合的离聚物组合物。在利用 Brookfield 粘度计利

用 T-D 转锤以等于 32,000 的转换因数在室温或接近室温（通常为 25℃）下测量时，部分 A 的粘度通常大于 50,000 厘泊（cps），优选为 150,000–300,000cps 之间。通常，牙科医生在即将使用前将所述的两部分混合。随着两部分的混合，开始基于酸的硬化反应。优选所述的混合物的作用时间为，如美国专利 5,925,715 (Mitra) 中限定，至少为 30 秒，并更优选至少 60 秒。任选的，如果存可聚合组分，可通过固化剂和 / 或光促进随后该可聚合组分的硬化。本文详细讨论了配制部分 A 和 B 的各个组分。特定组分如可聚合组分和引发剂组分可留在部分 A，部分 B，或部分 A 和部分 B 二者中，如下文进一步讨论的那样。多元酸和可聚合组分可以相同或不同。

[0135] 在一个实施方式中，本发明公开的牙科填料可用于离聚物组合物的部分 A 中。部分 A 可任选包括可聚合组分。当用于离聚物组合物的部分 A 时，基于该组合物的部分 A 的总重计，所述的组合物优选包括至少 5wt%，更优选至少 10wt%，最优选至少 15wt% 的本发明的牙科填料。当用于离聚物组合物的部分 A 时，基于该组合物的部分 A 的总重计，所述的组合物优选包括至多 85wt%，更优选至多 82wt%，最优选至多 80wt% 的本发明的牙科填料。

[0136] 无论作为可硬化聚合性树脂还是非聚合性可硬化多元酸的一部分，牙科组合物中的多元酸的量应足以提供所需的性能平衡。基于部分 B 的总重，部分 B 优选包括至少 5wt% 的多元酸，更优选至少 10wt% 的多元酸。基于部分 B 的总重，部分 B 优选包括至多 70wt% 的多元酸，更优选至多 60wt% 的多元酸。

[0137] 部分 A 和 / 或 B 可任选含有水，其可存在于售出的产品中，或由牙科医生在即将使用前加入。所述的水可以是蒸馏水，去离子水（DI），或自来水，去离子水是优选的。在即将使用前，总的牙科组合物优选包括至少 1wt% 的水，更优选至少 3wt% 的水，最优选至少 5wt% 的水。在即将使用前，总的牙科组合物优选包括至多 35wt% 的水，更优选至多 25wt% 的水。总之，所用的水量应足以对所述的牙科组合物提供足够的加工性和混合性能，并允许酸反应性牙科填料 – 多元酸反应中的离子迁移。

[0138] 任选的，本发明的多部分牙科体系可包括附加的非酸反应性或酸反应性填料，例如包括纳米填料。

[0139] 在某些实施方式中，可由双筒注射器提供本发明的二部分牙科组合物，所述的双筒注射器具有第一筒和第二筒，其中部分 A 置于第一筒中，部分 B 置于第二筒中。在另外的实施方式中，本发明的二部分牙科组合物可由单位剂量的胶囊提供。在某些实施方式中，多部分牙科体系的各部分可利用静止混合器混合到一起。

[0140] 硬化牙科组合物

[0141] 本发明公开的牙科组合物包括置于可硬化树脂（例如可聚合组分）中的本发明的牙科填料，在未硬化状态下具有尤其需要的处理性能（例如流变性），并在硬化状态下具有高强度。

[0142] 强度可以通过机械测定如耐压强度（CS）和径向拉伸强度（DTS）表征。牙科材料的高耐压强度是有利的，因为在咀嚼时会对牙齿修补、替代和修复施加力。径向拉伸强度表示牙科材料承受引入材料中的拉伸应力的压缩力的能力。在以下实施例中给出各强度测定的测试。

[0143] 本申请公开的牙科组合物在硬化时，优选具有至少 60MPa 的耐压强度；更优选为至少 80MPa 的耐压强度；最优选为至少 90MPa 的耐压强度。本发明的硬化牙科组合物优选

具有至少 10Mpa 的径向拉伸强度 ;更优选至少 15Mpa ;最优选至少 20Mpa。

[0144] 牙科制品

[0145] 本发明的牙科组合物可硬化以形成,例如,牙科制品(例如,牙冠,填料,研磨坯料和修补物)和牙齿矫治装置。在利用包括可硬化树脂和本发明牙科填料的牙科组合物的优选方法中,所述的组合物可置于牙齿表面附近或其上,随后通过医生或实验人员的操作改变该组合物的形状,然后硬化该组合物。这些步骤可以逐次或以不同的顺序进行。例如,在优选的实施方式中,所述的牙科组合物是研磨坯料或修补物,通常在改变组合物的形状前完成硬化步骤。可通过多种方式进行组合物形状的改变,例如,利用手动装置的雕磨或手工操作,或在修补物和研磨坯料的情况下利用机械或计算机辅助装置(例如 CAD/CAM 研磨机)。任选的,可以在牙科制品上进行抛光,精整,或施加涂层。

[0146] 通过以下实施例进一步说明本发明的目的和优点,但这些实施例中引用的特定材料和其用量以及其他条件和细节不应解释为不当地限制本发明之意。除另外指明,所有的份数和百分比均基于重量,所有的水为去离子水,所有的分子量为重均分子量。

[0147] 实施例

[0148] 测试方法

[0149] 表面积确定

[0150] 表面积与沉淀粉末的“初始粒径”相关。初始粒径是指在沉淀中形成的小的、单独成核的粒子。初始粒子可附聚形成更大的粒子,并可以或不可单独分散。均一的、球形密实的初始粒子,和由其制得的附聚物或结构的表面积(S)约为 $3m/\rho r$,其中 m 是质量, r 是初始粒子的半径, ρ 为密度, S/m 是比表面积。从而 $r = 3m/\rho S$ 。

[0151] 填料粉末的比表面积(每单位重量的表面积)是通过利用 Micromeritics Gemini Surface Area Analyzer 和 Micromeritics Flow Prep 脱气装置(Micromeritics, Norcross, GA)确定的。称出粉末样品,然后置于玻璃样品管中。称出粉末样品和玻璃样品管及塞子的重量并记录。粉末样品被置于玻璃样品管中称重并记录。打开脱气装置的氮气流探头,并小心地将其置于玻璃样品管的底部上。将塞子松插入玻璃样品管的顶部,并将该管置于预脱气装置的加热区。使样品在 250°C 脱气 1 小时。之后将该管移出加热区并置于冷却架上冷却 5 分钟。然后将塞子和探头从玻璃管移开。随后立即将塞子放回玻璃管的顶部。称出管和塞子重量并仅从所述玻璃管和塞子的初始重量减去该重量。下一步,将装有脱气后的粉末的玻璃管置于表面积分析仪中。将 Dewar 烧瓶中充满液氮,并置于表面积分析仪中。开启与该分析仪相连的真空泵。然后利用 Gemini control box 输出粉末重量,饱和压力,抽气速度,日期和时间。之后通过压下输入按钮开始分析。进行若干次分析循环,并通过程序计算表面积测量值。

[0152] 粒径测定

[0153] 通过 Particle Size Analyzer 平均粒径。利用 Coulter LS 230 ParticleSize Analyzer(Coulter Corporation, Hialeah, FL)确定粒径(包括簇尺寸)分布(基于体积百分数)。该分析仪装配有 Polarization Intensity Differential Scanning(PEDS)软件。将 300mg 的填料样品与足够润湿所有填料的 MICRO-90 表面活性剂(Cole-Parmer, Vernon Hills, NY)加入玻璃小瓶。加入 30ml 的 Calgon Solution 等分试样(通过完全混合 0.20g 氟化钠, 4.00g 焦磷酸钠, 40.00g 六偏磷酸钠, 8.00g MICRO-90 表面活性剂, 和 3948ml 去

