

申請日期	90 年 8 月 20 日
案 號	90120417
類 別	A61C 13/68

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含有混成填料之齒用複合材料以及彼之製法
	英 文	Dental composites containing hybrid fillers and process for their production
二、發明 人	姓 名	(1) 喬肯·歐坎培 Alkemper, Jochen (2) 喬金·拜德 Binder, Joachim (3) 哈瑞德·瑞許 Rentsch, Harald
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國菲爾海市花園地街八號 Gartenfeldstrasse 8, D-68519 Viernheim, Germany (2) 德國愛根史坦－里歐波德夏芬奧托漢街十號 Otto-Hahn-Strasse 10, DE-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (3) 德國漢諾市格魯諾街十七號 Grunaustrasse 17, D-63457 Hanau, Germany
	三、申請人	
	姓 名 (名稱)	(1) 提古沙公司 Degussa Aktiengesellschaft
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國杜塞爾朵夫班尼格聖佩雷茲一號 Bennigsenplatz 1, DE-40474 Dusseldorf, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 武夫剛·偉伯 Weber, Wolfgang 賀柏特·波普 Bopp, Hubert

裝

訂

線

申請日期	90 年 8 月 20 日
案 號	90120417
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人 創作	姓 名	(4) 漢斯·瑞茲赫普特－克萊索 Ritzhaupt-Kleissl, Hans-Joachim (5) 喬根·赫賽歐特 Hausselt, Jurgen
	國 籍	(4) 德國 (5) 德國 (4) 德國瓦多夫市歐登瓦德街七號 Odenwaldstrasse 7, D-69190 Walldorf, Germany (5) 德國傑瑪賽市莫薩爾特街二十號 Mozartstrasse 20, D-76726 Germersheim, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權
德國 2000 年 8 月 26 日 100 42 050.8 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝訂線

五、發明說明 (1)

本發明係關於齒用材料及製造此材料的方法。本發明亦係關於嶄新的混成填料。

具體而言，本發明係關於齒用材料，其係基於作為黏合劑的可聚合（例如，乙烯系不飽和）單體、環氧化物、ormocers、液晶型單體、oxethanes、螺旋原酸酯或者螺旋原碳酸酯，供冷、熱、或光－聚合用的觸媒，相對於齒用材料為 0.5－7.5 重量%的混成填料（A）以及相對於齒用材料為 0.0－9.5 重量%的其他填料（B）及 0.0－2 重量%的其他習知添加劑。

因為使用含汞材料（汞合金）於牙齒的重建可能會對健康造成危害，所以尋找新的不含汞的製劑即有其強烈的需求。

U S 5 4 2 6 0 8 2 提及多孔性玻璃陶瓷，其係用於製造特殊觸媒。彼處提及的陶瓷應具有 > 2 0 0 0 立方毫米／克的最小孔洞體積。該等高孔洞體積使得該等材料不適合在齒用材料中作為填料，因為生成的填充物具有低強度。

揭示於 E P 4 8 6 8 1 中的經過填充的無機多孔性顆粒係包含非晶形玻璃的填料。但是，此處提及之齒用材料的缺點在於，因為其結構及尺寸的緣故，當施用時，填料的顆粒可能會滲入肺臟，其造成的疾病危機和石棉沉滯症相當。

E P - A 0 5 3 0 9 2 6 揭示包含可聚合單體及無機填料的齒用化合物，其包含 2 0 - 8 0 重量%之平

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (2)

均粒徑為 1 . 0 至 5 . 0 微米的球形無機氧化物顆粒及 8 0 - 2 0 重量 % 之粒徑大於 0 . 0 5 微米且小於 1 . 0 微米的球形無機氧化物顆粒，後一種組份至少有 5 重量 % 係位於 0 . 0 5 至 0 . 2 微米的範圍內。無機顆粒幾乎完全是矽、鋯、鋁及鈦的無機氧化物的球形顆粒或者是選自週期表 I - I V 族之元素和矽形成之混合氧化物的球形顆粒。球形顆粒係藉諸如烷氧基矽烷的水解聚合作用製得並且亦可利用諸如 γ -異丁烯醯氧丙基三甲氧基矽烷施以表面處理。此處提及的填料可以視需要包含自單一材料製得之顆粒的混合物。

D E 1 9 6 1 5 7 6 3 揭示載有單體的非晶形二氧化矽玻璃。玻璃係以均相的方式積聚，所以無法以依據本發明的混成填料稱之。

D E 1 9 8 4 6 5 5 6 提出作為填料組份的多孔性玻璃陶瓷。玻璃陶瓷在此處係視為部份結晶材料，其係由非晶形 $S i O_2$ 格層 (compartments) 積聚而成，其中依據本發明之晶形氧化物的格層係經過包埋 (亦參見 Ullman' s Encyclopaedia of Industrial Chemistry 5th Ed . , A12, p . 433 ff)。因此，此係另一種混合氧化物，易言之，其係以均相方式積聚的材料。迄今提出的齒用複合材料已達到汞合金填充物的強度，因此該等複合材料可用於牙齒的咀嚼面。但是，除了強度之外，亦須考慮複合材料的光學性質，其應該和周遭的天然牙齒盡可能地溶合。填料亦須具有足夠的不透射線性 (不透射線性) 以使牙醫師能

