

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
A61K 6/00
A61K 6/10 C08G 65/30
C08L 71/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98124677.X

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134248C

[22] 申请日 1998.9.11 [21] 申请号 98124677.X
[30] 优先权
[32] 1997. 9.12 [33] DE [31] 19740234.8
[71] 专利权人 3M 埃斯佩股份公司
地址 联邦德国塞夫尔德
[72] 发明人 G·爱克哈德特 E·万尼克
G·雷切尔 P·比斯格
M·米库拉
审查员 郭 婷

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 聚醚基的牙科用材料
[57] 摘要

本发明涉及聚醚衍生物基的牙科用材料，其中的环状低聚的聚醚含量低于 5.0% (重量)，在确保高精度的造型情况下，具有很好的脱模性能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 聚醚多元醇和其官能化衍生物基的牙科用材料, 其特征在于, 在该聚醚多元醇和其官能化衍生物中环状低聚的聚醚的含量低于5%(重量)。

2. 据权利要求1的牙科用材料, 其特征在于, 在该聚醚多元醇和其官能化衍生物中的环状低聚的聚醚的含量低于0.9%(重量)。

3. 据权利要求1或2的牙科用材料, 其特征在于, 在该聚醚多元醇和其官能化衍生物中的, 其摩尔质量低于500克/摩尔的环状低聚的聚醚含量低于0.5%(重量)。

4. 据权利要求1或2的牙科用材料, 其特征在于, 在该聚醚多元醇和其官能化衍生物中的, 其摩尔质量低于350克/摩尔的环状低聚的聚醚含量低于0.2%(重量)。

5. 据权利要求1或2的牙科用材料, 其特征在于, 它是由聚醚多元醇制备的, 后者本身是在强酸的参与下, 通过四氢呋喃与环氧乙烷的共聚合反应制得的。

6. 据权利要求1或2的牙科用材料, 其特征在于, 它是由聚醚多元醇制备的, 后者含有环氧丙烷单元以及四氢呋喃单元。

7. 据权利要求1或2的牙科用材料, 其特征在于, 它是由聚醚多元醇制备的, 后者含有环氧乙烷单元和环氧丙烷单元以及四氢呋喃单元。

8. 据权利要求1或2的牙科用材料, 其特征在于, 使聚醚多元醇衍生物与氮丙啶基进行官能化作用。

9. 据权利要求1或2的牙科用材料, 其特征在于, 使聚醚多元醇衍生物与含双键的基团进行官能化作用。

10. 据权利要求9的牙科用材料, 其特征在于, 所述含双键的基团是丙烯酰基、甲基丙烯酰基、烯丙基、乙烯基、乙烯醚基, 以及马来酸基。

11. 据权利要求1或2的牙科用材料, 其特征在于, 使聚醚多元醇衍生物与环氧基进行官能化作用。

12. 应用于据权利要求1-11之一的牙科用材料的聚醚多元醇衍生物的制备方法, 其特征在于, 在用氮丙啶基和/或含双键的基团和/或环氧基进行官能化作用以前, 用膜分离方法, 将环状低聚的聚醚从聚醚多元醇中除去。

13. 应用于据权利要求1-11之一的牙科用材料的聚醚多元醇衍生物的制备方法, 其特征是, 在用氮丙啶基和/或含双键的基团和/或环氧基对聚醚多元醇进行官能化作用后, 用萃取方法, 将环状低聚的聚醚除去。

14. 据权利要求12或13的聚醚多元醇衍生物的制备方法, 其特征是, 用C₄-C₁₂的烃进行萃取, 除去其中的环状低聚的聚醚。

15. 据权利要求1-11之一的牙科用材料的应用, 其中用于口腔学或牙齿工艺领域的造型。

聚醚基的牙科用材料

本发明涉及聚醚衍生物基的牙科用材料，其制备方法以及其作为造型材料的应用。

聚醚衍生物的制备以及作为牙科用材料的应用已长时间为人们周知。例如，德国专利文献DE-C-1745810描述了氮丙啶基-聚醚基的造型物体的制备。

在德国专利文献DE-C-3246654，欧洲专利文献EP-A-0421371和EP-A-0110429中，描述了氮丙啶基-聚醚在聚醚造型材料中的应用。欧洲专利文献EP-A-0460478描述了聚醚-聚氨酯丙烯酸酯基的光硬化的造型材料。

