



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112545902 A

(43) 申请公布日 2021.03.26

(21) 申请号 202011021646.X

(22) 申请日 2020.09.25

(30) 优先权数据

2019-175362 2019.09.26 JP

(71) 申请人 株式会社松风

地址 日本京都府京都市

(72) 发明人 坂本秀二 下曾山俊 木本胜也

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 陈曦 向勇

(51) Int. Cl.

A61K 6/887 (2020.01)

A61K 6/836 (2020.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

牙科用玻璃离子水门汀组合物

(57) 摘要

本发明的课题是提供一种表达出高机械特性的牙科用玻璃离子水门汀组合物。本发明的解决方案是一种牙科用玻璃离子水门汀组合物,其中,其包含(a)非交联聚链烯酸、(b)水、(c)交联聚链烯酸0.01~10wt%和(d)酸反应性玻璃粉末。

1. 一种牙科用玻璃离子水门汀组合物,其中,  
其包含:
  - (a) 非交联聚链烯酸;
  - (b) 水;
  - (c) 交联聚链烯酸0.01~10wt%;以及
  - (d) 酸反应性玻璃粉末。
2. 如权利要求1所述的牙科用玻璃离子水门汀组合物,其中,  
所述(c)交联聚链烯酸是交联聚丙烯酸。
3. 如权利要求1或2所述的牙科用玻璃离子水门汀组合物,其中,  
其包含:
  - (a) 非交联聚链烯酸5~20wt%;
  - (b) 水10~25wt%;
  - (c) 交联聚链烯酸0.01~10wt%;以及
  - (d) 酸反应性玻璃粉末60~80wt%。

## 牙科用玻璃离子水门汀组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种牙科用玻璃离子水门汀。更详细而言,涉及一种表达出高机械特性的牙科填充用玻璃离子水门汀组合物、或牙科粘合用玻璃离子水门汀组合物。

### 背景技术

[0002] 在牙科临床中,为了对由于龋齿或折断等而部分形态受损的牙齿,进行审美性和功能性恢复,可以进行将牙科填充用玻璃离子水门汀填充到牙齿中的直接修复,或进行使用牙科粘合用玻璃离子水门汀将牙科补缀装置粘接或粘合到牙齿上的间接修复。

[0003] 以牙科填充用玻璃离子水门汀或牙科粘合用玻璃离子水门汀为代表的牙科用玻璃离子水门汀,虽然具有高生物亲和性,并且缓释能够期待继发龋齿的预防效果的氟化物离子,但与以牙科填充用复合树脂或牙科用粘接性树脂水门汀等为代表的牙科用树脂系材料相比较,压缩强度等机械特性差。因此,其使用用途被限定为对不直接施加咬合时的压力的部位进行填充修复或逐步的填充修复等。在这种情况下,期待牙科用玻璃离子水门汀改良机械特性。

[0004] 为解决该课题,提出了一种牙科用玻璃离子水门汀组合物,其配合了具有特殊结构的聚链烯酸。例如,在专利文献1和专利文献2中,提出了一种牙科用玻璃离子水门汀组合物,其配合了在分子内具有交联点或支化点的星形或梳形的聚链烯酸。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献1:日本特公平7-53645。

[0007] 专利文献2:日本特表2004-527464。

### 发明内容

[0008] 但是,在专利文献1和专利文献2中的牙科用玻璃离子水门汀组合物,机械特性均依然不充分,仍有改善的空间。因此,本发明的课题是提供一种与现有技术相比机械特性大幅度提高的牙科用玻璃离子水门汀组合物。

[0009] 本发明人们为解决上述课题而潜心研究的结果,发现通过在含非交联聚链烯酸、水、交联聚链烯酸、酸反应性玻璃粉末的牙科用玻璃离子水门汀组合物中,进一步以特定范围配合交联聚链烯酸,可表达出非常高的压缩强度,从而完成了本发明。

[0010] 即,本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物,其中,其包含:(a)非交联聚链烯酸;(b)水;(c)交联聚链烯酸0.01~10wt%;以及(d)酸反应性玻璃粉末。

[0011] 另外,在所述牙科用玻璃离子水门汀组合物中,(c)交联聚链烯酸优选为交联聚丙烯酸。

[0012] 另外,所述牙科用玻璃离子水门汀组合物,基于组合物的总重量,优选为包含:(a)非交联聚链烯酸5~20wt%;(b)水10~25wt%;(c)交联聚链烯酸0.01~10wt%;以及(d)酸反应性玻璃粉末60~80wt%。

[0013] 本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物,由于使机械特性与现有技术相比大幅度

提高,因此,例如也能应用于施加咬合压力的修复部位。

### 具体实施方式

[0014] 以下,详细地说明本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物中的各成分。

[0015] 能够用于本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物的 (a) 非交联聚链烯酸,只要是不饱和单羧酸、不饱和二羧酸、不饱和三羧酸等分子内至少具有一个以上羧基的链烯酸的均聚物或共聚物,且分子内不具有交联点,就能够没有任何限制地使用。此外,(a) 非交联聚链烯酸即使是分子内不具有酸性基团的非交联性的聚合性单体与链烯酸的共聚物,也没有任何问题。

