

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A61C 13/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480039571.0

[43] 公开日 2007 年 1 月 24 日

[11] 公开号 CN 1901849A

[22] 申请日 2004.12.16

[21] 申请号 200480039571.0

[30] 优先权

[32] 2003.12.31 [33] US [31] 10/749,306

[86] 国际申请 PCT/US2004/042459 2004.12.16

[87] 国际公布 WO2005/065572 英 2005.7.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.30

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

共同申请人 3M 埃斯佩股份公司

[72] 发明人 奈穆尔·卡里姆 奥斯瓦尔德·加瑟

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 刘 慧 杨 青

权利要求书 5 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

从未固化的自支撑型可硬化有机组合物生产
牙科器械的方法

[57] 摘要

本发明的特征在于由未固化的自支撑型可硬化有机组合物构造的牙科磨坯。本发明还提供生产牙科器械的方法。该方法涉及将未固化的牙科磨坯加工成未固化的成形品，然后将成形品至少部分地固化。成型制品可以以多个步骤固化，在固化步骤之间可以有或者没有另外的处理步骤。

1. 生产牙科器械的方法，所述方法包括：

(a) 提供包括基本上未固化的自支撑型可硬化有机组合物的牙科磨坯；

(b) 将磨坯加工成未固化的成形品；和

(c) 使成形品至少部分地固化，提供硬化的牙科器械。

2. 权利要求 1 的方法，其中有机组合物包括基本上未固化的复合材料。

3. 权利要求 2 的方法，其中复合材料包括可聚合树脂体系和引发剂体系。

4. 权利要求 3 的方法，其中复合材料另外包括填料体系。

5. 权利要求 4 的方法，其中可聚合树脂体系包括结晶组分。

6. 权利要求 5 的方法，其中结晶组分为非聚合物型的。

7. 权利要求 5 的方法，其中结晶组分包括一种或多种聚酯、聚醚、聚烯烃、聚硫醚、聚芳基亚烷基、聚硅烷、聚酰胺、聚氨酯、或其组合。

8. 权利要求 7 的方法，其中结晶组分包括含伯羟基端基的饱和直链脂肪族聚酯多元醇。

9. 权利要求 8 的方法，其中羟基端基经过改性以引入可聚合的不饱和官能团。

10. 权利要求 5 的方法，其中结晶组分具有树枝状、高度支化、或星形的结构。

5 11. 权利要求 4 的方法，其中可聚合树脂体系包括至少一种烯键不饱和组分。

12. 权利要求 11 的方法，其中烯键不饱和组分选自单-、二-、或多-丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，不饱和酰胺，乙烯基类化合物，及其组合。