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (3)

夠確認填充物是否正確的放置。

因此，本發明之目的係開發另一種齒用填充料，其能夠盡可能地滿足以上的規範。具體而言，齒用材料應具有改良的抗磨性以及相當良好的聚合收縮性與高強度。此外，聚合物基質應盡可能地防止其被來自水解分裂的無機填充料所拆解。如有需要，齒用材料亦應具有不透射線性並且應足夠透明以使其得以嵌入牙齒孔洞中且以單一步驟照光硬化。

本發明之另一目的係提供特定填充料，其適合用於依據本發明的齒用材料中。

此目的，因為和齒用材料有關，所以係藉具有如申請專利範圍第 1 項之特徵的齒用材料來達成。附屬申請專利範圍第 2 - 8 項涵蓋經過保護之齒用材料的特定實施例。申請專利範圍第 9 - 12 項揭示依據本發明之用於製造齒用材料的方法。申請專利範圍第 13 項係關於以此方式製得的齒用材料。特定填充料的細節係藉申請專利範圍第 14 項之表現特徵部分的特性來說明。申請專利範圍第 15 項亦係關於依據本發明之多孔性填充料。

藉基於以下之齒用材料的提供，即，可聚合（例如，乙烯系不飽和）單體、環氧化物、ormocers、液晶型單體、oxethanes、螺旋原酸酯或者螺旋原碳酸酯，供冷、熱、及／或光－聚合用的觸媒，相對於齒用材料為 0.5 - 75 重量 % 的混成填充料（A）以及相對於齒用材料為 0.0 - 95 重量 % 的其他填充料（B）及 0.0 - 2 重量 % 的其他

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

裝

五、發明說明 (4)

習知添加物 (C)，其中混成填料 (A) 包含填料 (B) 與週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽、硼化物、氮化物、碳化物及／或矽化物之一或多種主要顆粒的燒結均相混合物，極佳的齒用材料可以無法預見的方式製得。具體而言，降低的磨蝕性係此齒用材料令人驚異的特性，因為填料之無機部分中的微斷裂的尺寸受到限制，所以每一個微斷裂均在燒聚後之各別顆粒的相邊界處結束（斷裂控制）。但是，完全由一種材料製得的填料組份，其產生的斷裂會延伸通過填料的本身。此會使較大的填料組份易於折斷，因此亦增加磨蝕。

齒用材料（混成填料（A）及未內含於（A）中的填料（B））中顆粒之尺寸間的關係多有變化。其應該以填料盡可能緻密地充填的方式建立，一方面可使聚合物收縮降至最低，另一方面亦可以增加齒用材料的強度。依據本發明之混成填料（A）在齒用材料中的最適尺寸為 1 - 200 微米，特別是 3 - 90 微米。

至於混成填料（A）中之填料（B）對週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽、硼化物、氮化物、碳化物及／或矽化物之一或多種主要顆粒的尺寸比率，關於本技藝之人士可視所需的混成填料為何及視實用性而自由地選用。尺寸比率最好在 $> 1 : 1 - 1 : 20000$ 的範圍內，以 $1 : 10 - 1 : 1000$ 為較佳。至於混成填料（A）中之填料（B）對週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽、硼化物、氮化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (5)

物、碳化物及／或矽化物之一或多種主要顆粒的重量比率，其可以位於嫻於本技藝之人士所認可的範圍內。相對於 (A) 之總重量，填料 (B) 的量以 25 - 75 重量 % 為較佳。混成填料 (A) 之視需要使用的多孔性組份 (填料 (B) 與主要顆粒) 可以共同燒結，直到填料已緻密地積聚並且不再含有任何孔洞為止，視溫度及燒結時間而定。較低溫度下實施較短時間的燒結可使孔洞體積及孔徑以具優勢的方式選定，以使得特殊的單體滲入孔洞並形成內部的單體分佈。因此，填料 (A) 為較佳者，其具有 $> 0 - 2000$ 立方毫米／克的孔洞體積，以 $50 - 1500$ 立方毫米／克為較佳。混成填料 (A) 的孔徑以 $> 0 - 1000$ nm 為較佳，特別是 $20 - 100$ nm。

如上所述，多孔性混成填料 (A) 亦可載有可聚合或者經過聚合的 (例如，乙烯系不飽和) 單體、環氧化物、ormocers、液晶型單體、oxethanes、螺旋原酸酯或者螺旋原碳酸酯。此較佳的實施例係用以在填料中生成聚合物網絡，其能夠和存在於齒用材料中的有機聚合物在外側 (exo-side) 反應。有機聚合物基質和無機填料的化學插入由是得以達成，其極難以毀壞。所以填料的壽命得以延長。

DE 198 46 556 提出一個具優勢的流程。彼處提及的流程因此亦適用此處。含有週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽及／或磷酸鹽之主要顆粒的混成填料 (A) 具有特佳的效能。

本發明亦係關於基於以下之齒用材料的製法，即，作

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (6)

