



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116350520 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 30

(21) 申请号 202211685278.8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2022.12.27

A61K 6/891 (2020.01)

(30) 优先权数据

A61K 6/887 (2020.01)

21218194.5 2021.12.29 EP

A61K 6/77 (2020.01)

(71) 申请人 义获嘉伟瓦登特公司

地址 列支敦士登沙恩

(72) 发明人 N·莫斯奈尔 A·吉安斯米迪斯

D·卡特尔 Y·卡特尔

A·布罗特 T·哈尔德

C·里茨伯格 P·别莱茨基

M·迪特默 B·格瑞本巴尔

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

专利代理师 郭广迅

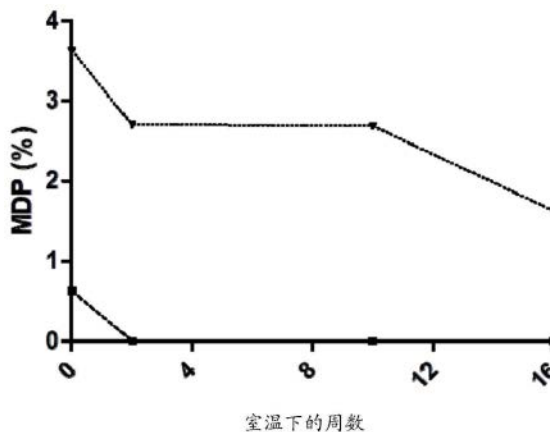
权利要求书4页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

基于酸处理的填料的具有良好透明度的自
粘合牙科复合粘固剂

(57) 摘要

一种可自由基聚合的牙科材料,其包含至少
一种不含酸基团的自由基聚合的单体、至少一
种包含酸基团的自由基聚合的单体、至少一种
氟铝硅酸盐玻璃填料和/或不透射线的玻璃填
料、以及至少一种用于自由基聚合的引发剂,其
中所述填料是酸处理的氟铝硅酸盐玻璃填料和/
或玻璃填料。



1. 一种可自由基聚合的组合物,其包含至少一种不含酸基团的可自由基聚合的单体、至少一种包含酸基团的可自由基聚合的单体、至少一种氟铝硅酸盐玻璃填料和/或不透射线的玻璃填料、以及至少一种自由基聚合引发剂,其特征在于,所述氟铝硅酸盐玻璃填料和/或玻璃填料是酸洗的。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其包含具有以下组成的不透射线的玻璃填料(重量%):

SiO_2 :20-80; B_2O_3 :2-15; BaO 或 SrO :0-40; Al_2O_3 :2-20; CaO 和/或 MgO :0-20; Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O :各0-10; WO_3 :0-20; ZnO :0-20; La_2O_3 :0-10; ZrO_2 :0-15; P_2O_5 :0-30; Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 或 Yb_2O_3 :0-5;以及 CaF_2 和/或 SrF_2 :0-10;或优选地 SiO_2 :50-75; B_2O_3 :2-15; BaO 或 SrO :2-35; Al_2O_3 :2-15; CaO 和/或 MgO :0-10;以及 Na_2O :0-10;和/或

具有以下组成的氟铝硅酸盐玻璃填料(重量%): SiO_2 :20-35; Al_2O_3 :15-35; BaO 或 SrO :10-25; CaO :0-20; ZnO :0-15; P_2O_5 :5-20; Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O :各0-10;以及 CaF_2 :0.5-20重量%;或优选地 SiO_2 :20-30; Al_2O_3 :20-30; BaO 或 SrO :10-25; CaO :5-20; P_2O_5 :5-20; Na_2O :0-10;以及 CaF_2 :5-20重量%,所有数字均基于玻璃的总质量,并且除氟之外的所有组分均以氧化物计算。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中所述氟铝硅酸盐玻璃填料或玻璃填料用盐酸、硝酸、甲酸和/或乙酸洗涤。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其包含在每种情况下均基于组合物的总质量

a) 10至80重量%、优选20至75重量%、以及特别优选30至70重量%的至少一种酸洗的氟铝硅酸盐玻璃填料和/或玻璃填料,

b) 任选地0.1至25重量%、优选1至20重量%、以及特别优选2至15重量%的一种或多种其它填料,

c) 1至15重量%、优选2至12重量%、以及特别优选3至10重量%的至少一种包含酸基团的单体,

d) 5至40重量%、优选8至30重量%、以及特别优选10至25重量%的至少一种不含酸基团的多官能单体,

e) 0至10重量%、优选0至8重量%、以及特别优选1至5重量%的一种或多种低聚羧酸,

f) 1至20重量%、优选2至15重量%、以及特别优选3至10重量%的一种或多种不含酸基团的单官能单体,

g) 0.1至8重量%、优选0.5至6重量%、以及特别优选1至5重量%的用于自由基聚合的引发剂,

h) 0至20重量%、优选0.2至10重量%、以及特别优选1至7重量%的水,和

i) 0.01至5重量%、优选0.1至3重量%、以及特别优选0.1至2重量%的一种或多种添加剂。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的组合物,其包含至少一种选自以下的多官能单体(d)作为不含酸基团的可自由基聚合的单体:双酚A-二甲基丙烯酸酯、双-GMA(甲基丙烯酸和双酚A-二缩水甘油醚的加成产物)、乙氧基化或丙氧基化的双酚-A-二甲基丙烯酸酯诸如具有3个乙氧基基团的双酚-A-二甲基丙烯酸酯或2,2-双[4-(2-甲基丙烯酰氧基丙氧基)-

苯基]丙烷、UDMA(甲基丙烯酸2-羟乙酯和2,2,4-三甲基六亚甲基-1,6-二异氰酸酯的加成产物)、四甲基亚二甲苯基二氨基甲酸乙酯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或四甲基亚二甲苯基二氨基甲酸乙酯-2-甲基乙二醇二氨基甲酸乙酯二(甲基)丙烯酸酯(V380)、二-、三-或四乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯以及甘油二甲基丙烯酸酯和甘油三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯(D₃MA)、双(甲基丙烯酰氧基甲基)三环-[5.2.1.0^{2,6}]癸烷(DCP)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯或聚丙二醇二甲基丙烯酸酯诸如聚乙二醇200-二甲基丙烯酸酯(PEG-200-DMA)或聚乙二醇400-二甲基丙烯酸酯(PEG-400-DMA)、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、2-(羟甲基)丙烯酸的氨基甲酸乙酯和二异氰酸酯诸如2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯、吡咯烷酮诸如1,6-双(3-乙烯基-2-吡咯烷酮基)-己烷、双丙烯酰胺诸如亚甲基双丙烯酰胺或亚乙基双丙烯酰胺、双(甲基)丙烯酰胺诸如N,N'-二乙基-1,3-双(丙烯酰胺基)丙烷、1,3-双(甲基丙烯酰胺基)丙烷、1,4-双(丙烯酰胺基)丁烷或1,4-双(丙烯酰胺基)哌嗪及其混合物。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的组合物,其包含至少一种在室温下具有0.5至4.0、更优选1.0至3.5、以及最优选1.5至2.5的pKa的单体作为包含酸基团的单体(c)。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的组合物,其包含至少一种选自以下的单体作为包含酸基团的单体(c):含有磷酸酯基团或膦酸基团的单体,优选2-甲基丙烯酰氧基乙基苯基磷酸氢酯、10-甲基丙烯酰氧基癸基磷酸二氢酯(MDP)、甘油二甲基丙烯酸酯磷酸二氢酯、二季戊四醇五甲基丙烯酰氧基磷酸酯、4-乙烯基苄基膦酸、2-[4-(二羟基磷酰基)-2-氧杂-丁基]-丙烯酸和/或2-[4-(二羟基磷酰基)-2-氧杂-丁基]丙烯酸2,4,6-三甲基苯基酯,和/或4-(甲基)丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酐、10-甲基丙烯酰氧基癸基丙二酸、N-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基)-N-苯基甘氨酸,和/或4-乙烯基苯甲酸。

8. 根据权利要求4至7中任一项所述的组合物,其包含作为低聚羧酸(e)的聚丙烯酸,所述聚丙烯酸具有小于7200克/摩尔、优选小于7000克/摩尔、以及特别优选小于6800克/摩尔的数均分子量。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的组合物,其包含至少一种选自以下的单官能单体(f)作为不含酸基团的可自由基聚合的单体:(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、对枯基苯氧基乙二醇甲基丙烯酸酯(CMP-1E)和甲基丙烯酸2-([1,1'-联苯基]-2-氧基)乙酯(MA-836)、(甲基)丙烯酸三环癸烷甲酯、(甲基)丙烯酸2-(2-联苯氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟乙基丙酯、甲基丙烯酸2-乙酰氧基乙酯及其混合物。

