



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

A61K 6/0008 (2006.01); A61K 6/0073 (2006.01); A61K 6/0088 (2006.01); A61K 6/083 (2006.01); A61K 6/09 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016101428, 01.07.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
01.07.2014Дата регистрации:  
16.04.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
08.07.2013 EP 13175512.6

(43) Дата публикации заявки: 11.08.2017 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 16.04.2018 Бюл. № 11

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 08.02.2016(86) Заявка РСТ:  
US 2014/044985 (01.07.2014)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2015/006087 (15.01.2015)Адрес для переписки:  
105215, Москва, а/я 26, Рыбино Н.А.

(72) Автор(ы):

ХЭЧТ Рейнхольд (DE),  
ХОХЕЙСЕЛ Уве Х. (DE),  
ЭККЕРТ Адриан С. (DE),  
ХОФМАНН Бернхард (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ЗМ ИННОВЕЙТИВ ПРОПЕРТИЗ  
КОМПАНИ (US)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: EP 2008636 A1, 31.12.2008. US  
6730156 B1, 04.05.2004. RU 2472708 C2,  
20.01.2013. CURTIS A.R. et al. The mechanical  
properties of nanofilled resin-based composites:  
The impact of dry and wetcyclic pre-loading  
on bi-axial flexure strength. Dental materials.  
2009, V. 25, pp. 188-197. RU 2375038 C2,  
10.12.2009.

C2

2

3

0

6

5

0

R

U

RU

2650632

C2

(54) Отверждаемая стоматологическая композиция, содержащая смесь агломерированных и агрегированных наночастиц, набор компонентов и их применение

(57) Реферат:

Группа изобретений касается стоматологической композиции, ее применения и набора с ее использованием. Предлагаемая стоматологическая композиция содержит наполнитель (F1), содержащий агрегированные наноразмерные частицы в количестве от 30 до 70 мас. %; наполнитель (F2), содержащий агломерированные наноразмерные частицы в количестве от 1 до 20 мас. %; отверждаемый компонент (A1), который является уретан(мет)акрилатом с количеством функциональных групп, по меньшей мере, 2, который отличается от компонента (A1); и окислительно-восстановительную отверждающую инициаторную систему. При этом стоматологическая композиция не содержит неагломерированный и неагрегированный наноразмерный наполнитель в количестве более чем 10 мас. %, где мас. % по отношению к массе всей композиции. Предлагаются также

450 до 3000 г/моль; отверждаемый компонент (A2), который является радикально полимеризуемым (мет)акрилатом с количеством функциональных групп, по меньшей мере, 2, который отличается от компонента (A1); и окислительно-восстановительную отверждающую инициаторную систему. При этом стоматологическая композиция не содержит неагломерированный и неагрегированный наноразмерный наполнитель в количестве более чем 10 мас. %, где мас. % по отношению к массе всей композиции. Предлагаются также

R U 2 6 5 0 6 3 2 C 2

R U 2 6 5 0 6 3 2 C 2

применение указанной стоматологической композиции в качестве или для изготовления коронки(ок), моста(ов), вкладки(ок), накладки (ок), винира(ов) и объемного пломбировочного материала и набор компонентов для обеспечения пациента стоматологической реставрационной конструкцией, содержащий указанную стоматологическую композицию и, по меньшей мере, один из или все из следующих компонентов: зубопротезный материал для слепков, стоматологический цемент, адгезив.

Предлагаемая отверждаемая с помощью окислительно-восстановительной реакции композиция легко смешивается и отверждается с получением материала, имеющего высокую прочность и стойкость к истиранию. Стоматологическая композиция является особенно полезной в качестве или для изготовления постоянных коронок и мостов, вкладок, накладок и виниров. 3 н. и 12 з.п. ф-лы, 8 табл., 3 пр.

R U  
C 2  
0 6 5 0 6 3 2  
C 2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19)

RU (11)

2 650 632<sup>(13)</sup> C2

(51) Int. Cl.  
*A61K 6/00* (2006.01)  
*A61K 6/083* (2006.01)  
*A61K 6/09* (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

*A61K 6/0008* (2006.01); *A61K 6/0073* (2006.01); *A61K 6/0088* (2006.01); *A61K 6/083* (2006.01); *A61K 6/09* (2006.01)

(21)(22) Application: 2016101428, 01.07.2014

(24) Effective date for property rights:  
01.07.2014

Registration date:  
16.04.2018

Priority:

(30) Convention priority:  
08.07.2013 EP 13175512.6

(43) Application published: 11.08.2017 Bull. № 23

(45) Date of publication: 16.04.2018 Bull. № 11

(85) Commencement of national phase: 08.02.2016

(86) PCT application:  
US 2014/044985 (01.07.2014)

(87) PCT publication:  
WO 2015/006087 (15.01.2015)

Mail address:  
105215, Moskva, a/ya 26, Rybinoj N.A.

(72) Inventor(s):

HECHT Reinhold (DE),  
HOHEISEL Uwe H. (DE),  
ECKERT Adrian S. (DE),  
HOFMANN Bernhard (DE)

(73) Proprietor(s):

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY  
(US)

(54) CURED MATERIAL COMPOSITION CONTAINING MIXTURE OF AGHLOMERED AND AGGREGATED NANOPARTICLES, SET OF COMPONENTS AND THEIR APPLICATION

(57) Abstract:

FIELD: medicine.

SUBSTANCE: group of inventions concerns dental composition, its application and kit with its use. Dental composition according to the invention comprises filler (F1) containing aggregated nanosized particles in an amount of 30 to 70 % by weight; filler (F2) comprising agglomerated nanosized particles in an amount of 1 to 20 % by weight; curable component (A1), which is a urethane (meta) acrylate with an amount of functional groups of at least 2 and having a molecular weight from 450 to 3,000 g/mol; curable component (A2) which is radically polymerizable by (meta)acrylate with amount of functional groups of at least 2 which differs from

component (A1); and oxidation-reduction curing initiator system. In this case, the dental composition does not contain an unagglomerated and non-aggregated nano-sized filler in an amount of more than 10 % by weight, where w% is based on the weight of the total composition. Use of said dental composition as or for the manufacture of prosthetic crown(s), pon(s), inlay (s), onlay(s), veneer(s) and space-occupying filling material and a set of components for providing the patient with a dental restorative structure comprising said dental composition and at least one or all of the following: dental duplication material, dental cement, adhesive. Inventive cured by redox reaction composition

R U 2 6 5 0 6 3 2 C 2

is easily mixed and solidified to produce a material having high strength and abrasion resistance.

EFFECT: dental composition is particularly useful

in quality or for production of permanent crowns and pons, inlays, onlays and veneers.

15 cl, 8 tbl, 3 ex

R U 2 6 5 0 6 3 2 C 2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к стоматологической композиции, которая полезна в качестве стоматологического пломбировочного материала, в частности в качестве объемного пломбировочного материала или для изготовления долговременных реставрационных конструкций, таких как постоянные композитные коронки и мосты, вкладки, накладки и виниры.

#### Уровень техники

Композитные материалы хорошо известны в стоматологии и могут быть использованы, например, в качестве пломбировочных материалов, постоянных цементов или материалов для временных коронок и мостов. В зависимости от показаний различные композиционные материалы могут быть дифференцированы по их соответствующим содержаниям наполнителя.

Пломбировочные композиты, как правило, представляют собой сильно наполненные материалы, которые характеризуются хорошими механическими свойствами, такими как низкое истирание (низкий износ). К сожалению, из-за высокой загрузки наполнителя эти материалы иногда имеют тенденцию быть хрупкими.

Материалы для временных коронок и мостов имеют более низкое содержание наполнителя по сравнению с пломбировочными композитами. Это часто приводит к улучшенной эластичности и более высокому сопротивлению разрушению, но часто сопровождается увеличенным истиранием или износом, что предотвращает долгосрочное использование этих материалов.

Коммерчески доступные лабораторные композитные материалы для изготовления стоматологических реставрационных конструкций, таких как коронки, не могут быть использованы при амбулаторном лечении или при процедурах в кабинете стоматолога и требуют участия внешней стоматологической лаборатории. Альтернативно, композитные заготовки для фрезерования, такие как Paradigm™ MZ 100 (3M ESPE), могут быть использованы при амбулаторном лечении или при процедурах в кабинете стоматолога, но требуют инвестиций в значительно дорогую технологию CAD/CAM.

Таким образом, существует потребность в материале, который сочетает в себе свойства материалов, описанных выше, который может быть использован при амбулаторном лечении или при изготовлении композитных коронок и мостов в кабинете стоматолога без необходимости инвестиций в технологию CAD/CAM. Дополнительно, пациенты и стоматологи в настоящее время имеют растущий спрос на долговременные стоматологические реставрационные конструкции.

EP 2167013 A1 (3M) относится к стоматологическим композициям, содержащим полифункциональный (мет)акрилат, содержащий уретановые, мочевинные или амидные группы, способы их получения и их применение.

US 2005/0234148 A1 (Heraeus) описывает агломерированные неорганические наполнители для стоматологических материалов, состоящие из от 0,5 до 50 мкм агломератов из от 200 до 7000 нм неорганических частиц, которые сплавлены на их границах раздела фаз до, по меньшей мере, одной смежной частицей. WO 2012/057917 A1 (3M) описывает предварительно сформированное полуготовое стоматологическое изделие, содержащее неотверженную стоматологическую реставрационную композицию, содержащую определенную смоляную систему при, по меньшей мере, 50 мас. % нанокластерного наполнителя, при этом неотверженная стоматологическая реставрационная композиция имеет первую форму, достаточно податливую, чтобы быть сформированной во вторую форму.

US 6,730,156 B1 (Windisch et al.) относится к наполнителю, содержащему по существу

аморфный кластер, содержащий нетяжелые оксидные частицы и оксид тяжелого металла. Наполнитель может быть смешан в отверждаемую смолу, чтобы обеспечить рентгеноконтрастные стоматологические материалы, имеющие желательную прочность и эстетический характер.

*5 Сущность изобретения*

В частности, будет желательно иметь стоматологическую композицию, доступную с высоким сопротивлением разрушению, низким износом и достаточной гибкостью. Если возможно, стоматологическую композицию должно быть легко наносить. В идеале, стоматологическая композиция должна быть также эстетически приемлемой.

*10 Эта цель может быть достигнута при помощи стоматологической композиции, описанной в данной заявке.*

В одном варианте осуществления настоящего изобретения описывается стоматологическая композиция, содержащая:

*15 - наполнитель (F1), содержащий агрегированные наноразмерные частицы в количестве от приблизительно 30 до приблизительно 70 мас. %,*

*- наполнитель (F2), содержащий агломерированные наноразмерные частицы в количестве от приблизительно 1 до приблизительно 20 мас. %,*

*20 - отверждаемый компонент (A1), который является уретан(мет)акрилатом с количеством функциональных групп, по меньшей мере, 2 и с молекулярной массой более, чем приблизительно 450 г/моль,*

*(мет)акрилатом с количеством функциональных групп, по меньшей мере, 2, который отличается от компонента (A1),*

*25 - окислительно-восстановительную инициаторную систему или отверждающую в темноте инициаторную систему.*

Стоматологическая композиция, как правило, не содержит неагломерированный наноразмерный наполнитель (например, средний размер частиц менее, чем приблизительно 50 нм) в количестве более, чем приблизительно 10 мас. %.

Настоящее изобретение также относится к набору компонентов, содержащему стоматологическую композицию, как описано в данной заявке, и, по меньшей мере, некоторые из или все из следующих компонентов:

- средства для смешивания,*
- зубопротезный материал для слепков,*
- стоматологический цемент.*

*35 Настоящее изобретение также относится к применению стоматологической композиции, описанной в данной заявке, в качестве или для изготовления коронки(ок), моста(ов), вкладки(ок), накладки(ок), винира(ов) и в качестве объемного пломбировочного материала.*

**Определения**

*40 Если не указано иное, для данной заявки следующие термины имеют данное значение: «Стоматологическая композиция» или «композиция для стоматологического применения» или «композиция, подлежащая применению в области стоматологии» представляет собой любую композицию, которая может быть использована в области стоматологии. В этом отношении композиция не должна быть вредной для здоровья пациентов и, таким образом, свободна от опасных и токсичных компонентов, способных мигрировать из композиции. Примеры стоматологических композиций включают материалы для постоянных и временных коронок и мостов, искусственные коронки, передние или задние пломбировочные материалы, адгезивы, заготовки для фрезерования,*

лабораторные материалы и ортодонтические устройства. Стоматологические композиции, как правило, представляют собой отверждаемые композиции, которые могут быть отверждены в условиях окружающей среды, в том числе в диапазоне температур от приблизительно 15 до 50°C или от приблизительно 20 до 40°C в течение 5 периода времени приблизительно 30 мин или 20 мин или 10 мин. Более высокие температуры не рекомендуются, так как они могут вызвать боль у пациента и могут быть вредными для здоровья пациентов. Стоматологические композиции, как правило, обеспечены для практикующего специалиста в сопоставимых небольших объемах, т.е. объемах в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 100 мл, или от 10 приблизительно 0,5 до приблизительно 50 мл, или от приблизительно 1 до приблизительно 30 мл. Таким образом, объем хранения полезных упаковочных устройств находится в пределах этих диапазонов.

«Отверждаемый компонент или материал» или «полимеризуемый компонент» является любым компонентом, который можно отверждать или который затвердевает, 15 например, путем нагревания, чтобы вызвать полимеризацию, химическую поперечную сшивку, радиационно-индуцированную полимеризацию или поперечную сшивку с помощью окислительно-восстановительного инициатора. Отверждаемый компонент может содержать только одну, две, три или более полимеризуемых групп. Типичные примеры полимеризуемых групп включают ненасыщенные углеродные группы, такие 20 как винильная группа, которая присутствует, среди прочего, в (метил)акрилатной группе. «Инициатор» представляет собой вещество, способное запустить или инициировать процесс отверждения отверждаемой композиции.

«Мономер» означает любое химическое вещество, которое может быть 25 охарактеризовано химической формулой, имеющее полимеризуемые группы (в том числе (мет)акрилатные группы), которые могут быть полимеризованы с олигомерами или полимерами, тем самым увеличивая молекулярную массу. Молекулярная масса мономеров, как правило, может быть просто рассчитана исходя из приведенной химической формулы.

Как используют в данной заявке, «(мет)акрил» является сокращенным термином, 30 относящимся к «акрилу» и/или «метакрилу». Например, «(мет)акрилокси» группа является сокращенным термином, относящимся либо к акрилокси группе (т.е., CH<sub>2</sub>=CH-C(O)-O-) и/или к метакрилокси группе (т.е., CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-C(O)-O-).

«Реакция отверждения, затвердевания или схватывания» используется 35 взаимозаменяется и относится к реакции, в которой физические свойства, такие как вязкость и твердость композиции, изменяются со временем из-за химической реакции между отдельными компонентами.

«Полимеризуемый компонент, содержащий кислотную группу» означает включение мономеров, олигомеров и полимеров, имеющих этиленовую ненасыщенность и 40 кислотную функциональную группу и/или функциональную группу предшественника кислоты. Функциональные группы предшественника кислоты включают, например, ангидриды, галоидангидриды и пирофосфаты. Кислотная группа предпочтительно содержит один или более остатков карбоновых кислот, таких как -COOH или -CO-O-CO-, остатков фосфорной кислоты, таких как -O-P(O)(OH)OH, остатков фосфоновой кислоты, таких как C-P(O)(OH)OH, остатков сульфоновой кислоты, таких как -SO<sub>3</sub>H 45 или остатков сульфиновой кислоты, таких как -SO<sub>2</sub>H.