[0016] 能够用于获得 (a) 非交联聚链烯酸的链烯酸的具体例子,可举出(甲基)丙烯酸、2-氯丙烯酸、3-氯(甲基)丙烯酸、2-氰基丙烯酸、乌头酸、中康酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐、富马酸、戊烯二酸、柠康酸、乌康酸(ultraconic acid,ウトラコン酸)、1-丁烯-1,2,4-三羧酸、3-丁烯-1,2,3-三羧酸等,但未限于此。其中,更优选使用仅以丙烯酸作为起始原料合成的(a)非交联聚链烯酸,或以丙烯酸和马来酸、丙烯酸和马来酸酐、丙烯酸和衣康酸、丙烯酸和3-丁烯-1,2,3-三羧酸等两种以上物质作为起始原料合成的(a)非交联聚链烯酸。

[0017] 用于获得各种聚链烯酸的聚合方法,没有特别的限定,即使是使用溶液聚合、悬浮聚合、乳化聚合等任意方法聚合,也能够没有任何限制地使用。另外,可适宜地选择在聚合物的合成时使用的聚合引发剂或链转移剂,以获得所期望的聚合物。这样获得的(a)非交联聚链烯酸,能够单独使用或组合多种使用。

[0018] (a)非交联聚链烯酸优选重均分子量在30000~300000的范围内。在此,重均分子量是基于通过凝胶渗透色谱测定的分子量分布算出的平均分子量。当(a)非交联聚链烯酸的重均分子量小于30000时,机械特性可能降低。当(a)非交联聚链烯酸的重均分子量超过300000时,存在捏合物的粘度升高且操作性变差的情况。另外,存在操作富余时间缩短的情况。

[0019] (a)非交联聚链烯酸优选相对于牙科用玻璃离子水门汀组合物总量,包含5~20wt%。当(a)非交联聚链烯酸的含量小于5wt%时,机械特性可能降低。当(a)非交联聚链烯酸的含量超过20wt%时,存在捏合物的粘度升高且操作性变差的情况。另外,存在操作富余时间缩短的情况。

[0020] 能够用于本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物的(b)水,在作为溶解(a)非交联聚链烯酸和后述的(c)交联聚链烯酸的溶剂发挥功能的同时,使从后述的(d)酸反应性玻璃粉末中洗脱的金属离子扩散,并且是用于引发与(a)非交联聚链烯酸或(c)交联聚链烯酸的交联反应的必须成分。

[0021] (b)水只要不包含会赋予牙科用玻璃离子水门汀组合物的固化性或机械特性不利影响的杂质,就能够没有任何限制地使用。具体而言,优选使用蒸馏水或离子交换水。

[0022] (b)水优选相对于牙科用玻璃离子水门汀组合物总量,包含10~25wt%。当(b)水的含量小于10wt%时,存在捏合物的粘度升高且操作性变差的情况。另外,存在操作富余时间缩短的情况。当(b)水的含量超过25wt%时,机械特性可能降低。

[0023] 能够用于本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物的(c)交联聚链烯酸,只要是分

子内至少具有一个以上羧基的链烯酸与后述的交联剂的共聚物,且分子内至少具有一个以上交联点,就能够没有任何限制地使用。另外,此时使用的链烯酸,能够使用与用于获得前述的(a)非交联聚链烯酸的链烯酸相同的物质。此外,(c)交联聚链烯酸,即使是分子内不具有酸性基团的非交联性的聚合性单体与链烯酸和交联剂的共聚物,也没有任何问题。

[0024] 其中,更优选使用仅使丙烯酸与交联剂共聚合成的(c)交联聚链烯酸,或使丙烯酸和马来酸、丙烯酸和马来酸酐、丙烯酸和衣康酸、丙烯酸和3-丁烯-1,2,3-三羧酸等两种以上物质与交联剂共聚合成的(c)交联聚链烯酸,由于能够容易地合成,因此尤其优选使用仅使丙烯酸与交联剂共聚合成的(c)交联聚链烯酸。

[0025] 能够用于获得(c)交联聚链烯酸的交联剂,只要分子内至少具有两个以上不饱和基团,就能够没有任何限制地使用。另外,交联剂具有的能自由基聚合的不饱和基团的数量(2官能、3官能或4官能以上)及其种类,能够没有任何限制地使用。交联剂具有的不饱和基团的具体例子,可举出(甲基)丙烯酰基、苯乙烯基、乙烯基、烯丙基等,但在这些不饱和基团中,优选具有烯丙基的交联剂。

[0026] 能够用于获得(c)交联聚链烯酸的交联剂的具体例子,可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊基二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-羟丙基-1,3-二(甲基)丙烯酸酯(GDMA)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二烯丙基醚、二乙二醇二烯丙基醚、三乙二醇二烯丙基醚、四乙二醇二烯丙基醚、1,5-己二烯-3,4-二醇、二烯丙基醚、丙三醇 $\alpha,\alpha'$ -二烯丙基醚等,但未限定于此。

[0027] 交联剂在(c)交联聚链烯酸中优选包含0.0001~10wt%,更优选包含0.001~5wt%。当交联剂的含量小于0.0001wt%时,存在不能够获得本发明的表达出高机械特性的效果的情况。另外,当交联剂的含量超过10wt%时,存在捏合时捏合物的粘度变得非常高且操作性变差的情况。此外,存在固化物的机械特性降低,并且耐久性产生问题的情况。

[0028] 上述使链烯酸与交联剂聚合的方法没有特别的限定,即使是使用溶液聚合、悬浮聚合、乳化聚合等任意方法聚合,也能够没有任何限制地使用。另外,可适宜地选择在聚合物的合成时使用的聚合引发剂或链转移剂,以获得所期望的聚合物。这样获得的(c)交联聚链烯酸,能够单独使用或组合多种使用。