离子水而制得),并将得到的混合物振摇 15 分钟,并通过 probe sonicator(Model W-225 Sonicator, HeatSystems-Ultrasonics, Farmingdale, NY) 在输出控制旋钮设定为 9 时超声波震荡 6 分钟。利用 Coulter LS 230 Particle Characterization Software Version 3.01 进行粒子分析。测试条件为 90 秒的 Run Length, 0 秒的 Wait Length, 并将试样滴加加入样品孔直至 PIDS 读数在 45% 和 55% 之间。平均每个样品的三套数据获得粒子或簇的平均尺寸。

[0154] 通过 TEM 的平均粒径(透射式电子显微镜):

[0155] 将约 80nm 厚的样品置于具有碳稳定的聚乙烯醇缩甲醛(formvar)基底的 200 目铜网格上(SPI Supplies, Structure Probe, Inc., West Chester, PA) 的分公司。利用 JEOL 200CX Instrument(JEOL, Ltd. of Akishima, Japan and sold by JEOL USA, Inc.) 在 200 Kv 进行透射电子显微照像(TEM)。测定约 50-100 个粒子的尺寸(population size), 并确定平均粒径。

[0156] 氟化物释放测试方法

[0157] 填料粉末样品的氟化物释放量通过以下方法测定。通过将碟形(1-mm 厚 x 20-mm 直径)糊剂样品暴露于 VISILUX 2 固化光(3M Company, St. Paul, MN) 60 秒而固化样品。然后称重硬化的碟片, 并加入塑料瓶中的 25ml 去离子水中。将该瓶置于 37℃ 烘箱中 24 小时。之后从烘箱中取出该瓶, 并将 10ml 的该水溶液加入到 10ml 的 TISAB(Total Ionic Strength Adjustment Buffer, 含去离子水, 乙酸钠, 氯化钠, 乙酸, 和 CDTA(1,2-环己二胺四乙酸)(Thermo Orion, Beverly, MA) 中。加入磁力搅拌棒并将溶液在搅拌台上混合。然后利用 1, 2, 5, 10, 50, 和 100ppm 的 Orion IonPlus 标准溶液(Orion, Boston, MA) 标准化 Orion Fluoride Combination 电极模式 96-09。一旦校准, 将电极置于搅拌的水/TISAB 溶液中, 并测定 ppm 值。考虑到起初用于碟状样品的水(25ml) 和该碟状样品单独重量的总重计算氟化物释放。计算结果的单位为 $\mu\text{gF/g}$, 并代表三次重复的平均值。

[0158] 总的氟化物含量测试方法

[0159] 填料粉末样品状存在的氟化物总量通过以下方法测定。如上述的《氟化物释放测试方法》(Fluoride Release Test Method) 分析填料粉末样品的氟化物释放, 不同之处在于将样品完全溶解于乙酸溶液中, 以释放样品中存在的所有的氟化物。结果以氟化物重量百分比表示, 并代表三次重复的平均值。

[0160] 固化效率测试方法

[0161] 填料粉末样品的固化效率通过以下方法确定。通过预混合并均质化 VBCP(43 份), HEMA(22.6 份), 和水(34.4 份) 的混合物制得试验树脂。将填料粉末样品(不同量) 加入到试验树脂质(0.5g), 并用刮勺在混合垫上混合得到的混合物直至均匀, 然后利用 TEFLON 模具成形为约 2cm 直径和 1mm 厚的碟状样品。周期性检查得到的碟状样品, 并利用以下级别对固化程度分级:

[0162] 0- 与混合状态没有变化

[0163] 1- 粘度增加 - 仍为液体或可流动的和糊状

[0164] 2- 部分固态, 粘性

[0165] 3- 固态, 但柔软并发粘

[0166] 4- 完全固态, 略具塑性

[0167] 5- 完全固化,脆性

[0168] 记录数字 (0-5) 表示在各种总固化时间下的固化定性程度。

[0169] 对釉质或牙质的附着性测试方法

[0170] 对于给定测试样品的釉质或牙质的附着性强度通过以下方法测评。

[0171] 牙齿准备。对于每个试样,将年龄和外观类似的 5 颗牛的牙齿部分嵌入环状丙烯酸碟中。利用安装在宝石轮上的 120 级纸衬金刚砂研磨剂将各个牙齿的暴露部分磨平,并平行于该丙烯酸碟,以露出釉质或牙质。在该研磨和抛光步骤和随后的步骤中,用水连续漂洗牙齿。通过宝石轮上安装的 600 级纸衬金刚砂研磨剂进行进一步的牙齿研磨和抛光。将抛光后的牙齿保存在去离子水中,并用于在抛光后 2 小时内测试。从水中取出抛光牙齿并吸干水。

[0172] 应用于牙齿:预先制备镶有塑料环的、具有 5mm 直径孔的 2mm 厚 TEFLON 薄片模具,以使测试样品(一旦固化)可从其释放。将该模具夹到该吸干的通过预先研磨/抛光制备的牙齿上。称出糊剂 A 和糊剂 B 测试样品,并混合在一起 25 秒得到混合糊剂测试样品,并随后将其刮抹到所述的模具中。对该混合糊剂测试样品略微施压,以确保其进入所述的模具/牙齿之间。在填充所有模具后,将样品暴露于 XL3000 牙科固化光(3M 公司)的射线下 60 秒。然后将样品置于设定在 97% 相对湿度和 37℃ 下的湿度箱中 15 分钟。之后将样品从该箱中取出,并从装配物上取下夹子。将得到的仍附带有模具的牙齿置于设定在 37℃ 的烘箱中的 37℃ 去离子水中 24 小时。

[0173] 附着结合强度测试。通过将所述的装配物(上述的)装到夹在 Instron testing machine(Instron 4505, Instron Corp. Canton, MA) 的钳夹上的支架上,其中抛光的牙齿表面平行于拉力方向取向,而测评固化测试样品的附着强度。在测试前取下所述的样品模具。将正牙线环(直径 0.44mm)置于临近抛光牙齿表面的按钮状样品上。将正牙线的末端夹在 Instron 设备的拉爪上,并在 5mm/min 的十字头速度下牵引,从而将粘合接头置于剪切应力下。记录接头分离的千克(kg)力,并利用已知的按钮表面积将该数值转换为每单位面积的力(kg/cm² 或 Mpa 单位)。各个记录的釉质附着力或牙质附着力代表 5 次重复的平均值。

[0174] 耐压强度(CS)测试方法

[0175] 通过首先将测试样品注入 4mm 内径和 4cm 长度的玻璃管中而测评耐压强度。用硅树脂塞子塞住该玻璃管的末端。使该填充的管经受 0.275 兆帕(MPa)压力 5 分钟,并由 XL1500 固化光(3M 公司)辐照 60 秒。然后将所述管样品置于 37℃ 水容器中 24 小时。该管切割成 7mm 长,并将样品挤出该玻璃管。根据 ISO 标准 7489 利用 INSTRON 万能试验机(Instron Corp., Canton, MA),在 1 毫米每分钟(mm/min)的十字头速度下操作,而确定耐压强度。记录 5 次重复的平均值作为结果。