«Порошок» означает сухое сыпучее твердое вещество, состоящее из большого количества очень мелких частиц, которые могут свободно «течь» при встряхивании

или наклоне.

«Частица» означает вещество, которое является твердым веществом, имеющим форму, которая может быть геометрически определена. Частицы могут, как правило, быть проанализированы в отношении, например, размера или диаметра частиц.

5 Средний размер частиц порошка может быть получен из интегральной кривой распределения частиц по размерам и определяется как среднее арифметическое измеренных размеров частиц определенной порошковой смеси. Соответствующие измерения могут быть выполнены с использованием коммерчески доступных гранулометров (например, устройство анализа размера частиц при помощи лазерной 10 дифракции CILAS).

«Наноразмерный наполнитель» представляет собой наполнитель, отдельные частицы которого имеют размер в области нанометров, например, средний диаметр частиц составляет менее, чем приблизительно 200 нм, или менее, чем приблизительно 100 нм, или менее, чем приблизительно 50 нм. Полезные примеры приведены в US 6,899,948 и 15 US 6,572,693, содержание которых, особенно в отношении наноразмерных частиц кремнезема, включено в данную заявку путем ссылки.

Измерение размера наночастиц предпочтительно основано на способе ТЕМ (просвечивающей электронной микроскопии), где группу анализируют, чтобы получить средний диаметр частиц. Предпочтительный способ измерения диаметра частиц может 20 быть описан следующим образом:

Пробы приблизительно 80 нм толщиной размещают на 200 меш медных сетках со стабилизованными углеродом формваровыми подложками (SPI Supplies - подразделение Structure Probe, Inc., West Chester, PA). Микроизображение в просвечивающем микроскопе (TEM) получают, используя JEOL 200CX (JEOL, Ltd. 25 Akishima, Japan и продается JEOL USA, Inc.) при 200 кВ. Размер группы приблизительно из 50-100 частиц может быть измерен и средний диаметр определен.

«Агломерированный» является описанием слабой ассоциации частиц, обычно удерживаемых вместе зарядом или полярностью, и которая может быть разрушена на более мелкие фрагменты. Удельная поверхность агломерированных частиц в 30 значительной степени не отклоняется от удельной поверхности первичных частиц агломерата из них (ср. DIN 53206; 1972).

Агломерированные наполнители являются коммерчески доступными, например, от Degussa, Cabot Corp или Wacker под наименованием продукта Aerosil™, CAB-O-SIL™ и HDK.

35 «Неагломерированный наполнитель» означает, что частицы наполнителя присутствуют в смоле на дискретной, неассоциированной (т.е. неагломерированной и неагрегированной) стадии. При желании это может быть доказано с помощью ТЕМ микроскопии.

Неагломерированные наноразмерные кремнеземы являются коммерчески 40 доступными, например, от Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill.) под наименованием продукта NALCO COLLOIDAL SILICAS, например, NALCO продукты №1040, 1042, 1050, 1060, 2327 и 2329. Неагломерированные наполнители используются и описаны, например, в EP 2167013 B1 (3M). Содержание этой ссылки включено в данную заявку путем ссылки.

45 «Агрегированный», как используется в данной заявке, является описанием сильной ассоциации частиц, часто связанных друг с другом, например, путем обработки остаточных химических соединений или частичного спекания. Удельная поверхность агрегированных частиц, как правило, меньше, чем удельная поверхность первичных

частиц агрегата из них (ср. DIN 53206; 1972).

Дополнительное разрушение агрегатов на более мелкие фрагменты может происходить во время стадии полировки, примененной к поверхности композиции, содержащей агрегированный наполнитель, но не во время диспергирования агрегированных частиц в смоле.

Агрегированные наполнители и способы их производства и обработки поверхности описаны, например, в WO 01/30304 и US 6,730,156 (3M). Содержание этих ссылок включено в данную заявку путем ссылки.

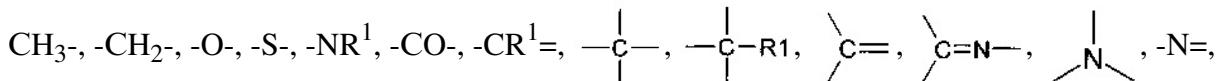
«Диспергированный в смоле» означает, что частицы наполнителя присутствуют в смоле, как агломерированные или агрегированные или дискретные (т.е. неассоциированные, неагломерированные и неагрегированные) частицы.

«Уретановая группа» представляет собой группу, имеющую структуру «-NH-CO-O-».

«Мочевинная группа» представляет собой группу, имеющую структуру «-NH-CO-NH-».

«Амидная группа» представляет собой группу, имеющую структуру «-NH-CO-».

«Звено» представляет собой элемент структуры химической молекулы или ее подструктур. Одинарные звенья соединены друг с другом. Типичные звенья включают:



-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>- , где R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> независимо выбраны из водорода, линейных алкильных групп (включая C1, C2, C3, C4, C5, C6 группы), замещенных алкильных групп (включая C1, C2, C3, C4, C5, C6 группы), алкенильных групп (включая C1, C2, C3, C4, C5, C6 группы), циклоалкильных групп (включая C4-C14 группы), замещенных циклоалкильных групп (включая C4-C14 группы), арилалкильных групп (включая C7-C20), арильных групп (включая C6-C14) или замещенных арильных групп (включая C7-C20). Эти звенья могут образовывать линейные, разветвленные или циклические структуры, такие, как алкильные, циклоалкильные, арильные, сложноэфирные, уретановые или амидные группы.

«Соединительный элемент» является элементом, действующим в качестве центра, соединяющего отдельные (мет)акрилат-содержащие боковые цепи. Соединительный элемент может иметь циклическую или разветвленную структуру. Соединительный элемент может быть даже одинарным атомом, включая N. Если соединительный элемент имеет циклическую структуру, то он может быть насыщенным, ненасыщенным или ароматическим гомоциклом, то есть он содержит только углеводородные или замещенные углеводородные звенья, или он может быть насыщенным, ненасыщенным или ароматическим гетероциклом, то есть он содержит углеводородные или замещенные углеводородные звенья и, по меньшей мере, один гетероатом, включая -O-, -N=, -NH-, -NR<sup>1</sup>- и/или -S-. Если соединительный элемент имеет разветвленную структуру, то он содержит центральный атом, такой как C или N, из которого проходят, по меньшей мере, три или четыре отдельные (мет)акрилат-содержащие боковые цепи. Независимо от химической структуры соединительного элемента, расположение отдельных (мет)акрилат-содержащих боковых цепей по отношению к соединительному элементу может быть симметричным или асимметричным.

«Спейсерная группа» представляет собой группу, соединяющую, по меньшей мере, две другие группы в химически определенной молекуле. Эта группа может быть замещенной или не замещенной углеродной цепью, которая может дополнительно

содержать гетероатомы (включая O, N и S) или функциональные группы, такие как карбонильные группы.

«Зубопротезный материал для слепков» является материалом, используемым для изготовления слепков структуры зуба, включая десны. Зубопротезный материал для слепков обычно наносят на стоматологический лоток для слепка. Зубопротезный материал для слепков может быть основан на различных химических веществах и поперечно сшит различными химическими реакциями (включая аддитивное отверждение и конденсационное отверждение материалов). Типичные примеры включают материалы для слепков на основе силикона (например, VPS материалы) и материалы для слепков на основе полиэфиров и их смеси.

«Материал для временных коронок и мостов» является отверждаемым материалом, используемым для изготовления зубных коронок и мостов. Эти материалы, как правило, используют в течение периода времени, необходимого зубному технику для изготовления постоянного протеза, такого как коронка или мост. Эти периоды времени могут продолжаться от нескольких дней (от 1 до приблизительно 6 дней), несколько недель (от 1 до приблизительно 4 недель) или несколько месяцев (от 1 до приблизительно 6 месяцев). Материал для долговременных коронок и мостов, как правило, используют в течение периода времени приблизительно от 6 до 24 месяцев.

В отличие от материала для долговременных коронок и мостов, «материал для постоянных коронок и мостов» может быть использован в течение периода времени более 2 лет и особенно более 5 лет. Термин «видимый свет» используется для обозначения света, имеющего длину волны от приблизительно 400 до приблизительно 800 нанометров (нм).

«Условия окружающей среды» означает условия, которым композиция в соответствии с настоящим изобретением обычно подвергается во время хранения и обработки. Условия окружающей среды могут, например, представлять собой давление от приблизительно 900 до приблизительно 1100 мбар, температуру от приблизительно -10 до приблизительно 60°C и относительную влажность от приблизительно 10 до приблизительно 100%. В лаборатории условия окружающей среды регулируют до приблизительно 23°C и приблизительно 1013 мбар. В области стоматологии и ортодонтии условия окружающей среды разумно понимают как давление от приблизительно 950 до приблизительно 1050 мбар, температуру от приблизительно 15 до приблизительно 40°C и относительную влажность от приблизительно 20 до приблизительно 80%.

Как используется в данной заявке, форма единственного числа, «по меньшей мере, один» и «один или несколько» используют как синонимы. Термины «содержит» или «вмещает» и их вариации не имеют ограничивающего значения там, где эти термины появляются в описании и формуле изобретения. Термин «содержащий» также включает более ограниченные выражения «состоящий существенно из» и «состоящий из».

Также в данной заявке, указания на численные диапазоны по конечным точкам включают все числа, входящие в этот диапазон (например, от 1 до 5 включает 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5 и т.д.). Добавление указания на множественное число для термина означает, что термин должен включать единственное и множественное число. Например, термин «добавка(и)» означает одну добавку и несколько добавок (например, 2, 3, 4 и т.д.).

Если не указано иное, все числа, выражающие количества ингредиентов, измерение физических свойств, таких, как описано ниже, и т.д., используемые в описании и формуле изобретения, следует понимать как модифицированные во всех случаях термином

«приблизительно».

Подробное описание изобретения

Было обнаружено, что композиция, описанная в данной заявке, удовлетворяет потребности практикующих специалистов, особенно в отношении равновесия свойств, таких как высокая стойкость к истиранию (т.е. низкий износ), достаточная гибкость и высокое сопротивление разрушению. Комбинация различных наполнителей в определенных количествах, в сочетании с определенной смоляной матрицей позволяет предоставить композицию, имеющую, с одной стороны, высокую нагрузку наполнителя, и, с другой стороны, свойства хорошей обрабатываемости в сочетании с хорошо уравновешенными физическими свойствами.

Этого обычно трудно достичь. Высокая нагрузка наполнителя, как правило, сопровождается сложностями при смешивании и недостаточной гибкостью отверженной композиции. С другой стороны, низкая нагрузка наполнителя, как правило, облегчает смешивание и может способствовать лучшей гибкости, но обычно приводит к недостаточной стойкости к истиранию.

Благодаря своим свойствам вязкости, композицию также легко наносить, так как она может быть смешана и распределена из известных систем смешивания и дозирования. При желании, это можно проверить при помощи теста экструзии, как описано более подробно ниже. Композиция, описанная в данной заявке, позволяет практикующему специалисту предоставить пациенту стоматологическую реставрационную конструкцию, которая может быть использована в течение более длительного периода времени по сравнению с существующими временными или долговременными материалами для коронок и мостов. Композиция может быть использована не только для изготовления долговременных коронок и мостов, но также вкладок, накладок и виниров на композитной основе. Также возможно использование в качестве объемного пломбировочного материала.

Дополнительно, стоматологическая реставрационная конструкция может быть изготовлена в кабинете стоматолога, т.е. без привлечения стоматологической лаборатории. Также отсутствует необходимость инвестировать в дорогостоящую технологию CAD/CAM. Стоматологическая композиция, описанная в данной заявке, содержит, по меньшей мере, два вида наполнителей, наполнитель (F1) и наполнитель (F2). Стоматологическая композиция характеризуется сопоставимой высокой нагрузкой наполнителя. Для сравнения, нагрузка наполнителя типичного материала для временных коронок и мостов находится в диапазоне от приблизительно 30 до приблизительно 40 мас. % по отношению к массе всей композиции. Было найдено, что высокая нагрузка наполнителя является полезной для увеличения износостойкости, что позволяет предоставление стоматологического материала, который может быть использован в течение долгого срока в полости рта пациента. Наполнитель (F1) содержит агрегированные наноразмерные частицы. Химическая природа наполнителя (F1) особенно не ограничена, если только намеченная цель не может быть достигнута.

В соответствии с одним вариантом осуществления, наполнитель (F1) можно охарактеризовать, по меньшей мере, одним или всеми из следующих признаков:

- удельная поверхность: от приблизительно 50 до приблизительно 400, или от 60 до приблизительно 300, или от 80 до приблизительно 250 м<sup>2</sup>/г,
- содержит частицы SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и их смеси.

При желании, удельная поверхность может быть определена в соответствии с Брунауэром, Эмметом и Теллером (БЭТ) с использованием устройства (Monosorb), доступного от Quantachrome.

При желании, средний размер частиц может быть определен путем рассеяния света с использованием, например, устройства Malvern Mastersizer 2000, доступного от Malvern Instruments. Наполнитель (F1) может быть получен в соответствии со способами, описанными, например, в WO 01/30304 или US 6,730,156.

5 Наполнитель (F1) может быть получен из приемлемого золя и одного или нескольких предшественников кислородсодержащего раствора(ов) соединений тяжелого металла, которые могут быть солями, золями, растворами или наноразмерными частицами; из них предпочтительными являются золи. Для целей настоящего изобретения золь определяется как стабильная дисперсия коллоидных твердых частиц в жидкости. Твердые  
10 частицы, как правило, плотнее, чем окружающая жидкость и достаточно малы, так что дисперсионные силы больше гравитационной силы. Дополнительно, частицы имеют достаточно малый размер, так что они вообще не преломляют видимый свет. Разумный выбор золей предшественников приводит к желаемой степени визуальной непрозрачности, прочности и т.д. Факторы, которые будут определять выбор золя,  
15 зависят от сочетания следующих свойств: а) среднего размера отдельных частиц, который предпочтительно составляет менее, чем приблизительно 100 нм в диаметре, б) кислотности: значение pH золя должно составлять предпочтительно ниже приблизительно 6 и более предпочтительно ниже приблизительно 4, и с) золь должен быть свободным от примесей, которые вызывают чрезмерную агрегацию (во время  
20 процесса получения наполнителя) отдельных дискретных частиц, в ходе последующих стадий, таких как сушка распылением или прокаливание, в более крупные частицы, которые не могут быть легко диспергированы или перемещены и, следовательно, уменьшают прозрачность и полируемость.

Если начальный золь является основным, его следует подкислить, например  
25 добавлением азотной или другой приемлемой кислоты, чтобы уменьшить pH. Однако выбор основного начального золя менее желателен, так как это требует дополнительной стадии и может привести к введению нежелательных примесей. Типичные примеси, которых предпочтительно избегать, представляют собой соли металлов, в частности соли щелочных металлов, например, натрия.