借用适当的造型物料所构成的患者嘴中的具体比例的造型物，是制备精度配合的假牙，齿顶冠、齿桥、镶入物与镶上物的先决条件。

已知的聚醚衍生物基物料制成的造型物料，由于其亲水性特点，可以得到非常高精确度的压模(压印模)。

然而，这些物料也有缺点，即不容易脱模。也就是说，在压模取出时的压模的脱模性能，以及填充压模后的石膏模型的脱模性能，都不令人满意。

本发明的目的是，制备聚醚衍生物基的牙科用材料，它克服了上述的缺点，而且可容易脱模。

据本发明提出的聚醚衍生物基的牙科用材料，就可以解决上述目的，该物质的特征在于，环状低聚的聚醚含量低于5%(重量)，并优选低于0.9%(重量)。

据本发明，令人惊奇地发现：在聚醚物质中存在的环状聚醚低聚物具有重大作用，即它会使在压模取出时的压模的脱模性能，以及在填充压模后的石膏模型的脱模性能变差。

在牙科用材料中所用的基础的聚醚衍生物是聚醚多元醇，它们可以根据不同的聚合方法制备，而且通常其摩尔质量是500-10,000克/摩尔。

众所周知(G.Pruckmayr等人, ACS,Symp,Ser.172,(1981年), 第197-203页), 在根据四氢呋喃或环氧乙烷的均聚合反应方法, 或者根据四氢呋喃与环氧乙烷的共聚合反应方法制备聚醚二醇时, 在强酸的催化作用下, 除了形成线型的聚醚二醇外, 还制得环状的低聚物, 并且在一定反应条件下, 制得的环状低聚物的含量可低于20%(重量)(据德国专利文献DE-A-3514547), 通常在工业上聚醚多元醇的情况下含量低于10%(重量)。

根据不同的共聚用单体的组成和反应条件, 使上述环状的低聚物具有不同的环大小, 以及不同的插入的单体单元的比例。

此外, 现有技术的方法也涉及除去上述环状的低聚物。例如, 专利文献EP-A-0153794描述借助于庚烷通过萃取方法脱除环状的低聚物。

专利文献DE-A-3514547, DE-A-3607946与DE-A-3730888皆描述过用萃取方法脱除上述环状的低聚物。

专利文献EP-A-0305853介绍了在短路蒸发器中用前接的真空蒸馏的三相萃取工艺。

专利文献DE-A-19530388描述了无气味, 高分子的聚醚多元醇。它通过加入水, 在110-150℃的温度和减压下被净化。该净化过程会降低强烈气味的化合物的含量。而且使被净化的聚醚适用于制备由聚醚多元醇制成的, 无放射的聚合物, 化妆物品, 以及药用产品。

在牙科用材料中, 迄今无人考虑对环状的低聚物的脱除, 因为, 这种牙科用材料具有优良的特性, 因此无需去除环状的低聚物。而在本发明中, 令人惊奇地发现, 如前所述, 聚醚物料的难脱模性归诸于环状的低聚物的存在。通过脱除环状的低聚物, 会使聚醚基的牙科用材料, 不仅保留良好的压模精确性, 同时也可以容易脱模。

在给定的单体加入比例下, 环状的低聚的聚醚的总量, 其各类型相互间的分布, 以及环状低聚物的摩尔量分布是受反应温度, 以及反应期间实现的单体浓度变化曲线的影响。

可以据气相色谱方法，用FID检测器及GC-MS耦合器检测分析环状低聚的聚醚的含量，以及各低聚物型的分布。

根据有利的实施方案，在该聚醚多元醇和其官能化衍生物中的，其摩尔质量低于500克/摩尔的环状低聚的聚醚含量低于0.5%(重量)。进一步地，在该聚醚多元醇和其官能化衍生物中的，其摩尔质量低于350克/摩尔的环状低聚的聚醚含量低于0.2%(重量)。

上述对环状的低聚聚醚的脱除，既可以在聚醚多元醇的过程中实施，也可以在其与氮丙啶基，含双键基及环氧化物基的官能作用后实施。其中，采用蒸馏与萃取方法，或者膜分离方法。

在蒸馏分离方法中，由于高温会导致热损害的危险。因此，经蒸馏纯化的聚醚多元醇大多数可能具有令人不可接受的气味。

已经官能化作用的聚醚多元醇的蒸馏纯化过程，由于会导致过早的聚合反应的危险，因此很难实施。在环状低聚的聚醚的萃取脱除方法中，基本上用含4-12个碳原子的烃进行萃取。据已知的液体/液体分离方法(参见Ullman工业化学百科全书，第5版。B3卷：单元操作)上述萃取过程可以连续地或间断地实施。上述用烃对环状低聚的聚醚进行萃取脱除的过程，既可以在聚醚多元醇阶段实施，也可以在官能化作用后实施。事实证明，在制备用作牙科用材料的聚醚衍生物中，宜使据萃取法的脱环状物质的净化步骤与官能化作用以后的净化步骤相结合。