10. 根据权利要求4至9中任一项所述的组合物,其包含催化剂糊剂和基础糊剂,其中所述催化剂糊剂包含在每种情况下均基于催化剂糊剂的总质量

a) 10至80重量%、优选20至75重量%、以及特别优选30至70重量%的至少一种酸处理的FAS和/或玻璃填料,

b) 0.1至25重量%、优选1至20重量%、以及特别优选2至15重量%的一种或多种其它填料,

c) 2至30重量%、优选4至24重量%、以及特别优选6至20重量%的至少一种包含酸基团的单体,

d) 5至40重量%、优选8至30重量%、以及特别优选10至25重量%的至少一种不含酸基团的多官能单体，

e) 0至10重量%、优选0至8重量%、以及特别优选1至5重量%的一种或多种低聚羧酸，

f) 1至20重量%、优选2至15重量%、以及特别优选3至10重量%的一种或多种单官能单体，

g) 0.01至16重量%、优选0.2至12重量%、以及特别优选0.5至10重量%的至少一种过氧化物和/或氢过氧化物和任选的至少一种光引发剂，

h) 0至20重量%、优选0.2至10重量%、以及特别优选1至7重量%的水，和

i) 0.001至5重量%、优选0.002至3重量%、以及特别优选0.0051至2重量%的一种或多种添加剂，

并且其中所述基础糊剂包含在每种情况下均基于基础糊剂的总质量

a) 10至80重量%、优选20至75重量%、以及特别优选30至70重量%的至少一种酸处理的FAS和/或玻璃填料，

b) 0.1至25重量%、优选1至20重量%、以及特别优选2至15重量%的一种或多种其它填料，

d) 5至40重量%、优选8至30重量%、以及特别优选10至25重量%的至少一种不含酸基团的多官能单体，

f) 1至20重量%、优选2至15重量%、以及特别优选3至10重量%的一种或多种不含酸基团的单官能单体，

g) 0.01至16重量%、优选0.3至12重量%、以及特别优选1至10重量%的至少一种合适的还原剂和任选的至少一种光引发剂，

h) 0至20重量%、优选0.2至10重量%、以及特别优选1至7重量%的水，和

i) 0.001至5重量%、优选0.002至3重量%、以及特别优选0.0051至2重量%的一种或多种添加剂。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的组合物作为牙科材料，优选作为牙科粘固剂、涂层材料或饰面材料、修复复合材料或泥封粘固剂用于治疗用途。

12. 根据权利要求1至10中任一项所述的组合物用于制备或修复牙科修复体，特别是嵌体、高嵌体、牙冠或牙桥的非治疗用途。

13. 一种用酸处理氟铝硅酸盐玻璃填料或玻璃填料的方法，其中

(i) 将氟铝硅酸盐玻璃填料或玻璃填料分散在有机酸和/或无机酸、优选盐酸、硝酸、甲酸和/或乙酸的水性溶液中，酸溶液优选具有0.1至5摩尔/升，特别优选0.5至3摩尔/升的酸浓度，

(ii) 搅拌分散体，优选地持续0.5至24小时，更优选地持续1至5小时，

(iii) 然后分离填料并用去离子水洗涤，以及

(iv) 然后分离并干燥填料。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中在步骤(iii)中，将所述填料分散在去离子水中，并且然后将分散体搅拌持续1至60分钟，优选地持续2至20分钟，并且该过程优选重复1至5次，更优选重复3次。

15. 可根据权利要求13或14制备的氟铝硅酸盐玻璃填料或玻璃填料用于稳定牙科可自

由基聚合的组合物的用途。

基于酸处理的填料的具有良好透明度的自粘合牙科复合粘固剂

技术领域

[0001] 本发明涉及具有改善的透明度的可自由基聚合的自粘合复合材料,其特别适合作为牙科材料,如作为牙科粘固剂、填充复合材料或饰面材料以及用于制造嵌体、高嵌体或牙冠。

背景技术

[0002] 复合材料主要用于牙科领域,用于制造直接和间接填充物,即作为直接和间接填充复合材料,以及作为粘固剂。复合材料的可聚合有机基体通常由单体、引发剂组分和稳定剂的混合物组成。二甲基丙烯酸酯的混合物通常用作单体,其也可以包含单官能和官能化的单体。常用的二甲基丙烯酸酯是2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基)苯基]丙烷(双-GMA)、1,6-双[2-甲基丙烯酰氧基乙氧基羰基氨基]-2,2,4-三甲基己烷(UDMA),其具有高粘度并产生具有良好机械性质和低聚合收缩率的聚合物。三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯(D₃MA)或双(3-甲基丙烯酰氧基甲基)三环-[5.2.1.0^{2,6}]癸烷(DCP)主要用作反应性稀释剂。诸如对枯基苯氧基乙二醇甲基丙烯酸酯(CMP-1E)的单官能甲基丙烯酸酯也适合用于降低粘度,并导致网络密度的降低和双键转化率的增加。

[0003] 为了制造自粘合复合材料,使用诸如10-甲基丙烯酰氧基癸基磷酸二氢酯(MDP)的强酸性粘合剂单体,其通过离子关系蚀刻牙齿结构并导致对牙釉质/牙本质的粘合。粘合剂单体赋予复合材料自粘合性质,并且因此使得复合材料无需用牙釉质/牙本质粘合剂预处理牙齿结构即可使用,这使得它们的使用特别有吸引力。

[0004] 除了有机基体之外,复合材料还包含一种或多种填料,其通常用诸如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的可聚合偶联剂表面改性。填料改善材料的机械性质(强度、弹性模量、耐磨性)和加工性质(糊剂稠度、可塑性),并赋予不透射线性。

[0005] 问题是酸性粘合剂单体经常不利地与填料相互作用。例如,酸性粘合单体通过形成不溶性盐而结合到填料的表面,或者它们在储存期间与从填料释放的离子形成难溶性盐。这导致树脂基体中粘合单体浓度的显著降低,这与粘合性质的降低或甚至损失相关。因此,具有酸性粘合剂单体的复合材料具有仅有限的储存稳定性。

[0006] 根据应用领域,甲基丙烯酸酯基牙科材料通过自由基聚合使用自由基光引发剂、热引发剂或氧化还原引发剂体系固化。双重固化体系包含光引发剂和氧化还原引发剂的组合。

[0007] 复合粘固剂通常包含氧化还原体系,因为它们即使在由于透光率不足而不可能光固化时也确保充分固化。一般使用基于过氧化二苯甲酰(DBPO)与诸如N,N-二乙醇-对甲苯胺(DEPT)、N,N-二甲基-对称-二甲苯胺(DMSX)或N,N-二乙基-3,5-二叔丁基苯胺(DABA)的叔芳胺的混合物的氧化还原引发剂体系。由于DBPO/胺基氧化还原引发剂体系中的自由基形成受到强酸的极大损害,并且因此也受到强酸性粘合剂单体的极大损害,包含氢过氧化

桔烯与诸如乙酰硫脲的硫脲的组的氧化还原引发剂体系是优选的。

[0008] 为了确保氧化还原引发剂的足够的储存稳定性,基于氧化还原引发剂体系的材料通常用作所谓的2-组分体系(2C),其中将氧化剂(过氧化物或氢过氧化物)和还原剂(胺、亚磺酸、巴比妥酸盐、硫脲等)加入分开的组分中。这些就在使用前混合在一起。为了混合,优选使用双推注射器,其具有分开的圆柱形腔室以容纳组分。组分被两个相互连接的活塞同时推出腔室,并在喷嘴中混合在一起。为了获得尽可能均匀的混合物,将各组分以大约相等的体积比例混合在一起是有利的。

[0009] 诸如ZnO丁子香酚粘固剂、磷酸锌粘固剂、玻璃离聚物粘固剂(GIC)的常规的泥封(luting)粘固剂和树脂改性的玻璃离聚物粘固剂(RMGI)不适合与双推注射器一起使用,因为它们包含粉末组分,这使得组分的混合显著更加困难。另外,玻璃离聚物粘固剂仅具有低透明度和相对差的机械性质。

[0010] 常规的玻璃离聚物粘固剂(GIC)包含作为液体组分的高分子量聚丙烯酸(PAA,数均摩尔质量大于30000克/摩尔)或相当摩尔质量的丙烯酸和衣康酸的共聚物的水性溶液和作为粉末组分的钙氟铝玻璃。在混合组分之后,它们通过纯离子离聚物形成而固化。玻璃离聚物粘固剂的缺点是它们的低透明度和差的机械性质。

