I535456

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I535456 B**

(45)公告日： 中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：100124740 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 07 月 13 日

(51)Int. Cl.： ***A61K6/06 (2006.01)***

(30)優先權：2010/07/14 歐洲專利局 10169498.2

(71)申請人：夸茲沃克公司 (德國) QUARZWERKE GMBH (DE)
德國

(72)發明人：克魯伯 德克 KRUBER, DIRK (DE)；多吉 湯瑪士 DOEGE, THOMAS (DE)

(74)代理人：陳翠華

(56)參考文獻：

TW 201018705A1 CN 1507423A

審查人員：簡正芳

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 14 頁

(54)名稱

用於牙科複合物之填料

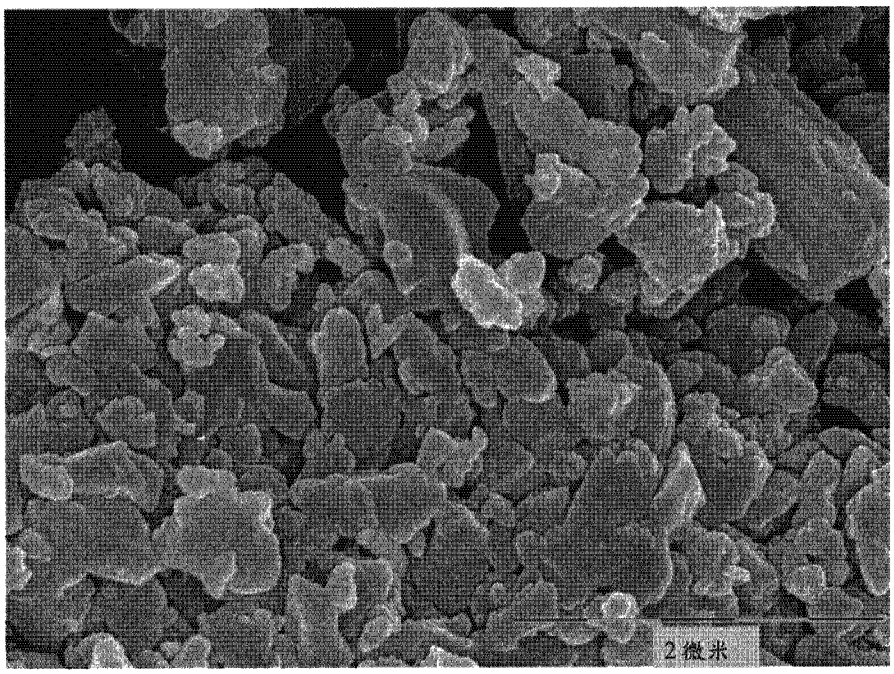
FILLERS FOR DENTAL COMPOSITES

(57)摘要

一種用於牙科材料之粉狀填料，其係由長石或長石衍生物的顆粒所構成，該顆粒具有 0.25 微米至 5 微米之平均顆粒直徑(d50)以及具有含反應性基團之矽化合物的塗層。

A powdery filler for dental materials consisting of particles of feldspar or feldspar derivatives having a mean particle diameter (d50) of from 0.25 to 5 μm and a coating with a silicon compound containing reactive groups.

指定代表圖：



第 1 圖

發明專利說明書

公告本

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：100124740

※申請日：100. 7. 13　　※IPC 分類 A61K 6/06 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

用於牙科複合物之填料 /

FILLERS FOR DENTAL COMPOSITES

二、中文發明摘要：

一種用於牙科材料之粉狀填料，其係由長石或長石衍生物的顆粒所構成，該顆粒具有 0.25 微米至 5 微米之平均顆粒直徑（d50）以及具有含反應性基團之矽化合物的塗層。

三、英文發明摘要：

A powdery filler for dental materials consisting of particles of feldspar or feldspar derivatives having a mean particle diameter (d50) of from 0.25 to 5 μm and a coating with a silicon compound containing reactive groups.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（1）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