[0029] (c)交联聚链烯酸的含量,相对于牙科用玻璃离子水门汀组合物总量,必须在0.01~10wt%的范围。另外,更优选包含0.05~5wt%,进一步优选包含0.1~3wt%。当(c)交联聚链烯酸的含量小于0.01wt%时,不能够获得表达出高机械特性的本发明的效果。另外,当超过10wt%时,在捏合时捏合物的粘度变得非常高且操作性变差。此外,固化物的机械特性降低,并且耐久性产生问题。

[0030] 能够用于本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物的(d)酸反应性玻璃粉末,需要包含金属元素等酸反应性元素和氟元素。(d)酸反应性玻璃粉末,通过包含酸反应性元素,在水的存在下,与(a)非交联聚链烯酸或(c)交联聚链烯酸具有的酸性基团进行酸-碱反应。

酸反应性元素的具体例子,可举出钠、钾、钙、锶、钡、镧、铝、锌等,但未限定于此。这些酸反应性元素能够包含一种或两种以上,另外,他们的含量没有特别限定。

[0031] 此外,为了对本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物赋予X射线造影性,(d)酸反应性玻璃粉末中优选包含X射线不透过性的元素。X射线不透过性的元素的具体例子,可举出锶、镧、锆、钛、钇、镱、钽、锡、碲、钨和铋等,但未限定于此。另外,(d)酸反应性玻璃粉末中包含的其他元素没有特别的限制,本发明中的(d)酸反应性玻璃粉末能够包含各种各样的元素。

[0032] (d)酸反应性玻璃粉末,可举出包含如上所示的酸反应性元素、氟和X射线不透过性的元素的铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硼酸盐玻璃、硼铝硅酸盐玻璃、磷酸玻璃、硼酸玻璃和二氧化硅玻璃等,但未限定于此。

[0033] 此外,(d)酸反应性玻璃粉末的粒子形状也没有特别的限定,能够没有任何限制地使用球状、针状、板状、破碎状、鳞片状等任意的粒子形状。这些(d)酸反应性玻璃粉末,能够单独使用或组合多种使用。

[0034] 这些(d)酸反应性玻璃粉末的制造方法没有特别的限定,即使是使用熔融法、气相法和溶胶-凝胶法等任意制造方法制造的,也能够没有任何问题地使用。其中,优选使用通过容易控制元素的种类及其含量的熔融法或溶胶-凝胶法制造的(d)酸反应性玻璃粉末。

[0035] 为了使(d)酸反应性玻璃粉末成为所期望的粒径,能够粉碎并使用。粉碎方法没有特别的限定,即使是使用湿式法或干式法的任意粉碎方法粉碎的粉末,也能够使用。具体而言,使用锤式粉碎机或涡轮式粉碎机等高速旋转粉碎机、球磨机或振动粉碎机等容器驱动介质粉碎机、砂磨机或搅拌式球磨器(Attritor)等介质搅拌粉碎机、喷射磨机等进行粉碎,并且能够根据本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物的使用用途或使用目的,适宜调整其平均粒径。

[0036] 例如,在将本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物用作填充用或基台修筑用的材料的情况下,由于需要高机械强度,因此(d)酸反应性玻璃粉末的平均粒径优选为 $0.01\sim 30.0\mu\text{m}$ 的范围,更优选为 $0.01\sim 10.0\mu\text{m}$ 的范围。

[0037] 另外,在将本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物用作粘合用的情况下,由于需要薄的覆膜厚度,因此(d)酸反应性玻璃粉末的平均粒径优选为 $0.01\sim 10.0\mu\text{m}$ 的范围,更优选为 $0.01\sim 5.0\mu\text{m}$ 的范围。

[0038] 当(d)酸反应性玻璃粉末的平均粒径小于 $0.01\mu\text{m}$ 时,其表面积增大,变得不能够在组合物中大量含有,存在引起机械强度降低的风险。另外,混合物的粘度可能升高且操作性可能变差。

[0039] 在用作填充用的情况下,当(d)酸反应性玻璃粉末的平均粒径超过 $30.0\mu\text{m}$ 时,研磨后的材料表面变得粗糙,存在引起着色或变色等的风险。另外,在用作粘合用的情况下,在(d)酸反应性玻璃粉末的平均粒径超过 $10.0\mu\text{m}$ 的情况下,由于覆膜厚度变厚,因此粘接的补缀装置上浮,有时变得无法获得意图的补缀装置的情况。

[0040] (d)酸反应性玻璃粉末,为了调整本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物的操作性、固化特性、机械特性等,在不对其与(a)非交联聚链烯酸和/或(c)交联聚链烯酸的酸-碱反应赋予不利影响的范围内,能够实施各种表面处理、加热处理、液相中或气相中等的凝集处理、用有机物包裹粒子的微胶囊化处理或用有机物使表面功能化的接枝化等的处理。另

外,这些处理即使单独实施或组合多种实施,也没有任何问题。其中,由于易控制各种特性,且生产性也优异,因此优选表面处理或加热处理。

[0041] (d) 酸反应性玻璃粉末的表面处理方法的具体例子,可举出用磷酸或乙酸等酸进行洗涤,用酒石酸或聚羧酸等酸性化合物进行表面处理,用氟化铝等氟化物进行表面处理,用 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷或四甲氧基硅烷等硅烷化合物进行表面处理等。能够在本发明中使用的表面处理方法,不限于上述方法,另外,这些表面处理方法能够分别单独使用或复合地组合使用。