用于官能化作用的聚醚多元醇最好是通过四氢呋喃与环氧乙烷，以10:1-1:1，优选5:1-3:1的摩尔比例，在强酸例如，硼-氟化物-醚类的存在下，进行共聚合反应制得的。

同样地，用于官能化作用的聚醚多元醇，除了含有四氢呋喃单元外，也可以含有环氧乙烷单元和/或环氧丙烷单元。

聚醚多元醇至少含有2个羟基，然而也可以在每个分子中含有低于20个的羟基。

用作官能化作用的聚醚多元醇的摩尔质量(M_n)可以是500-20,000，优选2,000-10,000克/摩尔。可以据专利文献DE-C-1745810中描述的方法用氮丙啶基进行官能化作用。

可以据德国专利文献DE-A-19534668, 用环氧化物基团, 例如3, 4-环氧环己基基团进行官能化作用。可以据专利文献DE-A-4406858中的实例1, 用(甲基-)丙烯酸酯基进行官能化作用。可以据已知的伯醇的转化反应方法, 用烯丙基, 乙烯基, 乙烯醚基, 及马来酸酯基进行官能化

作用。

经官能化作用后，可把聚醚衍生物制成牙科用材料，它可以通过形成聚合物的反应进行硬化。上述形成聚合物的反应最好是游离基的和阳离子的聚合反应，以及氢化硅烷化反应。

基本去除环状低聚的聚醚的，官能化的聚醚衍生物可以在十分不同的牙科医药或牙科工艺应用的牙科用材料中应用。该应用领域最好是单相的和双相的牙科医药的造型及咬合记录。

用下列实施例进一步详述本发明。

实施例

据制备实施例1，可以制备出一个具有低含量环状低聚物的混合聚醚-二甲基丙烯酸酯。制备实例2描述了用据专利文献DE-C-1745810制备的双氮丙啶基聚醚，从而制备出一个具有低含量环状低聚的聚醚的双氮丙啶基聚醚。

用气相色谱法分析测定制备实例1与2的聚醚衍生物中环状低聚的聚醚的剩余量。

分析方法

在气相色谱测定方法中，采用Chrompack公司的具有FID检测器的气相色谱仪(CP9000)，检测器区的温度为330℃。谱柱是采用Chrompack公司的10m DMS-毛细管。用氢气作为气体载体，其压力为30KPa。其分离是按温度程序进行的(起始100℃，终止300℃，升温率20℃/分钟)。每次注入1微升的试验溶液(2%(重量)于二氯甲烷中)。作为内部标准，使用Merck公司的冠醚，15-冠醚-5。用PE-Nelson公司的评测应用软件Turbochrom测算峰面。

制备实施例1与2的聚醚衍生物用于制备实例1-7的牙科用材料。

压模的取出性能是各在8个具有不同全付假牙状况的受试者(Probanden)，通过两次实施评估的。其中，主观印象取平均值。

下面列出用于表示上述取出性的评价等级：

1=很好

2=好

3=合格

4=劣

5=差

制备实例1

制备一个具有低含量环状低聚物的混合聚醚-二甲基丙烯酸酯。

把通过环氧乙烷与四氢呋喃以1:3摩尔比例进行阳离子的共聚合反应制得的，其摩尔质量(Mn)为6500的混合聚醚二醇，与甲基丙烯酸酐，如同专利文献DE-A-4406858中实例1描述的方法，在氢氧化钾的催化作用下进行反应，转化成混合聚醚-二甲基丙烯酸酯。

搅拌下，向上述反应混合物中加入2%的氢氧化钾水溶液，使其呈中性。向该双相混合物中盖上一层庚烷，使由此形成的三相混合物在10℃下搅拌2个小时，把庚烷相除去后，再次盖上一层庚烷，重新形成第三相。该过程重复三次。接着除去其中的庚烷相与水相。