（無）

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於牙科材料之填料。

【先前技術】

在牙科領域，複合物材料已取代傳統材料，如汞合金（amalgam），其中一個基本原因係增進的美觀，複合物材料可染成很多種顏色，使其與牙齒的顏色相配。

複合物材料係由可聚合合成樹脂和填料所構成。一般來說，可聚合樹脂係經 UV 光加以固化，因此，該材料需具有 UV 穿透性。在許多情況下，可固化合成樹脂係丙烯酸酯，例如，雙酚 A-甲基丙烯酸縮水甘油酯。

現今用於複合物材料中之代表性填料包含二氧化矽、玻璃以及陶瓷。在複合物材料中，填料的含量一般來說約 70%至 85%，因此其實質上共同決定複合物材料的性質。特別決定複合物材料性質之填料材料性質係顆粒分佈及顆粒形狀。

在許多情況下，填料本身係輻射線不透性的（radiopaque），俾使得製作 X 射線影像時，填料材料可識別為鮮明的輪廓形狀。然而，也有與輻射線不透性無關的應用。

在幾乎所有的複合物材料中，需預先處理填料以達到填料材料與合成樹脂之間的結合強化性。一種基本的複合物品質係收縮性方面。產生收縮的複合物在複合物與牙齒之間開一個缺口，此會

導致牙科材料進一步受到攻擊。

與實際應用有關的其他特性包含良好的拋光性質、良好的處理性質、光學性質（如 UV 穿透性、低褪色性）、良好的固化性質，當然還有價格。

US 7,294,392 B2 文獻揭露一種複合物材料，其係由平均顆粒直徑（d50）為 4.5 微米之長石顆粒燒結形成多孔基質，所形成的多孔基質在後續步驟中加以矽烷化並於一進一步步驟中與聚合物填充。

EP 1 225 867 B1 揭露一種牙科材料，其係由平均顆粒直徑≤0.3 微米之矽烷化長石顆粒所製造。

根據 EP 0 747 034 A1，已知不透明漿糊包括平均顆粒直徑 d50 為 3 微米至 6 微米之長石顆粒等等。

US 3,400,097 文獻揭露一種用於製備瓷義肢的熔塊，其係由顆粒尺寸為 200 至 325 篩目（mesh）之矽烷化長石顆粒所製造。

縱使存在各種不同的複合物材料與用於複合物材料的填料，但仍有需求提供具有不同性質的其他填料，較佳係至少在一些方面有所改善。

【發明內容】

本發明之目的係在於提供此類填料。

此目的係藉由用於牙科材料之粉狀填料所達成，該填料係由長石或長石衍生物的顆粒所構成，該顆粒具有 0.25 微米至 5 微米之平均顆粒直徑（d50）以及具有含反應性基團之矽化合物的塗層。

因此，根據本發明，該粉狀填料係由長石或長石衍生物所構成。特定言之，長石衍生物包含缺乏二氧化矽之材料，即所謂的副長石（foids）或似長石（feldspathoids）。

根據本發明之顆粒具有 0.25 微米至 5 微米的平均顆粒直徑，該平均顆粒直徑係指 d50。這意味 50%（按重量計）的顆粒混合物可通過對應直徑的篩子，而另 50%則被保留。

根據本發明之長石顆粒或長石衍生物顆粒係具有一塗層，該塗層具有含反應性基團之矽化合物。一方面，該塗層必須能與填料反應，另一方面，必須保有反應性基團。此類試劑亦用於其它以二氧化矽或玻璃為基質之填料中。

一方面，該試劑具有可與長石進行反應之經改質之矽化合物，例如，三甲氧矽烷基（trimethoxysilane group）。

此外，產物較佳含有一可聚合基團，例如，環氧化物、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或乙烯基，可與合成樹脂聚合。

技術人士已知用於此用途之試劑。代表性的試劑包含，例如，γ-甲基丙烯氧基丙基三甲氧矽烷（γ-methacryloxypropyltrimethoxy silane）。

在一些實施態樣，混合不同改質試劑以塗覆填料係合理的。

至於長石，已證實許多斜長石（plagioclase feldspars）或鹼性長石（alkali feldspars）群組係特別適合。適合的礦物包含，特定言之，紋長石（perthite）、鈉長石（albite）、鈣鈉長石（oligoclase）、中性長石（andesine）、中鈣長石（labradorite）、倍長石（bytownite）、