10

13. 权利要求 4 的方法，其中填料体系的至少一部分包括颗粒状填料。

15

14. 权利要求 4 的方法，其中填料体系包括含纳米粒子的无机材料。

15. 权利要求 4 的方法，其中引发剂体系包括自由基引发剂。

20

16. 权利要求 4 的方法，其中引发剂体系包括光引发剂或热引发剂。

17. 权利要求 4 的方法，其中磨坯另外包括粘度调节剂。

25

18. 权利要求 4 的方法，其中磨坯另外包括表面活性剂体系。

19. 权利要求 1 的方法，其中所述牙科器械为牙冠、后嵌体、高嵌体、牙桥、贴面、正牙器械、颌面假体、牙齿复制品、或牙齿夹板。

20. 权利要求 1 的方法，其另外包括加工硬化的牙科器械的步骤。

30

21. 权利要求 20 的方法，其中加工步骤包括对硬化的牙科器械进行表面处理、修整、抛光、涂覆、上底漆、染色、或上光。

5 22. 权利要求 1 的方法，其中所述加工包括使用计算机控制的磨制设备磨制磨坯。

23. 权利要求 22 的方法，其中计算机控制的磨制设备包括 CAD/CAM 装置。

10 24. 权利要求 1 的方法，其中在所述固化步骤之后进行第二加工步骤。

25. 权利要求 24 的方法，其中在所述第二加工步骤之后进行第二固化步骤。

15 26. 权利要求 25 的方法，其中所述第二固化步骤在与初始固化步骤不同的条件下进行。

27. 生产牙科器械的方法，所述方法包括：

20 (a) 提供包括基本上未固化的自支撑型可硬化有机组合物的牙科磨坯；

(b) 将磨坯加工成预成型品；

(c) 将预成型品部分地固化提供部分固化的制品；

(d) 对所述部分固化的制品进行加工以形成成型品；和

25 (e) 使所述成型品至少部分地固化，提供硬化的牙科器械。

28. 牙科磨坯，其包括基本上未固化的自支撑型可硬化有机组合物。

30 29. 权利要求 28 的牙科磨坯，其中有机组合物包括基本上未固化

的复合材料。

30. 权利要求 29 的牙科磨坯，其中复合材料包括可聚合树脂体系和引发剂体系。

5

31. 权利要求 30 的牙科磨坯，其中复合材料另外包括填料体系。

32. 权利要求 31 的牙科磨坯，其中可聚合树脂体系包括结晶组分。

10

33. 权利要求 32 的牙科磨坯，其中结晶组分为非聚合物型的。

34. 权利要求 32 的牙科磨坯，其中结晶组分包括一种或多种聚酯、聚醚、聚烯烃、聚硫醚、聚芳基亚烷基、聚硅烷、聚酰胺、聚氨酯、或其组合。

15

35. 权利要求 34 的牙科磨坯，其中结晶组分包括含伯羟基端基的饱和直链脂肪族聚酯多元醇。

20

36. 权利要求 35 的牙科磨坯，其中羟基端基经过改性以引入可聚合的不饱和官能团。

37. 权利要求 32 的牙科磨坯，其中结晶组分具有树枝状、高度支化、或星形的结构。

25

38. 权利要求 31 的牙科磨坯，其中可聚合树脂体系包括至少一种烯键不饱和组分。

30

39. 权利要求 38 的牙科磨坯，其中烯键不饱和组分选自单-、二-、或多-丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，不饱和酰胺，乙烯基类化合物，及其组合。

40. 权利要求 31 的牙科磨坯，其中填料体系的至少一部分包括颗粒状填料。

5 41. 权利要求 31 的牙科磨坯，其中填料体系包括含纳米粒子的无机材料。

42. 权利要求 31 的牙科磨坯，其中引发剂体系包括自由基引发剂。

10 43. 权利要求 31 的牙科磨坯，其中引发剂体系包括光引发剂或热引发剂。

44. 权利要求 31 的牙科磨坯，其另外包括粘度调节剂。

15 45. 权利要求 31 的牙科磨坯，其另外包括表面活性剂体系。

从未固化的自支撑型可硬化
有机组合物生产牙科器械的方法

5

技术领域

本发明涉及适于通过机械方法制造牙科器械和正牙器械的可固化牙科磨坯(mill blank)。

10

背景技术

定制的牙科假体经常用作牙齿结构的代替物。常见的牙科假体的例子包括修复体、替换体、后嵌体、高嵌体、贴面、全牙冠和部分牙冠、牙桥、植入体、柱体、等等。目前，牙科中的大多数假体通过牙科专业人员手动生产，或由具有能够进行这种生产的专用设备的牙科工厂生产。

15

20

用于生产牙科假体的材料通常包括金、陶瓷、汞合金、瓷料、和复合材料。对于牙科修复工作如填料，汞合金由于其经久耐用和低成本而被普遍选择。汞合金还为牙科专业人员提供在与患者单次会面过程中配合和制造牙科填料的能力。然而，汞合金的美学价值相当低，因为其颜色与自然牙齿的颜色有剧烈反差。对于大的后嵌体和填料，经常使用金。然而，与汞合金相似，金填料与自然牙齿颜色有反差。因此，牙科专业人员逐渐将注意力转向陶瓷或聚合物陶瓷复合材料，因为这些材料的颜色与自然牙齿的颜色更接近匹配。

25

30

手动生产牙科假体的常规程序通常需要患者至少拜访两次牙科医生。首先，使用弹性体材料得到齿系的印痕，由印痕形成铸造模型以复制齿系。然后使用金属、陶瓷或复合材料从模型生产假体。然后是一系列用于适当配合和舒适的步骤。该制造过程时间较长(1-2 天)、劳动强度大、并且需要高的技巧和技能。或者，专业人员可以选择可能

