



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016560.7

[43] 公开日 2005 年 10 月 12 日

[11] 公开号 CN 1679466A

[22] 申请日 2005.2.1

[21] 申请号 200510016560.7

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 徐经纬 秦创业 张玉杰

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 一种新型光固化玻璃离子水门汀的液剂及其制备方法

[57] 摘要

一种光固化玻璃离子水门汀的液剂，按重量百分比计，由 15 - 25% 的聚丙烯酸或丙烯酸与衣康酸的共聚物或丙烯酸与马来酸的共聚物水溶液、15 - 30% 的甲基丙烯酸酯双甲基丙烯酸酯 (UDMA)、20 - 40% 的 2 - 羟乙基甲基丙稀酸酯 (HEMA)、15 - 35% 双(2 - 羟乙基甲基丙稀酸酯) - 1, 2, 3, 4 - 丁烷四羧酸酯 (TCB)、0.10% - 1.0% 的光引发剂、0.10% - 1.0% 的共引发剂组成。将 HEMA、TCB、UDMA 等混合，搅拌，加入引发剂和共引发剂在 45 - 50℃ 的水浴中搅拌，再加入聚丙烯酸或丙烯酸与衣康酸的共聚物或丙烯酸与马来酸的共聚物水溶液，搅拌使其充分溶解。然后将所得到的混合液放入棕色瓶中，在 4 - 10℃ 下在黑暗处放置 24h 以上使引发剂和共引发剂充分溶解，得光固化玻璃离子水门汀的液剂。

1、一种光固化玻璃离子水门汀的液剂的制备方法，采用的原料为：(1) 重量百分数 15—25%的丙烯酸、丙烯酸与衣康酸的共聚物或丙烯酸与马来酸的共聚物水溶液；

(2) 重量百分数 15—35%的氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯；

(3) 重量百分数 20—40%的 2-羟乙基甲基丙稀酸酯；

(4) 重量百分数 15—35%的双（2-羟乙基甲基丙稀酸酯）-1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯；

(5) 重量百分数 0.10%—1.0%的光引发剂樟脑醌；

(6) 重量百分数 0.10—1.0%的共引发剂 N,N-二甲胺基苯甲酸乙酯。

制备步骤：将 2-羟乙基甲基丙稀酸酯、双（2-羟乙基甲基丙稀酸酯）-1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯、氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯，按重量百分数混合后搅拌、加入引发剂和共引发剂，在 45—50℃的水浴中搅拌，使其充分溶解，再加入丙烯酸或丙烯酸与衣康酸的共聚物或丙烯酸与马来酸共聚物的水溶液，聚丙烯酸、丙烯酸与衣康酸的共聚物或者丙烯酸与马来酸的共聚物为重量百分比 15—25%；氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯为 15—35%；2-羟乙基甲基丙稀酸酯为 10—40%、双（2-羟乙基甲基丙稀酸酯）-1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯为 15—35%、樟脑醌为 0.10—1.0%、N,N-二甲胺基苯甲酸乙酯为 0.10—1.0%，搅拌，然后将所得到的混合液放入棕

色瓶中，在 4-10℃下在黑暗处放置 24h 以上，得光固化玻璃离子水门汀的液剂。

一种新型光固化玻璃离子水门汀的液剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种光固化玻璃离子水门汀的液剂及其制备方法。

背景技术

玻璃离子水门汀在齿科和生物医学领域有着广泛的应用，可以用来填充牙齿龋洞、作垫底材料、粘结冠和正畸设备等。玻璃离子水门汀大致分为：传统玻璃离子水门汀和光固化玻璃离子水门汀。

传统玻璃离子水门汀是一种酸碱反应的水门汀，一般由聚羧酸和可酸解的玻璃粉反应固化得到。它可以直接与牙齿粘结，不断的释放氟，因此具有很好的生物相容性。但没有完全固化的水门汀容易受水汽污染，机械强度不大，缺少韧性，因此容易发生脆性断裂。