鈣長石（anorthite）以及更多缺乏 SiO_2 之長石衍生物，如霞石（nepheline），及其混合物。

較佳的，長石之平均顆粒直徑係在 0.5 微米至 3.5 微米之範圍內，較佳在 0.8 微米至 1.5 微米之範圍內。

較佳的，長石或長石衍生物係透明的，例如，為了能夠於系統中進行光啟始聚合作用（photoinitiated polymerization），其中該長石或長石衍生物係用作填料。

較佳的，光係藍光且具有 400 至 520 奈米的波長範圍。適合的光源包含鹵素燈或發光二極體，即所謂的 LED。

在一實施態樣中，填料具有一至少雙峰顆粒直徑分佈，即，粒子尺寸分佈具有二或多個尖峰。於此情況下，較佳地，一尖峰係在 0.5 微米至 1 微米的範圍內，另一尖峰係在 1 微米至 3.5 微米的範圍內。舉例言之，藉由分別研磨及過篩材料成所欲尺寸的二組粒子尺寸分佈，接著予以混合，以製備此種雙峰或更多峰的模態分佈。

可以相同重量或不同重量的此等粒子群組進行混合。舉例言之，可採用量為 30 重量%至 70 重量%的一種粒子尺寸分佈，同時採用 70 重量%至 30 重量%範圍內的另一種粒子尺寸分佈。

為了研磨長石至一適合尺寸，在許多情況下，採用二步驟研磨係合理的。

用於第一研磨之特定的較佳態樣係所謂的噴氣式自體研磨。在此方法中，加速及強迫顆粒碰撞並藉此研磨。因此，長石可被研

磨至粒子尺寸範圍降至約 1.5 微米。

對於進一步的研磨，特定言之，溼式研磨法係適合的，例如，使用攪拌球磨機。在溼式研磨法之後，乾燥填料。

在一特定較佳實施態樣中，採用研磨介質以供研磨，研磨介質的折射率接近所用長石或長石衍生物的折射率。較佳地，所採用研磨介質的折射率與長石的折射率間的差異不大於 0.005。舉例言之，在攪拌球磨機中，可採用相應折射率的玻璃球珠作為研磨介質。較佳低，所獲得的經研磨材料含有低於 0.5 重量%之來自研磨介質磨損顆粒的汙染，此可經例如 X-射線螢光分析來測定。

乾燥之後，以習知方式矽烷化填料，基本上，該方法並沒有不同於其它支撐物的矽烷化。

在一特定較佳的實施態樣中，形成包含 60 重量%至 90 重量%之粉狀填料以及 10 重量%至 40 重量%之可聚合樹脂的牙科複合物材料。

較佳地，牙科複合物材料係藉由光而聚合或固化。通常使用具有 400 奈米至 520 奈米波長範圍的光。

【實施方式】

實施例 1

製備一可聚合合成樹脂，其含有 Bis-GMA（2,2-雙[4-(2-羥基-3-甲基丙烯氧基丙氧基)苯基]丙烷與 TEGDMA(2-甲基-2-丙烯酸)。採用樟腦醌（camphorquinone）及 2-甲基胺乙基甲基丙烯酸酯（2-dimethylaminoethyl methacrylate）作為光起始劑。

經 γ-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷塗覆之長石係作為該長石。藉由手動混合方式進行可聚合樹脂與填料的混合。使用以下長石粒子尺寸：