更快的烧结金属体系，然而这种方法仍然是劳动强度大且相当复杂。

最近几年来，科学技术的发展提供了能够制造假体的计算机自动化机器，其使人类的劳作至少化并且极大地缩短了工作时间。其中将计算机自动化与光学装置、数字化设备、CAD/CAM (计算机辅助设计/计算机辅助加工)和机械铣具组合在一起的这种技术经常被称为“数字牙科学”。这种计算机化加工方法以较常规手工方法更快的速度和更低的劳动量切削、磨制、和研磨接近所需修复体的精确形状和形态。

使用 CAD/CAM 装置生产牙科假体通常涉及使用“磨坯”，其是用于切削或雕刻出假体的大块固体材料。磨坯通常由陶瓷材料制成。有多种磨坯为市售的，包括 VITA CELAY®瓷坯料 Vita Mark II Vitablocks®和 VITA IN-CERAMS®陶瓷坯料(得自 Vita Zahn Fabrik; Bad Sackingen, Germany)。可机械加工的云母陶瓷坯料(如，Coming MACOR®坯料和 Dentsply DICOR®坯料)为市售的。

发明内容

加工陶瓷磨坯产生的缺点在于这些材料非常坚硬，这使得加工时间长，且工具的磨损程度高。因此，加工这种坯料的成本非常高。

本发明的特征在于牙科磨坯，其包括基本上未固化的自支撑型可硬化有机组合物。(牙科磨坯在本文中还称为“磨坯”、“未固化的磨坯”、和“未固化的牙科磨坯”)。通常，磨坯由在室温下具有足够用于磨制的硬度的蜡状复合材料制成。因为本发明的磨坯由未固化材料制成，其通常比陶瓷磨坯或由硬化的复合材料制成的磨坯软。因此，通过使用由未固化的有机组合物制成的磨坯用于生产牙科器械，用于磨制磨坯的加工工具经历较少磨损，使得工具的使用寿命更长久且成本显著降低。另外，可以以更快的加工时间制造牙科器械。

本发明的牙科磨坯可由多种可硬化或可聚合的材料制成，包括未

固化的复合材料。在一个实施方案中，磨坯包括可聚合树脂体系、非必要的填料体系、和引发剂体系。磨坯还可包括一种或多种粘度调节剂和/或表面活性剂体系

5 可聚合树脂体系可以包括结晶组分，其可以包括例如一种或多种聚酯、聚醚、聚烯烃、聚硫醚、聚芳基亚烷基(polyarylalkylene)、聚硅烷、聚酰胺、聚氨酯、或其组合。或者，结晶组分可为非聚合物材料。结晶组分可以选择性地具有树枝状、高度支化、或星形的结构。

10 如果期望，结晶组分可以包括一个或多个活性基团，以提供用于聚合和/或交联的部位。通常，结晶组分包括含伯羟基端基的饱和直链脂肪族聚酯多元醇，其中羟基端基经过改性以引入可聚合的不饱和官能团。

15 如果没有这种结晶组分或其不包括活性基团，则这种活性部位可由另一种树脂组分如烯键不饱和组分提供。因此，对于某些实施方案，树脂体系包括至少一种烯键不饱和组分。所述烯键不饱和组分可选自单-、二-、或多-丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯；不饱和酰胺；乙烯基类化合物(包括乙烯基氧类化合物)；及其组合。这种烯键不饱和组分可为结晶组分，虽然在某些优选实施方案中，其为非结晶的。

20

通常，树脂体系的总量为约 10 重量%到约 100 重量%，更通常为约 20 重量%到 90 重量%，更通常为约 40 重量%到约 70 重量%。

25 用于填料体系的填料可选自用于结合在树脂体系中的多种常规填料。通常，填料体系包括适合在医药应用组合物中使用的一种或多种常规材料，例如目前用于牙科修复体组合物的填料。因此，用于本发明组合物中的填料体系被结合在树脂体系中，并且通常与树脂体系的结晶组分混合。