爲黏合劑之可聚合 (例如 , 乙烯系不飽和) 單體、環氧化物、ormocers、液晶型單體、oxethanes、螺旋原酸酯或者螺旋原碳酸酯, 供冷、熱、或光—聚合用的觸媒, 相對於齒用材料爲 0 . 5 — 7 . 5 重量 % (最好爲 2 . 5 — 7 . 5 重量 %) 的混成填料 (A) 以及相對於齒用材料爲 0 . 0 — 9 . 5 重量 % 的其他填料 (B) 及 0 — 2 重量 % 之其他的習知添加劑 (C) , 其特徵爲混成填料 (A) 係藉填料 (B) 與週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽、硼化物、氮化物、碳化物及 / 或矽化物之一或多種主要顆粒之混合物的燒結而製得。燒結溫度可以如上所述的方式變化, 燒結溫度會影響孔洞體積及孔洞特性。欲選用之溫度視離析物而定。其通常 $> 500^{\circ}\text{C}$ 且 $< 1500^{\circ}\text{C}$, 以 $> 700^{\circ}\text{C}$ 且 $< 1200^{\circ}\text{C}$ 爲較佳。

燒結前, 混成填料 (A) 可在 $< 200^{\circ}\text{C}$ 之溫度下施以噴霧乾燥, 溫度以 $< 130^{\circ}\text{C}$ 爲較佳。嫻於本技藝之人士相當瞭解適宜的噴霧乾燥方法爲何 (Lukasiewicz, L . S . : J . Amer . Ceram . Soc . 1998, 72(4), 617-624) 。欲施以噴霧乾燥的混合物可以利用嫻於本技藝之人士所習知的方法製得 (例如 M . Guglielmi 等人的 J . Non-Cryst . Solids 1988, 100, 292-297) 。

當多孔性混成填料 (A) 的孔洞載有可聚合或者經過聚合的 (例如 , 乙烯系不飽和) 單體、環氧化物、ormocers、液晶型單體、oxethanes、螺旋原酸酯或者螺旋原碳酸酯時, 可以製得更爲適宜的填料。此可藉以下方式達成, 即

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)

，將孔洞載以氣態或液態單體，然後再視需要將單體在填料中施以聚合。經過負載的混成填料 (A) 因此可視需要以已聚合之型態摻至齒用化合物中或者存在於填料中的單體組份可以和齒用化合物在同一時間於孔洞內聚合。在

D E 1 9 8 4 6 5 5 6 中，兩種流程均經過充分的評估。彼處揭示的流程因此亦適用此處。

本發明的另一個進展係關於可以如上所述的依據本發明之方法製得的齒用材料。

本發明亦係關於混成填料 (A) 本身，其特徵在於混成填料 (A) 包含填料 (B) 與週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽、硼化物、氮化物、碳化物及／或矽化物之一或多種主要顆粒的燒結多相混合物。混成填料 (A) 最好具有針對此材料說明如上的尺寸、尺寸比等性質。其最好利用如上所述的燒結法製得。混成填料 (A) 最好用於齒用材料中，其原則上可用以強化塑料。

在本發明的特佳進展中，多孔性混成填料 (A) 可以包含填料 (B) 與週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽、硼化物、氮化物、碳化物及／或矽化物之一或多種主要顆粒的燒結多相混合物或者可以載有可聚合或者經過聚合的 (例如，乙烯系不飽和) 單體、環氧化物、ormocers、液晶型單體、oxethanes、螺旋原酸酯或者螺旋原碳酸酯。同樣的，此填料亦可藉以下方法製得，即，其中混成填料 (A) 被載以氣態或液態單體，再視需要

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

在填料中聚合。然後，其可以摻至諸如齒用化合物中。該等載有可聚合或者經過聚合的（例如，乙烯系不飽和）單體、環氧化物、ormocers、液晶型單體、oxethanes、螺旋原酸酯或者螺旋原碳酸酯的多孔性混成填料（A）特別適合用於齒用材料的製造，其通常可用以強化塑料。

黏合劑：

基於可聚合，乙烯系不飽和單體且為嫻於本技藝之人士所熟知的所有黏合劑均可作為齒用材料的黏合劑。可以成功使用的可聚合單體包括含有丙烯酸及／或異丁烯酸基團者。具體而言，其包括 α -氰基丙烯酸、（甲基）丙烯酸、胺基甲酸乙酯（甲基）丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、山梨酸、馬來酸及衣康酸和一元醇或二元醇生成的酯類；（甲基）丙烯酸鹽胺，例如，N-異丁基丙烯酸鹽胺；羧酸的乙烯酯，例如，乙酸乙烯酯；乙烯醚，例如，丁基乙烯醚；單-N-乙烯基化合物，例如，N-乙烯基吡咯烷酮；及苯乙烯與其衍生物。以下所示的單及多官能（甲基）丙烯酸酯及胺基甲酸乙酯（甲基）丙烯酸係特別適宜者。

（a）單官能（甲基）丙烯酸酯

（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸正丙酯或異丙酯、（甲基）丙烯酸酯正丁酯、異丁酯或第三丁酯及（甲基）丙烯酸2-羥基乙酯。