光固化玻璃离子水门汀是为了弥补传统玻璃离子水门汀的缺陷而出现的。光固化玻璃离子水门汀同时存在两种固化反应：酸碱反应和单体的光聚合反应。

光固化玻璃离子水门汀除了具有传统玻璃离子水门汀的与牙齿直接粘结和不断释放氟的优点外，还具有比传统玻璃离子水门汀更好的美观性和更高的机械强度。

光固化玻璃离子水门汀的液剂一般由：丙烯酸或丙烯酸与衣康酸的共聚物；或丙烯酸与马来酸的共聚物；或在这些聚合物上接枝上可

光聚合的侧链、可光聚合的单体、水、光引发体系组成。

中国上海齿科材料厂生产的玻璃离子水门汀为传统玻璃离子水门汀。国际市场上的光固化玻璃离子水门汀主要是日本 GC 公司的 Fuji II LC。Fuji II LC 的液剂部分主要由丙烯酸与衣康酸的共聚物、光固化单体 HEMA、水、光引发剂等组成，其缺点是压缩强度和挠曲强度不够高。

发明内容

本发明的目的是提供一种光固化玻璃离子水门汀的液剂的制备方法。

本发明所采用的原料为：(1) 重量百分数 15—25% 的丙烯酸、丙烯酸与衣康酸的共聚物或丙烯酸与马来酸的共聚物水溶液；

(2) 重量百分数 15—35% 的氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯 (UDMA)；

(3) 重量百分数 20—40% 的 2-羟乙基甲基丙烯酸酯 (HEMA)；

(4) 重量百分数 15—35% 的双 (2-羟乙基甲基丙烯酸酯)-1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯 (TCB)；

(5) 重量百分数 0.10%—1.0% 的光引发剂樟脑醌 (CQ)；

(6) 重量百分数 0.10—1.0% 的共引发剂 N,N-二甲胺基苯甲酸乙酯 (DMABE)。

制备步骤：将 HEMA、TCB、UDMA 按重量百分数混合后搅拌、加入引发剂和共引发剂，在 45—50℃ 的水浴中搅拌，使其充分溶解，再加入丙烯酸或丙烯酸与衣康酸的共聚物或丙烯酸与马来酸共聚物的水

溶液，聚丙烯酸、丙烯酸与衣康酸的共聚物或者丙烯酸与马来酸的共聚物为重量百分比 15-25%；氨基甲酸酯双甲基丙烯酸酯（UDMA）为 15-35%；2-羟乙基甲基丙烯酸酯（HEMA）为 20-40%、双（2-羟乙基甲基丙烯酸酯）-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯（TCB）为 15-35%、樟脑醌（CQ）为 0.10-1.0%、N,N-二甲胺基苯甲酸乙酯（DMABE）为 0.10-1.0%，搅拌使其充分溶解，然后将所得到的混合液放入棕色瓶中，在 4-10℃下在黑暗处放置 24h 以上，得光固化玻璃离子水门汀的液剂。

本发明制备的光固化玻璃离子水门汀的液剂采用标准方法评价其压缩强度和挠曲强度，评测方法如下：

（1）压缩强度

取适量的粉剂放在调板上，再取适量液剂，用调刀将粉液混合 20s 左右，调试均匀。将调好的材料立即装入下有载玻片直径 4mm、高 6mm 的压缩强度的模具内。将另一载玻片放在模具顶端，并用夹子轻轻加紧，使多余材料溢出。

光源窗口对准试样所在位置的中心。照射 40s，然后，对试样另一面照射 40 s。将试样连同模具一起放入 37℃恒温水浴中浸 15min，然后从模具中取出试样放在 37℃蒸馏水中。放置 23h 45min 后测试。

测试时，将样品放在加荷台上，以 1mm /min 的速度进行加荷，直至样品断裂，记录下最大的加荷值。每个样品制作 5 个样本。

（2）挠曲强度

取适量的粉剂放在调板上，再取适量液剂，用调刀将粉液混合

20s 左右，调试均匀。将调好的材料立即装入下有载玻片 25mm×2mm ×2mm 的挠曲强度的模具内。将另一载玻片放在模具顶端，并用夹子轻轻加紧，使多余材料溢出。

光源窗口对准试样所在位置的中心。照射 40s，移动光源窗口对准试样的另一段的中心，且需使每次光照部分与前次光照部分有所重叠。照射 40s，直至样品各个部分均被照射了足够时间。然后，对准样品另一面进行同样的操作。将试样连同模具一起放入 37℃恒温水浴中浸 15min，然后从模具中取出试样放在 37℃蒸馏水中。放置 23h 45min 后测试。