30

填料可为颗粒状填料或纤维状填料。通常，填料体系的至少一部分包括颗粒状填料，其通常可定义为具有最大为 20:1 的长度与宽度比或纵横比，更通常最大为 10:1。如果填料体系包括纤维，则纤维通常以基于组合物总重量的少于 20 重量%的量存在。在一个实施方案中，
5 填料体系包括含纳米粒子(即，平均主要直径小于 200 nm 的粒子)的无机材料。

引发剂体系通常包括一种或多种适于使树脂体系硬化(如，聚合和/或交联)的引发剂。引发剂优选为自由基引发剂，其可以通过多种方法
10 活化，如热和/或辐射。优选地，引发剂体系包括一种或多种光引发剂。

在另一个方面，本发明提供生产牙科器械的方法，该方法包括将基本上未固化的牙科磨坯加工成未固化的成形品，然后将成形品至少部分地固化，提供硬化的牙科器械。成形品可以以多步骤固化，在固
15 化步骤之间可以有或者没有另外的加工步骤。随后的固化步骤可任选地在与初始固化步骤不同的条件下进行。例如，随后的固化步骤与初始固化步骤可以在引发方式方面不同，即，光引发对热引发；或在固化发生的温度与压力方面不同(如，在反应釜中)；或在环境方面不同(如，在缺氧环境中)。

20

在一些实施方案中，该方法可以另外包括加工硬化的牙科器械的步骤。这种加工可以包括例如对硬化的牙科器械进行表面处理、修整、抛光、涂覆、上底漆、染色、或上光。

25 在又一个实施方案，加工步骤包括使用计算机控制的磨制设备诸如例如 CAD/CAM 装置磨制牙科磨坯。

本发明的牙科磨坯和相关方法可用于生产多种牙科器械，包括例如牙科修复体和牙科假体，如牙冠和牙桥、后嵌体、高嵌体、贴面、
30 植入物、植入物支承结构、齿列、和假牙；以及牙印模托盘、正牙器

械(如, 定位器、夜用咬合保护器(night guard)、牙托、口颊管、带环、夹板、钮状物、舌定位器、印模开启工具、位置控制器等); 牙齿复制品或夹板、颌面假体、和其它定制结构。

5 通过使用本发明的牙科磨坯和相关方法, 有可能以更短的时间、更少的加工工具磨损来制作定制的牙科假体, 并且产生更久的工具寿命和更低的加工成本。还可能使用价格比较低廉、较小的机器以及价格比较低廉的切削工具。

10 从以下的详细说明和权利要求可使本发明的其它特点和优点变得显而易见。

定义

15 “自支撑型”是指有机组合物在自立时(即, 没有包装或容器支持), 在室温(即, 约 20℃到约 25℃)下至少约二周时间内形状稳定并将保持其形状(如, 牙科磨坯)而没有显著变形。通常, 组合物的形状稳定性在室温下保持至少约一个月、更通常保持至少约六个月。优选地, 组合物在超过室温、更优选在最高约 40℃、更优选在最多约 60℃的温度下具有形状稳定性。该定义在没有使引发剂体系活化的条件存在下和没有除了重力以外的外力存在下适用。在一个实施方案中, 本发明的磨坯由“可磨制的自支撑型”组合物制成, 其是指组合物不需要固化或部分固化就可承受磨制或加工的力。

25 “牙科器械”是指任何牙科器械或正牙器械、修复体、制品、或假体装置。用具可为准备好用于引入到患者口中的完成的用具, 或者其可为在使用之前经过进一步加工的预先形成的或接近完成的牙科制品或正牙制品。

“加工”是指磨制、切削、雕刻、或通过机械使材料成形。

30

“磨制”是指研磨、抛光、受控蒸发、放电磨制(EDM)、通过水射流或激光切削；或任何其它的切削、除去、成形或雕刻材料的方法。

5 “牙科磨坯”是指可用于从其切削、雕刻、或磨制出牙科制品或正牙制品的块状固体材料。

10 “复合材料”是指至少部分地包含可聚合(或聚合的)树脂、一种或多种类型的填料粒子、聚合引发剂、和任何期望的助剂的可硬化(或硬化的)组合物。用于本发明的复合材料通常为其中可通过多种方法引发聚合的组合物，包括通过加热、光、辐射、电子束、微波、或化学反应引发。