[0011] 树脂改性的玻璃离聚物粘固剂(RMGI)包含另外的诸如甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)的亲水性单体。它们通过酸-碱反应和通过自由基聚合两者固化。与常规GIC相比,它们的特征在于改善的弯曲强度。

[0012] US8,053,490B2公开释放氟化物的牙科材料,其包含已经与包含酸基团的单体或低聚物的水性溶液反应的氟铝硅酸盐玻璃填料(FAS)。包含酸基团的单体或低聚物结合到填料表面,并且据说防止填料与粘固剂的反应性组分反应。所述材料的特征在于低透明度和不令人满意的机械性质。

[0013] JP 20116030741A1公开包含用硅烷和聚合羧酸表面改性的氟硼铝硅酸盐玻璃作为填料的牙科材料。所述填料具有球形结构,并且据说表现出持续释放氟离子和其它离子。牙科材料不表现对牙本质和牙釉质的自粘合,并且仅具有不令人满意的机械性质。

[0014] US 2016/0324729A1公开用于玻璃离聚物粘固剂的填料,其表面首先被硅烷化,并且然后用不饱和羧酸改性,所述不饱和羧酸经由硅原子键合到填料表面。据说羧酸的羧基基团与玻璃离聚物粘固剂的成分相互作用,并且因此稳定粘固剂。所述材料仅具有中等的透明度和差的机械性质。

[0015] CN 102976618A公开用于水基玻璃离聚物粘固剂的低成本玻璃填料,其包含25-35重量% A_2O_3 、30-45重量% SiO_2 、2-8重量% Na_2O 、5-15重量% CaF_2 和5-8重量% SrO 和/或 CaO 。在室温下用盐酸或乙酸处理玻璃粉末,并且然后干燥。据说它们具有稳定的质量和良好的机械性质,并且持续释放氟离子。所述玻璃离聚物粘固剂具有低透明度和差的机械性质。

[0016] Dai等人,Int.J.Nanomedicine 14(2019)9185已经显示用10-甲基丙烯酰氧基癸基磷酸二氢酯(MDP)表面处理碱性 ZrO_2 填料可改善牙科复合材料的弯曲强度,并且事先用 $Zr(OH)_4$ 涂覆 ZrO_2 颗粒改善MDP与氧化锆的粘结。基于表面处理填料的牙科材料不是自粘合的并且具有低透明度。

[0017] 根据US 8,071,662B2,据说用诸如3-甲基丙烯酰氧基丙磺酸的强酸对诸如 ZrO_2 的碱性填料表面改性改善自蚀刻牙科材料的储存稳定性。所公开的牙科材料不是自蚀刻的并

且具有不令人满意的透明度。

[0018] DE 24 46 546A1公开用含水无机酸处理天然存在的二氧化硅以除去酸溶性杂质。据说二氧化硅适合作为用于牙科目的的填料。没有公开不透射线的或自粘合的牙科材料。

[0019] US 2001/0034309A1公开用过酸或过酸盐处理无机填料以除去例如碳的有机物质。除去有机物质旨在改善硅烷偶联剂与填料表面的粘结,并且因此改善填料向可自由基聚合的牙科材料的有机基体中的掺入。没有公开自粘合材料。

发明内容

[0020] 本发明的一个目的是提供储存稳定的、具有良好透明度和良好机械性质的自粘合牙科复合材料,其可以使用双推注射器作为2-组分体系很好地混合和施加。所述复合材料应特别适合作为牙科泥封粘固剂并且是不透射线的。

[0021] 该目的通过含填料的可自由基聚合的组合物实现,所述组合物包含至少一种可自由基聚合的单体、至少一种酸性的可自由基聚合的单体、至少一种氟铝硅酸盐玻璃填料和/或不透射线的玻璃填料、以及至少一种用于自由基聚合的引发剂。所述组合物的特征在于填料已用酸预处理。令人惊奇地发现,填料的酸处理导致组合物的储存稳定性的显著增加。

[0022] 根据本发明的组合物包含至少一种氟铝硅酸盐玻璃填料(FAS填料)和/或不透射线的玻璃填料。包含填料的组合物称为复合材料。

[0023] 优选的不透射线玻璃填料具有以下组成(重量%): SiO_2 :20-80; B_2O_3 :2-15; BaO 或 SrO :0-40; Al_2O_3 :2-20; CaO 和/或 MgO :0-20; Na_2O , K_2O , Cs_2O :各0-10; WO_3 :0-20; ZnO :0-20; La_2O_3 :0-10; ZrO_2 :0-15; P_2O_5 :0-30; Ta_2O_5 , Nb_2O_5 或 Yb_2O_3 :0-5;以及 CaF_2 或 SrF_2 :0-10。特别优选的是具有以下组成的不透射线的玻璃填料(重量%): SiO_2 :50-75; B_2O_3 :2-15; BaO 或 SrO :2-35; Al_2O_3 :2-15; CaO 和/或 MgO :0-10和 Na_2O :0-10。

[0024] 特别优选的FAS填料具有以下组成(重量%): SiO_2 :20-35; Al_2O_3 :15-35; BaO 或 SrO :10-25; CaO :0-20; ZnO :0-15; P_2O_5 :5-20; Na_2O , K_2O , Cs_2O :各0-10;以及 CaF_2 :0.5-20。特别优选的是具有以下组成的FAS填料(重量%): SiO_2 :20-30; Al_2O_3 :20-30; BaO 或 SrO :10-25; CaO :5-20; P_2O_5 :5-20; Na_2O :0-10;以及 CaF_2 :5-20。

[0025] 如通常用于玻璃和玻璃陶瓷的,所有的百分比是基于玻璃的总质量,其中除氟之外的组分以氧化物计算。

[0026] 根据本发明的组合物优选包含在每种情况下均基于组合物的总质量10-80重量%、更优选20-75重量%、以及最优选30-70重量%的FAS填料和/或不透射线的玻璃填料。

[0027] FAS填料和不透射线的玻璃填料优选具有0.2至20 μm 的平均粒度,并且特别优选0.4至5 μm 的平均粒度。

[0028] 除非另有说明,本文所有的粒度都是体积平均粒度(D50值),即所有颗粒总体积的50%包含在具有小于指定值的直径的颗粒中。

[0029] 在0.1 μm 至1000 μm 范围的粒度测定优选借助于静态光散射(SLS)进行,例如用LA-960静态激光散射粒度分析仪(Horiba,日本)或用MicrotracS100粒度分析仪(Microtrac,美国)进行。此处,具有655nm波长的激光二极管和具有405nm波长的LED用作光源。使用两个具有不同波长的光源使得能够在仅一次测量操作中测量样品的整个粒度分布,由此测量作为湿测量进行。为了该目的,制备填料的水性分散体并在流动池中测量其散射光。用于计算

粒度和粒度分布的散射光分析根据DIN/ISO13320的米氏理论进行。在1nm至0.1 μ m范围的粒度的测量优选通过水性颗粒分散体的动态光散射(DLS)进行,优选具有633nm波长的He-Ne激光器、在90°的散射角和在25℃下,如用Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Malvern UK) 进行。

[0030] 在聚集和团聚颗粒的情况下,初级粒度可以借助于TEM图像测定。透射电子显微镜(TEM) 优选使用Philips CM30在300kV的加速电压下进行。对于样品制备,将颗粒分散体的小滴施加到50Å厚的涂覆碳的铜网(筛目大小为300目)上,然后蒸发溶剂。对颗粒进行计数并计算算术平均值。

[0031] 颗粒状FAS或玻璃填料的酸处理通过用酸洗涤填料、优选通过以下方法进行:

[0032] (i) 将颗粒状FAS或玻璃填料分散在有机酸或优选无机酸的水性溶液中。酸优选以0.1至5摩尔/升,特别优选以0.5至3摩尔/升的浓度使用。

[0033] (ii) 然后搅拌来自步骤(i)的分散体,优选地搅拌持续0.5至24小时,更优选地搅拌持续1至5小时。

[0034] (iii) 在酸溶液中搅拌后,分离填料并用去离子水洗涤。为了该目的,优选在水中分散并搅拌1至60分钟,特别优选搅拌2至20分钟。

[0035] (iv) 洗涤后,分离并干燥填料,优选在20至80℃,特别优选在40至60℃的高真空的真空干燥箱中干燥填料,所述填料优选干燥至恒重。

[0036] (v) 干燥后,所述填料优选经受任选的热处理。为了该目的,优选将其加热2至12小时,特别优选加热4至6小时,达到远低于填料的玻璃化转变温度,优选地低于200至500℃,并且特别优选地低于300至400℃的温度。