（b）雙官能（甲基）丙烯酸酯

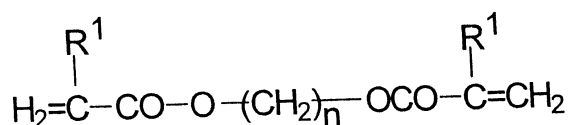
以下通式的化合物：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

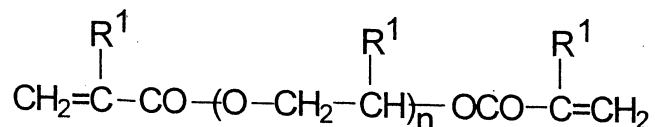
訂

五、發明說明 (9)



其中 R^1 是氫或甲基且 n 是 3 至 20 的正整數，例如，丙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇及二十烷二醇的二（甲基）丙烯酸酯，

以下通式的化合物：



其中 R^1 是氫或甲基且 n 是 1 至 14 的正整數，例如，乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、十二甘醇、十四甘醇、丙二醇、二丙二醇及十四丙二醇；及二（甲基）丙烯酸甘油酯、2，2'-雙〔對位-（ γ -異丁烯醯氧- β -羥基丙氧基）-苯基丙烷〕或者雙-GMA、雙酚A-二異丁烯酸酯、新戊基乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、每分子具有 2 至 10 個乙氧基的 2，2'-二（4-異丁烯醯氧聚乙氧苯基）丙烷及 1，2-雙-（3-異丁烯醯氧-2-羥基丙氧基）丁烷。

（c）三或多官能（甲基）丙烯酸酯

三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯及季戊四醇-四（甲基）丙烯酸酯。

（d）胺基甲酸乙酯（甲基）丙烯酸酯

含有 2 莫耳羥基之（甲基）丙烯酸酯單體和 1 莫耳二

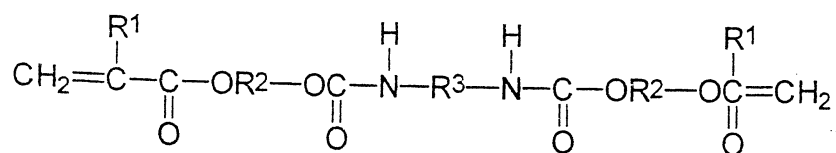
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (10)

異氰酸酯的反應產物及具有兩個 N C O 端末基團之胺基甲酸乙酯聚合物和異丁烯酸單體的反應產物，其具有以諸如下通式表示的羥基：



其中 R¹ 係指氫或甲基，R² 表示伸烷基且 R³ 表示有機基團。

可以最具優勢之方式使用於依據本發明之齒用材料中的單體包括 2，2-雙-4-(3-異丁烯醯氧-2-羥基丙氧基)-苯基丙烷 (Bis-GMA)、3，6-二噁伸辛基二異丁烯酸酯 (TEDMA)、及／或 7，7，9-三甲基-4，13-二氧-3，14-二噁-5，12-重氮-十六烷-1，16-二氧-二異丁烯酸酯 (UDMA)。

環氧化物的說明示於諸如

DE 961 48 283 A1 中。名詞 ormocers 係指以有機方式改質的聚矽氧烷，例如，示於諸如

DE 41 33 494 C2 或者

DE 44 16 857 中並且可以用於齒用化合物者。液晶形齒用單體係揭示於

EP 0 754 675 A2 中。作為齒用單體的 oxethanes 係揭示於 US 5 750 590 及

DE 951 06 222 A1 中。螺旋原碳酸酯係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)

揭示於諸如 U S 5 5 5 6 8 9 6 中。所示的單體係單獨使用或者以多種單體之混合物的型態使用。

觸媒：

齒用材料可在熱、冷或光的作用下聚合，視所用的觸媒種類而定。習知的過氧化物，例如，過氧化二苯醌、過氧化二月桂醌、過辛酸第三丁酯或者過苯甲酸第三丁酯，可以作為供熱聚合用的觸媒，但是亦可以使用 α, α' -偶氮-雙(異丁醌乙酯)、苯頻娜醇(benzopinacol)及 2, 2'-二甲基苯頻娜醇。諸如二苯甲酮及其衍生物與苯偶姻(benzoin)及其衍生物可以作為供光聚合用的觸媒。其他的較佳光敏劑有 α -二酮，例如，9, 10-菲醌、雙乙醌、糠偶醌(furile)、茴香偶醌(anisile)、4, 4'-二氯苯偶醌及 4, 4'-二烷氧基苯偶醌，以樟腦醌為最佳。光敏劑最好和還原劑併用。還原劑的實例有胺類，例如，氰乙基甲基苯胺、異丁烯酸二甲胺基乙酯、三乙胺、三乙醇胺、N, N-二甲基苯胺、N-甲基二苯基胺、N, N-二甲基-均二甲代苯胺與 N, N-3, 5-四甲基苯胺及 4-二甲胺基苯甲酸乙酯。