15 “树脂体系”是指一种或多种可硬化树脂，其各自可以包括一种或多种单体、可聚合性低聚物、和/或可聚合性聚合物。树脂体系可以包括一种或多种结晶组分。

“填料体系”是指适用于医药组合物或牙科组合物中的一种或多种填料。

20 “引发剂体系”是指适合于使树脂体系硬化的一种或多种引发剂。

25 “结晶组分”是指当在组合物中通过差示扫描量热法(DSC)测量时表现出最低 20℃的晶体熔点的组分。将观察到的吸热峰温度作为晶体熔点。结晶相包括多晶格，其中组分呈现出其中构成该组分的相邻化学部分中有高度规则记录的构象。晶格内的堆积布置(短的规则取向)在化学和几何方面都是高度规则的。结晶组分可为聚合物型或非聚合物型，并且可为可聚合的或不可聚合的。通常，如果结晶组分具有小于 10,000，更通常小于 5,000 的分子量，则其被认为是非聚合物型的。

30 “固化”是指通过任何机制如，热、光、辐射、电子束、微波、

5 化学反应、或其组合使制品(如, 包括可硬化组合物的制品)硬化或部分硬化。术语“基本上未固化”是指组合物已经固化到小于 10%、通常小于 5%、更通常小于 1 %的程度, 无论是通过偶然发生的或故意的固化机制。固化程度可以通过标准的公知技术测量, 诸如例如通过 IR 显微镜检查、FTIR; 或物理效应的测量, 如硬度、流变学等。优选地, 固化程度通过由例如 FTIR 测量的反应的交联部分的百分比测定。

详细说明

10 本发明提供可用于制造牙科器械的未固化牙科磨坯。未固化磨坯在环境温度下通常具有固体的蜡状坚固性, 并且具有足够的结构和机械完整性, 用于在储存、运输、操作和多种加工步骤过程中保持其尺寸稳定性。

15 本发明的牙科磨坯可从 Karim 等人在 WO 03/015720("Hardenable Self-Supporting Structures and Methods")中描述类别的牙科组合物生产。这些组合物通常包括未固化的可硬化树脂体系; 非必要的填料体系, 其可以包括纤维和纳米填料; 引发剂体系; 和任选地包括粘度调节剂和/或表面活性剂体系。

20 或者, 牙科磨坯可以从其它蜡状复合材料生产, 如在 WO 02/26197 A2("Wax-Like Polymerizable Dental Material, Method, and Shaped Product"); 美国专利 5,403,188("Dental Crowns and Bridges From Semi-Thermoplastic Molding Compositions Having Heat-Stable Custom Shape Memory"); 美国专利 6,057,383("Dental Material Based on
25 Polymerizable Waxes")中描述类别的牙科复合材料, 每个专利都被全文并入本文作为参考。

通常, 磨坯的弹性动态模量在宽的范围内变化。另外, 磨坯通常不含焊缝。优选地, 通过 Rheometrics RDA II 动态机械分析仪
30 (Rheometric Scientific, Piscataway, NJ)在室温下测量的弹性动态模量

(即, 弹性模数)G'在约 0.005 Hz 的频率下至少为约 200 千帕斯卡(kPa), 更优选地至少为约 500 kPa, 最优选地至少为约 1000 kPa。用于测量动态模量的试验方法在例如 WO 03/015720 中描述。

5 本发明的磨坯可以包括适用于口腔环境中的非必要的添加剂, 包括着色剂、香料、抗微生物剂、芳香剂、稳定剂、和粘度调节剂。其它适合的非必要添加剂包括赋予荧光和/或乳白色的试剂。

10 复合材料的坯料可制成为任何期望的形状或尺寸, 包括柱、条、立方体、多面体、卵形体、和板状。用于磨坯的组合物可以多种方法混合, 如在快速混合器中(在例如 WO 03/015720 中描述)、在西格马浆叶混合器中、在行星式混合器中等。磨坯本身可由这种混合后的组合物通过多种方法制成, 如磨塑、注射成型、压缩成型、热成型、挤压、压延等。

15 本发明的未固化磨坯可通过多种缩减工艺容易地进行加工, 从而得到牙科器械的净形状或接近净形状。缩减工艺包括磨制、切削、刮削、磨尖、车床加工、研磨、打磨等。随后将净成形或接近净成形的制品硬化(通过使组合物中的树脂体系硬化)以得到完成的牙科器械。