[0037] 在根据本发明的方法中,用于处理填料的酸优选在酸处理之后从填料中完全除去。填料未用酸涂覆。

[0038] 酸处理可以重复一次或几次。步骤(i)和(iii) 优选在5至50℃范围的温度下、特别优选在室温(23℃) 下进行。在每种情况下在溶液或分散体中测量温度。

[0039] 优选与Ca、Al、Sr和Ba离子形成可溶性盐的酸。特别优选的是甲酸、乙酸,并且尤其是盐酸和硝酸。供选择地,可以使用与Ca、Al、Sr或Ba离子形成微溶性盐的酸,诸如磷酸,但这些酸是较不优选的。难溶性盐定义为具有小于0.1克/升的溶解度(在室温下、在水中)的盐。根据本发明,酸性有机单体和酸性有机聚合物以及过酸和氢氟酸不适合作为酸。

[0040] 洗涤步骤(iii) 优选重复1至5次,特别优选重复3次,使得酸从填料中完全除去。为了该目的,在步骤(iii) 之后将填料与水分离,并再次将填料在去离子水中分散和搅拌。重复洗涤直到最后洗涤步骤中水的pH \geq 5。

[0041] 在洗涤之后,填料可以经受进一步的酸处理和洗涤。酸处理和洗涤的顺序可以重复一次或多次。

[0042] 在干燥和任选的热处理之后,根据本发明的填料优选是表面改性的,特别优选硅烷化的。硅烷化优选使用可自由基聚合的硅烷、特别是使用如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MEMO) 进行。填料容易与复合材料的其它成分混溶。

[0043] 令人惊奇的是,发现填料的酸处理显著改善根据本发明的组合物的储存稳定性,并且包含酸基团的可自由基聚合单体的含量仅缓慢降低。所述组合物即使在长期储存后也显示出对牙齿结构、并且特别是对牙本质的高粘合。因此,酸处理能够以简单的方式显著改

善具有自粘合性质的牙科复合材料的性质。固化后,根据本发明的组合物的特征还在于与玻璃离聚物粘固剂相比的高透明度。

[0044] 除了上述FAS和不透射线的玻璃填料之外,根据本发明的组合物还可以包含其它填料。

[0045] 优选的其它填料是金属氧化物,特别优选混合氧化物,其包含60至80重量% SiO_2 和金属氧化物 ZrO_2 、 Yb_2O_3 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 和/或 La_2O_3 ,优选 ZrO_2 、 Yb_2O_3 和/或 ZnO 中的至少一种,使得总量加起来达到100%。诸如 SiO_2 - ZrO_2 的混合氧化物是可以得到的,如通过金属醇盐的水解共缩合得到。金属氧化物优选具有0.05至 $10\mu\text{m}$ 的平均粒度,并且特别优选0.1至 $5\mu\text{m}$ 的平均粒度。一种或多种金属氧化物也优选以上述方式用酸处理。

[0046] 其它优选的另外的填料是具有0.01至 $0.15\mu\text{m}$ 的初级粒度的热解二氧化硅或沉淀二氧化硅,和具有0.1至 $15\mu\text{m}$ 、优选0.2至 $5\mu\text{m}$ 的粒度的石英或玻璃陶瓷粉末以及三氟化镱。三氟化镱优选具有80至900nm并且特别优选100至300nm的粒度。这些填料优选以在每种情况下均基于组合物的总质量0.1至25重量%、更优选0.2至20重量%、以及最优选0.3至15重量%的量使用。

[0047] 另外,所谓的复合填料优选作为其它填料。这些也称为异填料(isofillers)。这些是碎片状聚合物,其又包含填料,优选热解 SiO_2 、玻璃填料和/或三氟化镱。优选基于二甲基丙烯酸酯的聚合物。为了制造异填料,例如,将填料(多种填料)掺入二甲基丙烯酸酯树脂基体中,并且随后将所得的复合糊剂热聚合以及然后研磨。

[0048] 根据本发明优选的复合填料可例如通过热固化双-GMA(8.80重量%)、UDMA(6.60重量%)、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯(5.93重量%)、过氧化二苯甲酰+2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(总共0.67重量%)、玻璃填料(平均粒度 $0.4\mu\text{m}$;53.0重量%) and YbF_3 (25.0重量%)的混合物,并且然后将固化的材料研磨至期望的粒度制备。所有百分比均指复合填料的总质量。

[0049] 所谓的惰性化填料也可用作其它填料。这些是玻璃填料,其表面涂覆有如基于溶胶-凝胶的扩散阻挡层,或者涂覆有如PVC的聚合物层。优选的填料是在EP 2 103 296A1中描述的那些。

[0050] 为了改善填料和基体之间的粘结,填料优选用诸如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的甲基丙烯酸酯官能化的硅烷表面改性。

[0051] 根据本发明的组合物优选包含在每种情况下均基于组合物的总质量0.1至25重量%、优选1至20重量%并且特别优选2至15重量%的一种或多种其它填料,优选一种或多种金属氧化物、热解二氧化硅和/或沉淀二氧化硅。

[0052] 根据本发明的组合物包含至少一种可自由基聚合的单体,优选一种或多种单官能和/或多官能单体。多官能单体应理解为具有两个或更多个,优选2至4个,并且特别优选2个可自由基聚合的基团的化合物。相应地,单官能单体具有仅一个可自由基聚合的基团。多官能单体具有交联性质并且因此也称为交联单体。优选的可自由基聚合的基团是(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺和乙烯基基团。

[0053] 根据本发明,在包含酸基团的单体和不包含酸基团的单体之间进行区分。根据本发明的组合物包含至少一种不含酸基团的单体和至少一种含酸基团的单体和/或低聚物。根据本发明的组合物优选包含重量比为1:5至1:36、更优选1:6至1:25、并且最优选1:7至1:

20的含酸基团的单体和不含酸基团的单体。

[0054] 不含酸基团的单体

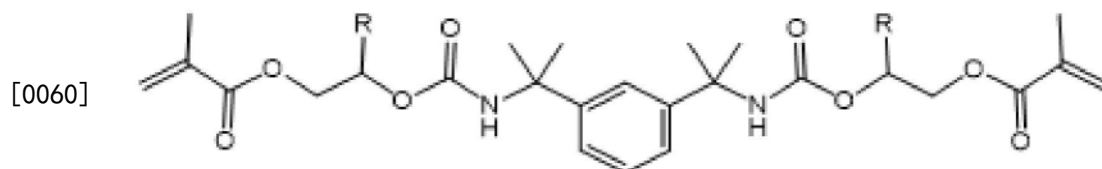
[0055] 优选的是包含至少一种(甲基)丙烯酸酯、更优选至少一种单官能或多官能甲基丙烯酸酯、并且最优选至少一种单官能甲基丙烯酸酯或双官能甲基丙烯酸酯或其混合物的组合物。

[0056] 优选的单官能(甲基)丙烯酸酯是(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯或(甲基)丙烯酸异冰片酯、对枯基苯氧基乙二醇甲基丙烯酸酯(CMP-1E)和甲基丙烯酸2-([1,1'-联苯基]-2-氧基)乙酯(MA-836)、(甲基)丙烯酸三环癸烷甲酯、(甲基)丙烯酸2-(2-联苯氧基)乙酯。CMP-1E和MA-836是特别优选的。

[0057] 根据一个实施方案,根据本发明的组合物优选包含至少一种官能化的单官能(甲基)丙烯酸酯。官能化单体应理解为除了至少一个可自由基聚合的基团外还携带至少一个官能团,优选羟基基团的那些单体。优选的官能化单(甲基)丙烯酸酯是(甲基)丙烯酸2-羟乙酯和(甲基)丙烯酸羟乙基丙酯和甲基丙烯酸2-乙酰氧基乙酯。甲基丙烯酸羟乙酯是特别优选的。下面提到的含酸基团的单体不是本发明含义内的官能化单体。