自由基供應系統係作為供冷聚合用的觸媒，例如，苯甲醌或者月桂醌過氧化物，以及胺類，例如，N, N-二甲基-均二甲代苯胺或者 N, N-二甲基-對位-甲苯胺。二元硬化系統亦可以用於催化作用，例如，具有胺類及過氧化物的光起始劑。UV-光硬化觸媒和可見光硬化觸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

媒的混合物可以作為光觸媒。該等觸媒在齒用材料中的量通常介於 0 . 0 1 及 5 重量 % 之間。

依據本發明的齒用材料最好以牙齒填充材料使用。牙齒填充材料亦利用兩組份材料製得，其在混合之後會冷硬化。其組成和光硬化材料者類似，此處係將光致觸媒（例如，苯甲醯過氧化物）摻成一膏狀物並將諸如 N，N - 二甲基 - 對位 - 甲苯胺摻成另一膏狀物。將約略等量的兩種膏狀物實施混合即製得牙齒填充材料，其會在數分鐘內硬化。如果將胺自後一種材料剔除並且僅以諸如苯甲基過氧化物作為觸媒，則製得熱硬化的齒用材料，其可用於鑲嵌物或齒列。為了製得鑲嵌物，病患口中的孔洞被製成模槽並由是製得石膏模型。將膏狀物填入石膏模型的孔洞中並將整個模型在加壓容器中及熱的作用下聚合。將鑲嵌物取出，施以加工，然後再膠合至病患口中的孔洞中。

齒用材料：

依據本發明的齒用材料係指用於牙齒重建的材料，例如，填充、鑲嵌物或修整物、固定膠合劑、玻璃離聚物膠合劑（glass ionomer cement）、compomers、供齒冠及齒橋用的膠合材料、供齒列用的材料、象牙質黏合劑、填充材料、齒根填充材料、或者供補缺、防腐及預防性牙齒保健用的其他材料。具體而言，名詞齒用材料亦包括牙齒保健及牙醫業中所用的複合材料、密封膠、自硬化複合材料、核心積聚材料、膠合塑料、高度填充及正常填充的雙重膠合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (13)

劑、及正常填充的加氟齒用塗料。

當其為聚合態時，聚合物對依據本發明之齒用填料中之混成填料 (A) 及對填料 (B) 的重量份比率可以在 10 - 80 比 20 - 70 比 1 - 30 的範圍內，並以 30 - 50 比 30 - 60 比 5 - 20 (總量為 100) 為較佳。

填料 B :

關於本技藝之人士所習知的作為齒用材料的所有填料 (例如用以改善不透射線性、黏度、可拋光性、透明性、強度、折射率) 均可以作為 (B) 。為了得到更大的不透射線性，可以使用諸如揭示於 D E -

O S 35 02 594 中的填料，其具有的平均主要粒徑可以不超過 5 . 0 微米。少量的微細，以熱解或濕式沉澱方式製得的氧化矽可以視需要摻至齒用材料中作為填料 (B) 。其他可以使用的物質有：依據

E P 0 832 636 的磷灰石及 / 或依據

D E 195 08 586 及 / 或

D E 41 23 946 的顆粒，以及依據

D E 198 46 556 的玻璃陶瓷及 / 或依據

D E 198 29 870 或 W O 98 / 49997

的沸石。最好以玻璃、 TiO_2 、氧化鋯或者氟磷灰石顆粒作為填料 (B) 。

粒徑通常介於 0 . 1 及 20 微米之間，以介於 0 . 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

及 5 微米之間為較佳。顆粒的形狀影響不大。其可以呈現不規則狀或碎片狀至類片狀、桿狀或球狀。顆粒可以是非晶形、部分晶形或者全晶形、緻密性或者多孔性。其亦可以包含諸如核心－外殼結構中的多個組份。至於該等顆粒 (B) 的製造，請參考上述文獻中討論的相關習知方法。

添加劑 C：

對本發明之目的而言，關於本技藝之人士所習知的所有添加劑均可作為添加劑，添加劑可以摻至齒用化合物中以改善其品質。具體而言，其包括染料、乳化劑等。

混成填料 A：

如上所述，混成填料 (A) 係藉填料 (B) 與一或多種之週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽、硼化物、氮化物、碳化物及／或矽化物的共同燒結而製得。此製得填料 (B) 以分離顆粒之型態存在於著名無機化合物 (共同燒結的主要顆粒) 中的多相混合物，填料 (B) 係隨機分佈於顆粒間。所有種類的矽石均適合達成此目的。可用的矽石及用於製造彼的方法概述於 Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie, [Ullmans Encyclopaedia of Industrial Chemistry] 1982, 4th edition, vol . 21, p . 439 ff . 。 Aerosil[®]特別適合作為供嵌入填料 (B) 用的燒結材料。具優勢的 Aerosil[®]之種類概述於 :Technical Bulletin Pigments, Basic Characteristics of

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

Aerosil[®], Number 11, Edition 4, Degussa-Hüls AG。

主要顆粒較填料 (B) 的顆粒為小，並且其直徑最好為 1 至 2 0 0 n m，特別是 5 至 5 0 n m。多種主要顆粒可以和填料 (B) 共同燒結。主要顆粒的形狀對此影響不大。其亦可以是非晶形、部分晶形或者晶形。