[0042] (d) 酸反应性玻璃粉末的加热处理方法的具体例子,可举出使用电炉等在 $100^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的范围加热1小时~72小时的处理方法。能够在本发明中使用的加热处理方法,不限于上述方法,在处理工序中,能够为单独处理或多阶段处理等。

[0043] (d) 酸反应性玻璃粉末,相对于牙科用玻璃离子水门汀组合物总量优选包含60~80wt%。当(d)酸反应性玻璃粉末的含量小于60wt%时,机械特性可能降低。另外,当(d)酸反应性玻璃粉末的含量超过80wt%时,存在捏合物的粘度升高且操作性变差的情况。另外,存在操作富余时间缩短的情况。

[0044] 在本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物中,以调整操作富余时间或固化时间为目的,能够包含多元羧酸、磷酸、焦磷酸或三聚磷酸等。本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物中使用的多元羧酸的具体例子,可举出酒石酸、柠檬酸、马来酸、富马酸、苹果酸、乌头酸、三甲氨甲酸萘酯(tricarbaryl acid)、衣康酸、1-丁烯-1,2,4-三羧酸、3-丁烯-1,2,3-三羧酸等。上述记载的多元羧酸,未限于此,能够没有任何限制地使用。另外,这些多元羧酸、磷酸、焦磷酸和/或三聚磷酸,能够单独使用或组合多种使用。多元羧酸、磷酸、焦磷酸和/或三聚磷酸,相对于牙科用玻璃离子水门汀组合物总量,优选包含0.1~15wt%的范围。

[0045] 此外,在本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物中,只要在不对各特性赋予影响的范围内,以提高捏合性为目的,能够包含表面活性剂。能够用于本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物的表面活性剂,可任意为离子性表面活性剂和非离子性表面活性剂。

[0046] 离子性表面活性剂的具体例子,作为阴离子性表面活性剂,可举出硬脂酸钠等脂肪族羧酸金属盐类、二辛基磺基琥珀酸钠等硫酸化脂肪族羧酸金属盐类、硬脂基硫酸酯钠等高级醇硫酸酯的金属盐类等。另外,作为阳离子性表面活性剂,可举出高级烷基胺与环氧乙烷的加成产物、由低级胺制成的胺类、月桂基三甲基氯化铵等烷基三甲基铵盐类等。此外,作为两性表面活性剂,可举出硬脂基氨基丙酸钠等高级烷基氨基丙酸的金属盐类、月桂基二甲基甜菜碱等甜菜碱类等。

[0047] 另外,作为非离子性表面活性剂,可举出将高级醇类、烷基酚类、脂肪酸类、高级脂肪族胺类、脂肪族酰胺类等与环氧乙烷或环氧丙烷加成的聚乙二醇型、聚丙二醇型;或多元醇类、二乙醇胺类、将糖类与脂肪酸进行酯键和的多元醇型等。

[0048] 上述记载的表面活性剂未限于此,能够没有任何限制地使用。另外,这些表面活性剂,能够单独使用或组合多种使用。

[0049] 本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物中包含的表面活性剂,相对于组合物总量,优选包含0.001~5wt%的范围。

[0050] 此外,在本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物包含膏状的形态的情况下,以调整该膏性状为目的,在不对各特性赋予不利影响的范围内,能够包含增稠剂。

[0051] 本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合剂中使用的增稠剂,能够任意使用无机增稠剂、有机增稠剂。作为无机增稠剂,可举出气相二氧化硅、碳酸钙、硅酸钙、硅酸镁、皂石、蒙脱石、贝得石、蛭石、锌蒙脱石、硅镁石、锂蒙脱石、蒙皂石、陨石玻璃(ネクタイト)和海泡石等粘土矿物等。

[0052] 作为有机增稠剂,可举出甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素钙、羧基聚亚甲基、海藻酸钠、海藻酸丙二醇酯、聚丙烯酸钠、淀粉、淀粉乙醇酸钠、淀粉磷酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮、羧基乙烯基聚合物、卡亚胶(khaya gum, カーヤガム)、阿拉伯胶、刺梧桐胶、瓜尔胶等。这些能够单独使用或混合两种以上使用。

[0053] 本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合剂中包含的增稠剂,优选在膏中以0.001~10wt%的范围包含。

[0054] 此外,在本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合剂中,在不对各特性赋予不利影响的范围内,以调整操作性、机械特性或固化特性为目的,能够包含非酸反应性粉末。

[0055] 本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合剂中使用的非酸反应性粉末,只要不含有非交联聚链烯酸具有的酸性基团被螯合键和的元素,就能够没有特别限定地使用。作为非酸反应性粉末可举出作为牙科用填料公知的物质,例如,无机填料、有机填料和有机-无机复合填料等,这些能够没有任何限制地单独使用或组合多种使用。其中,尤其优选使用无机填料。另外,这些非酸反应性粉末的形状没有特别的限定,可以为球状、针状、板状、破碎状、鳞片状等任意的粒子形状或他们的凝集体,未限定于此。这些非酸反应性粉末的平均粒径没有特别的限制,但优选在0.001~30 $\mu$ m的范围。