[0176] 径向拉伸强度(DTS)测试方法

[0177] 利用上述的 CS 方法测定径向拉伸强度,但利用切成 2mm 长的样品。记录 5 次重复的平均值作为结果。

[0178] 挠曲强度测试方法

[0179] 通过首先将测试样品注入 1mm 内径的玻璃方管(square tube)中测评挠曲强度。所述的方管用 XL1500 固化光(3M 公司)辐照 30 秒,然后旋转 180 度,另外再辐照 30 秒。从该方管中取出样品,置于 37℃ 水中 1 天。利用上述的 CS 方法测定挠曲强度。记录 5 次重复

的平均值作为结果。

[0180] 不透光度 (MACBETH 值) 测试方法

[0181] 通过将碟状 ((1-mm 厚 x20-mm 直径) 糊剂样品暴露于 VISILUX 2 固化光 (3M Company) 下 60 秒而固化样品。利用 MacBeth (MacBeth, Newburgh, NY) 的装配有可见光过滤器的 MacBeth 透射密度计 Model TD-903, 通过测量透过碟厚度的光而测定硬化样品的直接透射的光。较低的 MacBeth 值表示材料的较低不透光度和较高半透明性。记录 3 次测量的平均值作为结果。

[0182] 辐射不透性 (MACBETH 值) 测试方法

[0183] 在进行辐射不透性测量时, 使用与不透光度测量中使用的相同碟状样品。将一片 x 射线膜置于 6.394mm 厚的铅薄片上。接下来, 将样品和铝步进式光楔置于 x 射线膜的顶部。然后以 400mm 的目标膜距在 62kV 下用 X 射线辐照样品、铝步进式光楔和膜。然后利用 AirTechniques Peri-Pro X-Ray 膜显影剂 (Air Techniques, Hicksville, NY) 显影膜。之后利用 MacBeth 透射密度计 Model TD-903 测定显影膜。然后将测量结果相对于铝步进式光楔测量结构绘图, 并与各个铝阶梯的厚度比较计算。

[0184] 抛光保持力 (牙刷磨损 / 光泽) 测试方法

[0185] 抛光保持力: 通过以下方法测定硬化样品的抛光保持力。将直角形糊剂样品 (20-mm 长 x9-mm 宽 x3-mm 厚) 利用 VISILUX 2 单元固化 60 秒。将所述样品装到具有双面胶带 (Scotch Brand Tape, Core series 2-1300, St. Paul, MN) 的支架上, 并根据下列在下表中给出的顺序进行的步骤序列抛光。顺时针旋转使用带有 AUTOMET 2 Polishing Head 的 Buehler ECOMET 4 Polisher。

[0186] 抛光步骤顺序

[0187]

步骤 编号	方法 (研磨 - 网格)	润滑剂	RPM	负载 (Kg) 每个样品	时间 (秒)
1	抛光 (SiC-320)	水	150	0.45	40
2	漂洗	水			
3	抛光 (SiC-600)	水	150	0.45	60
4	漂洗	水			
5	抛光 (主抛光溶液)	水	120	0.34	100
6	漂洗	水			

[0188] 利用 micro-tri-gloss 装置 (BYK Gardner, Columbia, MD) 收集抛光后和牙刷作用后的样品表面的镜面反射光的光电测量结果。该方法记载于 ASTM D 523-89 (Reapproved 1994) Standard Test Method for Specular Gloss 中, 用于在 60° 几何角测量, 并进行以下调整。对初始样品测量抛光 (G_1) 后的初始光泽。对最终样品测量 2000 次牙刷循环

(G_F) 后的最终光泽。用以下公式计算 ΔG 的值： $\Delta G = (G_F) - (G_I)$ 。除初始和最终读数外，在 500, 1000 和 1500 次牙刷作用时读取光泽测量结果。利用 ORAL B 40 中度 Straight toothbrush (Oral B Laboratories, Belmont, CA.)，使用 CREST Regular Flavor (Proctor & Gamble, Cincinnati, OH) 牙膏刷各个样品。一个实验人员利用以刷牙用力级别的力刷所有的样品。用相同的牙刷刷各个样品。一个刷牙循环为向前和向后刷。

[0189] 缩写, 说明, 和材料来源

[0190]

缩写	说明和材料来源
AA:ITA	4 : 1 摩尔比的丙烯酸：衣康酸制得的共聚物， 根据美国专利 5, 130, 347 (Mitra) 的实施例 3 制备， MW (平均) = 106, 000 ; 多分散性 $P = 4.64$
IEM	2- 异腈酸乙酯基甲基丙烯酸酯 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)
VBCP	通过使 AA:ITA 共聚物与足量的 IEM 反应以转化 共聚物中的 16 摩尔百分数的酸基团为甲基 丙烯酸酯侧基，根据美国专利 5, 130, 347 的实施例 11 的干燥聚合物制备
BisEMA6	乙氧化 (6 摩尔乙撑氧) 双酚 A 二甲基丙烯酸酯； SR541 ; (Sartomer Company, Exton, PA)
BisGMA	2,2- 双 [4-(2- 羟基-3- 甲基丙烯酰氧丙氧基) 苯基] 丙烷； CAS No. 1565-94-2
HEMA	2- 羟乙基甲基丙烯酸酯 (Sigma-Aldrich)
DiHEMA-P	二 (羟乙基甲基丙烯酸酯) 磷酸盐 (根据本文所述制备方法制备)
GDMA	甘油二甲基丙烯酸酯 (Rohm Tech, Inc., Malden, MA)
Ebecryl 1830	丙烯酸酯低聚物 (UCB Radcure, Inc., Atlanta, GA)
DMAPE	4- 二甲基氨基苯乙醇 (Sigma-Aldrich)

EDMAB	乙基 4-(N, N- 二甲基氨基) 苯甲酸盐 (Sigma-Aldrich)
DPIPF6	二苯基碘鎓六氟磷酸盐 (Johnson Matthey, Alpha Aesar Division, Ward Hill, NJ)
CPQ	樟脑醌 (Sigma-Aldrich)
ATU	烯丙基硫脲 (Sigma-Aldrich)
KPS	过硫酸钾 ;K ₂ S ₂ O ₈ (Sigma-Aldrich)
FAS Glass I	如美国专利 5, 154, 762 (Mitra et al.) 实施例 1 所述的 " Control Glass " , 并随后如美国专利公开 2003 /0166740 (Mitra et al.) 对于 Filler FAS I 所述进行硅烷处理。估计平均粒径为 3.0 微米, 基于本文所述的 Particle Size Analyzer 测试方法的平均粒径
FAS Glass II	与 FAS Glass I 相同, 除平均粒径估计为 1.0 微米外, 基于本文所述的 Particle Size Analyzer 测试方法的平均粒径

[0191]

FAS Glass III	Schott Glass (产品号 G 018-117 ; 平均粒径 1.0 微米 ; Schott Electronic Packaging, GmbH, Landshut, Germany) 。所述的填料为如在美国专利公开 2003/0166740 (Mitra et al.) 中对于 Filler FAS VI 所述的硅烷处理的。
Nalco 2329	氢氧化钠稳定的胶体二氧化硅溶胶 (pH 值约为 8-9,) 标称粒径约 75nm, 固含量约 40%) (Nalco, Naperville, IL)
A174	γ - 甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (Witco Osi Specialties, Danbury, CT)

Zirconia 溶胶	如美国专利 5,037,579(Matchette) 所述制备的含 23%固体的含水氧化锆溶胶。 基于美国专利 6,387,981(Zhang et al.) 的 Crystallite Particle Size and Crystal Form Content Test Method 测定初始粒径为 5nm,且基于美国专利 6,387,981(Zhang et al.) 中记载的 Photon Correlation Spectroscopy Test Method 测定的聚集粒径为 50-60nm。
PEGDMA	聚乙二醇 (400) 二甲基丙烯酸酯 ;SR603 ;(Sartomer Co.)
TEGDMA	三乙二醇二甲基丙烯酸酯 ;SR205 ;(Sartomer Co.)
UDMA	二尿烷二甲基丙烯酸酯 ;Rohamere 6661-0 (Rohm Tech, Inc. , Malden, MA)