元素：

依據本發明之第 I 至 V 族的元素係 P S E 之對應主族或副族的所有元素

，除了碳、氮、磷、砷、銻、銅、鎳及汞之外。諸如矽、錫、鋅、鈦及鋅等元素為特別適宜者。

填料 (A) 及 (B) 的改質：

填料 (A) 及 / 或 (B) 可以進一步改質如下：殺菌劑可以補充至多孔性混成填料 (A) 中。具體而言，橙皮鹼、柚配質、櫟精、茴香酸、乙醯香豆素、谷甾醇 (sitosterol)、石竹烯及氧化石竹烯係作為殺菌劑。該等化合物可藉 U S 4, 9 2 5, 6 6 0 中揭示的方法摻至混成填料 (A) 的孔洞中。

多孔性混成填料 (A) 的內表面及 / 或外表面與填料 (B) 的內表面及 / 或外表面在嵌入齒用材料之前可以先利用嫻於本技藝之人士所習知的表面材料施以化學改質。此尤其是用以

a) 增加機械安定性及疏水性，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

b) 進一步改善無機填料對有機基質的偶合作用。

在特定的實施例中，填料 (A 及 / 或 B) 係再以通式為 $R Si (O X)_3$ 的矽烷實施塗覆，其中 R 係含有 1 至 18 個碳原子的烷基且 X 係含有 1 或 2 個碳原子的烷基，及 / 或金屬氧化物。具體而言，三甲基氯矽烷係用以增加安定性及疏水性，如 Koyano, K. A. ; Tatsumi, T. ; Tanaka, Y. ; Nakata, S. J. Phys. Chem. B 1997, 101 p. 9436 及 Zhao, X. S. ; Lu, G. Q. , J. Phys. Chem. B 1998, 102, p. 1156 中所述。如果矽烷係用於後續的塗覆，則其最好以相對於填料 (A) 或 (B) 之重量為約 0.02 至 2 重量 % 的量 (以 $Si O_2$ 計) 使用。最具優勢的供後續塗覆用的試劑包括 $(CH_3)_3SiCl$ 、甲基三乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、十八烷基三乙氧基矽烷、單或多氟烷基乙氧基矽烷，以及具有官能化之有機基團的矽烷，其可利用習知的方式藉共價鍵結實施接續的進一步改質。在後一種情況中，就顆粒依據本發明在聚合或者可聚合系統中作為填料的用途而言，該等有機三烷氧基矽烷係較佳者，因為其具有該等官能基，所以其可以藉彼而共價鍵結至聚合材料中。其實例有三甲氧基乙烷基矽烷、 $H_2C = C (CH_3) CO_2 (CH_2)_3 Si (OCH_3)_3$ 、三乙氧基乙烷基矽烷、及 3-縮水甘油氧代丙基-三甲氧基矽烷，以及具有無機基團且帶有羥基、羧基、環氧基及羧酸酯基團的矽烷。以此方式實施改質的填料係藉以下黏合至齒用材料中，即，將填

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

料填入齒用材料中並在齒用材料實際硬化的期間將其施以聚合。

依據本發明之齒用化合物的優點在於顏色、透明度及不透射線性可以僅由混成填料 (A) 及 / 或填料 (B) 的組成決定。但是，其他的金屬氧化物亦可以視需要用於後塗覆，其相對於非後塗覆之填料 (A) 及 (B) 之金屬氧化物內容物的量最好為 1 至 100 重量 %，以 10 重量 % 為較佳。

可以用於後塗覆之較佳的金屬氧化物有 TiO_2 、 Fe_2O_3 及 / 或 ZrO_2 。在另一個有用的實施例中，填料 (A) 及 / 或 (B) 係另外再塗以可聚合之有機黏合劑，其係基於單或多官能 (甲基) 丙烯酸酯及 / 或異氰酸酯和含有 OH 基團之異丁烯酸酯的反應產物。因為依據本發明之填料 (A) 及 / 或 (B) 的種類及用量可以改變，所以填料的折射率得以和聚合物環境的折射率配合。為了確保齒用材料整體足夠透明而使得其能夠如需要以整塊在牙齒孔洞中硬化，此是唯一的方式。如此一來，齒用材料即不須實施耗費心力的後續塗覆及硬化。較適合此目的之氧化物有 TiO_2 、 ZrO_2 、 BaO 及 WO_3 。以 ZrO_2 最為適宜。

如同折射率的修飾一般，填料 (A) 及 / 或 (B) 的理想不透射線性亦可以經由起始物的選擇而加以設定。較適合此目的之氧化物有 TiO_2 、 ZrO_2 、 BaO 。以 ZrO_2 最為適宜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