测试时，将样品放在加荷台上，以 0.5mm/min 的速度进行加荷，直至样品断裂，记录下最大的加荷值。

具体实施方式

实施例 1:

光固化玻璃离子水门汀的液剂的配比为:

组分	重量百分数 (%)
TCB	20
UDMA	20
HEMA	39.5
重量百分数为 50%聚丙烯酸水溶液	19.5
CQ	0.5
DMEABE	0.5

样品的制备和评价：按比例将 HEMA、TCB、UDMA 混合后搅拌，加入引发剂和共引发剂在 50℃ 的水浴中搅拌，使其溶解，再加入聚丙烯酸水溶液搅拌使其溶解，然后将所得到的混合液放入棕色瓶中，在 4℃ 下在黑暗处放置 24h 使引发剂和共引发剂充分溶解，得光固化玻璃离子水门汀的液剂。

将所得到的液剂与 Fuji II LC 的粉剂，按照标准的粉/液比例为 2.7g/1.0g 混合，然后按照标准方法测量其压缩强度和挠曲强度，结果见表 1。

实施例 2:

光固化玻璃离子水门汀的液剂的配比为：

组分	重量百分数 (%)
TCB	22.5
UDMA	22.5
HEMA	34.5
重量百分数 47.5% 的丙烯酸与衣康酸共聚物水溶液	20
CQ	0.25
DMABE	0.25

样品的制备和评价：先将 HEMA、TCB、UDMA 混合后搅拌，加入引发剂和共引发剂在 45℃ 水浴中搅拌，使其溶解，再加入丙烯酸与衣康酸共聚物水溶液搅拌使其溶解，然后将所得到的混合液放入棕色瓶中，在 6℃ 下在黑暗处放置 48h 使引发剂和共引发剂充分溶解，得光固化玻璃离子水门汀的液剂。

将所得到的液剂与 Fuji II LC 的粉剂，按照标准的粉/液比例为 2.7g/1.0g 混合，然后按照标准方法测量其压缩强度和挠曲强度，结果见表 1。

实施例 3:

光固化玻璃离子水门汀的液剂的配比为:

组分	重量百分数 (%)
TCB	25
UDMA	24.7
HEMA	25
重量百分数 47.5% 的丙烯酸与马来酸的共聚物水溶液	25
CQ	0.15
DMABE	0.15

样品的制备和评价：先将 HEMA、TCB、UDMA 混合后搅拌，加入引发剂和共引发剂在 47℃ 的水浴中搅拌，使其溶解，再加入丙烯酸与马来酸的共聚物水溶液搅拌使其溶解，然后将所得到的混合液放入棕色瓶中，在 8℃ 下在黑暗处放置 36h 使引发剂和共引发剂充分溶解，得光固化玻璃离子水门汀的液剂。

将所得到的液剂与 Fuji II LC 的粉剂，按照标准的粉/液比例为 2.7g/1.0g 混合，然后按照标准方法测量其压缩强度和挠曲强度，结果见表 1。

实施例 4:

光固化玻璃离子水门汀的液剂的配比为:

组分	重量百分数 (%)
TCB	30
UDMA	20
HEMA	29.5
重量百分数 50%的聚丙烯酸水溶液	19
CQ	0.75
DMEABE	0.75

样品的制备和评价：先将 HEMA、TCB、UDMA 混合后搅拌，加入引发剂和共引发剂在 48℃ 的水浴中搅拌，使其溶解，再加入聚丙烯酸水溶液搅拌使其溶解，然后将所得到的混合液放入棕色瓶中，在 8℃ 下在黑暗处放置 24h 使引发剂和共引发剂充分溶解，得光固化玻璃离子水门汀的液剂。

将所得到的液剂与 Fuji II LC 的粉剂，按照标准的粉/液比例为 2.7g/1.0g 混合，然后按照标准方法测量其压缩强度和挠曲强度，结果见表 1。

比较例：

将 GC 公司的 Fuji IILC 的粉和液以 2.7g/1.0g 混合，按照标准方法测定其压缩强度和挠曲强度，结果见表 1。

表 1, 实施例和比较例所得到的压缩强度和挠曲强度

	压缩强度 (Mpa)	挠曲强度 (Mpa)
实施例 1	185.6	64.33
实施例 2	196.5	70.66
实施例 3	210.6	78.82
实施例 4	200.4	74.23
比较例	186.6	28.8