a) 粒子尺寸 0.3 微米

b) 粒子尺寸 0.8 微米

c) 粒子尺寸 3.5 微米

d) 40：60 重量比之 0.8 微米填料與 3.5 微米填料的混合物

比較實施例中，係採用：

C1：鋇玻璃，粒子尺寸 0.7 微米（GM39923，Schott 公司）

C2：鋇玻璃，粒子尺寸 1.0 微米（GM27884，Schott 公司）

實施例 2

製備以下複合物材料：

填料 a) 60%，合成樹脂 40%

填料 b) 67%，合成樹脂 33%

填料 c) 73%，合成樹脂 27%

填料 d) 74%，合成樹脂 36%

填料 C1 68%，合成樹脂 32%

填料 C2 72%，合成樹脂 28%

對一 6 毫米的測試樣品，使用 Dentacolor XS（Heraeus Kulzer）進行固化歷時 180 秒。

隨後，檢驗材料的各種性質，結果係顯示於下表。

	彎曲強度 [MPa]	剪切強度 [MPa]	維克氏硬度 [HV 5-20]	粗糙度 [1] $R_{a'}$ [微米]
C1 0.7 微米	115.6	22.6	47.0	n.d.
C2 1.0 微米	145.0	31.3	54.4	n.d.
(a) 0.3 微米	144.0	19.7	48.5	0.05
(b) 0.8 微米	212.0	29.7	53.9	0.05
(c) 3.5 微米	205.0	28.2	51.3	0.05
(d) 雙峰	203.0	31.3	47.6	0.05

[1]研磨後：第一階段：使用碳化物刀具粗糙化該表面

第二階段：CompoMaster Coarse（Shofu）

第三階段：CompoMaster（Shofu）

第四階段：DirectDia Paste，Super Snap Buff Disk（Shofu）

n.d.：未測定

相較於一般以鍶或鋇玻璃為基質的牙科填料材料，根據本發明之填料顯示相同或部份改良的機械性質。在該複合物系統中，根據本發明之填料達到非常良好的固化結果。

線性收縮性係 1.4%至 1.7%，因此比先前技術更好。可達成高填料含量，但仍發現本發明複合物之良好可加工性。該材料係高度透明的，所以並未造成任何顏色上的改變。

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示根據本發明之粒子尺寸為 0.3 微米之填料。

第 2 圖顯示根據本發明之粒子尺寸為 3.5 微米之填料。

第 3 圖顯示經固化及拋光表面之使用根據本發明材料所獲得之複合物材料。該等圖像係掃描電子顯微影像。

【主要元件符號說明】

（無）

105年3月9日 修正補充

公告本

七、申請專利範圍：

1. 一種用於牙科材料之粉狀填料，其包含平均顆粒直徑（d50）為 0.25 微米至 5 微米之長石或長石衍生物的顆粒，該顆粒具有含反應性基團之矽化合物的塗層，其中該反應性基團含有可聚合基團，且該可聚合基團含有環氧基或乙烯基。
2. 如請求項 1 之粉狀填料，其中該可聚合基團含有甲基丙烯基或丙烯基。
3. 如請求項 1 或 2 之粉狀填料，其中該長石係選自由斜長石（plagioclase feldspars）及鹼性長石（alkali feldspars）所組成之群組。
4. 如請求項 1 或 2 之粉狀填料，其中該長石係選自紋長石（perthite）、鈉長石（albite）、鈣鈉長石（oligoclase）、中性長石（andesine）、中鈣長石（labradorite）、倍長石（bytownite）、鈣長石（anorthite）以及缺乏 SiO_2 之長石衍生物、及其混合物。
5. 如請求項 4 之粉狀填料，其中該缺乏 SiO_2 之長石衍生物係霞石（nepheline）。
6. 如請求項 1 或 2 之粉狀填料，其中該長石具有 0.5 微米至 3.5 微米之平均顆粒直徑（d50）。
7. 如請求項 6 之粉狀填料，其中該長石具有 0.8 微米至 1.5 微米之平均顆粒直徑（d50）。
8. 如請求項 1 或 2 之粉狀填料，其中該長石係透明的。
9. 如請求項 1 或 2 之粉狀填料，其中該填料具有一雙峰顆粒直徑分佈。

10. 如請求項 9 之粉狀填料，其中該雙峰分佈之一尖峰係在 0.5 微米至 1 微米的範圍內，一第二尖峰係在 1 微米至 3.5 微米的範圍內。

11. 一種製備如請求項 1 至 10 中任一項之粉狀填料之方法，其具有以下步驟：

- 研磨長石
- 使用一含反應性基團之矽化合物矽烷化該顆粒，其中該反應性基團含有可聚合基團，且該可聚合基團含有環氧基或乙烯基。

12. 一種牙科複合物材料，其包含：

- 60 重量%至 90 重量%之如請求項 1 至 10 中任一項之粉狀填料；
- 10 重量%至 40 重量%之可聚合樹脂，其中該可聚合樹脂可與該含有可聚合基團之反應性基團反應。