[0192] 起始材料准备

[0193] DiHEMA-P(HEMA 磷酸盐和四 HEMA 焦磷酸盐的混合物)

[0194] 在 1 升三颈圆底烧瓶中装入 76.7g 的 POCl_3 和 500mlTHF,所述的烧瓶的装有带气体入口的回流冷凝器、机械搅拌器和另外的带气体出口的漏斗。将 130.5gHEMA,101.5g 三乙胺 (TMA) 和 87gTHF 的溶液加入另外的漏斗中。通过冰-水-盐浴冷却该烧瓶至约 -5°C 。保持温度在 0°C 和 -5°C 之间,在 25 分钟内搅拌滴加所述溶液。搅拌该混合物三小时,使温度升至室温。向烧瓶至加入另外 200mlTHF 以有利于搅拌。将 51gTEA 和 6.8g 水在 50mlTHF 中的溶液加入到附加的漏斗中。在通过冰-水-盐浴冷却该烧瓶至 $0-5^{\circ}\text{C}$ 后,在 16 分钟内滴加加入该溶液。允许该混合物至室温并搅拌 18 小时。过滤该混合物以除去沉淀盐,并真空除去 THF。得到 168g 浅橙色液体产物,通过 ^1H , ^{13}C 和 ^{31}P NMR 表征为单-,二-和三-HEMA 磷酸盐和四 HEMA 焦磷酸盐的混合物。

[0195] 填料 A(硅烷处理的纳米级二氧化硅粒子)

[0196] 根据以下方法制备干燥粉末形式的、硅烷处理的、非聚集的、纳米级的二氧化硅粒子。将 Nalco 2329 二氧化硅溶胶 (400.82g) 装入 1 夸脱广口瓶中。将甲氧基-2-丙醇 (250.28g) 和 A174(6.15g) 混合在一起并加入到二氧化硅溶胶中,搅拌约 5 分钟。密封该广口瓶并加热至 80°C 16 小时。根据美国专利 5,980,697(Kolb 等人) 和美国专利 5,694,701(Huelsman, 等人) 中记载的方法,利用间隙干燥法 (gap drying process) 干燥得到的白色分散体,分散体的涂层厚度为约 35 密耳 (0.9-mm),停留时间为 1.6 分钟 (加热台温度 143°C ,冷凝台温度 21°C) 以产生细的、自由流动的白色粉末,标为填料 A。填料 A 的名义粒径假定与起始 Nalco 二氧化硅溶胶的相同,即约 75 纳米 (nm)。

[0197] 填料 B(硅烷处理的二氧化硅簇)

[0198] 根据以下步骤制备硅烷处理的、纳米级的二氧化硅粒子松散聚集成的二氧化硅簇,该簇以自由流动的干燥粉末形式。利用 91-cm NiroSpray Drier(Niro MOBILE MINOR

Spray Drier, Columbia, Md.) 在 325°C 入口温度和 120°C 出口温度下喷雾干燥 Nalco 2329 二氧化硅溶胶 (1.0kg)。将得到干燥固体的 330-g 样品加入到 5.5 升罐式磨机中,并球磨 16 小时产生白色粉末,根据本文记载的平均粒径的 Particle Size Analyzer Test Method 测定为由平均粒径为 5 微米的二氧化硅簇组成。假定构成所述二氧化硅簇的初始二氧化硅粒子与起始 Nalco 2329 二氧化硅溶胶具有相同尺寸,即名义粒径为约 75 纳米。

[0199] 通过利用磁力搅拌棒搅拌 2 分钟,使 100g 所述的白色粉末样品与去离子水 (300g) 完全混合。用氢氧化铵将得到的均匀混合物 pH 值调整为 8.5。加入 A174 (3.5g),利用磁力搅拌棒完全混合 120 分钟,将得到的混合物的最终 pH 值调整为 8.25。然后利用 Buchi 喷雾干燥器 (Buchi/Brinkman Mini Spray Dryer, Model 190, Brinkmann Instruments, Inc., Westbury, N. Y.) 在 200°C 的入口温度和 85°C 的出口温度下喷雾干燥该混合物。得到细的、自由流动的、硅烷处理 (S/T) 的白色粉末,标为填料 B。

[0200] 填料 C (硅烷处理的二氧化硅-氧化锆簇)

[0201] 根据以下方法制备硅烷处理的、纳米级的二氧化硅和氧化锆粒子松散聚集成基本为无定形的簇,其为干燥粉末的形式。利用稀硝酸将 5.0kg 的部分 Nalco 1042 二氧化硅溶胶的 pH 值调整为 2.5。pH 值调整后的溶胶缓慢加入氧锆基乙酸酯 (2.95kg) 中,并搅拌得到的混合物 1 小时。然后利用 91-cm Niro Spray Drier (Niro MOBILE MINOR Spray Drier, Columbia, Md.) 在 325°C 入口温度和 120°C 出口温度下喷雾干燥该混合物。在 550°C 热处理 (煅烧) 得到的固体 4 小时。球磨所述的煅烧固体 160 小时,得到白色粉末,根据本文记载的平均粒径的 Particle Size Analyzer Test Method 测定为由平均尺寸为 2 微米的簇组成。

[0202] 通过利用磁力搅拌棒搅拌 2 分钟,使 20g 所述的白色粉末样品与去离子水 (40g) 完全混合。用氢氧化铵将得到的均匀混合物 pH 值调整为 8.5。加入 A174 (3.5g),利用磁力搅拌棒彻底混合 120 分钟,将得到的混合物的最终 pH 值调整为 8.25。然后利用 Buchi 喷雾干燥器 (Buchi/Brinkman Mini Spray Dryer, Model 190, Brinkmann Instruments, Inc., Westbury, N. Y.) 在 200°C 的入口温度和 85°C 的出口温度下喷雾干燥该混合物。得到细的、自由流动的白色粉末,标为填料 C。

[0203] 填料 D (硅烷处理的纳米级氧化锆粒子)

[0204] 将氧化锆溶胶 (800.0g; 184g 氧化锆) 和 MEEAA (72.08g) 加入到 1 升的圆底烧瓶中。通过旋转蒸发除去水和酸,得到粉末 (291.36g),将该粉末进一步在鼓风干燥箱 (forced-air oven) (90°C) 中干燥,得到干燥粉末 (282.49g)。加入去离子水 (501.0g) 再分散粉末。将得到的分散体装入 2 升烧杯中,随后搅拌加入 1-甲氧基-2-丙醇 (783g; Sigma-Aldrich), SILQUEST A-174 (83.7g) 和 SILQUEST A-1230 (56.3g)。在室温下搅拌得到的混合物 30 分钟,然后分别装入二个夸脱罐中并密封。将所述的罐加入到 90°C 4 小时,并通过旋转蒸发浓缩内容物,得到液体浓缩物 (621g)。

[0205] 将去离子水 (2400g) 和浓缩的氨/水 (80.0g; 29% NH₃) 装入 4 升烧瓶中,随后在约 5 分钟内加入所述的液体浓缩物,得到白色沉淀物。通过真空过滤并用去离子水洗涤回收该沉淀。将所得到的湿滤饼分散在 1-甲氧基-2-丙醇 (661g) 中,得到含 15.33wt% 氧化锆的分散体。所述的硅烷处理的纳米氧化锆填料标为填料 D。