30 Золь нетяжелого металла и предшественники оксида тяжелого металла смешивают вместе предпочтительно в молярном соотношении, чтобы соответствовать показателю преломления отверждаемой смолы. Это придает низкую и желаемую визуальную непрозрачность. Предпочтительно, диапазоны молярного соотношения оксида нетяжелого металла («не НМО») и оксида тяжелого металла («НМО»), выраженного  
35 как не НМО:НМО, составляют от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 10:1, более предпочтительно от приблизительно 3:1 до приблизительно 9:1, и наиболее предпочтительно от приблизительно 4:1 до 7:1.

В предпочтительном варианте осуществления, в котором агрегированные  
40 наноразмерные частицы содержат соединения, содержащие кремнезем и цирконий, способ получения начинается со смеси золя кремнезема и цирконил ацетата, в молярном соотношении приблизительно 5,5:1.

Перед смешиванием золя оксида нетяжелого металла с предшественником оксида тяжелого металла, pH золя оксида нетяжелого металла предпочтительно уменьшают с получением кислого раствора, имеющего pH от приблизительно 1,5 до приблизительно  
45 4,0. Золь оксида нетяжелого металла затем медленно смешивают с раствором, содержащим предшественник оксида тяжелого металла и интенсивно перемешивают. Интенсивное перемешивание предпочтительно выполняют на протяжении всего процесса смешивания. Затем раствор сушат для удаления воды и других летучих компонентов.

Сушка может быть осуществлена различными способами, в том числе, например, сушкой на лотке, в псевдоожженном слое и сушкой распылением. В предпочтительном способе, когда используют цирконил ацетат, сушку проводят посредством сушки распылением.

- 5 Полученный высушенный материал предпочтительно состоит из небольших, по существу, сферических частиц, а также разрушенных полых сфер. Эти фрагменты затем прокаливают партиями для дополнительного удаления остаточных органических веществ. Удаление остаточных органических веществ позволяет наполнителю стать более хрупким, что приводит к более эффективному уменьшению размера частиц. Во
- 10 время прокаливания, температуру замачивания предпочтительно устанавливают при от приблизительно 200°C до приблизительно 800°C, более предпочтительно от приблизительно 300°C до приблизительно 600°C. Замачивание производят в течение от приблизительно 0,5 часа до приблизительно 8 часов, в зависимости от количества материала, который прокаливают. Предпочтительно, чтобы время замачивания на
- 15 стадии прокаливания было таким, чтобы получить платовидную площадь поверхности. Предпочтительно, чтобы время и температура были выбраны таким образом, чтобы полученный в результате наполнитель представлял собой белые по цвету, свободные от черного, серого или янтарного цвета частицы, как определено путем визуального осмотра.
- 20 Прокаленный материал затем предпочтительно измельчают до среднего размера частиц менее, чем приблизительно 5 мкм, предпочтительно менее, чем 2 мкм (на объемной основе), как может быть определено с помощью Sedigraph 5100 (Micrometrics, Norcross, GA.). Определение размера частиц может быть произведено сначала посредством получения удельной плотности наполнителя, используя Accuracy 1330
- 25 Рукометер (Micrometrics, Norcross, Ga.). Измельчение может быть выполнено с помощью различных способов, включая, например, измельчение с перемешиванием, вибрационное измельчение, измельчение в кипящем слое, измельчение в струйной мельнице и измельчение в шаровой мельнице. Измельчение в шаровой мельнице является предпочтительным способом.
- 30 Полученные в результате наполнители содержат, вмещают, существенно состоят или состоят из агрегированных наноразмерных частиц. При желании, это может быть доказано с помощью просвечивающей электронной микроскопии (TEM). Поверхность частиц наполнителя (F1) может быть поверхностью обработана. Обработка поверхности может быть выполнена таким же образом, как описано более подробно для частиц
- 35 наполнителя (F2) ниже или в соответствии со способом, как описано в US 6,730,156 или WO 01/30304.

- После диспергирования в смоле, наполнитель (F1) остается на стадии агрегирования. То есть, во время стадии диспергирования частицы не разрушаются на дискретные (т.е. отдельные) и неассоциированные (т.е. неагломерированные, неагрегированные) частицы.
- 40 Наполнитель (F1), как правило, присутствует в количестве, по меньшей мере, приблизительно 30, или, по меньшей мере, приблизительно 35 или, по меньшей мере, приблизительно 40 мас. % по отношению к массе всей композиции. Наполнитель (F1), как правило, присутствует в количестве самое большое приблизительно 70, или самое большое приблизительно 60, или самое большое приблизительно 50 мас. % по отношению
- 45 к массе всей композиции. Таким образом, наполнитель (F1), как правило, присутствует в количестве от приблизительно 30 до приблизительно 70, или от приблизительно 35 до приблизительно 60, или от приблизительно 40 до приблизительно 50 мас. % по отношению к массе всей композиции.

Стоматологическая композиция может содержать только один вид наполнителя (F1) или несколько видов наполнителя (F1), например два, три или четыре различных вида. Не желая быть связанными конкретной теорией, полагают, что наполнитель (F1) способствует полируемости стоматологической композиции, описанной в данной заявке.

5 Было обнаружено, что агрегаты частиц наполнителя (F1) могут разрушаться во время стадии полировки, что способствует гладкой поверхности и более низкому рассеянию света по сравнению с шероховатой поверхностью. С клинической точки зрения, это, как правило, приводит к высокой устойчивости блеска и стабильности цвета.

Использование неагломерированных наполнителей вместо аналогичных тем, которые 10 используются в примерах EP 2167013 (A1), как было обнаружено, не приемлемо для достижения желаемой стойкости к истирианию.

Дополнительно, использование неагломерированного наполнителя часто сопровождается увеличением вязкости. Высокая вязкость, однако, отрицательно влияет на силы, необходимые для смешивания и экструдирования стоматологического 15 материала из дозатора с ручным приводом. Дополнительно, из-за высокой удельной поверхности, включение большого количества (например, более, чем приблизительно 40 мас. %) неагломерированного наполнителя в смоляную матрицу часто невозможно.

Таким образом, было обнаружено, что использование агрегированных 20 наноразмерных наполнителей способствует лучшей стойкости к истирианию стоматологической композиции, обеспечивает более высокую нагрузку наполнителя в смоляной матрице стоматологической композиции, облегчает получение паст благодаря лучшим свойствам смачиваемости наполнителя, и способствует лучшим свойствам обрабатываемости.

Стоматологическая композиция может содержать только один вид наполнителя (F2) 25 или несколько видов наполнителя (F2), например, два, три или четыре различных вида. Наполнитель (F2) содержит агломерированные наноразмерные частицы. Химическая природа наполнителя (F2) особенно не ограничена, если только намеченная цель не может быть достигнута. Размер частиц наполнителя должен быть таким, чтобы могла 30 быть получена однородная смесь с отверждаемым компонентом (A1), образуя отверждаемую смоляную матрицу.

В соответствии с одним вариантом осуществления, наполнитель (F2) можно 35 охарактеризовать, по меньшей мере, одним или всеми из следующих признаков:

- удельная поверхность агломерированных наноразмерных частиц (БЭТ в соответствии с Брунауэром, Эмметом и Теллером): от приблизительно 30 до 40 приблизительно 400, или от 50 до приблизительно 300, или от 70 до приблизительно 250 м<sup>2</sup>/г;

- содержит частицы SiO<sub>2</sub>, ZrCO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их смеси.

При желании, удельная поверхность может быть определена, как описано выше.

40 Приемлемые агломерированные наночастицы включают пирогенные кремнеземы, такие как продукты, продаваемые под торговой маркой Aerosil™, например, Aerosil OX-130, -150 и -200, Aerosil R8200, доступный от Degussa AG, (Hanau, Germany), CAB-O-SIL™ M5, доступный от Cabot Corp (Tuscola, Ill.), и HDK™, например, HDK-H 2000, HDK H15; HDK H18, HDK H20 и HDK H30, доступные от Wacker.

45 Поверхность частиц наполнителя (F2) может быть обработана с помощью совместимого со смолой агента для обработки поверхности. Особенно предпочтительные агенты для обработки поверхности или модифицирующие поверхность агенты включают силановые агенты для обработки, способные к полимеризации со смолой. Предпочтительные силановые агенты для обработки

включают  $\gamma$ -метакрилоксилпропилтриметоксисилан, коммерчески доступный под торговой маркой A-174 от Witco OSi Specialties (Danbury, Conn.) и  $\gamma$ -глицидоксипропилтриметоксисилан, продукт, доступный под торговой маркой G6720, доступный от United Chemical Technologies (Bristol, Pa.).

- 5 Альтернативно может быть полезна комбинация модифицирующих поверхность агентов, при этом, по меньшей мере, один из агентов имеет функциональную группу, сополимеризуемую с отверждаемой смолой. Например, полимеризующая группа может быть этиленненасыщенной или циклическая функциональная группа подлежит полимеризации с раскрытием кольца. Этиленненасыщенная полимеризующая группа 10 может быть, например, акрилатной или метакрилатной, или винильной группой. Циклическая функциональная группа, которая подлежит полимеризации с раскрытием кольца, обычно содержит гетероатом, такой как кислород, серу или азот, и 15 предпочтительно представляет собой 3-членное кольцо, содержащее кислород, такое как эпоксид. Другие модифицирующие поверхность агенты, которые обычно не взаимодействуют с отверждаемыми смолами, могут быть включены для улучшения диспергируемости или реологических свойств. Примеры силана этого типа включают, например, алкильные или арильные полиэфиры, алкильные, циклоалкильные, гидроксиалкильные, арильные, гидроксиарильные или аминоалкильные функциональные силаны.
- 20 Не желая быть связанными конкретной теорией, полагают, что наполнитель (F2) способствует реологическим свойствам стоматологической композиции, описанной в данной заявке. Использование этого вида наполнителя позволяет обеспечить высоконаполненную стоматологическую композицию, которая, тем не менее, все еще смещивается с помощью насадок для статического смещивания. С клинической точки зрения это, как правило, приводит к улучшенным свойствам обработки, таким как легкое смещивание паст и низкие силы экструзии из систем картриджей. Наполнитель (F2), как правило, присутствует в количестве, по меньшей мере, приблизительно 1, или, по меньшей мере, приблизительно 3, или, по меньшей мере, приблизительно 5 мас. % по отношению к массе всей композиции. Наполнитель (F2), как правило, присутствует 25 в количестве самое большее приблизительно 20 или самое большее приблизительно 15 или самое большее приблизительно 10 мас. % по отношению к массе всей композиции. Таким образом, наполнитель (F2), как правило, присутствует в количестве от приблизительно 1 до приблизительно 20, или от приблизительно 3 до приблизительно 15, или от приблизительно 5 до приблизительно 10 мас. % по отношению к массе всей 30 композиции.
- 35 Стоматологическая композиция, описанная в данной заявке, содержит, по меньшей мере, два вида отверждаемых компонентов, компонент (A1) и компонент (A2). Компонент (A1) и компонент (A2) являются компонентами смоляной матрицы отверждаемой в темноте стоматологической композиции. Стоматологическая композиция содержит, по меньшей мере, один отверждаемый компонент (A1), который 40 является уретан(мет)акрилатом с количеством функциональных групп, по меньшей мере, 2.

- 45 При желании, стоматологическая композиция может содержать, по меньшей мере, два, три или четыре различных вида отверждаемого компонента (A1). Молекулярная масса отверждаемого компонента (A1) составляет, по меньшей мере, приблизительно 450, или, по меньшей мере, приблизительно 800, или, по меньшей мере, приблизительно 1000. Полезные диапазоны включают от приблизительно 450 до приблизительно 3000, или от приблизительно 800 до приблизительно 2700, или от приблизительно 1000 до

приблизительно 2500. Молекулы с молекулярной массой более, чем приблизительно 450 г/моль или более, чем приблизительно 1000 г/моль обычно менее летучие, чем молекулы с более низкой молекулярной массой и, таким образом, могут способствовать обеспечению биосовместимой композиции.

<sup>5</sup> Дополнительно, если молекулярная масса недостаточно высокая, то требуемое сопротивление разрушению отверженной стоматологической композиции может быть не достигнуто.

Уретан(мет)акрилаты, используемые в композиции, описанной в данной заявке, как правило, получают взаимодействием NCO-концевого соединения с приемлемым <sup>10</sup> монофункциональным (мет)акрилатным мономером, таким как гидроксиэтилакрилат, гидроксиэтилметакрилат, гидроксипропилметакрилат, предпочтительно гидроксиэтил- и гидроксипропилметакрилат.

Уретан(мет)акрилаты могут быть получены с помощью ряда способов, известных специалисту в данной области техники. Например, полиизоцианат и полиол могут быть подвергнуты взаимодействию с образованием уретанового форполимера с концевыми <sup>15</sup> изоцианатами, который затем подвергают взаимодействию с (мет)акрилатом, таким как 2-гидроксиэтил(мет)акрилат. Эти типы реакций могут быть проведены при комнатной температуре или более высокой температуре, необязательно в присутствии катализаторов, таких как оловянные катализаторы, третичные амины и т.п.

<sup>20</sup> Полиизоцианаты, которые могут быть использованы для образования изоцианат-функциональных уретановых форполимеров, могут быть любым органическим изоцианатом, имеющим, по меньшей мере, две свободные изоцианатные группы. Включены алифатический, циклоалифатический, ароматический и аралифатический изоцианаты.

<sup>25</sup> Любые из известных полиизоцианатов, такие как алкильные и алкиленовые полиизоцианаты, циклоалкильные и циклоалкиленовые полиизоцианаты и комбинации, такие как алкиленовые и циклоалкиленовые полиизоцианаты, могут быть использованы.

Предпочтительно, используют диизоцианаты, имеющие формулу X(NCO)<sub>2</sub>, где X представляет собой алифатический углеводородный радикал с от 2 до 12 атомами С, <sup>30</sup> циклоалифатический углеводородный радикал с от 5 до 18 атомами С, ароматический углеводородный радикал с от 6 до 16 атомами С и/или аралифатический углеводородный радикал с от 7 до 15 атомами С.

Примеры приемлемых полиизоцианатов включают 2,2,4-триметилгексаметилен-1,6-диизоцианат, гексаметилен-1,6-диизоцианат (HDI), циклогексил-1,4-диизоцианат, 4,4'-метилен-бис(циклогексилизоцианат), 1,1'-метилен-бис(4-изоцианато)циклогексан, <sup>35</sup> изофорондиизоцианат, 4,4'-метилендифенилдиизоцианат, 1,4-тетраметилдиизоцианат, мета- и пара-тетраметилксилодиизоцианат, 1,4-фенилендиизоцианат, 2,6- и 2,4-толуолдиизоцианат, 1,5-нафтилендиизоцианат, 2,4' и 4,4'-дифенилметандиизоцианат и их смеси.

<sup>40</sup> Можно также использовать полиизоцианаты с большим количеством функциональных групп, известные из химии полиуретанов, или иначе модифицированные полиизоцианаты, например, содержащие карбодиимидные группы, аллофанатные группы, изоциануратные группы и/или биуретовые группы. Особенно предпочтительными изоцианатами являются изофорондиизоцианат, 2,4,4-триметилгексаметилендиизоцианат и полиизоцианаты с большим количеством функциональных групп с изоциануратной структурой.