[0056] 无机填料的具体例子,可举出石英、无定形二氧化硅、超微粒子二氧化硅、不包含酸性基团或酸性基团的碱金属盐被螯合键和的元素的各种玻璃(包含由熔融法生成的玻璃、由溶胶-凝胶法生成的合成玻璃、由气相反应生成的玻璃等)、氮化硅、碳化硅、碳化硼等,但未限定于此。

[0057] 本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合剂中包含的非酸反应性粉末,相对于组合剂总量,优选包含0.001~30wt%的范围。

[0058] 本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合剂,只要(a)非交联聚链烯酸和/或(c)交联聚链烯酸与(d)酸反应性玻璃粉末在(b)水的存在下不共存,就以粉末材料/液体材料、膏/液体材料、膏/膏等各种各样的形态提供。

[0059] 作为粉末材料/液体材料的形态,虽然提供了含(c)交联聚链烯酸和(d)酸反应性玻璃粉末的粉末材料,与含(a)非交联聚链烯酸和(b)水的液体材料的组合;含(d)酸反应性玻璃粉末的粉末材料,与含(a)非交联聚链烯酸、(b)水和(c)交联聚链烯酸的液体材料的组合;含(a)非交联聚链烯酸和(d)酸反应性玻璃粉末的粉末材料,与含(b)水和(c)交联聚链烯酸的液体材料的组合;含(a)非交联聚链烯酸、(c)交联聚链烯酸和(d)酸反应性玻璃粉末的粉末材料,与含(b)水的液体材料的组合等,但未限定于此。

[0060] 作为膏/液体材料的形态,虽然提供了含(b)水和(d)酸反应性玻璃粉末的膏,与含(a)非交联聚链烯酸、(b)水和(c)交联聚链烯酸的液体材料的组合等,但未限定于此。

[0061] 作为膏/膏的形态,虽然提供了含(b)水和(d)酸反应性玻璃粉末的第一膏,与含(a)非交联聚链烯酸、(b)水和(c)交联聚链烯酸的第二膏的组合等,但未限定于此。



[0062] 另外,本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物,能够根据需要任意地包含防腐剂、抗菌剂、着色颜料、其他以往公知的添加剂等成分。

[0063] [实施例]

[0064] 以下,虽然通过实施例具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。对于实施例和比较例中制备的牙科用玻璃离子水门汀组合物,评价其性能的试验方法如下所示。

[0065] (压缩强度)

[0066] 根据ISO 9917-1:2007,按照以下步骤测定压缩强度。在23℃、湿度50%的环境下,在按照实施例中记载的比例捏合本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物后,将获得的捏合物填充到不锈钢制模具(4φ×6mm:圆柱状)中,在37℃、湿度100%的恒温恒湿槽中静置1小时。1小时后,从模具取下试验体,浸渍于37℃的离子交换水中。从捏合结束开始24小时后,取出试验体,使用英斯特朗万能试验机(型号:5567A),以十字头速度1mm/min测定压缩强度。

[0067] (净固化时间)

[0068] 根据ISO 9917-1:2007,按照以下步骤测定净固化时间。在23℃、湿度50%的环境下,在按照实施例中记载的比例捏合本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物后,将获得的捏合物填充到铝制模具(纵8×横10×高度5mm)中。从捏合结束开始60秒后,将填入了捏合物的铝制模具放置在37℃、湿度100%的恒温恒湿槽中的金属块(最小尺寸:8mm×75mm×100mm)上。相对于捏合物的水平面垂直地落下维卡针(质量:400±5g,末端直径1.0±0.1mm),并目视确认维卡针的痕迹。重复该操作直到维卡针的痕迹不显示为正圆为止,将从捏合结束时开始,直到痕迹不显示为正圆为止的时间记作净固化时间。

[0069] (操作富余时间)

[0070] 在23℃、湿度50%的环境下,在按照实施例中记载的比例捏合本发明的牙科用玻璃离子水门汀组合物后,使用刮刀确认获得的捏合物的流动性。将从捏合开始时开始,直到捏合物失去流动性,且变得不能进行填充(或粘合)和变形为止的时间记作操作富余时间。

[0071] 实施例和比较例的牙科用玻璃离子水门汀组合物的制备中使用的成分及他们的简称如下。

[0072] (a) 交联聚链烯酸)

[0073] AA1:丙烯酸均聚物粉末1(重均分子量:2万)。

[0074] AA2:丙烯酸均聚物粉末2(重均分子量:5万)。

[0075] AA3:丙烯酸均聚物粉末3(重均分子量:10万)。

[0076] PCA1:丙烯酸-三羧酸共聚物粉末1(重均分子量:8万)。

[0077] PCA2:丙烯酸-三羧酸共聚物粉末2(重均分子量:14万)。

[0078] PCA3:丙烯酸-三羧酸共聚物粉末3(重均分子量:25万)。

[0079] PCA4:丙烯酸-三羧酸共聚物粉末4(重均分子量:32万)。

[0080] (b) 水)

[0081] IEW:离子交换水。

[0082] (c) 交联聚链烯酸)

[0083] C1:交联聚丙烯酸1(链烯酸:丙烯酸,交联剂:二乙二醇二烯丙基醚(相对于丙烯酸为0.05wt%))。

[0084] C2:交联聚丙烯酸2(链烯酸:丙烯酸,交联剂:二乙二醇二烯丙基醚(相对于丙烯酸为0.5wt%))。

[0085] C3:交联聚丙烯酸3(链烯酸:丙烯酸,交联剂:二乙二醇二烯丙基醚(相对于丙烯酸为1.0wt%))。

[0086] (d)酸反应性玻璃粉末)