[0206] 假定填料 D 的初始和聚集粒子尺寸与起始氧化锆溶胶的相同,即分别为约 5 纳米和 50-60 纳米。

[0207] 实施例 1-18

[0208] 包括酸反应性氟氧化物纳米结构材料的牙科填料

[0209] 实施例 1

[0210] 铝-锶-氟氧化物材料

[0211] 将 2 摩尔的硝酸铝去离子水溶液 (80ml) 加入到 2 摩尔的硝酸锶去离子水溶液 (20ml) 中, 得到“阳离子”溶液。将 2 摩尔的氢氧化铵去离子水溶液 (720ml) 加入到 2 摩尔的氟化铵去离子水溶液 (180ml) 中, 得到“阴离子”溶液。将所述的“阳离子”溶液快速搅拌加入到所述的“阴离子”溶液中。利用真空 Buchner 过滤在粗糙滤纸上收集得到的沉淀白色粉末, 并用去离子洗涤。得到的水湿固体材料 (“湿滤饼”) 为实施例 1。所有的起始化合物均得自 Sigma-Aldrich。

[0212] 实施例 2-6

[0213] 热处理的铝-锶-氟氧化物材料

[0214] 如实施例 1 所述制备氟氧化物材料, 不同之处在于改变阳离子和阴离子溶液的量。实施例 2-6 的起始溶液的体积量见表 1A。在 100°C 下干燥过夜所述沉淀, 加热到 250°C 1 小时, 用研钵和杵棒研磨, 并通过 150 目的网筛得到白色粉末标为实施例 2-6。根据本文所述的测试方法确定所述填料粉末的计算的阳离子和阴离子摩尔比, 氟化物含量, 和表面积, 在表 1C 中给出结果。根据本文所述的 Particle Size Analyzer Test Method 的平均粒径进行热处理沉淀的粒径分析, 算出结果为 7.35 微米。

[0215] 实施例 7-10

[0216] 热处理的铝-锶-二氧化硅-氟氧化物材料

[0217] 按照实施例 1 所述制备氟氧化物材料, 并进行如下变化以引入二氧化硅。用去离子水稀释含有 14wt% 氢氧化钠和 27wt% 二氧化硅 (Sigma-Aldrich) 的硅酸钠水溶液 (SS 溶液), 形成每升含 2 摩尔氢氧化钠和 2 摩尔二氧化硅的硅酸钠溶液。例如, 100g 市售可得的含有 27g 的二氧化硅和 14g 的氢氧化钠的 SS 溶液含有 0.45 摩尔的二氧化硅和 0.45 摩尔的氢氧化钠。为制备所述 2 摩尔的硅酸钠溶液, 将 SS 溶液用去离子水稀释到 225ml 的最终溶液体积。

[0218] 如实施例 2-6 所述进行沉淀反应, 除了用 2 摩尔的硅酸钠溶液部分替代所述的氢氧化铵溶液, 如表 1B 中“碱溶液”标题下标明的。表 1B 说明实施例 7-10 所用的各溶液的量。如上实施例 2-6 所述干燥、加热并研磨所述的沉淀。根据本文所述的测试方法确定所述填料粉末 (实施例 7-10) 的计算的阳离子和阴离子摩尔比, 氟化物含量, 在表 1C 中给出结果。

[0219] 为比较起见, 表 1 C 还给出了由熔融工艺制备的常规 FAS (氧铝硅酸盐) 玻璃材料 (比较例 CE-1, CE-2, 和 CE-3) 的氟化物含量。表 1C 还给出了两种假定组合算得的氟化物含量作为参考值。如所列出的, 所有的氧以羟基形式存在 F 包括一半的阴离子的“80/20 摩尔 % Al/Sr”Al-Sr-O-F 材料的 F 含量将为 29.6%。相同阴离子组成的纯氟化物将为 60.4wt% 的 F。表 1C 中的填料样品的氟化物含量范围 11.5-50wt%。

[0220]

表 1A

实施例	阳离子水溶液 (2 摩尔) 起始体积 (ml)		阴离子水溶液 (2 摩尔) 起始体积 (ml)	
	硝酸铝	硝酸铈	氢氧化铵	氟化铵
2	80	20	810	90
3	80	20	720	180
4	80	20	585	315
5	80	20	450	450
6	80	20	180	720

[0221]

表 1B					
实施例	阳离子水溶液 (2 摩尔) 起始体积 (ml)		碱水溶液 (2 摩尔) 起始体积 (ml)		
	硝酸铝	硝酸铈	硅酸钠	氢氧化铵	氟化铵
7	67	33	67	653	180
8	67	33	67	383	450
9	63	37	25	695	180
10	63	37	25	425	450

[0222]

表 1C				
实施例	阳离子摩尔比 (Al/Sr/Si)	阴离子摩尔比 (OH/F)	氟化物含量 重量%	表面积 (m ² /g)
2	80/20/0	90/10	11.50	128
3	80/20/0	80/20	20.70	109
4	80/20/0	65/35	31.90	111
5	80/20/0	50/50	40.70	34
6	80/20/0	20/80	50.00	15
7	40/20/40	80/20	16.30	NT ^a
8	40/20/40	50/50	31.20	NT
9	50/30/20	80/20	12.80	NT
10	50/30/20	50/50	27.30	NT
CE-1	FAS Glass I		19.9	2
CE-2	FAS Glass II		17.8	NT
CE-3	FAS Glass III		16.8	5

80 摩尔% Al (OH) _{0.75} (F) _{0.75} /20% Sr (OH) (F) (理论计算)	29.6	—
80 摩尔% AlF ₃ /20% SrF ₂ (理论计算)	60.4	—

- [0223] ^aNT- 未测试
- [0224] 实施例 11
- [0225] 含有酸反应性氟氧化物材料的多孔的粒子聚集体
- [0226] (二氧化硅纳米粒子的“簇”)
- [0227] 根据以下方法,将酸反应性氟氧化物填料材料涂覆在纳米级二氧化硅粒子的簇的

表面或渗入其中。如实施例 1 所述制备“阳离子”和“阴离子”溶液。将填料 B(7g ;S/T 二氧化硅簇)加入到所述的“阴离子”溶液中,并搅拌得到的溶液 10 分钟。然后将所述的“阳离子”溶液快速搅拌加入到该“阴离子”溶液中。如实施例 2-6 所述收集得到的沉淀白色粉末,干燥,加热,研磨并筛滤,得到的白色粉末标为实施例 11 填料。实施例填料 11 中,所述“簇”与酸反应性氟氧化物材料的重量比约为 1 : 2。

[0228] 实施例 12

[0229] 含有酸反应性氟氧化物材料的多孔的粒子聚集体

[0230] (二氧化硅-氧化锆纳米粒子的“簇”)

[0231] 根据以下方法,将酸反应性氟氧化物填料材料涂覆在纳米级二氧化硅-氧化锆粒子的簇的表面或渗入其中。如实施例 1 所述制备“阳离子”和“阴离子”溶液。将填料 C(7g ; S/T 二氧化硅-氧化锆簇)加入到所述的“阴离子”溶液中,并搅拌得到的溶液 10 分钟。然后将所述的“阳离子”溶液快速搅拌加入到该“阴离子”溶液中。如实施例 2-6 所述收集得到的沉淀白色粉末,干燥,加热,研磨并筛滤,得到的白色粉末标为实施例 12 填料。实施例填料 12 中,所述“簇”与酸反应性氟氧化物材料的重量比约为 1 : 2。