Уретановое соединение с концевым изоцианатом блокируют (мет)акрилатом с получением уретан(мет)акрилатного соединения. В общем, любой блокирующий агент

(мет)акрилатного типа, имеющий концевую гидроксильную группу, а также имеющий акриловый или метакриловый фрагмент, может быть использован, где метакриловый фрагмент является предпочтительным.

Примеры приемлемых блокирующих агентов включают 2-гидроксиэтил(мет)акрилат,

<sup>5</sup> 2-гидроксипропил(мет)акрилат, глициеринди(мет)акрилат и/или триметилолпропанди (мет)акрилат. Особенно предпочтительными являются 2-гидроксиэтилметакрилат (HEMA) и/или 2-гидроксиэтилакрилат (HEA).

Эквивалентное соотношение изоцианатных групп и соединений,

реакционноспособных по отношению к изоцианатным группам, составляет от 1,1:1 до <sup>10</sup> 8:1, предпочтительно от 1,5:1 до 4:1. Реакция изоцианатного полиприсоединения может

проходить в присутствии катализаторов, известных из химии полиуретанов, например, оловоорганических соединений, таких как дибутилоловодилаурат, или аминных катализаторов, таких как диазабицикло[2.2.2]октан. Дополнительно, синтез может

<sup>15</sup> происходить в расплаве или в приемлемом растворителе, который может быть добавлен до или во время получения формполимера. Приемлемые растворители представляют собой, например, ацетон, 2-бутанон, тетрагидрофуран, диоксан, диметилформамид, N-метил-2-пирролидон (NMP), этилацетат, алкильные эфиры этилена и пропиленгликоля и ароматические углеводороды. Использование этилацетата в качестве растворителя является особенно предпочтительным.

<sup>20</sup> Приемлемые примеры уретан(мет)акрилатов включают 7,7,9-триметил-4,13-диоксо-3,14-диокса-5,12-диазагексадекан-1,16-диокси-диметакрилат (например, Plex 666-1, Röhm), 7,7,9-триметил-4,13-диоксо-5,12-диазагексадекан-1,16-диокси-диметакрилат (UDMA), уретан(метакрилаты), полученные из 1,4 и 1,3-бис(1-изоцианато-1-метилэтил) бензола (например, как описано в EP 0934926 A1) и их смеси.

<sup>25</sup> В соответствии с одним вариантом осуществления, отверждаемый компонент (A1) можно охарактеризовать следующим образом:

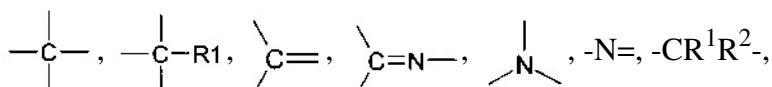
имеет структуру A-(S1-U-S2-MA)<sub>n</sub>, где

<sup>30</sup> А представляет собой соединительный элемент, содержащий, по меньшей мере, одно звено,

S1 представляет собой спейсерную группу, содержащую, по меньшей мере, 4 звена, соединенных друг с другом,

S2 представляет собой спейсерную группу, содержащую, по меньшей мере, 4 звена, соединенных друг с другом,

<sup>35</sup> звенья A, S1 и S2 независимо выбирают из CH<sub>3</sub>- , -CH<sub>2</sub>- , -O- , -S- , -NR<sup>1</sup>- , -CO- , -CR<sup>1</sup>= ,



<sup>40</sup> где R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> независимо выбирают из водорода, алкила, замещенного алкила, алкенила, циклоалкила, замещенного циклоалкила, арилалкила, арила или замещенного арила, при этом эти звенья могут образовывать линейные, разветвленные или циклические структуры такие, как алкильные, циклоалкильные, арильные, сложноэфирные, уретановые или амидные группы,

<sup>45</sup> У представляет собой уретановую группу, соединяющую спейсерные группы S1 и S2,

МА представляет собой акрилатную или метакрилатную группу и n означает от 3 до 6.

В соответствии с одним вариантом осуществления, отверждаемый компонент (A1)

композиции может быть представлен структурой

$A(-S1-U-S2-MA)_n$ ,

где

А представляет собой соединительный элемент, содержащий, по меньшей мере,

5 приблизительно 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 или 20 звеньев,

S1 представляет собой спейсерную группу, состоящую из звеньев, соединенных друг с другом, и содержащую, по меньшей мере, приблизительно 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10 звеньев,

10 S2 представляет собой спейсерную группу, состоящую из звеньев, соединенных друг с другом, и содержащую, по меньшей мере, приблизительно 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 20 или 25 звеньев,

U представляет собой уретановую группу, соединяющую спейсерные группы S1 и S2,

МА представляет собой акрилатную или метакрилатную группу и

15 п означает приблизительно от 3 до 6 или приблизительно от 4 до 6 или приблизительно от 5 до 6.

Может быть предпочтительным, если А имеет циклическую структуру и содержит, по меньшей мере, приблизительно 6 звеньев.

Дополнительно может быть предпочтительным, если S1 имеет линейную или разветвленную структуру и содержит, по меньшей мере, приблизительно 4 или 20 приблизительно 6 звеньев.

Дополнительно может быть предпочтительным, если S2 имеет линейную или разветвленную структуру и содержит, по меньшей мере, приблизительно 6 или приблизительно 8 звеньев.

25 Отверждаемое соединение (A1), где А имеет циклическую структуру и содержит, по меньшей мере, приблизительно 6 звеньев и S1 имеет линейную структуру и содержит, по меньшей мере, приблизительно 4 звена и S2 имеет линейную структуру и содержит, по меньшей мере, приблизительно 8 звеньев и U представляет собой уретановую группу, может быть также предпочтительным.

30 Ни атомы уретановой группы, соединяющей S1 и S2, ни атомы (мет)акриловой группы не относятся к спейсерной группе S1 или S2. Таким образом, атомы уретановой группы не считаются звеньями спейсерных групп S1 или S2.

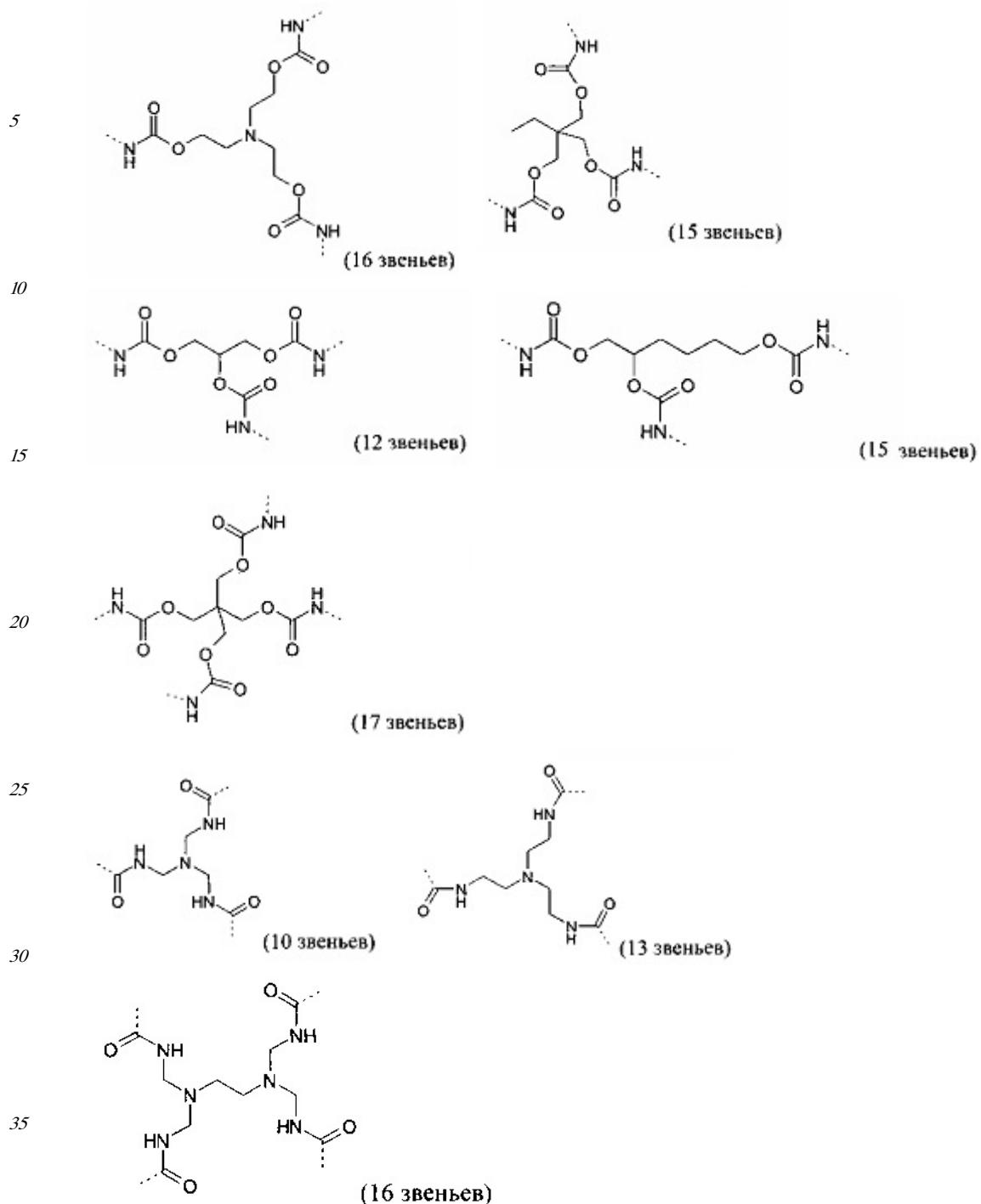
Характер и структура соединительного элемента особо не ограничиваются. Соединительный элемент может содержать насыщенные (без двойных связей) или 35 ненасыщенные (по меньшей мере, с одной или двумя двойными связями) звенья, ароматические или гетероароматические звенья (ароматическую структуру, содержащую атомы, включая N, O и S).

Конкретные примеры соединительного элемента А, имеющего циклическую структуру, включают:



Конкретные примеры соединительного элемента А, имеющего нециклическую, а 45 разветвленную структуру, включают:





Пунктирные линии указывают на связи со спейсерной группой S1.

Характер и структура спейсерных групп S1 или S2 также особо не ограничиваются.

Спейсерные группы состоят из звеньев, соединенных друг с другом. Типичные звенья

включают:  $\text{CH}_3-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^1-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CR}^1=$ ,  $-\underset{\text{R}^1}{\text{C}}-$ ,  $-\underset{\text{R}^1}{\text{C}}=\text{}$ ,  $\text{C}=\text{}$ ,  $\text{C}=\text{N}-$ ,  $\text{N}-$ ,

$-\text{N}=$ ,  $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ , где  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  независимо выбирают из водорода, алкила, замещенного алкила, алкенила, циклоалкила, замещенного циклоалкила, арилалкила, арила или замещенного арила.

Эти звенья могут образовывать линейные, разветвленные или циклические структуры, такие, как алкильные, циклоалкильные, арильные, сложноэфирные, уретановые или

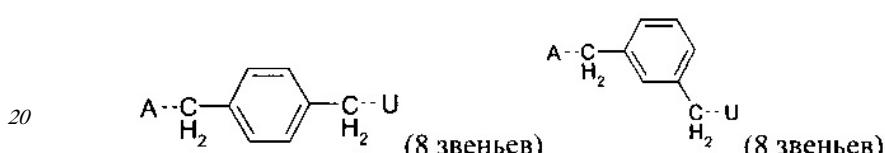
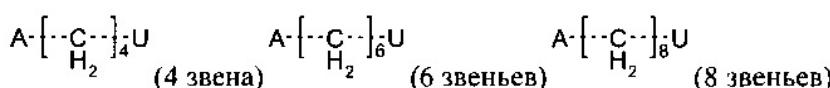
амидные группы.

Структура S1 может быть идентична структуре S2. Тем не менее, в некоторых вариантах осуществления, структура S1 отличается от S2. В конкретном варианте осуществления, количество звеньев, присутствующих в S1 меньше или равно количеству звеньев, присутствующих в S2.

В конкретном варианте осуществления, S1 может иметь насыщенную углеводородную структуру.

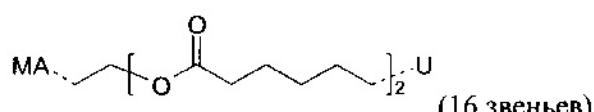
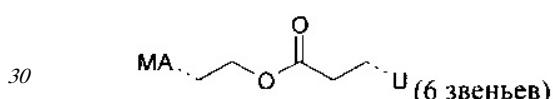
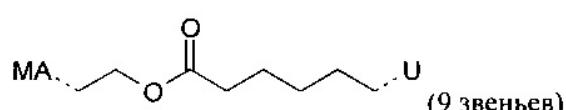
В другом конкретном варианте осуществления, S2 может иметь насыщенную углеводородную структуру.

- 10 Типичные примеры полезных спейсерных групп для S1 включают:



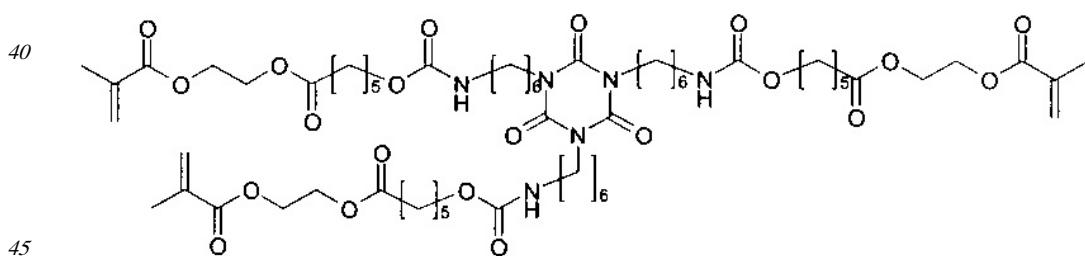
Пунктирные линии указывают на химическую связь или с группой A или с группой U.