20 可以采用多种方法磨制本发明的磨坯, 以产生定制的牙科假体和具有期望形状和形态的其它用具。虽然使用手持工具或仪器磨制磨坯是可能的, 优选通过机械磨制假体, 包括使用动力机械、电力机械、和计算机控制的磨制设备。用于制造假体和实现本发明的复合材料的全部优点的优选装置是使用能够研磨批料的 CAD/CAM 装置。这种计算机辅助磨机的例子包括由 Siemens 提供的 CEREC2®机(得自 Sirona Dental Systems; Bensheim, Germany); VITA CELAY® (得自 Vita Zahn Fabrik; Bad Sackingen, Germany); PRO-CAM® (Intra-Tech Dental Products, Dallas, Tex.); 和 PROCERA ALLCERAM® (得自 Nobel Biocare USA, Inc.; Westmont,Ill.)。美国专利 4,837,732(Brandestini 等人)

25

30

和 4,575,805(Moermann 等人)还公开了用于生产牙科假体的计算机辅助磨机的技术。

5 通过使用 CAD/CAM 磨制装置,可以有效地和精确地制造假体。在磨制过程中,接触区可为干燥的,或者其可用润滑剂清洗。或者,其可使用空气或气流吹洗。适合的润滑剂为本领域公知的,包括水、油类、甘油、二醇类、和有机硅。在利用 CAD/CAM 磨制装置的某些方法中,将待机械制造的成形品的电子图像放大,以补偿或至少部分补偿在随后的固化步骤过程中发生的制品收缩。

10

在将磨坯进行机磨之后,将净形状或接近净形状的制品固化以生产硬化的牙科器械。固化可以一个步骤进行,或者可以多个固化步骤进行。当进行多个固化步骤时,可能期望在固化步骤之间进行另外的加工步骤以进一步成形和磨制制品。一个或多个固化步骤可以在规定的温度、压力、电磁辐射等范围的受控环境下进行。这些参数可以在不同的固化或硬化步骤之间根据需要变化。适合的固化方法根据磨坯中使用的引发剂体系而定。

15

一旦固化过程完成并且已经生产了硬化的牙科器械,可在硬化步骤之后进行一个或多个另外的处理步骤。这可以包括各种表面处理或其它处理步骤中的任一种,包括修整、抛光、涂覆、上底漆、染色、上光等。类似地,如上所述,硬化可以多个步骤进行,并在其间进行某些处理步骤。未固化的磨坯的加工也可包括“成形”方法,如挤压、成型等(任选与加热组合),随后硬化。

20

25

可从未固化的磨坯制造多种牙科器械。其例子包括但不限于正牙器械、牙桥、牙冠、空间维持器(space maintainer)、牙齿替代用具、齿列、支柱、夹套、后嵌体、高嵌体、贴面、饰面体、刻面体、支台齿、植入物、植入物支承结构、和夹板。

30

本发明生产的牙科假体可用常规的接合剂或粘合剂或其它适合的方法如玻璃离聚物、树脂胶合剂、磷酸锌、多羧酸锌、复合体(compomers)或树脂改性的玻璃连接于牙齿或骨骼结构。另外，可以选择性地向磨制假体中加入用于多种目的的材料，包括修复、校正、或增强美观性。另外的材料可为一种或多种不同的色调或颜色。添加料可为复合材料、陶瓷、或金属。

本发明的优点在于未固化的蜡状磨坯比常规的固化的复合材料磨坯或陶瓷磨坯加工起来更快和更容易，并且在制造的制品硬化之后得到的牙科器械仍具有高的强度。可使用价格比较低廉的工具加工更软的未固化磨坯。另外，加工时间缩短，因此可以更快地和以更低成本制造期望的用具。由于上述优点，本发明的磨坯还可以用于制备临时物或用于不同牙科过程或正牙过程的模型，但是也可用于永久性的假体应用。

上述说明书提供了对本发明的牙科磨坯和方法的说明。本发明不限于本文公开的实施方案。本领域技术人员应该理解，本发明可有许多替代的实施方案而不脱离其精神实质和范围。