[0087] G1:酸反应性玻璃粉末1。

[0088] (氟铝硅酸盐玻璃,50%平均粒径:3.2 $\mu\text{m}$ )。

[0089] G2:酸反应性玻璃粉末2。

[0090] (氟铝硅酸盐玻璃,50%平均粒径:4.7 $\mu\text{m}$ )。

[0091] [G1:酸反应性玻璃粉末1的制造]

[0092] 按照二氧化硅23wt%、氧化铝8wt%、磷酸铝13wt%、氟化铝14wt%和碳酸锶42wt%的比例混合后,将其在熔融炉中在1400 $^{\circ}\text{C}$ 条件下熔融。通过从熔融炉取出融液,并将其在水中迅速冷却来制作玻璃。将获得的玻璃粉碎,获得了酸反应性玻璃粉末1。将该酸反应性玻璃粉末的平均粒径通过激光衍射式粒度测定机(Microtrack MT3300EXII:日机装公司制)测定的结果,为3.4 $\mu\text{m}$ 。

[0093] [G2:酸反应性玻璃粉末2的制造]

[0094] 除了通过调整粉碎时间使平均粒径为4.7 $\mu\text{m}$ 以外,全部使用与酸反应性玻璃粉末1相同的方法制作。

[0095] (其他成分)

[0096] TA:酒石酸。

[0097] [粉末材料和液体材料的制备]

[0098] 通过按照表1所示的比例混合各成分,制备液体材料L1~11。另外,通过按照表2所示的比例混合各成分,制备粉末材料P1~12。对于将这些液体材料和粉末材料,按照实施例和比较例所示的组合和粉/液比(wt%)捏合的牙科用玻璃离子水门汀组合物(实施例1~23、比较例1~3),根据上述方法,测定压缩强度、净固化时间、操作富余时间。

[0099] [表1]液体材料组成(单位:wt%)

		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11
[0100]	成分(a) 非交联聚 链烯酸	AA1	40.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AA2	-	40.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AA3	-	-	40.00	-	-	-	-	-	-	-	-
	PCA1	-	-	-	40.00	-	-	-	-	-	-	-
	PCA2	-	-	-	-	40.00	-	-	25.00	10.00	-	-
	PCA3	-	-	-	-	-	40.00	-	-	-	50.00	-
	PCA4	-	-	-	-	-	-	40.00	-	-	-	-
成分(b) 水	IEW	60.00	60.00	60.00	50.00	60.00	60.00	60.00	65.00	85.00	50.00	60.00
成分(c) 交联聚链 烯酸	C1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40.00
其他成分	TA	-	-	-	10.00	-	-	-	10.00	5.00	-	-
合计		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0101] [表2] 粉末材料组成(单位:wt%)

		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
[0102]	成分(c) 交联聚链 烯酸	C1	0.02	0.10	1.00	13.00	-	-	-	0.07	0.14	4.20	7.00
	C2	-	-	-	-	1.00	-	-	-	-	-	-	-
	C3	-	-	-	-	-	1.00	15.00	-	-	-	-	-
成分(d) 酸反应性 玻璃粉末	G1	99.98	99.90	99.00	-	-	99.00	85.00	100.00	99.93	99.86	95.80	93.00
	G2	-	-	-	87.00	99.00	-	-	-	-	-	-	-
合计		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0103] 将实施例1~7和比较例1~3所示的牙科用玻璃离子水门汀组合物的评价结果示于表3。

[0104] 在实施例1中示出高压缩强度,就固化时间、操作富余时间而言,具有作为牙科用玻璃离子水门汀所期望的特性。

[0105] 实施例2是使用液体材料L8(含25wt%重均分子量14万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末2、10wt%酒石酸)代替实施例1中的液体材料L4(含40wt%重均分子量8万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末1、10wt%酒石酸),并以粉/液比4.0/1.0捏合的组合物。

[0106] 实施例3是使用液体材料L9(含10wt%重均分子量14万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末2、5wt%酒石酸)代替实施例1中的液体材料L4(含40wt%重均分子量8万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末1、10wt%酒石酸),并以粉/液比4.0/1.0捏合的组合物。

[0107] 实施例4是使用液体材料L10(含50wt%重均分子量25万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末3)代替实施例1中的液体材料L4(含40wt%重均分子量8万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末1、10wt%酒石酸),并以粉/液比1.5/1.0捏合的组合物。

[0108] 实施例5是使用液体材料L8(含25wt%重均分子量14万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末2、10wt%酒石酸)代替实施例1中的液体材料L4(含40wt%重均分子量8万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末1、10wt%酒石酸),并以粉/液比1.6/1.0捏合的组合物。

[0109] 实施例6是将实施例1中的粉/液比从2.5/1.0变更为5.0/1.0并捏合的组合物。

[0110] 实施例7是将实施例1中的粉/液比从2.5/1.0变更为0.8/1.0并捏合的组合物。

[0111] 在实施例2~7中示出高压缩强度,就固化时间、操作富余时间而言,具有作为牙科用玻璃离子水门汀所期望的特性。

[0112] 比较例1是使用粉末材料P8(将50%平均粒径为3.2 $\mu\text{m}$ 的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,不包含交联聚链烯酸)代替实施例1中的粉末材料P2(将50%平均粒径为3.2 $\mu\text{m}$ 的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.10wt%交联聚丙烯酸1)捏合的组合物。比较例1中示出良好的固化时间、操作富余时间,但发现了压缩强度低。