[0058] 优选的双官能和多官能(甲基)丙烯酸酯是双酚-A-二甲基丙烯酸酯、双-GMA(甲基丙烯酸和双酚-A-二缩水甘油醚的加成产物)、乙氧基化或丙氧基化的双酚-A-二甲基丙烯酸酯如具有3个乙氧基基团的双酚A二甲基丙烯酸酯SR-348c(Sartomer)或2,2-双[4-(2-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷、2-(羟甲基)丙烯酸甲酯的氨基甲酸乙酯和二异氰酸酯诸如2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯、UDMA(甲基丙烯酸2-羟乙酯和2,2,4-三甲基六亚甲基-1,6-二异氰酸酯的加成产物)、四甲基亚二甲苯基二氨基甲酸乙酯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或四甲基亚二甲苯基二氨基甲酸乙酯-2-甲基乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(V380)、二-、三-或四乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯以及甘油二甲基丙烯酸酯和甘油三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯(D₃MA)、双(甲基丙烯酰氧基甲基)三环-[5.2.1.0^{2,6}]癸烷(DCP)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯或聚丙二醇二甲基丙烯酸酯诸如聚乙二醇200-二甲基丙烯酸酯或聚乙二醇400-二甲基丙烯酸酯(PEG-200-或PEG-400-DMA)或1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯。双-GMA、UDMA、V-380、三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)和PEG-400-DMA(NK酯9G)是特别优选的。

[0059] 单体四甲基亚二甲苯基二氨基甲酸乙酯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或四甲基亚二甲苯基二氨基甲酸乙酯2-甲基乙二醇二氨基甲酸乙酯二(甲基)丙烯酸酯(V380)具有下式:



[0061] V380 (R=H, CH₃)

[0062] 在所示的式中,基团R各自独立地为H或CH₃,并且基团可具有相同的含义或不同的含义。优选地,使用包含其中两个基团都是H的分子、其中两个基团都是CH₃的分子和其中一个基团是H而另一个基团是CH₃的分子的混合物,其中优选H与CH₃的比例为7:3。这种混合物例如通过使1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯与甲基丙烯酸2-羟丙酯和甲基丙烯酸2-

羟乙酯反应是可获得的。

[0063] 其它优选的双官能单体包括可自由基聚合的吡咯烷酮诸如1,6-双(3-乙烯基-2-吡咯烷酮基)-己烷,或市售的双丙烯酰胺诸如亚甲基双丙烯酰胺或亚乙基双丙烯酰胺,以及双(甲基)丙烯酰胺诸如N,N'-二乙基-1,3-双(丙烯酰胺基)丙烷、1,3-双(甲基丙烯酰胺基)丙烷、1,4-双(丙烯酰胺基)丁烷或1,4-双(丙烯酰基)哌嗪,其可以由相应的二胺通过与(甲基)丙烯酰氯反应合成。N,N'-二乙基-1,3-双(丙烯酰胺基)丙烷(V-392)是特别优选的。这些单体的特征在于高水解稳定性。

[0064] 包含酸基团的单体和低聚物

[0065] 根据本发明的组合物包含至少一种酸性可自由基聚合的单体和/或至少一种酸性低聚物。酸性单体和低聚物应理解为分别表示包含至少一个酸基团,优选磷酸酯、膦酸或羧基基团的单体和低聚物。酸性单体和低聚物在本文中也称为粘合剂组分或粘合剂单体或粘合剂低聚物。根据本发明,包含至少一种强酸性单体的那些组合物是特别优选的。强酸性单体是在室温下具有0.5至4.0、更优选1.0至3.5、以及最优选1.5至2.5的pKa值的单体。

[0066] 合适的包含酸基团的单体是包含COOH基团的可聚合单体,优选具有2.0至4.0范围的pKa值的4-(甲基)丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酐、10-甲基丙烯酰氧基癸基丙二酸,N-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基)-N-苯基甘氨酸和4-乙烯基苯甲酸是优选的。甲基丙烯酸(pKa=4.66)由于其对牙齿结构的低粘合而被排除。

[0067] 优选的包含酸基团的单体是磷酸酯和膦酸单体,优选具有0.5至3.5范围的pKa值的磷酸酯和膦酸单体。特别优选的是2-甲基丙烯酰氧基乙基苯基磷酸氢酯、10-甲基丙烯酰氧基癸基磷酸二氢酯(MDP)、甘油二甲基丙烯酸酯磷酸二氢酯或二季戊四醇五甲基丙烯酰氧基磷酸酯、4-乙烯基苄基膦酸、2-[4-(二羟基磷酰基)-2-氧杂-丁基]-丙烯酸或水解稳定的酯,诸如2-[4-(二羟基磷酰基)-2-氧杂-丁基]丙烯酸2,4,6-三甲基苯基酯。MDP、2-甲基丙烯酰氧基乙基苯基磷酸氢酯和甘油二甲基丙烯酸酯磷酸二氢酯是甚至更优选的。

[0068] 低聚物应理解为具有2至100的聚合度 P_n ($P_n = M_n/M_u$; M_n :数均聚合物分子量, M_u :单体单元的分子量)的聚合物。酸性可自由基聚合低聚物具有至少一个酸基团,优选羧基基团,和至少一个可自由基聚合基团,优选至少一个(甲基)丙烯酸酯基团,并且特别是至少一个甲基丙烯酸酯基团。

[0069] 根据本发明优选的包含酸基团的低聚物是低聚羧酸如聚丙烯酸,优选具有小于7200g/mol、更优选小于7000g/mol、以及最优选小于6800g/mol的数均分子量 M_n 的低聚羧酸如聚丙烯酸,其中 M_n 优选在800至7200g/mol、更优选500至7000g/mol、以及最优选500至6800g/mol的范围。包含(甲基)丙烯酸酯基团的低聚羧酸是特别优选的。这些可以例如通过使低聚聚丙烯酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯反应而获得。

[0070] 除非另有说明,本文低聚物和聚合物的摩尔质量是数均摩尔质量,其绝对值可以通过已知的凝固点降低(冰点降低测定法)、沸点升高(沸点升高测定法)的方法或通过蒸气压降低(蒸气压渗透测定法)来测定。优选地,低聚物和聚合物的数均分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。这是一种相对方法,其中分子根据它们的尺寸,更准确地说根据它们的流体动力学体积来分离。绝对摩尔质量通过用已知标准物校准来测定。

[0071] 根据本发明的组合物还优选包含水。已经发现,在每种情况下均基于组合物的总质量1至7重量%、优选1至5重量%的水含量导致对牙本质和牙釉质的粘结效果的改善。

[0072] 根据本发明的组合物还包含至少一种用于引发自由基聚合的引发剂,优选光引发剂。优选的光引发剂是二苯甲酮、苯偶姻及其衍生物、 α -二酮或其衍生物诸如9,10-菲醌、1-苯基-丙烷-1,2-二酮、丁二酮和4,4'-二氯苯偶酰。特别优选的是樟脑醌(CQ)和2,2-二甲氧基-2-苯基-苯乙酮,以及最优选的是 α -二酮与作为还原剂的胺诸如4-(二甲基氨基)-苯甲酸乙酯(EDMAB)、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、N,N-二甲基-对称-二甲苯胺或三乙醇胺的组合。进一步优选的是Norrish I型光引发剂,尤其是酰基氧化膦或二酰基氧化膦,以及最优选的是单酰基三烷基锗、二酰基二烷基锗和四酰基锗化合物,诸如苯甲酰基三甲基锗、二苯甲酰基二乙基锗、双(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基锗(vocerin[®])、四苯甲酰基锗或四(邻甲基苯甲酰基)锗。也可以使用各种光引发剂的混合物,诸如双(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基锗或四(邻甲基苯甲酰基)锗与樟脑醌和4-二甲基氨基苯甲酸乙酯的组合。

[0073] 进一步优选的是包含用于引发自由基聚合的氧化还原引发剂,优选基于氧化剂和还原剂的氧化还原引发剂的组合物。优选的氧化剂是过氧化物,并且特别是氢过氧化物。特别优选的过氧化物是过氧化苯甲酰。优选的氢过氧化物是EP 3 692 976A1中公开的低气味氢过氧化枯烯衍生物、EP21315089.9中公开的低聚CHP衍生物,以及特别是4-(2-氢过氧基丙-2-基)苯基丙酸酯和氢过氧化枯烯(CHP)。

[0074] 优选的用于与过氧化物组合的还原剂是叔胺,诸如N,N-二甲基-对甲苯胺、N,N-二羟基乙基-对甲苯胺、对二甲基氨基苯甲酸乙酯或其它芳族二烷基胺、抗坏血酸、亚磺酸、硫醇和/或氢硅烷。