因此，依據本發明之填料的種類對齒用材料是否具有極高的強化度及低磨耗負有責任，果真如此，其即可以類似習知之汞合金填充物的方式使用於牙齒的咀嚼面。

本發明係利用以下的實例說明。

實例

1 . A e r o s i l / 玻璃顆粒

1 . 1 含有 2 5 重量 % 玻璃之顆粒的製造

爲了實施包含至少兩個不同部分之混成顆粒的合成，製得 SiO_2 溶膠（粒徑約 20 nm）及玻璃懸浮液（粒徑約 1 微米）。爲了製得 SiO_2 溶膠，Aerosil 90[®] 係利用 ultraturrax 混入水中。溶膠係置於振盪篩中一夜。玻璃係藉靜電安定作用而懸浮於水中。 SiO_2 溶膠和玻璃懸浮液係以 Aerosil 90[®]：玻璃 = 3：1 之比率混合。在低於 200 °C 之溫度下實施噴霧乾燥，繼而施以煅燒，即製得球形混成顆粒，其中玻璃顆粒實際上係均相分佈於 Aerosil 基質中。

1 . 2 玻璃含量的變化

爲了製得不同玻璃含量的粉末， SiO_2 溶膠和玻璃懸浮液係以所欲的比率混合。750 °C 下噴霧乾燥及煅燒之後，製得密度、表面係數、比孔洞體積及孔洞尺寸不同的粉末，視玻璃含量而定。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (9)

Aerosil 含量 [重量 %]	玻璃含量 [重量 %]	密度 [克/立方厘米]	表面係數 [平方米/克]	比孔洞體積 [立方毫米/克]	比孔洞尺寸 [nm]
90	10	2.31	74	1628	55
75	25	2.38	62	1510	57
50	50	2.46	45	1045	72
25	75	2.61	25	720	113
10	90	2.72	12	407	180
0	100	2.80	3	166	22

五、發明說明 (20)

玻璃含量的影響概述如下：

- 密度和玻璃的體積百分比有線性關係。
- 表面係數和比孔洞體積隨玻璃重量百分比的增加而實際上呈現線性的降低。
- 孔洞尺寸對玻璃含量有很大的依存性。

1 . 3 改變煅燒溫度

多孔性混成顆粒的材料性質不但可以經由玻璃含量加以變化，同時亦可以經由煅燒溫度及／或時間加以變化。爲了實施該等調查，先合成出玻璃含量爲 1 0 重量% 及 2 5 重量% 的混成粉末，然後再於 7 5 0 °C 及 1 0 0 0 °C 下煅燒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(21)

Aerosil 含量 [重量 %]	玻璃含量 [重量 %]	煅燒溫度 [°C]	密度 [克/立方厘米]	表面係數 [平方米/克]	比孔洞體積 [立方毫米/克]
90	10	750	2.31	74	1628
90	10	1000	2.32	61	1331
75	25	750	2.38	62	1510
75	25	1000	2.37	30	789

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (22)

該等調查的結果可以概述如下：

- 密度僅和玻璃的體積百分比有關，而和煅燒溫度無關。
- 當玻璃的重量百分比及煅燒溫度增加時，表面係數及比孔洞體積均降低。
- 在較高的煅燒溫度下增加玻璃含量時，表面係數及比孔洞體積的線性降低較為陡峭。

2 . 其他的混成顆粒

2 . 1 具有混合氧化物氣溶膠的混成顆粒

除了氣溶膠之外，亦可以使用混合氧化物氣溶膠，其含有諸如 Al_2O_3 。為此製得不同組成的兩個 SiO_2 / Al_2O_3 溶膠。MOX F 2 2 3 (1 6 重量 % Al_2O_3) 及 VP MOX 9 0 (6 1 重量 % Al_2O_3) 係作為離析物。MOX 氣溶膠係利用 ultraturrax 混入水中並且溶膠係置於振盪篩中一夜。 SiO_2 / Al_2O_3 溶膠各和玻璃懸浮液以 MOX 氣溶膠：玻璃為 1：1 之比率混合。在低於 200 °C 之溫度下實施噴霧乾燥，繼而施以煅燒，即製得混成顆粒，其中玻璃顆粒實際上係均相分佈於 MOX 氣溶膠基質中。

2 . 2 含有玻璃、氟磷灰石及二氧化鋯的混成顆粒

除了粒徑為約 1 微米的非晶形玻璃之外，亦可以使用較細的玻璃，以及晶形化合物，例如，氟磷灰石或二氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (23)

鋁。為此，Aerosil 90[®]溶膠和玻璃懸浮液（粒徑為約 0.7 微米）係以 Aerosil 90[®]：玻璃為 1：1 之比率混合並且和氟磷灰石或二氧化鋁之懸浮液係以 Aerosil 90[®]：晶形化合物為 3：1 之比率混合。在低於 200℃ 之溫度下實施噴霧乾燥，繼而施以煅燒，即製得球形混成顆粒，其中玻璃、氟磷灰石或二氧化鋁實際上係均相分佈於氣溶膠基質中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 含有混成填料之齒用複合材料以及)
彼之製法

在此提供新的齒用化合物，其含有存在於有機聚合物基質中的兩或多相無機填料。其特徵為抗磨蝕性得到改善。此外，亦提供齒用化合物的製法及其用途，以及新填料的製法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：

Dental composites containing hybrid fillers and process for their production.

New dental compounds are provided which contain two- or multi-phase inorganic fillers in an organic polymer matrix. These are characterised by improved abrasion resistance.

Process for the production of dental compounds and their use, and of new fillers.