[0232] 实施例 13

[0233] 球磨氟氧化物材料

[0234] 如实施例 1 所述制备酸反应性氟氧化物材料。在沉淀、过滤、洗涤后,将水湿沉淀在 250℃加热 1 小时。然后将热处理的沉淀加入到去离子水中形成 25wt%的悬浮液。利用 1/4 英寸的氧化铝介质球磨该悬浮体 72 小时。收集得到的研磨悬浮液,并在 10,000rpm 离心 10 分钟。从离心管中移出湿饼,并进一步通过在粗糙(硬化)滤纸层间手动挤压脱水至 50wt%水的浓度,得到硬的粘土状物质,标为实施例 13。部分的粘土状材料容易分散到糊剂 A 组合物(见表 4A)的树脂组分中。对该球磨悬浮液根据本文所述的平均粒径的 Particle Size Analyzer TestMethod 进行粒径分析,并计算为 1.31 微米。

[0235] 实施例 14A

[0236] 研磨机研磨的氟氧化物材料

[0237] 如实施例 1 所述制备酸反应性氟氧化物材料,并随后通过利用实验室 Attritor Mill(Union Process, Model 01, Akron, Ohio)研磨。在沉淀、过滤、洗涤后,将水湿沉淀在 250℃加热 1 小时。在研磨准备中,将热处理的沉淀加入到去离子水中形成 10wt%的悬浮液。利用 2mm ZrO₂ 介质在 100%功率下研磨机-研磨该悬浮体 1 小时。收集得到的研磨悬浮液,并在 10,000rpm 离心 10 分钟。从离心管中移出湿饼,并进一步通过在粗糙(硬化)滤纸层间手动挤压脱水至 50wt%水的浓度,得到硬的粘土状物质,标为实施例 14A。部分的粘土状材料容易地分散到糊剂 A 组合物(见表 4B)的树脂组分中。对该研磨机-研磨悬浮液根据本文所述的平均粒径的 Particle Size Analyzer Test Method 进行粒径分析,并计算为 0.871 微米。

[0238] 实施例 14B

[0239] 优化的研磨机研磨的氟氧化物材料

[0240] 如实施例 1 所述制备酸反应性氟氧化物材料,并随后通过利用实验室 Attritor Mill(Union Process, Model 01)研磨。在沉淀、过滤、洗涤后,将水湿沉淀在 250℃加热 1 小时。在研磨准备中,将热处理的沉淀加入到去离子水中形成 10wt%的悬浮液。利用 0.5mm

和 2mm ZrO_2 介质以 25/75 的比例, 研磨机 - 研磨该悬浮体 2 小时, 其在 100% 功率下运行。收集得到的研磨悬浮液, 并在 9,600rpm 离心 6 分钟。从离心管中移出湿饼, 并进一步通过在粗糙 (硬化) 滤纸层间手动挤压脱水至 50wt% 水的浓度, 得到硬的粘土状物质, 标为实施例 14B。部分的粘土状材料容易地分散到糊剂 A 组合物 (见表 4C) 的树脂组分中。对该研磨机 - 研磨悬浮液根据本文所述平均粒径的 Particle Size Analyzer Test Method 进行粒径分析, 并计算为 0.163 微米。

[0241] 实施例 15

[0242] 非干燥氟氧化物材料

[0243] 如实施例 1 所述制备酸反应性氟氧化物材料。然后在 9,600rpm 离心该非干燥沉淀物 6 分钟。从离心管中移出湿饼, 并进一步通过在粗糙 (硬化) 滤纸层间手动挤压脱水至 50wt% 水的浓度, 得到硬的粘土状物质, 标为实施例 15。部分的粘土状材料容易地分散到糊剂 A 组合物 (见表 4C) 的树脂组分中。

[0244] 实施例 16-18

[0245] 含其他金属离子的氟氧化物材料

[0246] 如实施例 1 所述制备酸反应性氟氧化物材料, 但代之以制备含有 La、Y 和 Ca 离子的组合物。根据实施例 14B 所述的研磨 / 离心 / 脱水方法完成进一步的处理, 得到硬的粘土状物质, 标为实施例 16-18。溶液量见下表 2。部分的粘土状材料 (实施例 16-18) 容易分散到糊剂 A 组合物 (见表 4C) 的树脂组分中。对该优化的研磨机 - 研磨的实施例 16 的悬浮液根据本文所述平均粒径的 Particle Size Analyzer Test Method 进行粒径分析, 并计算为 0.2 微米。

[0247]

表 2				
实施例	阳离子水溶液 (2 摩尔) 起始体积 (ml)		阴离子水溶液 (2 摩尔) 起始体积 (ml)	
	三价金属 硝酸盐	二价金属 硝酸盐	氢氧化铵	氟化铵
16	80 (La)	20 (Sr)	720	180
17	80 (Y)	20 (sr)	720	180
18	80 (Al)	20 (Ca)	720	180

[0248] 氟氧化物材料的测评和结论

[0249] 氟氧化物材料固化效率的测评

[0250] 不经研磨和筛滤步骤而制备氟氧化物填料材料 (实施例 3, 7 和 11), 并将其与测试树脂混合物, 根据本文所述的测试方法测评其固化效率。结果见表 3A, 并与常规玻璃填料 (比较例 CE-1 到 CE-3) 的固化结果比较。4 个数字的组代表在 1 小时, 1 天, 2 天和 3 天后,

就固化定性程度（基于 5 级，见测试方法部分）而言的固化效率。

[0251]

表 3A				
填料样品	在所示填料与树脂比例（重量）的 定性固化程度 （在 1 小时, 1 天, 2 天和 3 天后）			
	1 : 4 比例	1 : 2 比例	1 : 1 比例	2 : 1 比例
3	0, 1, 3, 4	1, 5, 5, 5	NT ^a	NT
7	NT	2, 4, 5, 5	NT	NT
11	NT	1, 4, 5, 5	NT	NT
CE-1	0, 2, 3, 3+	1, 3, 4, 5	NT	4, 5, 5, 5
CE-2	NT	2, 4, 4, 5	3, 5, 5, 5	NT
CE-3	0, 2, 3, 3	2, 4, 4, 5	NT	NT

[0252] ^aNT- 未测试

[0253] 以类似的方式, 研磨并筛滤（150 目）制备另外的实施例 3 的氟氧化物填料材料, 并如上文所述测评固化效率。研磨并筛滤制得的实施例 3, 和实施例 16-18（优化的研磨机 - 研磨样品）的结果列于表 3B。对于这些样品, 4 个数字的组代表在 1 小时, 3 小时, 5 小时和 7 小时后, 就固化定性程度（基于 5 级, 见测试方法部分）而言的固化效率。

[0254]

表 3B		
填料样品	所示填料与树脂比例（重量）的 定性固化程度 （在 1 小时, 3 小时, 5 小时和 7 小时后）	
	1 : 4 比例	1 : 2 比例
3	3, 4, 4, 5	5, 5, 5, 5
16	2, 4, 4, 4	NT
17	2, 4, 5, 5	NT

18	0, 4, 5, 5	NT
----	------------	----

[0255] ^aNT- 未测试

[0256] 对比表 3A 和 3B 中的数据,注意到进行研磨和筛滤制备的实施例 3 与未经研磨和筛滤的实施例 3 相比,固化时间显著下降。前者仅以 20% 的负载(1 : 4 比例)在 1-4 小时内表现出明显固化,而后者需要 3 天完全固化。实施例 16-18(研磨样品)也在 3 小时时完全固化。与未经研磨和筛滤的实施例 3 的 1 天相比,进行研磨和筛滤制备的实施例 3 的完全固化时间在 33% 负载下(1 : 2 比例)观察到为 1 小时。