[0113] 比较例2是使用粉末材料P7(将50%平均粒径为3.2 $\mu\text{m}$ 的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含15.00wt%交联聚丙烯酸3)代替实施例1中的粉末材料P2(将50%平均粒径为3.2 $\mu\text{m}$ 的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.10wt%交联聚丙烯酸1)捏合的组合物。比较例2中示出良好的固化时间,但发现了操作富余时间短且压缩强度低。

[0114] 比较例3是使用粉末材料P8(将50%平均粒径为3.2 $\mu\text{m}$ 的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,不包含交联聚链烯酸)代替实施例1中的粉末材料P2(将50%平均粒径为3.2 $\mu\text{m}$ 的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.10wt%交联聚丙烯酸1),此外,使用液体材料L11(含40wt%相对于丙烯酸含0.05wt%交联剂的交联聚丙烯酸1)代替液体材料L4(含40wt%重均分子量8万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末1、10wt%酒石酸)捏合的组合物。比较例3中示出良好的固化时间,但发现了操作富余时间短且压缩强度低。

[0115] [表3]实施例1~7和比较例1~3的组合和评价结果

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 1	比较例 2	比较例 3	
粉末材料	P2	P2	P2	P2	P2	P2	P2	P8	P7	P8	
液体材料	L4	L8	L9	L10	L8	L4	L4	L4	L4	L11	
粉/液比	2.5/1.0	4.0/1.0	4.0/1.0	1.5/1.0	1.6/1.0	5.0/1.0	0.8/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0	
成分 (a)	PCA1 (wt%)	11.43	-	-	-	-	6.67	22.22	11.43	11.43	-
	PCA2 (wt%)	-	5.00	2.00	-	9.62	-	-	-	-	-
	PCA3 (wt%)	-	-	-	20.00	-	-	-	-	-	-
成分 (b)	IEW (wt%)	14.28	13.00	17.00	20.00	25.00	8.33	27.78	14.28	14.29	17.14
成分 (c)	C1 (wt%)	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06	0.08	0.04	-	-	11.43
	C3 (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	10.71	-
成分 (d)	G1 (wt%)	71.36	79.92	79.92	59.94	61.47	83.25	44.40	71.43	60.71	71.43
其他成分	TA (wt%)	2.86	2.00	1.00	-	3.85	1.67	5.56	2.86	2.86	-
合计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
压缩强度/MPa	243	214	203	202	233	248	205	182	192	178	
净固化时间/分钟	2.3	3	3.2	2	2.5	2.1	3.2	2.4	2.1	2	
操作富余时间/分钟	2.6	3.1	3.5	2.2	2.9	2	3.4	2.8	1.5	1.7	

[0116] 将实施例8~12所示的牙科用玻璃离子水门汀组合物的评价结果示于表4。

[0117] 实施例8是使用粉末材料P1(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.02wt%交联聚丙烯酸1)代替实施例1中的粉末材料P2(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.10wt%交联聚丙烯酸1)捏合的组合物。

[0118] 实施例9是使用粉末材料P3(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含1.00wt%交联聚丙烯酸1)代替实施例1中的粉末材料P2(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.10wt%交联聚丙烯酸1)捏合的组合物。

[0119] 实施例10是使用粉末材料P4(将50%平均粒径为4.7 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末2作为主成分,含13.00wt%交联聚丙烯酸1)代替实施例1中的粉末材料P2(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.10wt%交联聚丙烯酸1)捏合的组合物。

[0120] 实施例11是使用粉末材料P5(将50%平均粒径为4.7 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末2作为主成分,含1.00wt%交联聚丙烯酸2)代替实施例1中的粉末材料P2(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.10wt%交联聚丙烯酸1)捏合的组合物。

[0121] 实施例12是使用粉末材料P6(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含1.00wt%交联聚丙烯酸3)代替实施例1中的粉末材料P2(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.10wt%交联聚丙烯酸1)捏合的组合物。

[0122] 在实施例8~12中示出高压缩强度,就固化时间、操作富余时间而言,具有作为牙

科用玻璃离子水门汀所期望的特性。

[0123] [表4] 实施例8~12的组合和评价结果

		实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
粉末材料		P1	P3	P4	P5	P6
液体材料		L4	L4	L4	L4	L4
粉/液比		2.5/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0
成分(a)	PCA1 (wt%)	11.43	11.43	11.43	11.43	11.43
成分(b)	IEW (wt%)	14.29	14.29	14.28	14.29	14.29
成分(c)	C1 (wt%)	0.01	0.71	9.29	-	-
	C2 (wt%)	-	-	-	0.71	-
	C3 (wt%)	-	-	-	-	0.71
成分(d)	G1 (wt%)	71.41	70.71	-	-	70.71
	G2 (wt%)	-	-	62.14	70.71	-
其他成分	TA	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86
合计		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
压缩强度/MPa		228	250	228	251	252
净固化时间/分钟		2.3	2.3	2.2	2.2	2.1
操作富余时间/分钟		2.6	2.4	2.2	2.2	2.2

[0125] 将实施例13~18所示的牙科用玻璃离子水门汀组合物的评价结果示于表5。

[0126] 实施例13是使用液体材料L1(含40.00wt%重均分子量2万的丙烯酸均聚物粉末1)代替实施例1中的液体材料L4(含40.00wt%重均分子量8万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末1、10wt%酒石酸)捏合的组合物。