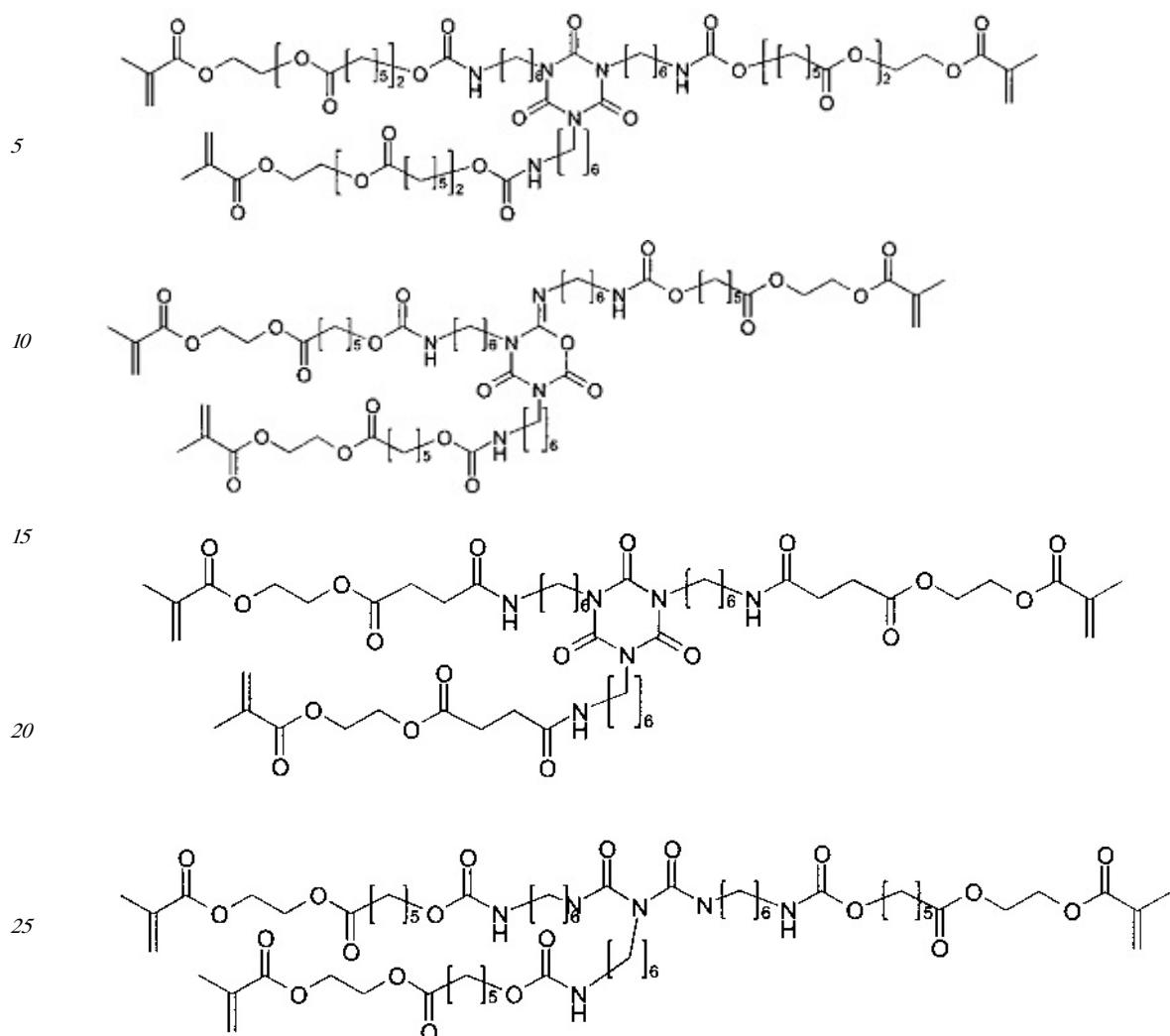
- Типичные примеры полезных спейсерных групп для S2 включают:



35 Пунктирные линии указывают на химическую связь или с (мет)акрилатной группой, или с группой U. Количество звеньев для подсчета в соответствии с настоящим изобретением приведено в скобках.

Конкретные примеры отверждаемого компонента (A1) включают





Дополнительные приемлемые уретан(мет)акрилаты основаны на  $\alpha,\omega$ -концевых поли(мет)акрилатдиолах (например, как описано в EP 1242493 B1) или могут быть сложным полиэфиром, полиэфиром, полибутадиеном или поликарбонатным уретан(мет)акрилатом (например, как описано в US 6936642 B2).

Отверждаемый компонент (A1), как правило, присутствует в количестве, по меньшей мере, приблизительно 1, или, по меньшей мере, приблизительно 3, или, по меньшей мере, приблизительно 4,5 мас. % по отношению к массе всей композиции.

Отверждаемый компонент (A1), как правило, присутствует в количестве самое большое приблизительно 20, или самое большое приблизительно 15, или самое большое приблизительно 10 мас. % по отношению к массе всей композиции.

Таким образом, отверждаемый компонент (A1), как правило, присутствует в количестве от приблизительно 1 до приблизительно 20, или от приблизительно 3 до приблизительно 15, или от приблизительно 4,5 до приблизительно 10 мас. % по отношению к массе всей композиции.

Было найдено, что использование отверждаемого уретан(мет)акрилатного компонента и более конкретно, компонентов, описанных выше, является полезным для обеспечения отверженной композиции с достаточной гибкостью и функциями в качестве вида добавки, повышающей ударную прочность, полезной для улучшения вязкости при разрушении отверженной стоматологической композиции.

Стоматологическая композиция содержит отверждаемый компонент (A2), который

является радикально полимеризуемым (мет)акрилатом с количеством функциональных групп, по меньшей мере, 2. Отверждаемый компонент (A2) отличается от компонента (A1), например, в отношении количества функциональных групп, химических фрагментов, молекулярной массы или их комбинаций. Отверждаемый компонент (A2), как правило, не содержит уретановый фрагмент.

При желании, стоматологическая композиция может содержать, по меньшей мере, два, три или четыре различных вида отверждаемого компонента (A2). Молекулярная масса отверждаемого компонента (A2) составляет, по меньшей мере, приблизительно 170, или, по меньшей мере, приблизительно 200, или, по меньшей мере, приблизительно 10 300 г/моль.

Молекулярная масса отверждаемого компонента (A2), как правило, находится в диапазоне от приблизительно 170 до приблизительно 3000, или от приблизительно 200 до приблизительно 2500, или от приблизительно 300 до приблизительно 2000 г/моль.

Отверждаемый компонент (A2) имеет свободные радикально активные

15 функциональные группы и включает мономеры, олигомеры и полимеры, имеющие две или более этиленненасыщенные группы.

Такие свободные радикально полимеризуемые материалы включают ди- или полиакрилаты и метакрилаты, такие как глицерин диакрилат, глицерин триакрилат, этиленгликоль диакрилат, диэтиленгликоль диакрилат, триэтиленгликоль диметакрилат, 20 1,3-пропандиол диакрилат, 1,3-пропандиол диметакрилат, триметилолпропан триакрилат, 1,2,4-бутантриол триметакрилат, 1,4-циклогександиол диакрилат, пентаэритрит триакрилат, пентаэритрит тетраакрилат, пентаэритрит тетраметакрилат, сорбит гексакрилат, бис[1-(2-акрилокси)]-п-этоксифенилдиметилметан, бис[1-(3-акрилокси-2-гидрокси)]-п-пропоксифенилдиметилметан; бис-акрилаты и бис-25 метакрилаты полиэтиленгликолей с молекулярной массой 200-500, сополимеризуемые смеси акрилатных мономеров, таких как описанные в US 4,652,274, и акрилатных олигомеров, таких как описанные в US 4,642,126; и виниловые соединения, такие как дигаллилфталат, дивинилсукинат, дивиниладипат и дивинилфталат.

Предпочтительные этиленненасыщенные мономеры представляют собой мономеры

30 метакрилата и акрилата, такие как ди(мет)акрилаты пропандиола, бутандиола, гександиола, октандиола, нонандиола, декандиола и эйкозандиола, ди(мет)акрилаты этиленгликоля, полиэтиленгликолей и полипропиленгликолей, ди(мет)акрилаты этоксилированного бисфенола А, например, 2,2'-бис(4-(мет)акрилокситетраэтоксифенил) пропаны и (мет)акриламиды. Используемые мономеры могут, дополнительно, быть 35 сложными эфирами [альфа]-цианоакриловой кислоты, кротоновой кислоты, коричной кислоты и сорбиновой кислоты.

Возможно также использовать сложные эфиры метакриловой кислоты, указанные в EP 0235826, например, бис[3[4]-метакрил-оксиметил-8(9)-трицикло

40 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]децилметилтригликолят. Особенно приемлемыми являются 2,2-бис-4(3-метакрилокси-2-гидроксипропокси)фенилпропан (Бис-GMA), 2,2-бис-4(3-метакрилоксипропокси)фенилпропан, триэтиленгликоль диметакрилат (TEGDMA) и ди(мет)акрилаты бисгидроксиметилтрицикло-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декана.

Было обнаружено, что использование отверждаемого компонента (A2), и более конкретно, компонентов, описанных выше, может быть полезным для обеспечения отверженной композиции с достаточной механической прочностью, поскольку она может действовать в качестве вида агента поперечной швивки, полезного для улучшения механических свойств отверженной стоматологической композиции.

Отверждаемый компонент (A2), как правило, присутствует в количестве, по меньшей

мере, приблизительно 5, или, по меньшей мере, приблизительно 10, или, по меньшей мере, приблизительно 15 мас. % по отношению к массе всей композиции.

Отверждаемый компонент (A2), как правило, присутствует в количестве самое большее приблизительно 60, или самое большее приблизительно 50, или самое большее 5 приблизительно 45 мас. % по отношению к массе всей композиции.

Таким образом, отверждаемый компонент (A2), как правило, присутствует в количестве от приблизительно 5 до приблизительно 60, или от приблизительно 10 до приблизительно 50, или от приблизительно 15 до приблизительно 45 мас. % по отношению к массе всей композиции. Стоматологическая композиция, описанная в 10 данной заявке, включает отвержающие в темноте или окислительно-восстановительные отвержающие инициаторные компоненты или систему.

Один класс инициаторов, способных инициировать полимеризацию свободных радикально активных функциональных групп, включает общепринятые химические инициаторные системы, такие как комбинация органического пероксида и амина. Эти 15 инициаторы, которые основаны на окислительно-восстановительной реакции, часто называют «катализаторами авто-отверждения». Их, как правило, поставляют в виде двухкомпонентных систем, в которых реагенты (восстанавливающий и окисляющий агент) хранят отдельно друг от друга, а затем объединяют непосредственно перед использованием.

20 В качестве дополнительной альтернативы, нагревание может быть использовано, чтобы инициировать отверждение или полимеризацию свободных радикально активных групп. Примеры приемлемых источников нагревания для стоматологических материалов в соответствии с настоящим изобретением включают индуктивные, конвективные и излучающие. Источники нагревания должны быть способны создавать температуры, 25 по меньшей мере, от 40°C до 150°C при нормальных условиях. Эта процедура является предпочтительной для инициирования полимеризации материалов, происходящей за пределами среды полости рта.

Органические пероксидные соединения вместе с так называемыми активаторами приемлемы в качестве окислительно-восстановительных инициаторных систем. В 30 частности, соединения, такие как лауроилпероксид, бензоилпероксид и п-хлорбензоилпероксид и п-метилбензоилпероксид, можно рассматривать в качестве органических пероксидных соединений.

Приемлемыми в качестве активаторов являются, например, третичные ароматические амины, такие как N,N-бис-(гидроксиалкил)-3,5-ксилидины, известные из US 3,541,068, 35 а также N,N-бис-(гидроксиалкил)-3,5-ди-трет-бутиланилины, в частности N,N-бис-[ $\beta$ -оксибутил]-3,5-ди-трет-бутиланилин, а также N,N-бис-(гидроксиалкил)-3,4,5- trimетиланилин.

Хорошо приемлемыми активаторами также являются барбитуровая кислота и производные барбитуровой кислоты, как описано в US 2003/008967, DE 1495520, а также 40 малонил сульфамиды, описанные в US 4,544,742 (соответствует EP 0059451).

Предпочтительные малонилсульфамиды представляют собой 2,6-диметил-4-изобутилмалонилсульфамид, 2,6-диизобутил-4-пропилмалонилсульфамид, 2,6-дибутил-4-пропилмалонилсульфамид, 2,6-диметил-4-этилмалонилсульфамид и 2,6-диоктил-4-изобутилмалонилсульфамид. Для дальнейшего ускорения, полимеризацию 45 предпочтительно проводят в присутствии соединений тяжелых металлов и ионогенного галогена или псевдогалогена.

Тяжелый металл надлежащим образом используют в виде растворимых органических соединений. Аналогично, ионы галида и псевдогалида надлежащим образом используют

в виде растворимых солей, в качестве примеров можно назвать растворимые гидрохлориды аминов, а также четвертичные аммониевые соединения хлорида.

Приемлемые ускорители являются, в частности металлами из групп железа или меди,

предпочитительно комплексами меди и железа и, в частности комплексами меди. Тяжелые

5 металлы предпочтительно используют в виде растворимых органических соединений.

Приемлемыми являются, например, карбоксилаты железа, карбоксилаты меди, процетонат железа, процетонат меди, нафтенат меди, ацетат меди и нафтенат железа.

Другие приемлемые окислительно-восстановительные инициирующие системы описаны в G. Misra et al., Prog. Polym. Sci. Vol. 8, pp. 61-131 (1982). По причинам,

10 связанным со сроком годности, отверждающие в темноте компоненты инициирующей системы требуют раздельного хранения окисляющих и восстанавливающих агентов.

Поэтому, стоматологическая композиция, описанная в данной заявке, как правило, обеспечена в виде двухкомпонентной системы.

Некоторые компоненты отверждающей в темноте системы (далее в данной заявке

15 имеют название (X)) содержатся в компоненте-основе или пасте-основе набора компонентов, некоторые компоненты отверждающей в темноте системы (далее в данной заявке имеют название (Y)) содержатся в катализитическом компоненте или катализитической пасте набора компонентов.

Типичные примеры отверждающего в темноте инициаторного компонента(ов) (X)

20 - содержащегося в компоненте-основе - включают аминные гидрохлориды (например, дибутилфенилэтил-аминный гидрохлорид) и содержащие медь компоненты (например, комплекс меди(II) бис(1-фенилпентан-1,3-диона)). Типичные примеры отверждающего в темноте инициаторного компонента(ов) (Y) - содержащегося в катализитическом компоненте - включают: компоненты, содержащие фрагмент барбитуровой кислоты 25 (например, 1-бензил-5-фенил-барбитуровую кислоту) и малонил сульфамиды, пероксиды (например, трет-бутилперокси-3,5,5-триметилгексаноат).

Дополнительно к отверждающему в темноте инициаторному компоненту, стоматологическая композиция, описанная в данной заявке, может также содержать дополнительно отверждающие в видимом свете инициаторные компоненты, при

30 желании.

Такие инициаторы, как правило, могут быть способны образовывать свободные радикалы для полимеризации при воздействии световой энергии, имеющей длину волны от приблизительно 400 до приблизительно 800 нм. Примеры отверждающих в видимом свете инициаторных компонентов, включают, например, системы, основанные на амине 35 и а-дикетоне. Приемлемые системы описаны, например, в US 4,071,124 и WO 2009151957. Содержание этих ссылок этим включено путем ссылки.

Стоматологическая композиция может дополнительно содержать в дополнение, по меньшей мере, один из или все из следующих компонентов:

- пластификатор,

40 - видимые в рентгеновском излучении частицы,

- добавки.

Добавление компонента пластификатора является необязательным.

Пластификаторы, которые могут быть добавлены, как правило, включают компоненты без полимеризуемых фрагментов. Примеры полезных пластификаторов

45 включают производные полиэтиленгликоля, полипропиленгликоли, дибутил-, диоктил-, динонил- и дифенилфталат, сложные эфиры адипиновой, себациновой и лимонной кислоты, фосфаты, такие как трикрезилфосфат, парафиновые масла, триацетат глицерина, этоксилированный и пропоксилированный бисфенол А диацетат и

силиконовые масла и их смеси.