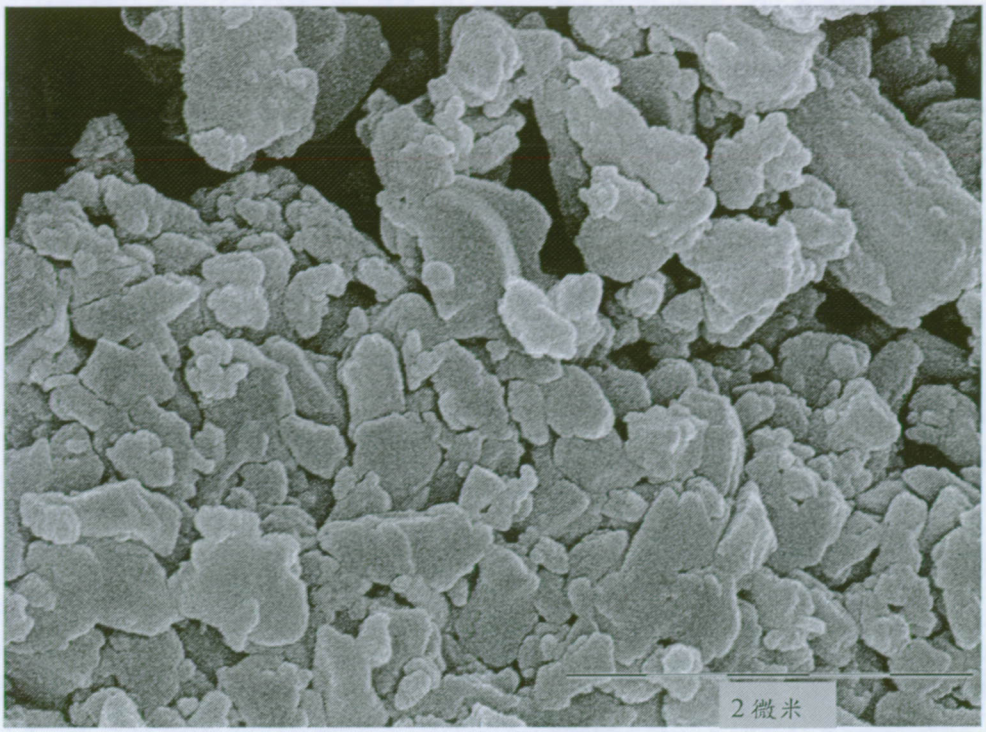
13. 如請求項 12 之牙科複合物材料，其中該牙科複合物材料可藉由光加以固化。