[0127] 实施例14是使用液体材料L2(含40.00wt%重均分子量5万的丙烯酸均聚物粉末2)代替实施例1中的液体材料L4(含40.00wt%重均分子量8万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末1、10wt%酒石酸)捏合的组合物。

[0128] 实施例15是使用液体材料L3(含40.00wt%重均分子量10万的丙烯酸均聚物粉末3)代替实施例1中的液体材料L4(含40.00wt%重均分子量8万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末1、10wt%酒石酸)捏合的组合物。

[0129] 实施例16是使用液体材料L5(含40.00wt%重均分子量14万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末2)代替实施例1中的液体材料L4(含40.00wt%重均分子量8万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末1、10wt%酒石酸)捏合的组合物。

[0130] 实施例17是使用液体材料L6(含40.00wt%重均分子量25万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末3)代替实施例1中的液体材料L4(含40.00wt%重均分子量8万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末1、10wt%酒石酸)捏合的组合物。

[0131] 实施例18是使用液体材料L7(含40.00wt%重均分子量32万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末4)代替实施例1中的液体材料L4(含40.00wt%重均分子量8万的丙烯酸-三羧酸共聚物粉末1、10wt%酒石酸)捏合的组合物。

[0132] 在实施例13~18中示出高压压缩强度,就固化时间、操作富余时间而言,具有作为牙科用玻璃离子水门汀所期望的特性。

[0133] [表5]实施例13~18的组合和评价结果

		实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
粉末材料		P2	P2	P2	P2	P2	P2
液体材料		L1	L2	L3	L5	L6	L7
粉/液比		2.5/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0
成分(a)	AA1 (wt%)	11.43	-	-	-	-	-
	AA2 (wt%)	-	11.43	-	-	-	-
	AA3 (wt%)	-	-	11.43	-	-	-
	PCA2 (wt%)	-	-	-	11.43	-	-
	PCA3 (wt%)	-	-	-	-	11.43	-
	PCA4 (wt%)	-	-	-	-	-	11.43
成分(b)	IEW (wt%)	17.14	17.14	17.14	17.14	17.14	17.14
成分(c)	C1 (wt%)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
成分(d)	G1 (wt%)	71.36	71.36	71.36	71.36	71.36	71.36
其他成分	TA (wt%)	-	-	-	-	-	-
合计		100	100	100	100	100	100
压缩强度/MPa		211	237	245	244	250	251
净固化时间/分钟		3	2.7	2.4	2.3	2.2	2.2
操作富余时间/分钟		3.2	3	2.8	2.6	2.5	2

[0135] 将实施例19~23所示的牙科用玻璃离子水门汀组合物的评价结果示于表6。

[0136] 实施例19是将实施例1中的粉/液比从2.5/1.0变更为4.0/1.0并捏合的组合物。

[0137] 实施例20是使用粉末材料P9(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.08wt%交联聚丙烯酸1)代替实施例1中的粉末材料P2(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.10wt%交联聚丙烯酸1)捏合的组合物。

[0138] 实施例21是使用粉末材料P10(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.13wt%交联聚丙烯酸1)代替实施例1中的粉末材料P2(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.10wt%交联聚丙烯酸1)捏合的组合物。

[0139] 实施例22是使用粉末材料P11(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含4.00wt%交联聚丙烯酸1)代替实施例1中的粉末材料P2(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.10wt%交联聚丙烯酸1)捏合的组合物。

[0140] 实施例23是使用粉末材料P11(将50%平均粒径为3.2 $\mu$ m的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含7.00wt%交联聚丙烯酸1)代替实施例1中的粉末材料P2(将50%平均粒径为

3.2 $\mu\text{m}$ 的酸反应性玻璃粉末1作为主成分,含0.10wt%交联聚丙烯酸1)捏合的组合物。

[0141] 在实施例19~23中示出高压缩强度,就固化时间、操作富余时间而言,具有作为牙科用玻璃离子水门汀所期望的特性。

[0142] [表6]实施例19~23的组合和评价结果

		实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23
粉末材料		P2	P9	P10	P11	P12
液体材料		L4	L4	L4	L4	L4
粉/液比		4.0/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0	2.5/1.0
成分 (a)	PCAI (wt%)	8.00	11.43	11.43	11.43	11.43
成分 (b)	IEW (wt%)	10.00	14.29	14.29	14.29	14.29
[0143] 成分 (c)	CI (wt%)	0.08	0.05	0.10	3.00	5.00
成分 (d)	G1 (wt%)	79.92	71.37	71.32	68.42	66.42
其他 成分	TA (wt%)	2.00	2.86	2.86	2.86	2.86
合计		100	100	100	100	100
压缩强度/MPa		245	241	252	253	240
净固化时间/分钟		2.3	2.5	2.4	2.4	2.2
操作富余时间/分钟		2.6	2.4	2.3	2.2	2.2

[0144] 在本说明书中,发明的构成要素在以一个或复数个的任意一方说明的情况下,或者,在未限定于一个或复数个说明的情况下,除了从上下文能理解的情况以外,该构成要素可任意为一个或复数个。

[0145] 本发明虽然参照具体实施方式进行了说明,但是只要作为本领域技术人员,就应该理解基于在本说明书中公开的事项能够进行各种变更或修正。因此,本发明的实施方式的范围,意图在于包括任何改变或修改。