Молекулярная масса пластификатора, как правило, находится в диапазоне от

приблизительно 200 до приблизительно 2500 или от приблизительно 300 до

приблизительно 2000 г/моль. Если присутствует, пластификатор, как правило,

5 присутствует в количестве от приблизительно 0,1 до приблизительно 10, или от приблизительно 0,5 до приблизительно 7,5, или от приблизительно 1 до приблизительно 5 мас. % по отношению к массе всей композиции. Использование пластификатора, как правило, может содействовать составлению композиции, в частности, если композиция должна быть представлена в виде пасты.

10 Добавление видимых в рентгеновском излучении частиц в стоматологическую композицию выгодно тем, что позволяет практикующему специалисту лучше определить стоматологический материал в полости рта пациента и различать здоровую зубную структуру и стоматологический реставрационный материал. Стоматологический материал становится рентгеноконтрастным.

15 Рентгеноконтрастность стоматологического материала является предпочтительной в некоторых случаях, когда рентгеновские лучи используют для диагностики состояния зубов. Например, рентгеноконтрастный материал позволил бы обнаружение вторичного кариеса, который мог образоваться в зубной ткани, окружающей пломбу. Желаемую степень рентгеноконтрастности можно изменять в зависимости от конкретного

20 применения и ожиданий практикующего специалиста, оценивающего рентгеновскую пленку.

Приемлемые видимые в рентгеновском излучении частицы включают частицы оксидов металлов и фторидов металлов. Оксиды или фториды тяжелых металлов, имеющих атомное число более, чем приблизительно 28, могут быть предпочтительными. Оксид 25 или фторид тяжелого металла должен быть выбран таким образом, что нежелательные цвета или оттенок не придаются отверженной смоле, в которой он диспергирован. Например, железо и кобальт не будут полезными, так как они придают темные и контрастные цвета нейтральному цвету зуба стоматологического материала. Более предпочтительно, оксид или фторид тяжелого металла представляет собой оксид или 30 фторид металлов, имеющих атомное число более, чем 30. Приемлемые оксиды металлов представляют собой оксиды иттрия, стронция, бария, циркония, гафния, ниobia, tantalа, вольфрама, висмута, молибдена, олова, цинка, лантанидных элементов (т.е. элементов, имеющих атомные числа в диапазоне от 57 до 71, включительно), церия и их комбинации. Приемлемые фториды металлов представляют собой, например, трифторид иттрия и 35 трифторид иттербия. Наиболее предпочтительно, оксиды и фториды тяжелых металлов, имеющих атомное число более, чем 30, но менее, чем 72, необязательно включены в материалы в соответствии с настоящим изобретением. Особенно предпочтительные рентгеноконтрастные оксиды металлов включают оксид лантана, оксид циркония, оксид иттрия, оксид иттербия, оксид бария, оксид стронция, оксида церия и их 40 комбинации. Другими приемлемыми наполнителями, которые увеличивают рентгеноконтрастность, являются соли бария и стронция, особенно сульфат стронция и сульфат бария. Частицы оксида тяжелого металла или фторида металла могут быть поверхностно обработаны.

Средний размер видимых в рентгеновском излучении частиц (в неагрегированном 45 состоянии), как правило, находится в диапазоне от приблизительно 20 до

приблизительно 500 или от приблизительно 50 до приблизительно 300 нм. Если

присутствуют, видимые в рентгеновском излучении частицы, как правило, присутствуют в количестве от приблизительно 0,1 до приблизительно 15, или от приблизительно 1 до

приблизительно 10, или от приблизительно 2 до приблизительно 5 мас. % по отношению к массе всей композиции.

Дополнительные добавки, которые могут быть необязательно добавлены, включают замедлитель(и), противомикробный агент(ы), пигмент(ы), красители, фотоотбеливающее 5 окрашивающее средство(а), стабилизатор(ы) и высвобождающие фторид материалы.

Примеры пигмента(ов) и красителя(ей), которые могут быть использованы, включают диоксид титана или сульфид цинка (литопоны), красный оксид железа 3395, Bayferrox 10 920 Z Желтый, Neazoron Синий 807 (краситель на основе фталоцианина меди) или Helio Fast Желтый ER. Эти добавки могут быть использованы для индивидуального окрашивания стоматологических композиций.

Примеры фотообеливающего окрашивающего средства, которое может присутствовать, включают бенгальский розовый, метиленовый фиолетовый, метиленовый синий, флуоресцеин, эозин желтый, эозин Y, этил эозин, эозин синеватый, эозин B, эритрозин B, эритрозин желтоватую смесь, толуидиновый синий, 4',5'-дибромофлуоресцеин и их смеси. Дополнительные примеры фотоотбеливающих окрашивающих средств можно найти в US 6,444,725. Цвет композициям в соответствии с настоящим изобретением может дополнительно придавать сенсибилизирующее соединение.

Примеры высвобождающего фторид агента(ов), который может присутствовать, 20 включают встречающиеся в природе или синтетические фторидные минералы. Эти источники фторидов могут быть необязательно обработаны агентами для обработки поверхности. Дополнительные добавки, которые могут быть добавлены, включают стабилизатор(ы), особенно уловители свободных радикалов, такие как замещенные и/или незамещенные гидроксиароматические вещества (например, бутилированный 25 гидрокситолуол (ВНТ), гидрохинон, монометиловый эфир гидрохинона (МЕНQ), 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксанизол (2,6-ди-трет-бутил-4-этоксиленол), 2,6-ди-трет-бутил-4-(диметиламино)метилфенол или 2,5-ди-трет-бутилгидрохинон, 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)-2Н-бензотриазол, 2-(2'-гидрокси-5'-трет-октилфенил)-2Н-бензотриазол, 2-гидрокси-4-метокси-бензофенон (UV-9), 2-(2'-гидрокси-4',6'-ди-трет-пентилфенил)-30 2Н-бензотриазол, 2-гидрокси-4-н-октоксибензофенон, 2-(2'-гидрокси-5'-метакрилоксиэтилфенил)-2Н-бензотриазол, фенотиазин и HALS (светостабилизаторы на основе пространственно-затрудненных аминов). Такие адьюванты могут необязательно содержать реакционноспособный фрагмент, так что они будут сополимеризованы смолой.

Приемлемым замедлителем является, например, 1,2-дифенилэтилен. Дополнительные добавки, которые могут быть добавлены, включают абсорбенты, эмульгаторы, антиоксиданты и увлажняющие агенты. Отсутствует абсолютная необходимость в присутствии этих адьювантов или добавок, таким образом адьюванты или добавки могут не присутствовать вообще. Тем не менее, если они присутствуют, они, как правило, 40 присутствуют в количестве, которое не является вредным для целевого назначения.

Полезные количества для добавок включают:

- по меньшей мере, приблизительно 0,1 мас. %, или, по меньшей мере, приблизительно 0,5 мас. %, или, по меньшей мере, приблизительно 1 мас. % и/или  
- до приблизительно 15 мас. %, или до приблизительно 10 мас. %, или до 45 приблизительно 5 мас. %.

Типичные диапазоны включают от приблизительно 0,1 мас. % до приблизительно 15 мас. %, или от приблизительно 0,5 мас. % до приблизительно 10 мас. %, или от приблизительно 1 мас. % до приблизительно 5 мас. %.

Все компоненты, используемые в стоматологической композиции, описанной в данной заявке, должны быть достаточно биосовместимыми, то есть, композиция не должна производить токсичный, вредный или иммунологический ответ в живой ткани. Композиция, описанная в данной заявке, как правило, не содержит компоненты,

5 выбранные из

- полимеризуемого компонента, содержащего кислотную группу, например, в количестве более, чем приблизительно 5 мас. %,
- монофункциональных (мет)акрилатов, например, в количестве более, чем приблизительно 5 мас. %,
- 10  растворителя, например, в количестве более, чем приблизительно 5 мас. %,
- кислотно-реактивного наполнителя, например, в количестве более, чем приблизительно 5 мас. %,
- частиц наполнителя со средним размером частиц от приблизительно 1 до приблизительно 100 мкм, например, в количестве более, чем приблизительно 10 мас.
- 15  % или более, чем приблизительно 5 мас. %,
- неагломерированных наноразмерных наполнителей, например, в количестве более, чем приблизительно 10 мас. % или более, чем приблизительно 5 мас. %, и их смесей.

То есть, эти компоненты, как правило, добавлены не намеренно и таким образом не присутствуют в количестве более, чем приблизительно 10, или более, чем

20 приблизительно 8, или более, чем приблизительно 5, или более, чем приблизительно 2 мас. % по отношению к массе всей композиции.

Тем не менее, в зависимости от выбранного сырья, иногда может быть неизбежным, что композиция может содержать следовые количества любого из указанных выше компонентов.

25 Примеры кислотно-реактивных наполнителей, которые, как правило, не присутствуют, включают фторалюминосилкатные стекла (иногда называемые также GIZ стеклами), гидроксиды, оксиды и карбонаты щелочноземельных металлов, такие как  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ .

30 Добавление наполнителя со средним размером частиц в вышеупомянутом диапазоне в количестве более, чем приблизительно 10 мас. %, может отрицательно влиять на свойства, такие как полируемость и сохранение блеска.

35 Примеры такого вида наполнителей включают фторалюминосилкатные стекла, кварц, матовые стекла, не растворимые в воде фториды, такие как  $\text{CaF}_2$ , кристобалит, силикат кальция, цеолиты, включая молекулярные сита, порошки оксидов металла, таких как алюминия или циркония или их смешанные оксиды, сульфат бария, карбонат кальция. Добавление такого наполнителя в большом количестве может отрицательно влиять на эстетические свойства отверженной стоматологической композиции.

40 Примеры растворителей, которые, как правило, не присутствуют, включают линейные, разветвленные или циклические, насыщенные или ненасыщенные спирты, кетоны, сложные эфиры или смеси двух или более указанных видов растворителей с от 2 до 10 атомами С, такие как метанол, этанол, изопропанол, н-пропанол, THF, ацетон, метилэтилкетон, циклогексанол, толуол, алканы и алкильные сложные эфиры уксусной кислоты.

45 Стоматологическая композиция, описанная в данной заявке, может содержать компоненты в следующих количествах:

- наполнитель (F1): от приблизительно 30 до приблизительно 70 мас. %, или от приблизительно 35 до приблизительно 60 мас. %,
- наполнитель (F2): от приблизительно 1 до приблизительно 20 мас. %, или от

приблизительно 3 до приблизительно 15 мас. %,

- отверждаемый компонент (A1): от приблизительно 1 до приблизительно 20 мас. %, или от приблизительно 3 до приблизительно 15 мас. %, или от приблизительно 4,5 до приблизительно 10 мас. %,

<sup>5</sup> - отверждаемый компонент (A2): от приблизительно 5 до приблизительно 60 мас. %, или от приблизительно 10 до приблизительно 50 мас. %, или от приблизительно 15 до приблизительно 45 мас. %,

- отвержающие в темноте инициаторные компоненты: от приблизительно 0,1 до приблизительно 5 мас. %, или от приблизительно 0,3 до приблизительно 4 мас. %, или

<sup>10</sup> от приблизительно 0,5 до приблизительно 3 мас. %,

- пластификатор: от приблизительно 0,1 до приблизительно 10 мас. %, или от приблизительно 0,5 до приблизительно 7,5 мас. %, или от приблизительно 1 до приблизительно 5 мас. %,

- видимые в рентгеновском излучении частицы: от приблизительно 0,1 до

<sup>15</sup> приблизительно 15 мас. %, или от приблизительно 1 до приблизительно 10 мас. %, или от приблизительно 2 до приблизительно 5 мас. %,

- добавки: от приблизительно 0,1 до приблизительно 15 мас. %, или от приблизительно 0,5 до приблизительно 10 мас. %, или от приблизительно 1 до приблизительно 5 мас. %,

<sup>20</sup> мас. % по отношению к массе всей композиции.

Композиция, описанная в данной заявке, как правило, представлена как двухкомпонентная композиция.

Один компонент, как правило, называют компонентом-основой, а другой компонент, как правило, называют катализитическим компонентом. При комбинации этих двух

<sup>25</sup> компонентов получают отвержающую композицию.

Если отдельные компоненты представлены в виде пасты, вязкость отдельных паст, как правило, находится в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 100 Па<sup>\*</sup>с или от приблизительно 10 до приблизительно 75 Па<sup>\*</sup>с (измерено при 23°C; скорость сдвига 30 л/с с использованием реометра Physica).

<sup>30</sup> Таким образом, в соответствии с еще одним вариантом осуществления, стоматологическая композиция представлена в виде набора компонентов, содержащего компонент-основу (A) и катализитический компонент (B),

компонент-основа (A) содержит:

- наполнитель (F1) в количестве от приблизительно 30 до приблизительно 70 мас. %,

<sup>35</sup> - наполнитель (F2) в количестве от приблизительно 1 до приблизительно 20 мас. %,

- отверждаемый компонент (A1),

- отверждаемый компонент (A2),

- отвержающий в темноте инициаторный компонент(ы) (X),

мас. % по отношению к массе компонента-основы,

<sup>40</sup> катализитический компонент (B) содержит

- наполнитель (F2),

- отвержающий в темноте инициаторный компонент(ы) (Y),

- отвержающий в темноте инициаторный компонент(ы) (X) и отвержающий в

темноте инициаторный компонент(ы) (Y) образуют окислительно-восстановительную инициаторную систему.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления, стоматологическая композиция, описанная в данной заявке, описана как набор компонентов, содержащий компонент-основу (A) и катализитический компонент (B),

компонент-основа (A) содержит

- наполнитель (F1) в количестве от приблизительно 30 до приблизительно 70 мас. %,
- наполнитель (F2) в количестве от приблизительно 1 до приблизительно 20 мас. %,
- отверждаемый компонент (A1) от приблизительно 1 до приблизительно 20 мас. %,
- отверждаемый компонент (A2) от приблизительно 5 до приблизительно 60 мас. %,
- отвержающий в темноте инициаторный компонент(ы) (X),

мас. % по отношению к массе компонента-основы,

и каталитический компонент В содержит

- наполнитель (F2) в количестве от приблизительно 1 до приблизительно 20 мас. %,

10 - отвержающий в темноте инициаторный компонент(ы) (Y),

мас. % по отношению к массе каталитического компонента,

при этом отвержающий в темноте инициаторный компонент(ы) (X) и отвержающий в темноте инициаторный компонент(ы) (Y) образуют окислительно-восстановительную инициаторную систему.

15 В соответствии с еще одним вариантом осуществления, стоматологическая композиция представлена в виде набора компонентов, содержащего компонент-основу (A) и каталитический компонент (B),

компонент-основа (A) содержит:

- наполнитель (F1) в количестве от приблизительно 30 до приблизительно 70 мас. %,
- наполнитель (F2) в количестве от приблизительно 1 до приблизительно 20 мас. %,
- отверждаемый компонент (A1),
- отверждаемый компонент (A2),
- отвержающий в темноте инициаторный компонент(ы) (X),

мас. % по отношению к массе компонента-основы,

25 каталитический компонент (B) содержит:

- наполнитель (F1) в количестве от приблизительно 30 до приблизительно 70 мас. %,
- наполнитель (F2) в количестве от приблизительно 1 до приблизительно 20 мас. %,
- отверждаемый компонент (A1),
- отверждаемый компонент (A2),

30 - отвержающий в темноте инициаторный компонент(ы) (Y),

мас. % по отношению к массе каталитического компонента,

при этом отвержающий в темноте инициаторный компонент(ы) (X) и отвержающий в темноте инициаторный компонент(ы) (Y) образуют окислительно-восстановительную инициаторную систему,

35 причем ни компонент-основа A, ни каталитический компонент B не содержат какой-либо из следующих компонентов:

- полимеризуемый компонент, содержащий кислотную группу, в количестве более, чем приблизительно 5 мас. %,
- монофункциональные (мет)акрилаты в количестве более, чем 5 мас. %,
- растворитель в количестве более, чем приблизительно 5 мас. %,
- кислотно-реактивный наполнитель в количестве более, чем приблизительно 5 мас. %,
- частицы наполнителя со средним размером частиц от приблизительно 1 до приблизительно 100 мкм в количестве более, чем приблизительно 10 мас. %.