[0257] 从而,比较表 3A 和 3B 的数据显示,与常规没有磨碎或研磨的常规熔融处理玻璃填料或氟氧化物材料相比,沉淀的酸反应性氟氧化物填料材料(继之以磨碎或研磨)具有高的固化效率。从而,可得出结论至少需要某种程度的分散,才能观察到由高表面积填料产生的高固化效率。粗糙的热处理的氟氧化物材料颗粒显示出类似于常规玻璃的固化效率。粗糙颗粒(例如附聚物)简单的研磨和筛滤(150 目)显著提高了所述酸反应性氟氧化物填料材料的固化效率。具有 La 或 Y 阳离子(代替 Al)或 Ca 阳离子(代替 Sr)的研磨酸反应性氟氧化物填料材料同样显示出高固化效率。

[0258] 实施例 19

[0259] 二部分组合物

[0260] 第一糊剂组合物(糊剂 A1-A20)

[0261] 如实施例 13 所述制备酸反应性氟氧化物填料材料。如下述将得到的包括 50wt% 水的粘土状材料制成如下所述的第一糊剂组合物 A1-A5。

[0262] 还可如实施例 14A 所述制备酸反应性氟氧化物填料材料。如下述将得到的包括 50wt% 水的粘土状材料制成第一糊剂组合物 A6-A13。

[0263] 还可如实施例 14B 所述制备酸反应性氟氧化物填料材料。如下述将得到的包括 50wt% 水的粘土状材料制成第一糊剂组合物 A14-A15, A17-A18, 和 A20。类似的,制备实施例 15 的填料材料,并制成第一糊剂组合物 A16 ;和制备实施例 16 的填料材料,并制成第一糊剂组合物 A19。

[0264] 通过将表 4A, 4B 和 4C 中列出的组分(以重量份数表示)混合而制备第一糊剂组合物(糊剂 A1-A20)。通过称量正确量的 HEMA, DMAPE 和 ATU,并迅速混合 30 秒而制备所述的组合物。接下来,加入下一步的组分 CPQ 和 EDMAB,随后迅速混合 30 秒。而后,加入 PEGDMA,迅速混合 30 秒。此时,加入酸反应性纳米级填料(实施例 1)和去离子水(如实施例 13-16 所述一起加工成“粘土”形式)。手动混合得到的混合物并迅速混合至匀质。最后的步骤是加入任意任选的非反应性填料组分(例如填料 A- 填料 D),并另外迅速混合几分钟或直至所述的糊剂为匀质。糊剂 A1-A5 的组成列于表 4A,糊剂 A6-A13 的组成列于表 4B,糊剂 A14-A20 的组成列于表 4C。

[0265]

表 4A 糊剂 A 组成(重量份数)					
组分	A1	A2	A3	A4	A5

去离子水	2.918	2.918	2.918	3.063	3.063
HEMA	1.594	1.594	1.594	1.686	1.686
PEGDMA	1.845	1.845	1.845	1.952	1.952
DMAPE	0.084	0.084	0.084	0.089	0.101
ATU	0.084	0.084	0.084	0.089	0.101
CPQ	0.279	0.279	0.279	0.03	0.034
EDMAB	0.279	0.279	0.279	0.03	0.034
实施例 13 (酸反应性填料)	2.918	2.918	2.918	3.063	3.063
填料 A (非酸反应性硅填料)	1.0	0	1.5	0	0

[0266]

表 4B 糊剂 A 组成 (重量份数)								
组分	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13
DI Water	1.189	1.189	1.189	0.800	1.000	0.983	1.189	1.189
HEMA	0.655	0.655	0.655	0.655	0.745	0.574	0.655	1.185
PEGDMA	0.758	0.758	0.758	0.758	0.758	0.656	0.758	0.758
DMAPE	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.084	0.039	0
ATU	0.039	0.039	0.039	0.039	0.039	0.084	0.039	0
CPQ	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.005	0.013	0.01
EDMAB	0	0	0	0	0	0	0	0.01
实施例 14 (酸反应性填料)	1.189	1.189	1.189	0.800	1.000	0.983	1.189	1.189

填料 A (非反应性硅填料)	0	0	0	0	3.400	1.250	3.500	1.35
填料 B (非反应性硅“簇”)	0	0	0	0	0	0	0	3.35
填料 D (非反应性 Zr 填料)	4.220	1.584	0	1.584	1.584	4.220	1.584	4.224

[0267]

表 4C 糊剂 A 组成 (重量份数)								
组分	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	
去离子水 H2O	1.189	1.189	1.07	1.189	1.189	1.189	1.189	
HEMA	0.655	0.655	0.655	0.655	1.158	1.158	1.385	
PEDGMA	0.758	0.758	0.758	0.758	0.758	0.758	1.086	
DMAPE	0	0	0	0.039	0	0	0.039	
ATU	0	0	0	0.039	0	0	0.039	
CPQ	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
EDMAB	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0	
实施例 14B (酸反应性形填料)	1.189	1.189	0	1.189	1.189	0	1.189	
实施例 15 (酸反应性填料)	0	0	0	0	0	1.189	0	
实施例 16 (酸反应性填料)	0	0	1.308	0	0	0	0	
填料 A (非反应性硅填料)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.35	1.35	0	

填料 B (非反应性硅“簇”)	0	0	0	0	3.35	3.35	3.00
填料 C (非反应性 Zr “簇”)	0	0	0	0	0	0	2.5
填料 D (非反应性 Zr 填料)	1.584	4.224	4.224	4.224	2.274	4.224	1.584

[0268] 第二糊剂组合物(糊剂 B1-B21)

[0269] 通过将列于表 5A, 5B, 和 5C 的组分(以重量份数表示)混合而制备第二糊剂组合物(糊剂 B1-B21)。通过将 VBCP 溶于 HEMA 中, 随后加入 DPIPF6 并迅速混合 30 秒而制备所述的组合物。对于糊剂组合物 B1-B4, 加入 Di-HEMA-P, GDMA/Bis-GMA(预混在一起), 和 Ebecryl 1830, 并随后迅速混合 60 秒。在糊剂组合物 B5-B21 中, 加入 Di-HEMA-P, BisGMA UDMA/TEGDMA/BisEMA6(预混在一起), 和 Ebecryl 1830, 随后迅速混合 60 秒。接下来, 加入 KPS, 随后随后迅速混合 60 秒。然后迅速混合 30 秒该糊剂。最后的步骤是加入任意任选的非反应性填料组分(例如填料 A- 填料 C), 并另外迅速混合几分钟或直至所述的糊剂为匀质。糊剂 B1-B5 的组成列于表 5A, 糊剂 B6-B14 的组成列于表 5B, 糊剂 B15-B21 的组成列于表 5C。

[0270]

表 5A 糊剂 B 的组成(重量份数)					
组分	B1	B2	B3	B4	B5
HEMA	1.40	1.40	1.785	1.40	1.52
DHEMA-P	1.38	1.38	0.7	1.38	0.7
VBCP	0.60	0.60	0.89	0.60	1.01
GDMA	0.81	0.81	0.81	0.81	0
Bis-GMA	0.49	0.49	0.49	0.49	0.325
UDMA	0	0	0	0	0.455
BisEMA6	0	0	0	0	0.455

TEGDMA	0	0	0	0	0.065
DPIPF6	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
KPS	0.20	0.20	0.20	0.20	0
Ebecryl 1830	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Filler A(Non- Reactive Si Filler)	5.0	10.0	5.0	10	5.53
Filler B(Non- Reactive Si “Clusters”)	0	0	0	0	2.30