经加入200ppm的4-甲氧基苯酚后通过在50℃下的真空蒸馏，从中间相中除去残留的水份。

上述制得的混合聚醚-二甲基丙烯酸酯是无色的，其双键当量是3420克/摩尔。

据上述的气相色谱分析方法，其中的环状的聚醚低聚物含量是0.09%(重量)。

制备实施例2

制备无环状物质的氮丙啶基聚醚

500重量份根据专利文献DE-C-1745810制备的氮丙啶基聚醚，其中其数均摩尔质量为6100克/摩尔，其环氧乙烷单元对四氢呋喃单元的加入比例为1:3.6，并含有8.2重量份的环状的低聚的聚醚。经氮丙啶基官能化作用后，用水洗涤5次。没有进行中间的干燥过程，就直接在上述500重量份氮丙啶基聚醚中盖上一层300重量份的己烷，并在20℃下搅拌之。然后，除去上面的相(己烷相)，而且在残留物上又盖上一层300重量份的己烷。

上述过程重复7次，最后除去己烷相及含水相。在对己烷相加工处

理之后,可以获得450重量份的,含有0.25%(重量)的环状低聚的聚醚的双氮丙啶基聚醚。

制备实例3-5及制备比较实例1

基本组分的制备

通过下列特征配制品的混合，各制得100份重量的基本组分

成分	制备-实施例3基本糊料B1重量%	制备-实例4基本糊料B2重量%	制备-实例5基本糊料B3重量%	制备-比较实例1基本糊料VB1重量%
据制备实例2的氮丙啶基聚醚	57.1	53.8	51.3	-
二苄基甲苯	12.4	13.9	16.3	11.2
氢化牛脂	14.6	15.8	15.1	14.5
硅藻土	13.3	13.9	14.7	13.9
色料	2.6	2.6	2.6	2.6
据专利文献DE-C-1745810制备的氮丙啶基聚醚，其Mn=6100克/摩尔环氧乙烷单元对四氢呋喃单元的加入比例是1:3.6，并含有8.2%(重量)的环状的低聚物	-	-	-	57.8

制备实施例6

制备催化剂成分K₁

把32.9重量份的，据专利文献DE-A-2515593的实施例27制备的铕盐，32.0重量份的乙酰基三丁基柠檬酸酯，5.8重量份的，其平均摩尔质量为6500的由环氧丙烷与环氧乙烷嵌段共聚的表面活性剂，19.1重量份的焦硅酸，9.5重量份的硅藻土，以及0.7重量份的色料捏合成100重量份的，用于使基本组分硬化的催化剂糊料K₁。

实施例1-3及比较实施例1

压模的制备

把上述制备的催化剂成分和基本组分，以1:5的重量比在混合机上相混合，然后把混合物放在一个金属盘上。用勺匙装满该混合物，伸入受试者的嘴中，以制成压模。经在嘴中停留6分钟后(自混合开始时计)，从嘴中取出压模。

按1:5比例混合的造型物质的组成

	催化剂糊料	基本糊料
实施例1	K ₁ (据制备实施例6)	B ₁ (据制备实施例3)
实施例2	K ₁	B ₂ (据制备实施例4)
实施例3	K ₁	B ₃ (据制备实施例5)
比较实施例1	K ₁	VB ₁ (据制备比较实施例1)

压模的取出性能以描述的方式评估，结果列于下表中：

据实例1-3和比较实例1的物质的检验结果

	“取出性能”平均值
实例1	2.7
实例2	1.6
实例3	1.3
比较实例1	4.3

把据本发明实施例的试验结果与比较实施例1的结果相比较，可以明显看出据本发明的物质具有优越性。

制备实例7

制备造型材料

把59.3重量份的，据制备实例1的混合聚醚-二甲基丙烯酸酯与0.9重量份的萤光素(Lucirin)TPO(BASF)，30重量份的，具有245克/摩尔的双键当量的聚氨酯二甲基丙烯酸酯，及6.1重量份的，其摩尔质量为880克/摩尔，其双键当量为250克/摩尔的多丙烯酸酯相混合。然后，向上述混合物中加入3.7重量份的高分散性的硅酸(HDK, N20, Wacker公司产品)以进行触变效应。

实施例4

把据制备实施例7制备的造型材料涂放在一个高透明性的塑料盘上。然后，用压模勺匙装满该物质，伸入受试者的嘴中。

用灯光，通过上述压模勺匙的塑料，使造型物质曝光，该可见光辐射400-500nm的波长。

经2和1/2分钟后，取出压模。

对8个受试者进行上述过程，试验结果是一致的，即只少许用力就可取出压模，与此相对，用比较实例1的造型物质制成的压模，在取出时就不令人愉快了。