45 Дополнительно к наполнителю и отвержающему в темноте инициаторному компоненту, каталитический компонент (B) необязательно содержит пластификатор для облегчения получения пасты. Пластификаторы, которые могут быть использованы, описаны выше.

В определенных вариантах осуществления, отверждаемая в темноте или отверждаемая с помощью окислительно-восстановительной реакции композиция удовлетворяет, по меньшей мере, одному или нескольким, иногда всем из следующих параметров:

- время работы: от приблизительно 30 сек до приблизительно 1,5 мин, или от

5 приблизительно 45 сек до приблизительно 1 мин,

- время схватывания: от приблизительно 2,5 до приблизительно 6 мин, или от приблизительно 3 до приблизительно 5 мин,

- прочность на изгиб после отверждения: от приблизительно 50 до приблизительно 200 МПа (измеряют в соответствии с ISO 4049),

10 - работа разрушения после отверждения от приблизительно 5 до приблизительно 15 кДж/м<sup>2</sup>,

- ударная прочность после отверждения от приблизительно 5 до 15 кДж/м<sup>2</sup> (измеряют в соответствии с ISO 179-1),

15 - истирание после отверждения: менее, чем приблизительно 20, или менее, чем приблизительно 15, или менее, чем приблизительно 10 мм<sup>3</sup> (измеряют как описано в разделе Примеры).

В определенных вариантах осуществления, желательна комбинация из следующих признаков: высокая прочность на изгиб, высокая работа разрушения и низкое истирание.

20 При желании, описанные выше признаки могут быть определены, как описано в разделе Примеры ниже.

Композиция, описанная в данной заявке, может быть получена смешиванием ее соответствующих компонентов. Смешивание, как правило, выполняют с помощью механического оборудования, включая скоростной смеситель или аппарат для

25 растворения, доступный от, например, Hauschild + Co KG, Germany. Компоненты наполнителя обычно включены в виде порошка или частиц. При желании, компонент (ы) наполнителя может быть сначала диспергирован в жидком компоненте композиции.

В дополнительном аспекте, настоящее изобретение относится к набору компонентов, содержащему стоматологическую композицию, описанную в данной заявке,

30 представленную в виде паста/паста и заполненную в камеры двухкамерного картриджа или два отдельных шприца и, по меньшей мере, один или все из следующих компонентов:

- зубопротезный материал для слепков,

- стоматологический цемент,

- адгезив.

35 Во время использования двухкамерный картридж, как правило, оснащен наконечником для статического смешивания и действует в качестве средства для смешивания и доставки. Объемное соотношение камеры (I) и камеры (II), как правило, находится в диапазоне от приблизительно 1:1 до приблизительно 20:1, особенно предпочтительно от 1:1 до приблизительно 10:1. Полезные картриджи описаны в US

40 2007/0090079 или US 5,918,772, раскрытие которых включено путем ссылки. Картриджи, которые могут быть использованы, являются коммерчески доступными от SulzerMixpac AG (Switzerland). Полезные наконечники для статического смешивания описаны в US 2006/0187752 или в US 5,944,419, раскрытие которых включено путем отсылки.

Наконечники для смешивания, которые могут быть использованы, являются

45 коммерчески доступными от SulzerMixpac AG (Switzerland).

В связи с выбранным составом стоматологическую композицию, описанную в данной заявке, можно легко смешивать и доставлять из двухкамерного картриджа, известного в данной области техники, с использованием устройства с ручным приводом.

Альтернативно, но менее предпочтительно, композиция паста/паста, описанная в данной заявке, может быть предусмотрена в двух отдельных шприцах и отдельные пасты могут быть смешаны вручную перед использованием. При желании, чтобы определить, находятся ли силы экструзии, которые должны быть применены, в

5 приемлемом диапазоне, может быть проведено следующее испытание:

Двухкамерный картридж, имеющий объем 50 мл (объемное соотношение от 1:1 до 10:1), содержащий катализатор и пасту-основу, оснащен наконечником для смешивания (Sulzer Mixpac) и поршнем, и затем помещен в держатель универсальной испытательной машины (Zwick Z 010), оснащенной 10 кН динамометром. Толкатель размещают таким 10 образом, чтобы он оказывал силовое воздействие на приводную пластину поршня, чтобы экструдировать стоматологическую композицию. Скорость толкателя регулируют до 25 мм/мин. Если регистрировали силу >2 Н (программное обеспечение textXpert V 15 8.1), то начинали запись данных. Измерение заканчивают, когда приводная пластина/толкатель перемещены вперед в общем на 20 мм. Сила экструзии менее приблизительно 1000 Н или менее приблизительно 800 Н или менее приблизительно 600 Н считается приемлемой. Если сила экструзии проходит определенное значение, 15 композиция не может быть выражена адекватно и смешана с помощью системы аутосмешивания с ручным приводом.

Примеры зубопротезного материала(ов) для слепков, который может быть 20 использован, включают материалы на основе альгината(ов), технологии полизифира, добавление отверждаемых силиконовых материалов (например, VPS материалов) и конденсацию отверждаемых силиконовых материалов.

Добавление отверждаемых силиконовых материалов и отверждаемых полизифирных материалов иногда предпочтительно из-за их более высокой производительности и 25 более высокой точности.

Зубопротезный материал для слепков, как правило, характеризуется, по меньшей мере, одним, несколькими или всеми из следующих признаков:

- консистенция (в соответствии с ISO 4823): 0,1,2,3,
- время схватывания: в течение приблизительно 15 мин после смешивания в условиях 30 окружающей среды (например, 23°C),
- твердость по Шору А (в соответствии с ISO 4823; 24 ч): по меньшей мере, приблизительно 20 или, по меньшей мере, приблизительно 40,
- прочность при растяжении (в соответствии с DIN 53504): по меньшей мере, приблизительно 0,2 МПа или, по меньшей мере, приблизительно 3,0 МПа,
- удлинение при разрыве (в соответствии с DIN 53504): по меньшей мере, приблизительно 30%, или, по меньшей мере, приблизительно 150%, или, по меньшей мере, приблизительно 200%,
- восстановление после деформации (в соответствии с ISO 4823): по меньшей мере, приблизительно 90%, или, по меньшей мере, приблизительно 95%, или, по меньшей мере, приблизительно 98%.

Приемлемые зубопротезные материалы для слепков также описаны в EP 2072029 B1, US 6,677,393, EP 1512724 B1, US 6,127,449, WO 2008/014224 и US 5,569,691.

Содержание этих ссылок включено в данную заявку путем ссылки. Зубопротезные материалы для слепков являются коммерчески доступными, например, от 3M ESPE 45 под брендами Impregum™ или Imprint™. Фиксирование отверженной стоматологической композиции на поверхности структуры зуба, подлежащей реставрации, как правило, выполняется с помощью адгезива и/или стоматологического цемента.

Характер и свойства адгезива и/или стоматологического цемента конкретно не

ограничены, если только желаемый результат не может быть достигнут. Особенно предпочтительными являются клейкие и самоклеящиеся стоматологические смоляные цементы. Клейкие и самоклеящиеся стоматологические смоляные цементные системы, как правило, содержат полимеризуемый мономер, кислотный компонент, необязательно 5 содержащий полимеризуемый фрагмент, наполнитель, необязательно основной наполнитель и окислительно-восстановительную инициаторную систему.

Приемлемые цементы также описаны в WO 2007/140440 (A2), US 2010/0016466, US 2004/0110864. Содержание этих ссылок включено в данную заявку путем ссылки. Клейкие и самоклеящиеся стоматологические смоляные цементы являются коммерчески 10 доступными, например, от 3M ESPE под брендами RelyX<sup>M</sup> Unicem или RelyX<sup>TM</sup> Ultimate.

Стоматологическая композиция(и), описанная в данной заявке, является особенно полезной в качестве материала для долговременных или постоянных коронок и мостов. Материал для долговременных коронок и мостов может быть размещен 15 непосредственно в полости рта и отвержен *in situ*, или альтернативно, может быть изготовлен в протезе за пределами полости рта и впоследствии приклеен внутри полости рта.

Стоматологическая композиция(и) может быть также использована для изготовления вкладки(ок), накладки(ок), винира(ов) или в качестве объемного пломбировочного 20 материала. В другом аспекте, настоящее изобретение относится к способу изготовления долговременных или постоянных коронок или мостов, при этом способ включает стадии, на которых помещают композицию, как описано в данной заявке, в формы для отливки схватывающегося зубопротезного материала для слепков. Зубопротезный материал для слепков может быть альгинатным, силиконовым (VPS) или полиэфирным 25 зубопротезным материалом для слепков.

Коммерчески доступные альгинатные материалы для слепков включают Palgat<sup>TM</sup> (3M ESPE). Коммерчески доступные силиконовые материалы для слепков включают Express<sup>TM</sup>, Imprint<sup>TM</sup> и Position<sup>TM</sup> (3M ESPE). Коммерчески доступные полиэфирные материалы для слепков включают Impregum<sup>TM</sup> (3M ESPE).

Типичный способ в стоматологической практике включает одну или более стадий, 30 на которых:

- а) изготавливают слепок твердой структуры зуба, подлежащей реставрации, с помощью зубопротезного материала для слепков, тем самым получая негативную форму структуры зуба,
- б) ожидают схватывание зубопротезного материала для слепков,
- 35 в) удаляют схватывающийся зубопротезный материал для слепков с твердой структурой зуба,
- г) помещают отверждаемую композицию, описанную в данной заявке, в негативную форму зубопротезного материала для слепков,
- д) изменяют положение заполненной негативной формы на ткани зуба, подлежащей 40 реставрации,
- е) ожидают, по меньшей мере, частичного отверждения отверждаемой композиции, так что композиция может быть удалена со структуры зуба, подлежащей реставрации, без остатков композиции на подготовленной или формованной структуре зуба,
- ж) удаляют отверженную композицию из схватывающегося материала для слепков,
- 45 з) адгезивно фиксируют удаленную композицию на структуре зуба, подлежащей реставрации, с помощью стоматологического цемента.

Полные описания патентов, патентных документов и публикаций, приведенных в данной заявке, включены путем ссылки во всей их полноте, как если бы каждый из них

был включен по отдельности.

Следующие примеры приведены для иллюстрации настоящего изобретения.

#### Примеры

Если не указано иное, все части и процентные содержания приведены на массовой 5 основе, вся вода представляет собой деионизированную воду и все молекулярные массы представляют собой средневесовую молекулярную массу. Более того, если не указано иное, все эксперименты проводили в условиях окружающей среды (23°C; 1013 мбар).

#### Измерения

##### Прочность на изгиб и работа разрушения

10 Прочность на изгиб определяли путем проведения теста прочности на изгиб в трех точках в соответствии с ISO 4049 с использованием тестового образца, имеющего размер 2\*2\*25 мм. На основании полученных данных, может быть рассчитана работа

разрушения. Работа разрушения приведена в [кДж/м<sup>2</sup>]. Прочность на изгиб приведена в [МПа].

#### Истирание

Истирание [мм<sup>3</sup>] измеряли следующим образом:

Тесты на истирание проводили для определенных образцов с наклоном 30°. Для этой цели материалы были заполнены в углубления болтов M12 Inbus и отверждены в 20 соответствии с инструкциями производителя.

Образцы подвергали плоскому шлифованию с использованием 75 мкм алмазной пилы и хранили в дистиллированной воде в течение 4 дней при 36°C. Затем имитацию жевания начинали при следующих условиях:

Жевательная сила: 80 Н; Боковое движение: 4 мм; Скользящее движение: 10 мм; 25 Антагонист: стеатитовый шарик; Количество жевательных циклов: 1200000; Термоциклы (5/55°C): 5000.

После проведения имитации жевания истирание определяли путем измерения потери объема с помощью лазерного сканирующего микроскопа VK-X200 (Keyence Company).

Дополнительную информацию о teste на истирание можно найти в M. Rosentritt et 30 al., Materialprüfung 39 (1997), p. 77-80.

#### Композиции

#### Сокращения

35

40

45

Таблица 1

Название	Описание	Доступность
5 Кремнеземный нанонаполнитель	Неагломерированный силанизированный кремнеземный нанонаполнитель(50 нм)	Получен в соответствии со способами, описанными в US 6,899,948 B2
10 HDK H-2000	Обработанный силаном пирогенный кремнезем (агломерированные наночастицы; наполнитель (F2))	Wacker
15 Aerosil R 711	Пирогенный кремнезем (агломерированные наночастицы; наполнитель (F2))	Evonik Degussa GmbH
Zr/Si нанокластер	(агрегированные наночастицы; наполнитель (F1))	Синтез см. ниже
20 SG-YBF100	Порошок фторида иттербия	
Си-процетонат	Комплекс меди(II) бис(1-фенилпентан-1,3-диона)	
Ионол	2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол	
25 BZPBS	1-бензил-5-фенил-барбитуровая кислота	
TBPIN	трет-бутилперокси-3,5,5-trimetilgексаноат	
Амин-HCl	дибутилфенилэтил-амин гидрохлорид	
Z-ацетат	этоксилированный бисфенол А диацетат	
30 D-зетакрилат	этоксилированный бисфенол А диметакрилат	
DESMA	уретан(мет)акрилат	ср. Пример I ЕР 2 167 013 B1 (страница 20)
35 Plex 6661	7,7,9- trimetil-4,13-диоксо-3,14-диокса-5,12-диазагексадекан-1,16-диокси-диметакрилат	
TEGDMA	Триэтиленгликольдиметакрилат	
40 GDMA	Глицериндиметакрилат	
BPO	Бензоилпероксид	
DHEPT	Дигидрокси-пара-толуидин	

45 Типичный синтез агрегированного наполнителя (F1):  
 Zr/Si нанокластерный наполнитель получали, как описано в US 6,730,156 B1, колонка 25. Подготовительный пример А. Полученные частицы наполнителя были поверхностно обработаны в соответствии со способом, как описано в Подготовительном примере В

US 6,730,156 B1.

## Общий способ получения стоматологической композиции(ий)

Соответствующие компоненты смешивали с использованием скоростного смесителя (Hausschild). Пасту-основу и каталитическую пасту заполняли в двухкамерный картридж (SulzerMixpac). На картридже был установлен наконечник для статического смешивания (SulzerMixpac) и композицию распределяли с помощью устройства с ручным приводом. Соотношение смешивания пасты-основы и каталитической пасты составляло 10:1 для Примеров 1 и 2 и Сравнительных примеров 1-3 и 1:1 для Примера 3. Отверженные пасты анализировали в отношении их свойств. Результаты приведены в Таблице 8.