[0075] 优选的用于与氢过氧化物组合的还原剂是硫脲衍生物,特别是EP 1754 465A1的[0009]段中列出的化合物。特别优选的是甲基硫脲、乙基硫脲、烯丙基硫脲、丁基硫脲、己基硫脲、辛基硫脲、苄基硫脲、1,1,3-三甲基硫脲、1,1-二烯丙基硫脲、1,3-二烯丙基硫脲、1-(2-吡啶基)-2-硫脲、乙酰基硫脲、丙酰基硫脲、丁酰基硫脲、戊酰基硫脲、己酰基硫脲、庚酰基硫脲、辛酰基硫脲、壬酰基硫脲、癸酰基硫脲、苯甲酰基硫脲及其混合物。非常特别优选的是乙酰基硫脲、烯丙基硫脲、吡啶基硫脲和苄基硫脲以及己酰基硫脲及其混合物,以及可聚合的硫脲衍生物,诸如N-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基琥珀酰基)-硫脲和N-(4-乙烯基苯甲酰基)-硫脲。另外,可以有利地使用一种或多种所述硫脲衍生物与一种或多种咪唑的组合。优选的咪唑是2-巯基-1-甲基咪唑或2-巯基苯并咪唑。

[0076] 除了至少一种氢过氧化物和至少一种硫脲衍生物之外,根据本发明的组合物还可以包含至少一种用于加速固化的过渡金属化合物。根据本发明合适的过渡金属化合物特别是衍生自具有至少两种稳定氧化态的过渡金属的化合物。特别优选的是元素铜、铁、钴、镍和锰的化合物。这些金属具有以下稳定的氧化态:Cu(I)/Cu(II)、Fe(II)/Fe(III)、Co(II)/Co(III)、Ni(II)/Ni(III)、Mn(II)/Mn(III)。包含至少一种铜化合物的组合物是特别优选的。过渡金属化合物优选以催化量、特别优选以10至200ppm的量使用。这些量不会导致牙科材料变色。由于它们良好的单体溶解性,所述过渡金属优选以它们的乙酰丙酮化物、2-乙基己酸酯或THF加合物的形式使用。进一步优选的是它们与多齿配体的络合物,所述多齿配体诸如2-(2-氨基乙基氨基)乙醇、三亚乙基四胺、丁二酮肟、8-羟基喹啉、2,2'-联吡啶或1,10-菲咯啉。根据本发明,特别优选的引发剂是氢过氧化枯烯(CHP)与至少一种上述硫脲衍生物和乙酰丙酮化铜(II)的混合物。根据本发明,优选不含钒化合物的组合物。

[0077] 根据本发明的组合物优选不含巴比妥酸或巴比妥酸衍生物,诸如1,3,5-三甲基巴

比妥酸、1-苄基-5-苯基巴比妥酸、5-丁基巴比妥酸或1-环己基-5-乙基巴比妥酸。包含巴比妥酸盐的组合物具有不令人满意的储存稳定性,因为巴比妥酸盐通过用大气氧的氧化形成引发聚合的自由基。另外,巴比妥酸盐具有不利的生理作用,诸如心动过缓、低血压或血液病症。

[0078] 根据优选的实施方案,根据本发明的组合物优选另外包含掩蔽剂。根据本发明,优选的掩蔽剂是乙二胺四乙酸(EDTA)及其二钠盐(乙二胺四乙酸二钠)、次氨基三乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、亚氨基二琥珀酸四钠和甲基甘氨酸二乙酸的三钠盐。EDTA是特别优选的。还包含的是上述掩蔽剂的可聚合衍生物。可聚合衍生物是具有可自由基聚合基团的掩蔽剂。优选的可自由基聚合的掩蔽剂是携带可聚合的(甲基)丙烯酸或甲基丙烯酰胺基团的EDTA衍生物。特别优选的是DE 10 2005 022 172A1中公开的可聚合EDTA衍生物,其中EDTA与烯属不饱和单体共价连接,以及EP 2 065363A1中公开的亚烷基二胺-N,N,N',N'-四乙酸(甲基)丙烯酰胺。掩蔽剂可以是溶解的形式或优选未溶解的形式。

[0079] 一种或多种掩蔽剂优选以0.5至6.0重量%、更优选0.7至5重量%、以及最优选1.0至4.0重量%的总量添加。除非另有说明,本文中所有百分比均指组合物的总质量。

[0080] 根据本发明的组合物还可包含另外的添加剂,特别是稳定剂、着色剂、相转移催化剂、杀微生物剂、释放氟离子的添加剂诸如氟化物盐,特别是氟化钠或氟化铵,或氟硅烷、荧光增白剂、增塑剂和/或紫外吸收剂。

[0081] 根据本发明,特别优选包含在每种情况下均基于组合物的总质量的以下成分的组合物:

[0082] a) 10至80重量%、优选20至75重量%、以及特别优选30至70重量%的至少一种酸处理的FAS和/或玻璃填料,

[0083] b) 任选地0.1至25重量%、优选1至20重量%、以及特别优选2至15重量%的一种或多种其它填料,

[0084] c) 1至15重量%、优选2至12重量%、以及特别优选3至10重量%的至少一种包含酸基团的单体,

[0085] d) 5至40重量%、优选8至30重量%、以及特别优选10至25重量%的至少一种不含酸基团的多官能单体,

[0086] e) 0至10重量%、优选0至8重量%、以及特别优选1至5重量%的一种或多种低聚羧酸,

[0087] f) 1至20重量%、优选2至15重量%、以及特别优选3至10重量%的一种或多种不含酸基团的单官能单体,

[0088] g) 0.1至8重量%、优选0.5至6重量%,以及特别优选1至5重量%的用于自由基聚合的引发剂,

[0089] h) 0至20重量%、优选0.2至10重量%、以及特别优选1至7重量%的水,和

[0090] i) 0.01至5重量%、优选0.1至3重量%、以及特别优选0.1至2重量%的一种或多种添加剂。

[0091] 引发剂可以是氧化还原引发剂、光引发剂或用于双重固化的引发剂。提及的量包含所有引发剂组分,即引发剂本身,以及如果存在,还包含还原剂、过渡金属化合物等。根据本发明,包含至少一种氧化还原引发剂或者至少一种氧化还原引发剂和至少一种光引发剂

的组合物是优选的。

[0092] 包含氧化还原引发剂的组合物也称为自固化。它们优选以两种空间上分离的组分的形式使用,即作为2-组分体系(2C体系)使用。氧化剂和还原剂被掺入到组合物的分开的组分中。一种组分,所谓的催化剂糊剂,包含氧化剂,优选过氧化物或氢过氧化物。第二种组分,所谓的基础糊剂,包含相应的还原剂和任选的光引发剂和任选的催化量的过渡金属化合物。通过混合组分引发聚合。包含氧化还原引发剂和光引发剂两者的组合物被称为双重固化。

[0093] 如果组合物包含掩蔽剂,优选将其添加到强酸性粘合剂单体、FAS填料和/或不透射线的玻璃填料所在的组分中。

[0094] 根据本发明,优选2-组分体系。它们优选是自固化或双重固化的。在使用前不久,将糊剂混合在一起,优选用双推注射器将糊剂混合在一起。

[0095] 催化剂糊剂优选具有在每种情况下均基于催化剂糊剂的总质量的以下组成:

[0096] a) 10至80重量%、优选20至75重量%、以及特别优选30至70重量%的至少一种酸处理的FAS和/或玻璃填料,

[0097] b) 任选地0.1至25重量%、优选1至20重量%、以及特别优选2至15重量%的一种或多种其它填料,

[0098] c) 2至30重量%、优选4至24重量%、以及特别优选6至20重量%的至少一种包含酸基团的单体,

[0099] d) 5至40重量%、优选8至30重量%、以及特别优选10至25重量%的至少一种不含酸基团的多官能单体,

[0100] e) 0至10重量%、优选0至8重量%、以及特别优选1至5重量%的一种或多种低聚羧酸,

[0101] f) 1至20重量%、优选2至15重量%、以及特别优选3至10重量%的一种或多种不含酸基团的单官能单体,

[0102] g) 0.01至16重量%、优选0.2至12重量%、以及特别优选0.5至10重量%的至少一种过氧化物和/或氢过氧化物和任选的至少一种光引发剂,

[0103] h) 0至20重量%、优选0.2至10重量%、以及特别优选1至7重量%的水,和

[0104] i) 0.001至5重量%、优选0.002至3重量%、以及特别优选0.0051至2重量%的一种或多种添加剂。

[0105] 基础糊剂优选具有在每种情况下均基于基础糊剂的总质量的以下组成:

[0106] a) 10至80重量%、优选20至75重量%、以及特别优选30至70重量%的至少一种酸处理的FAS和/或玻璃填料,

[0107] b) 0.1至25重量%、优选1至20重量%、以及特别优选2至15重量%的一种或多种其它填料,

[0108] d) 5至40重量%、优选8至30重量%、以及特别优选10至25重量%的至少一种不含酸基团的多官能单体,

[0109] f) 1至20重量%、优选2至15重量%、以及特别优选3至10重量%的一种或多种不含酸基团的单官能单体,

[0110] g) 0.01至16重量%、优选0.3至12重量%、以及特别优选1至10重量%的至少一种

合适的还原剂和任选的至少一种光引发剂，

[0111] h) 0至20重量%、优选0.2至10重量%、以及特别优选1至7重量%的水，和

[0112] i) 0.001至5重量%、优选0.002至3重量%、以及特别优选0.0051至2重量%的一种或多种添加剂。

[0113] 对于施加，催化剂和基础糊剂优选以大约相等的比例混合在一起。因此它们特别适合用双推注射器施加。

[0114] 双推注射器具有两个分开的圆柱形腔室，用于容纳基础糊剂和催化剂糊剂。组分被两个相互连接的活塞同时压出腔室，并且优选地被强制通过混合套管并在其中混合在一起。为了压出糊剂，可以将注射器插入所谓的手动分配器中，这便于操作注射器。

[0115] 根据本发明的组合物的特征在于高储存稳定性和优选大于10%的改善的透明度，以及对牙釉质/牙本质的良好自粘合。它们特别适合作为牙科材料供牙医在口腔内使用，用于修复受损牙齿(治疗用途)，尤其是作为牙科粘固剂、涂层材料或饰面材料、填充复合材料以及最特别地作为泥封粘固剂。透明度以实施例描述的方式测定。

[0116] 为了治疗受损牙齿，这些优选在第一步中由牙医准备。随后，将至少一种根据本发明的组合物施加于准备好的牙齿上或牙齿内。此后，如当修复空腔时，组合物可以直接固化，优选通过用合适波长的光照射直接固化。供选择地，将牙科修复体，如嵌体、高嵌体、饰面、牙冠、牙桥、框架或牙科陶瓷，置于或施加于准备好的牙齿。组合物的随后固化优选通过光固化和/或自固化完成。在该过程中，牙科修复体附着到牙齿上。

[0117] 根据本发明的组合物也可用作口腔外材料(非治疗性)，如用于制造或修复牙科修复体。它们也适合作为用于制造和修复嵌体、高嵌体、牙冠或牙桥的材料。

[0118] 为了制造牙科修复体诸如嵌体、高嵌体、牙冠或牙桥，将至少一种根据本发明的组合物以本身已知的方式形成期望的牙科修复体，然后固化。固化可以通过光、通过自固化或优选地通过热固化来完成。

[0119] 在牙科修复体的修复中，将根据本发明的组合物置于待修复的修复体上，例如用于修复间隙或粘结碎片，然后固化。

附图说明

[0120] 下面参照附图和实施例更详细地解释本发明。

[0121] 图1和图2各自显示在具有酸处理的(--▼--)或未经酸处理的玻璃填料(--■--)的复合糊剂中，作为储存时间的函数的酸性单体MDP的浓度的降低。

具体实施方式

[0122] 实施例1

[0123] 酸处理的填料的制造(一般程序)

[0124] 在两个各自具有1升填充体积的离心塑料容器中，将150g待处理的填料和350g的1.0摩尔的盐酸倒入，并在磁力搅拌板上在室温下搅拌1小时。在除去磁力搅拌器后，将混合物在离心机(Hettich Silenta RS)中以3000rpm离心5分钟，在此期间填料沉降。分离液体并获取所述液体的样品以用于X射线荧光(XRF)分析。液体的pH为1-2。然后将分离的填料分散在400ml去离子水中，并将分散体以3000rpm再次离心5分钟。然后，通过倾析分离洗涤溶

液。重复洗涤步骤直到在最后的洗涤步骤期间pH增加到5或更高(大约三次)。洗涤后,将酸处理的填料在真空干燥箱中于50°C干燥直到达到恒重,并且然后硅烷化。为了硅烷化,将12g3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(硅烷A-174, Sigma Aldrich)添加至填料(185g)中,并且然后混合15分钟(Turbola混合器, Willy A. Bachofen AG)。然后,添加5g去离子水并再次混合15分钟。然后将填料通过90 μ m的塑料筛筛分,使其静置24小时,并且然后在干燥箱中在50°C下干燥3天,直到没有检测到游离硅烷(气相色谱)。

[0125] 实施例2

[0126] 基于填料GM 27884(经过和未经过酸处理)的复合材料的储存稳定性的研究。

[0127] 将不透射线的牙科玻璃填料(GM 27884, Schott, 平均粒度1 μ m, 比表面积(BET DIN ISO 9277) 3.9m²/g, 组成(重量%): Al₂O₃:10, B₂O₃:10, BaO:25和SiO₂:55)以实施例1中描述的方式用酸处理并硅烷化。通过XRF分析主要检测酸处理溶液中的铝离子和钡离子。为了比较的目的,一部分填料在没有预先酸处理的情况下被硅烷化。

[0128] 用酸处理的填料(糊剂1)和未处理的填料(糊剂2)制备具有以下组成(重量%)的复合糊剂: 填料:65.39, 10-甲基丙烯酰氧基癸基磷酸二氢酯(MDP, Orgentis):3.67, 三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA):9.52, NK酯9G(聚乙二醇400二甲基丙烯酸酯, Kowa Europa GmbH):2.12, V-392(N,N'-二乙基-1,3-双(丙烯酰胺基)-丙烷, Ivoclar Vivadent AG):13.04, BHT(2,6-二叔丁基-对甲酚):0.04, 去离子水:6.23。

[0129] 将糊剂在室温下储存,并且每隔数周通过HPLC测定MDP的含量。对于HPLC测量,使用具有125 \times 4Nucleodur 100-5C18ec柱和UV/VIS检测器(220nm)的HPLC Ultimate 3000(ThermoFisher Scientific)仪器。将样品溶于甲醇中并根据以下程序用0.01摩尔/升H₃PO₄的水(A)、甲醇(B)和乙腈(C)溶液洗脱。结果如图1所示。

[0130] 梯度程序

时间 (min)	% A	% B	% C
0	40 %	40 %	20 %
6	40 %	40 %	20 %
20	0 %	0 %	100 %
24	0 %	0 %	100 %

[0131] 图1所示的结果表明基于酸处理的填料的糊剂的显著改善的储存稳定性。在具有未处理的填料的糊剂中,仅1周后不再检测到MDP。

[0133] 实施例3

[0134] 双重固化自粘合复合粘固剂的制备

[0135] 制备双重固化复合粘固剂。每种粘固剂包含催化剂糊剂和基础糊剂。糊剂的组成在表1和2中给出。用于制备催化剂糊剂1的玻璃填料以实施例1中描述的方式用酸处理。所有填料被硅烷化。牙本质粘合作为储存时间的函数来测定。为了研究牙本质粘合,将牛牙齿以使牙本质和塑料在一个平面上的方式嵌入具有加成固化乙烯基聚硅氧烷(Dreve)的塑料圆柱体中。用砂纸(细度400)研磨牙齿表面,并且然后用微温水冲洗,并预调温至37°C。将牙本质表面吸干,将催化剂糊剂分别与相应的基础糊剂以1:1的比例混合,并且然后施加至牙齿表面。同时,将由固化的牙科复合材料(Tetric Evo-Ceram, Ivoclar Vivadent AG)制成的塞的底面用粘固剂润湿并放置在牙本质表面的中心。然后在Ultradent夹紧装置中用面

朝上的复合塞夹紧牙齿,使得固定心轴在Tetric Evo-Ceram塞上居中。然后,立即小心地除去过量的泥封粘固剂,并将带有夹紧牙齿的Ultrarent施加装置在干燥箱中于37°C储存15分钟。然后将塞松开,在37°C的水中保持24小时,并且然后在干燥箱中在37°C储存24小时。为了测量剪切粘结强度,根据Ultradent方法(EN ISO 29022,2013)使用Zwick测试机在23°C下剪切塞,并且剪切粘结强度作为断裂力和粘结面积的商获得。

[0136] 对于由基础糊剂1和催化剂糊剂1组成的根据本发明的粘固剂,测得12.0MPa的初始牙本质粘结强度值。糊剂在室温下储存2周后,该值为10.3MPa。相比之下,具有由基础糊剂2和催化剂糊剂2组成的未处理的填料的粘固剂得到仅1.9MPa的初始值,其在室温下储存2周后降至0MPa的值。

[0137] 表1:基础糊剂的组成(数据以重量%计)