[0271]

表 5B 糊剂 B 的组成 (重量份数)

组分	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14
HEMA	1.760	1.760	1.760	1.760	1.850	1.950	1.620	2.036	1.85
DiHEMA-P	1.400	1.400	1.400	1.400	0.700	0.700	0.700	0.700	.700
VECP	0.950	0.950	0.950	0.950	1.000	1.050	1.050	1.010	1.000
bisGMA	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.217	0.217
UDMA	0.455	0.455	0.455	0.455	0.455	0.455	0.455	0.303	0.303
BisEMA6	0.455	0.455	0.455	0.455	0.455	0.455	0.455	0.303	0.303
TEGDMA	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.043	0.043
DPIPF6	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
KPS	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
Ebecryl 1830	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Filler A (Non-Reactive Si Filler)	5.000	0	7.500	2.500	0	0	0	7.500	10.000
Filler C (Non-Reactive Zr-Si "Clusters")	0	5.000	0	7.500	7.500	7.500	4.500	0	0

[0272]

表 5C 糊剂 B 组成 (重量份数)							
组分	B15	B16	B17	B18	B19	B20	B21
HEMA	1.8525	1.8525	1.8525	1.8525	1.5156	1.5156	1.8525
DiHEMA-P	0.700	0.700	0.700	0.700	0.700	0.700	0.700
VBCP	0.9975	0.9975	0.9975	0.9975	1.0104	1.0104	0.9975
DPIPF6	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
Bis-GMA	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325	0.325
UDMA	0.455	0.455	0.455	0.455	0.455	0.455	0.455
BisEMA6	0.455	0.455	0.455	0.455	0.455	0.455	0.455
TEGDMA	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065
KPS	0	0	0	0.200	0	0	0.150
Ebecrly 1830	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
Filler A(Non-Reactive Si Filler)	7.500	10.500	7.500	7.500	6.720	5.530	5.000
Filler B(Non-Reactive Si “Clusters”)	0	0	0	0	0	2.300	0
Filler C(Non-Reactive Zr-Si “Clusters”)	0	0	0	0	0	0	2.300

[0273] 糊剂 - 糊剂组合物的测评和结果

[0274] 硬化糊剂 - 糊剂组合物的测评

[0275] 通过刮抹称重的新制备的第一糊剂组合物 (糊剂 A) 与称重的新制备的第二糊剂组合物 (糊剂 B) 25 秒而制备混合糊剂 - 糊剂组合物。得到的组合物标为测试样品并用于

以下一个或多个测试评估：根据本文所述的测试方法的耐压强度 (CS)，径向强度 (DTS)，挠曲强度 (FS)，牙质附着形 (DA)，釉质附着形 (EA)，不透光度 (VO)，射线不透性 (RO)，抛光保持力，和氟化物释放。糊剂的用量和测试结果见表 6A (1-8 轮)，6B (9-19 轮)，和 6C (20-26 轮)；和在以下的表中。

[0276]

表 6A 糊剂糊剂组合物和测试结果							
轮	第一糊剂 (pbw)	第二糊剂 B(pbw)	CS (MPa)	DTS (MPa)	DA (MPa)	EA (MPa)	VO
1	A1 (0. 76)	B1 (1. 0)	278	NTa	2. 52	NT	0. 26
2	A2 (0. 46)	B2 (1. 5)	312	NT	4. 43	NT	0. 22
3	A1 (0. 76)	B2 (1. 5)	384	NT	5. 87	NT	0. 26
4	A3 (0. 91)	B1 (1. 0)	294	NT	NT	NT	0. 39
5	A4 (0. 465)	B3 (1. 0)	272	29. 5	6. 35	6. 6	0. 28
6	A4 (0. 465)	B4 (1. 0)	316	33. 1	4. 56	NT	0. 35
7	A5 (0. 465)	B1 (1. 25)	311	43. 7	5. 68	6. 69	0. 34
8	A5 (0. 465)	B2 (1. 75)	370	45. 1	4. 56	6. 26	0. 29

[0277] ^aNT- 未测试

[0278]

表 6B 糊剂 - 糊剂组合物和测试方法

轮	糊剂 A (pbw)	糊剂 B (pbw)	CS (MPa)	DTS (MPa)	FS (MPa)	DA (MPa)	EA (MPa)	VO	RO
9	A6(0.973)	B6(1.073)	NT ^a	NT	NT	2.17	3.48	0.38	1.72
10	A7(0.656)	B6(1.073)	324	38.1	NT	5.58	7.08	0.35	0.93
11	A8(0.466)	B7(1.073)	NT	52.1	NT	5.01	10.78	0.38	0.97
12	A7(0.656)	B8(1.323)	348	45.3	NT	2.70	6.31	0.32	0.98
13	A8(0.466)	B9(1.573)	NT	NT	NT	3.78	6.30	0.35	1.02
14	A7(0.656)	B10(1.268)	275	41.5	NT	4.91	7.91	0.42	1.56
15	A9(0.563)	B11(1.283)	NT	NT	NT	2.56	3.17	0.36	1.54
16	A10(1.029)	B12(0.953)	263	52.8	NT	1.13	6.17	0.41	1.03
17	A11(1.061)	B13(1.252)	322	44.2	NT	NT	NT	0.44	1.49
18	A12(1.060)	B14(1.000)	334	41.4	47.6	NT	NT	0.32	NT
19	A13(1.592)	B5(1.248)	312	108	NT	NT	NT	0.34	1.66

[0279] ^aNT- 未测试
[0280]

表 6C 糊剂 – 糊剂组合物和测试方法										
轮	糊剂 A (pbw)	糊剂 B (pbw)	CS (MPa)	DTS (MPa)	FS (MPa)	DA (MPa)	EA (MPa)	VO	RO	
20	A13(0.767)	B15(1.248)	305	88	45	3.13	4.82	0.30	0.78	
21	A15(1.084)	B46(1.448)	328	74	69	NT ^a	NT	0.38	1.49	
22	A16(1.084)	B17(1.248)	236	49	NT	NT	NT	0.41	1.73	
23	A17(0.192)	B18(1.468)	303	55	NT	NT	NT	0.48	1.3	
24	A18(1.358)	B19(1.137)	313	111	102	0	4.59	0.31	1.31	
25	A19(1.592)	B20(1.248)	303	70	NT	NT	NT	NT	NT	
26	A20(1.443)	B21(1.243)	292	80	66	4.14	5.63	0.39	1.61	

[0281] ^aNT- 未测试

[0282] 在表 6A-6C 中提供的数据表明, 含有本发明的酸反应性氟氧化物填料材料的硬化的糊剂-糊剂组合物表现出高的机械强度(如通过高的 CS、DTS 和 FS 值所证明)和良好至优异的视觉美感(如通过低的不透光值证明)。

[0283] 表 6B-6C 中提供的数据表明, 利用纳米级氧化锆填料与酸反应性氟氧化物填料材料的结合可以提供具有良好射线不透性的硬化组合物, 而不会有损视觉美感。

[0284] 测定两种硬化组合物氟化物释放, 并发现第 17 轮的值在 29 天后为 1, 100 $\mu\text{g F/g}$, 在 180 天后为 1, 992 $\mu\text{g F/g}$; 对于第 19 轮在 29 天后为 745 $\mu\text{g F/g}$ 。

[0285] 测定一种硬化的组合物的抛光保持力(第 23 轮), 发现在 2000 次牙刷作用后大于 80%。