10 Пример 1:

Таблица 2

Паста А		Паста В	
Компонент	Масса %	Компонент	Масса %
Zr/Si нанокластер	42,5	HDK H-2000	10,0
Aerosil R 711	2,0	Z-ацетат	79,7
SG-YBF100	2,5	BZPBS	10,0
HDK H-2000	4,0	TBPIN	0,3
D-зетакрилат	43,964		
DESMA	4,813		
Медь-процетонат	0,003		
Амин-HCl	0,19		
Ионол	0,03		
Всего:	100	Всего	100

### Сравнительный пример 1:

(Использование неагломерированных нанонаполнителей)

Таблица 3

	Паста А		Паста В
Компонент	Масса %	Компонент	Масса %
Кремнеземный нанонаполнитель	24,0	HDK H-2000	10,0
HDK H-2000	8,7	Z-акетат	79,7
D-зетакрилат	53,677	BZPBS	10,0
DESMA	13,4	TBPIN	0,3
Cu-процетонат	0,003		
Амин-HCl	0,19		
Ионол	0,03		
Всего:	100	Всего	100

### Сравнительный пример 2:

(Использование неагломерированных наночастиц в увеличенном количестве по сравнению со Сравнительным примером 1)

Таблица 4

Паста А		Паста В	
Компонент	Масса %	Компонент	Масса %
Кремнеземный нанонаполнитель	42,5	HDK H-2000	10,0
HDK H-2000	8,5	Z-ацетат	79,7
D-зетакрилат	43,977	BZPBS	10,0
DESMA	4,8	TBPIN	0,3
Си-процетонат	0,003		
Амин-HCl	0,19		
Ионол	0,03		
Всего:	100	Всего	100

Пример 2:

Таблица 5

Паста А		Паста В	
Компонент	Масса %	Компонент	Масса %
Zr/Si нанокластер	42,5	HDK H-2000	10,0
Aerosil R 711	2,0	Z-ацетат	79,7
SG-YBF100	2,5	BZPBS	10,0
HDK H-2000	4,0	TBPIN	0,3
D-зетакрилат	43,964		
Plex 6661	4,813		
Медь-процетонат	0,003		
Амин-HCl	0,19		
Ионол	0,03		
Всего:	100	Всего	100

Сравнительный пример 3:

(Состав, свободный от уретан(мет)акрилата)

Таблица 6

Паста А		Паста В	
Компонент	Масса %	Компонент	Масса %
Zr/Si нанокластер	42,5	HDK H-2000	10,0
Aerosil R 711	2,0	Z-ацетат	79,7
SG-YBF100	2,5	BZPBS	10,0
HDK H-2000	4,0	TBPIN	0,3
D-зетакрилат	10,0		
TEGDMA	38,777		
Медь-процетонат	0,003		
Амин-HCl	0,19		
Ионол	0,03		
Всего:	100	Всего	100

Пример 3:

(1:1 состав)

Таблица 7

Паста А		Паста В	
Компонент	Масса %	Компонент	Масса %
Zr/Si нанокластер	42,5	Zr/Si нанокластер	42,5
Aerosil R 711	1,0	Aerosil R 711	1,0
SG-YBF100	2,5	SG-YBF100	2,5
HDK H-2000	4,0	HDK H-2000	4,0
GDMA	29,7	GDMA	29,0
DESMA	19,0	DESMA	19,0
BPO	1,3	DHEPT	2,0
Всего:	100	Всего	100

Таблица 8

	При- мер 1	При- мер 2	При- мер 3	Сравнитель- ный пример 1	Сравнитель- ный пример 2	Сравнитель- ный пример 3
5	Прочность на изгиб [МПа]	99,0	111,2	144,4	78,4	Не измеримо
10	Работа разрушения [кДж/м <sup>2</sup> ]	7,9	9,4	6,5	10,4	Не измеримо
15	Истирание [мм <sup>3</sup> ]	8,3	9,6	6,9	33,9	Не измеримо
						Не определено

Результаты:

Примеры 1-3 показали высокие значения для прочности на изгиб и работы

разрушения в сочетании с низким истиранием. Использование неагломерированных нанонаполнителей в Сравнительном примере 1 также привело к высокой работе разрушения, но низкой производительности истирания из-за ограниченной нагрузки наполнителя. Увеличение неагломерированных нанонаполнителей в Сравнительном примере 2 привело к получению состава, который в отличие от Примеров 1-3, не может быть распределен и смешан дополнительно в статическом смесителе. Сравнительный пример 3 без уретан(мет)акрилата показал низкие механические свойства и низкое значение для работы разрушения, указывающие на определенную хрупкость.

#### (57) Формула изобретения

1. Стоматологическая композиция, содержащая:

наполнитель (F1), содержащий агрегированные наноразмерные частицы в количестве от 30 до 70 мас. %,

наполнитель (F2), содержащий агломерированные наноразмерные частицы в количестве от 1 до 20 мас. %,

отверждаемый компонент (A1), который является уретан(мет)акрилатом с количеством функциональных групп, по меньшей мере, 2 и с молекулярной массой от 450 до 3000 г/моль,

отверждаемый компонент (A2), который является радикально полимеризуемым (мет)акрилатом с количеством функциональных групп, по меньшей мере, 2, который отличается от компонента (A1),

окислительно-восстановительную отверждающую инициаторную систему,

при этом стоматологическая композиция не содержит неагломерированный и неагрегированный наноразмерный наполнитель в количестве более чем 10 мас. %, где мас. % по отношению к массе всей композиции.

2. Стоматологическая композиция по п. 1, отличающаяся тем, что наполнитель (F1) характеризуется, по меньшей мере, одним или всеми из следующих признаков:

удельная поверхность: от 50 до 400 м<sup>2</sup>/г,

содержит частицы, выбранные из SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и их смесей.

3. Стоматологическая композиция по п. 1, отличающаяся тем, что наполнитель (F2) характеризуется, по меньшей мере, одним или всеми из следующих признаков:

удельная поверхность: от 30 до 400 м<sup>2</sup>/г,

содержит частицы, выбранные из SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их смесей.

4. Стоматологическая композиция по п. 1, отличающаяся тем, что отверждаемый компонент (A1) выбран из:

соединений, имеющих структуру A-(S1-U-S2-МА)<sub>n</sub>,

где А представляет собой соединительный элемент, содержащий, по меньшей мере,

одно звено,

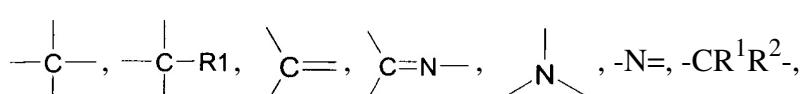
S1 представляет собой спейсерную группу, содержащую, по меньшей мере, 4 звена, соединенных друг с другом,

S2 представляет собой спейсерную группу, содержащую, по меньшей мере, 4 звена, соединенных друг с другом,

U представляет собой уретановую группу, соединяющую спейсерные группы S1 и S2,

МА представляет собой акрилатную или метакрилатную группу,  
n означает от 3 до 6,

звенья А, S1 и S2 независимо выбраны из CH<sub>3</sub>- , -CH<sub>2</sub>- , -O- , -S- , -NR<sup>1</sup>- , -CO- , -CR<sup>1</sup>=,



где R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> независимо выбраны из водорода, алкила, замещенного алкила, алкенила, циклоалкила, замещенного циклоалкила, арилалкила, арила или замещенного арила, при этом указанные звенья могут образовывать линейные, разветвленные или циклические структуры, такие как алкильные, циклоалкильные, арильные, сложноэфирные, уретановые или амидные группы, и их смесей.

5. Стоматологическая композиция по п. 1, отличающаяся тем, что отверждаемый компонент (A2) выбран из глицерин диакрилата, глицерин триакрилата, этиленгликоль диакрилата, диэтilenгликоль диакрилата, триэтilenгликоль диметакрилата, 1,3-пропандиолдиакрилата, 1,3-пропандиолдиметакрилата, trimetilolpropantriakrilata, 1,2,4-бутантиолтриметакрилата, 1,4-циклогександиолдиакрилата, пентаэритрит триакрилата, пентаэритрит тетраакрилата, пентаэритрит тетраметакрилата, сорбит гексакрилата, бис[1-(2-акрилокси)]-п-этоксифенилдиметилметана, бис[1-(3-акрилокси-2-гидрокси)]-п-пропоксифенилдиметилметана, бис-акрилатов и ди(мет)акрилатов этиленгликоля, полиэтиленгликолов и пропиленгликолов с молекулярной массой 200-500, ди(мет)акрилатов этоксилированного бисфенола А, 2,2'-бис(4-(мет)акрилокситетраэтоксифенил)пропанов, бис[3[4]-метакрил-оксиметил-8(9)-трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декилметилтригликолята, 2,2-бис-4(3-метакрилоксипропокси)фенилпропана, ди(мет)акрилатов бисгидроксиметилтрицикло-(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)декана и их смесей.

6. Стоматологическая композиция по п. 1, отличающаяся тем, что окислительно-восстановительная отверждающая инициаторная система содержит компоненты, выбранные из пероксида(ов), компоненты, содержащие фрагмент барбитуровой кислоты, малонил сульфамид(ы) и их смеси.

7. Стоматологическая композиция по п. 1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит, по меньшей мере, один из или все из следующих компонентов:

пластификатор,

видимые в рентгеновском излучении частицы,

пигменты,

добавки, выбранные из замедлителя(ей), противомикробного агента(ов),

- 5 стабилизатора(ов), высвобождающего(их) фторид материала(ов), абсорбента(ов), эмульгатора(ов), антиоксиданта(ов) и увлажняющего(их) агента(ов), красителя(ей) и их смесей.

8. Стоматологическая композиция по п. 1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит пластификатор, выбранный из компонента(ов), содержащего(их)

- 10 полиэтиленгликоловый фрагмент, полипропиленгликоля(ей), дибутил-, диоктил-, динонил- и дифенилфталата(ов), сложного эфира(ов) адипиновой, себациновой и лимонной кислоты, парафинового(ых) масла(ел), глицерин триацетата, этоксилированного и пропоксилированного бисфенол А диацетата и силиконового(ых) масла(ел) и их смесей.

- 15 9. Стоматологическая композиция по п. 1, отличающаяся тем, что характеризуется, по меньшей мере, одним или всеми из следующих параметров:

время работы: от 30 сек до 1,5 мин,

время схватывания: от 2,5 до 6 мин,

прочность на изгиб после отверждения: от 50 до 200 МПа, измеренная в соответствии

- 20 с ISO 4049,

работка разрушения после отверждения от 5 до 15 кДж/м<sup>2</sup>,

ударная прочность после отверждения: от 5 до 15 кДж/м<sup>2</sup>, измеренная в соответствии с ISO 179-1,

- 25 истирание после отверждения: менее чем 20 мм<sup>3</sup>.

10. Стоматологическая композиция по п. 1, отличающаяся тем, что не содержит, по меньшей мере, один из или все из следующих компонентов:

полимеризуемый компонент, содержащий кислотную группу, в количестве более чем 5 мас. %,

- 30 монофункциональные (мет)акрилаты в количестве более чем 5 мас. %,

растворитель в количестве более чем 5 мас. %,

кислотнореактивный наполнитель в количестве более чем 5 мас. %,

частицы наполнителя со средним размером частиц от 1 до 100 мкм в количестве более чем 10 мас. %,

- 35 неагломерированные наноразмерные наполнители в количестве более чем 10 мас. %,

и их смеси.

11. Стоматологическая композиция по п. 1, отличающаяся тем, что характеризуется следующим:

- 40 количество наполнителя (F1): от 30 до 70 мас. %,

количество наполнителя (F2): от 1 до 20 мас. %,

количество отверждаемого компонента (A1): от 1 до 20 мас. %,

количество отверждаемого компонента (A2): от 5 до 60 мас. %,

где мас. % по отношению к массе всей композиции.

- 45 12. Стоматологическая композиция, как описано в любом из пп. 1-11, представленная в виде набора компонентов, содержащего компонент-основу (A) и катализический компонент (B),

при этом компонент-основа (A) содержит:

наполнитель (F1) в количестве от 30 до 70 мас. %,  
 наполнитель (F2) в количестве от 1 до 20 мас. %,  
 отверждаемый компонент (A1),  
 отверждаемый компонент (A2),

*5* отвержающий(е) в темноте инициаторный(е) компонент(ы) (X),

где мас. % по отношению к массе компонента-основы,  
 катализитический компонент (B) содержит:

наполнитель (F2),

отвержающий(е) в темноте инициаторный(е) компонент(ы) (Y),

*10* причем отвержающий(е) в темноте инициаторный(е) компонент(ы) (X) и

отвержающий(е) в темноте инициаторный(е) компонент(ы) (Y) образуют окислительно-  
 восстановительную инициаторную систему.

*15* 13. Стоматологическая композиция, как описано в любом из пп. 1-11, представленная  
 в виде набора компонентов, содержащего компонент-основу (A) и катализитический  
 компонент (B),

при этом компонент-основа (A) содержит:

наполнитель (F1) в количестве от 30 до 70 мас. %,

наполнитель (F2) в количестве от 1 до 20 мас. %,

отверждаемый компонент (A1) в количестве от 1 до 20 мас. %,

*20* отверждаемый компонент (A2) в количестве от 5 до 60 мас. %,

отвержающий(е) в темноте инициаторный(е) компонент(ы) (X),

где мас. % по отношению к массе компонента-основы,

катализитический компонент (B) содержит:

наполнитель (F1) в количестве от 30 до 70 мас. %,

*25* наполнитель (F2) в количестве от 1 до 20 мас. %,

отвержающий(е) в темноте инициаторный(е) компонент(ы) (Y),

где мас. % по отношению к массе катализитического компонента,

причем отвержающий(е) в темноте инициаторный(е) компонент(ы) (X) и

*30* отвержающий(е) в темноте инициаторный(е) компонент(ы) (Y) образуют окислительно-  
 восстановительную инициаторную систему,

при этом ни компонент-основа (A), ни катализитический компонент (B) не содержат  
 какой-либо из следующих компонентов:

полимеризуемый компонент, содержащий кислотную группу, в количестве более  
 чем 5 мас. %,

*35* монофункциональные (мет)акрилаты в количестве более чем 5 мас. %,

растворитель в количестве более чем 5 мас. %,

кислотнореактивный наполнитель в количестве более чем 5 мас. %,

частицы наполнителя со средним размером частиц от 1 до 100 мкм, в количестве  
 более чем 10 мас. %,

*40* неагломерированные наноразмерные наполнители в количестве более чем 10 мас.  
 %.

*45* 14. Набор компонентов для обеспечения пациента стоматологической  
 реставрационной конструкцией, содержащий стоматологическую композицию, как  
 описано в любом из пп. 1-13, и, по меньшей мере, один из или все из следующих  
 компонентов:

зубопротезный материал для слепков,

стоматологический цемент,

адгезив.

15. Применение стоматологической композиции, как описано в любом из пп. 1-13, в качестве или для изготовления коронки(ок), моста(ов), вкладки(ок), накладки(ок), винира(ов) и объемного пломбировочного материала.

*5*

*10*

*15*

*20*

*25*

*30*

*35*

*40*

*45*