14. 一種牙科材料，其包含如請求項 12 或 13 之經固化之複合物材料。

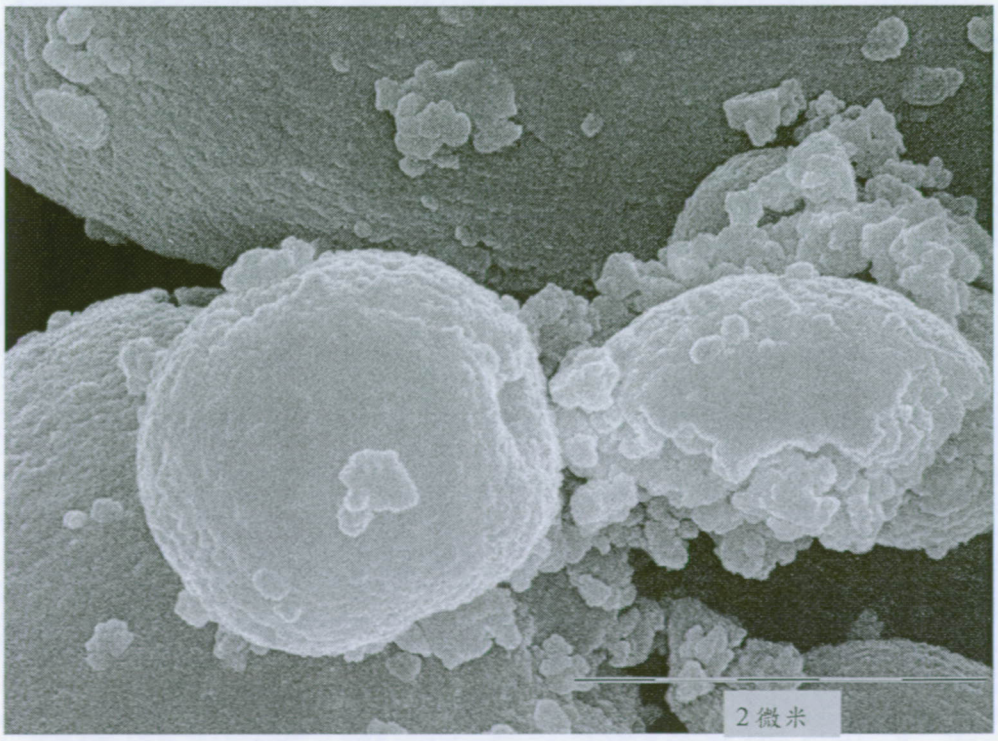
15. 一種如請求項 1 至 10 中任一項之粉狀填料之用途，該粉狀填料係用於製備牙科材料中之填料。

公告本

八、圖式：

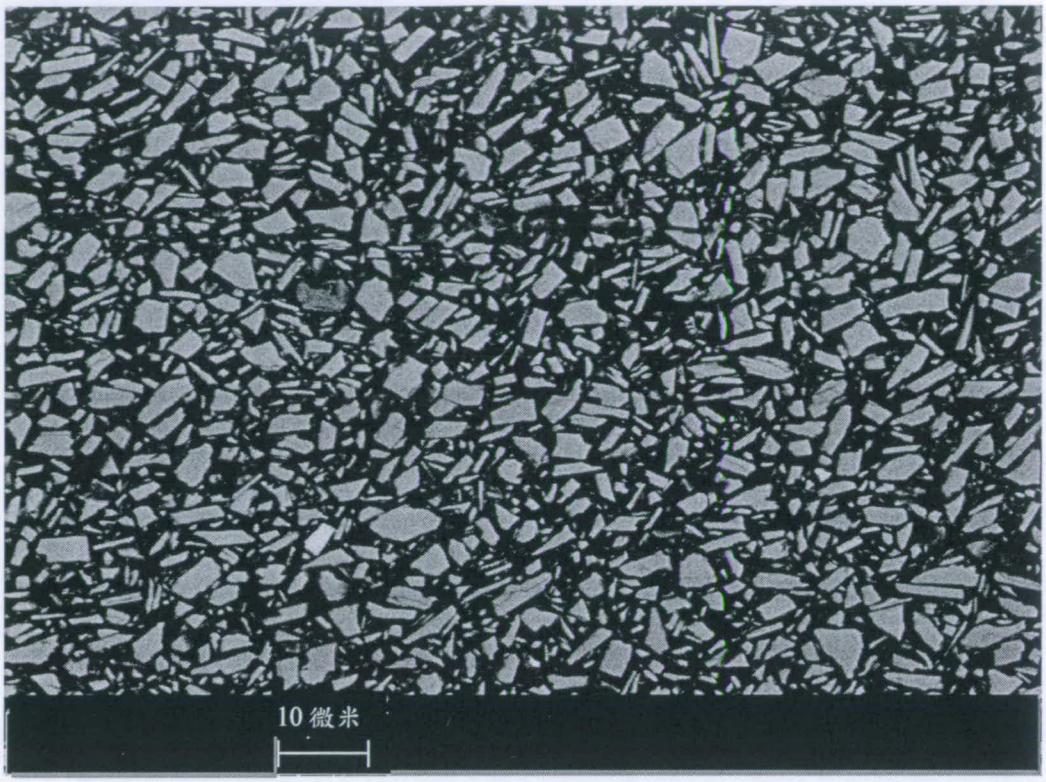


第 1 圖



第 2 圖

本告公



第 3 圖