组成	基础糊剂 1	基础糊剂 2*)
TEGDMA	8.54	8.62
聚乙二醇 400 二甲基丙烯酸酯	2.51	2.53
UDMA	12.50	12.62
N,N-二乙基-3,5-二叔丁基苯胺	1.498	0.600
樟脑醌	0.075	0.076
4-(二甲基氨基)苯甲酸乙酯	0.151	0.152
苜基三丁基氯化铵 ¹	0.201	0.203
彩色颜料(Lumilux LZ Flu 蓝) ⁶	0.00074	0.00074
抑制剂 ²	0.00077	0.00077
水(去离子的)	0.6442	0.6501
FAS 填料 (G018-056 7.0 μm, 5%硅烷) ³	69.35	69.98
FAS 填料 (G018-056 1.0 μm, 5%硅烷) ⁴	3.05	3.08
HDK 2000 ⁵	1.48	1.49

[0138] *)比较例

[0139] ¹相转移催化剂

[0140] ² TEMPO:2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物,CAS号2564-83-2。

[0141] ³ 24重量%Al₂O₃、23重量%SiO₂、16.5重量%CaO、16重量%CaF₂、11.5重量%BaO、8重量%P₂O₅、2重量%Na₂O,5%硅烷;重均粒径7μm(Schott AG,Mainz)。

[0142] ⁴ 24重量%Al₂O₃、23重量%SiO₂、16.5重量%CaO、16重量%CaF₂、11.5重量%BaO、8重量%P₂O₅、2重量%Na₂O,5%硅烷;重均粒径1μm(Schott AG,Mainz)。

[0143] ⁵热解二氧化硅;三甲基甲硅烷氧基表面改性;未硅烷化的BET表面积(DIN ISO

9277DIN 66132):约200m²/g;密度(SiO₂;DIN 51757):2.2g/cm³;残留硅醇含量(基于具有约2 SiOH/nm²的未硅烷化的二氧化硅的相对硅醇含量):25%(Wacker Chemie AG)

[0145] ⁶ 2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯(Riedel-de HaënAG)

[0146] 表2:催化剂糊剂的组成(数据以重量%计)

组成	催化剂糊剂 1	催化剂糊剂 2*)
MDP	3.41	3.41
TEGDMA	10.72	10.72
聚乙二醇 400 二甲基丙烯酸酯	2.38	2.38
UDMA	14.68	14.68
[0147] 过氧化二苯甲酰(50%)	0.970	0.970
BHT	0.031	0.031
水(去离子的)	0.831	0.831
玻璃填料 GM 27884 1.0 μm, 5%硅烷 ¹	63.43	63.43
HDK 2000	3.54	3.54

[0148] *)比较例

[0149] ¹见实施例2

[0150] 实施例4

[0151] 实施例3的复合材料的透明度的检验

[0152] 完全固化后,借助于分光光度计(Konika-Minolta分光光度计CM-5)在抛光至透射的高光泽的1mm厚的试样上测量由催化剂糊剂1和基础糊剂1组成的复合材料1的透明度。透明度为19.2%。复合粘固剂1的透明度值显著高于传统的诸如具有6.7%的透明度值的Vivaglass CEM PL(Ivoclar Vivadent AG)的玻璃离聚物粘固剂的透明度值。

[0153] 实施例5

[0154] 基于不透射线的玻璃填料(经过或未经过酸处理)的复合材料的储存稳定性的研究。

[0155] 实验的不透X-射线的玻璃填料(平均粒度3μm;组成(重量%):Al₂O₃:6;B₂O₃:5;Na₂O:8;CaO、BaO、K₂O:各2-3;CaF₂、MgO:各1;以及SiO₂:70)用酸处理,并以实施例1中描述的方式硅烷化。为了比较的目的,部分填料在没有预先酸处理的情况下被硅烷化。在酸处理溶液中,通过XRF分析主要检测Al离子、Ba离子、Ca离子、Na离子和K离子。酸处理的填料和未处理的填料都用于制造具有以下组成(重量%)的复合糊剂:填料:65.00,MDP:3.29,TEGDMA:8.53,NK-酯9G:1.90,V-392:11.68,BHT:0.03,去离子水:5.58以及热解二氧化硅HDK2000(Wacker Chemie AG):4.00。

[0156] 将具有酸处理的填料和具有未处理的填料的糊剂在室温下储存,并且间隔数周,通过类似于实施例2的HPLC测定MDP的含量。结果如图2所示。图2中所示的结果表明基于酸处理的填料的糊剂的显著改善的储存稳定性。在具有未处理的填料的糊剂中,在2周之后观察到MDP含量明显降低,而在具有酸处理的填料的糊剂中,甚至在8周之后也没有观察到MDP

含量的降低。结果显示,填料的酸处理显著改善储存稳定性。

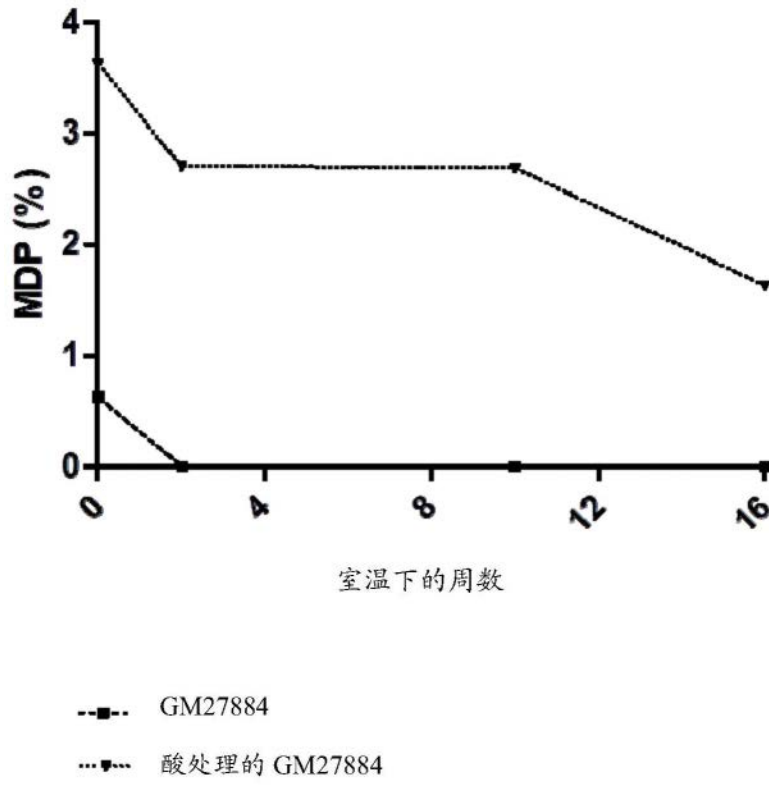


图1

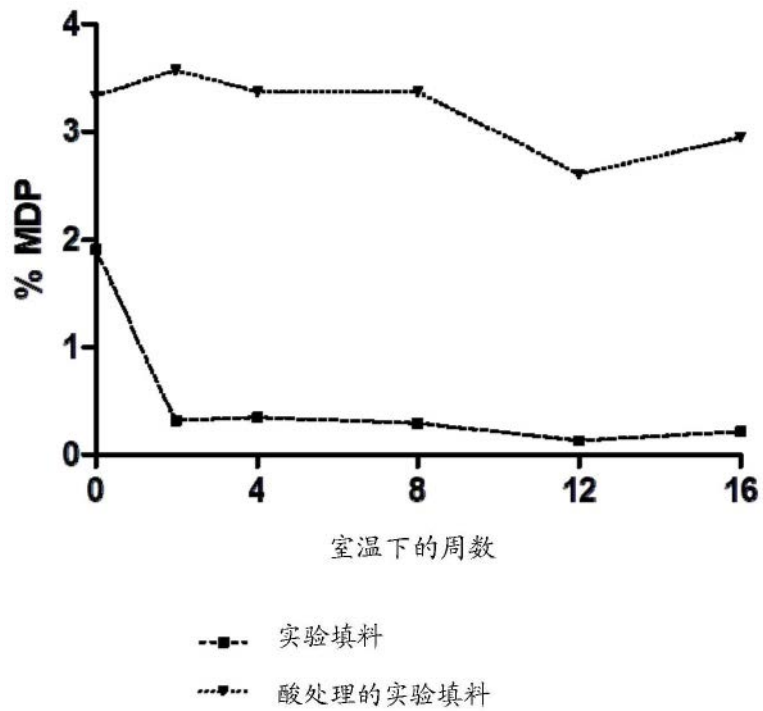


图2