六、申請專利範圍

附件 3： 第 90120417 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 93 年 7 月 6 日修正

1 . 一種齒用材料，基於作為黏合劑之可聚合（例如，乙烯系不飽和）單體、環氧化物、歐莫塞(ormocers)、液晶型單體、氧呔類(oxethanes)、螺旋原酸酯或者螺旋原碳酸酯，供冷、熱及／或光－聚合用之觸媒，相對於齒用材料為 0 . 5 - 7 5 重量％之混成填料（A）以及相對於齒用材料為 0 . 0 - 9 5 重量％之其他填料（B）及 0 . 0 - 2 重量％之其他習知添加物（C），其特徵為混成填料（A）係由填料（B）與週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽、硼化物、氮化物、碳化物及／或矽化物之一或多種主要顆粒的燒結多相混合物所組成。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之齒用材料，其中，混成填料（A）的尺寸為 1 - 2 0 0 微米，並以 3 - 9 0 微米為較佳。

3 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之齒用材料，其中，內含於填料（A）中之填料（B）和週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽、硼化物、氮化物、碳化物及／或矽化物之一或多種主要顆粒間的尺寸比在 $> 1 : 1 - 1 : 2 0 0 0 0$ 的範圍內，並以 $1 : 1 0 - 1 : 1 0 0 0$ 為較佳。

4 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之齒用材料，其中，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

內含於填料 (A) 中之填料 (B) 對週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽、硼化物、氮化物、碳化物及／或矽化物之一或多種主要顆粒的重量比在 (B) 為 2 5 - 7 5 重量 % 的範圍內，此係相對於 (A) 的總重量而言。

5 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之齒用材料，其中，混成填料 (A) 的孔洞體積為 $> 0 - 2000$ 立方毫米／克，並以 $50 - 1500$ 立方毫米／克為較佳。

6 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之齒用材料，其中，混成填料 (A) 的孔徑為 $> 0 - 1000$ nm，並以 $20 - 100$ nm 為較佳。

7 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之齒用材料，其中，混成填料 (A) 載有可聚合或者經過聚合的 (例如，乙烯系不飽和) 單體、環氧化物、歐莫塞 (ormocers)、液晶型單體、氧坦類 (oxethanes)、螺旋原酸酯或者螺旋原碳酸酯。

8 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之齒用材料，其中，混成填料 (A) 含有週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽及／或磷酸鹽的主要顆粒。

9 . 一種用於製造齒用材料之方法，該齒用材料基於作為黏合劑之可聚合 (例如，乙烯系不飽和) 單體、環氧化物、歐莫塞 (ormocers)、液晶型單體、氧坦類 (oxethanes)、螺旋原酸酯或者螺旋原碳酸酯，供冷、熱或光－聚合用之觸媒，相對於齒用材料為 $0.5 - 75$ 重量 % 之混成填料 (A) 以及相對於齒用材料為 $0.0 - 95$ 重量 % 之其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

他填料 (B) 及 0 . 0 - 2 重量 % 之其他習知添加劑 (C) , 其特徵為混成填料 (A) 係藉填料 (B) 與週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽、硼化物、氮化物、碳化物及 / 或矽化物之一或多種主要顆粒之混合物的燒結而製得。

1 0 . 如申請專利範圍第 9 項之方法, 其中, 混成填料 (A) 係於 $> 500^{\circ}\text{C}$ 且 $< 1500^{\circ}\text{C}$ 的溫度下燒結, 溫度並以 $> 700^{\circ}\text{C}$ 且 $< 1200^{\circ}\text{C}$ 為較佳。

1 1 . 如申請專利範圍第 1 0 項之方法, 其中, 燒結前, 混成填料 (A) 係於 $< 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度下實施噴霧乾燥, 溫度並以 $< 130^{\circ}\text{C}$ 為較佳。

1 2 . 如申請專利範圍第 9 至 1 1 項中任一項之方法, 係用於製造下述混成填料 (A) , 該混成填料 (A) 載有可聚合或者經過聚合的 (例如, 乙烯系不飽和) 單體、環氧化物、歐莫塞 (ormocers)、液晶型單體、氧呔類 (oxethanes)、螺旋原酸酯或者螺旋原碳酸酯, 其中, 混成填料 (A) 係載有氣態或液態單體並且係於填料中聚合。

1 3 . 一種利用如申請專利範圍第 9 項之方法製得的齒用材料。

1 4 . 一種混成填料 (A) , 其特徵為混成填料 (A) 係由填料 (B) 與週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽、硼化物、氮化物、碳化物及 / 或矽化物之一或多種主要顆粒的燒結多相混合物所組成。

1 5 . 一種多孔性混成填料 (A) , 係由填料 (B)

六、申請專利範圍

與週期表 I 至 V 族元素之氧化物、氟化物、硫酸鹽、磷酸鹽、硼化物、氮化物、碳化物及／或矽化物之一或多種主要顆粒之燒結多相混合物所組成，其特徵為混成填料（A）載有可聚合或者經過聚合的（例如，乙烯系不飽和）單體、環氧化物、歐莫塞（ormocers）、液晶型單體、氧坦類（oxethanes）、螺旋原酸酯或者螺旋原碳酸酯。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線