

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
A61K 6/02 (2006.01)  
C08G 59/02 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610017234.2

[43] 公开日 2007年4月4日

[11] 公开号 CN 1939251A

[22] 申请日 2006.10.4

[21] 申请号 200610017234.2

[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 徐经伟 张玉杰 秦创业

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 7 页

### [54] 发明名称

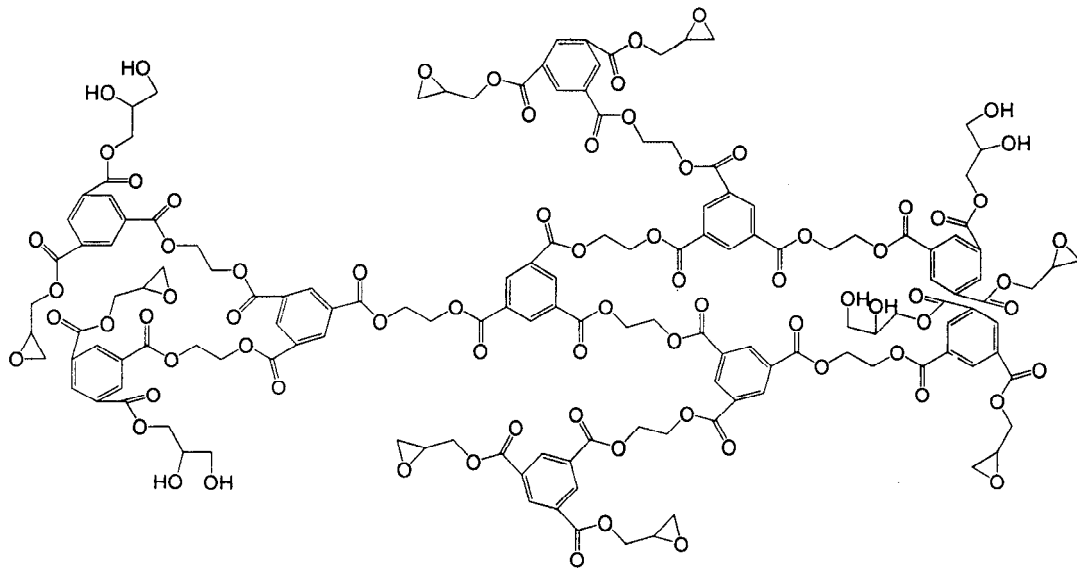
一种可见光固化纳米复合树脂牙体修复材料及制备方法

### [57] 摘要

本发明涉及一种可见光固化纳米复合树脂牙体修复材料及制备方法。该复合树脂按质量百分数计，有机树脂基质由：43 - 53% 环氧基团单体化合物、1 - 2% 阳离子光引发剂、0.4 - 0.6% 光敏剂、0.15 - 0.3% 共引发剂组成；其中环氧基团单体化合物由 42 - 48% 3, 4 - 环氧基环己基甲酸 - 3, 4 - 环氧基环己基甲酯、1 - 5% 环氧基团芳香族超支化聚酯单体组成。无机填料为  $\gamma$  - 缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷改性的气相二氧化硅(OX - 50)，占复合树脂总质量的 45 - 55%。制备过程包括气相二氧化硅(OX - 50)的改性和复合树脂的配制。该复合树脂具有较高的挠曲强度和直径抗张强度。

1、一种可见光固化纳米复合树脂牙体修复材料，其特征在于，其成分及质量百分比含量为：

(1) 环氧基团单体化合物由环氧基团芳香族超支化聚酯单体 (HTDE-2)、3,4-环氧基环己基甲酸-3,4-环氧基环己基甲酯 (UVR6105) 组成；(HTDE-2) 质量百分比含量为 1-5%，(UVR6105) 质量百分比含量为 42-48%；其中，HTDE-2 的结构为：



(2) 阳离子光引发剂为二苯基碘鎓六氟锑酸盐 (CD1012) 的质量百分比含量为 1-2%；

(3) 光敏剂为樟脑醌 (CQ) 的质量百分比含量为 0.4-0.6%；

(4) 共引发剂为 4-二甲氨基苯甲酸乙酯 (EDMAB) 的质量百分比含量为 0.15-0.3%；

(5) 无机填料为改性的气相二氧化硅 (OX-50)，质量百分比含量

为 45-55%。

2、如权利要求 1 所述的一种可见光固化纳米复合树脂牙体修复材料制备方法，其特征在于，步骤和条件为：在 40℃水浴中，按配比将 UVR6105、HTDE-2、CD1012、CQ 和 EDMAB 混合均匀，将改性的气相二氧化硅（OX-50）分散于是其质量 5 倍的无水甲醇中，然后加入到混合均匀的 UVR6105、HTDE-2、CD1012、CQ 和 EDMAB 中避光搅拌 30 分钟，放入真空干燥器中除去无水甲醇制得纳米复合树脂；

所述的气相二氧化硅 (OX-50) 的改性剂为  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (GPS)；气相二氧化硅 (OX-50) 的改性为：OX-50、GPS 及无水甲醇按重量比为 20：3：60 混合，在 50℃油浴中磁力搅拌 24 小时，冷却到室温，离心，50℃烘箱中干燥，得到改性的气相二氧化硅 (OX-50)。

## 一种可见光固化纳米复合树脂牙体修复材料及制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种可见光固化纳米复合树脂，尤其适用于多种牙体缺损的直接充填修复。本发明还涉及该复合树脂的制备方法。

### 背景技术

20世纪60年代Bowen成功地合成出一种具有特殊结构和性能的树脂单体BIS-GMA，并认识到无机填料进行表面处理的重要意义。在此基础上，各种复合树脂迅速发展起来，现已成为牙体缺损修复治疗必不可少的重要材料，与银汞合金并驾齐驱。而光固化复合树脂具有简单方便、操作容易的优点，深受人们的欢迎。

复合树脂是一类由有机树脂基质和经过表面处理的无机填料以及引发体系组合而成的牙体修复材料，广泛用于各类牙体缺损的直接和间接修复。复合树脂主要包含四个部分：有机树脂基质、无机填料、偶联剂、光引发系统。尽管四部分对复合树脂的整体性能都有影响，但影响复合树脂物理机械性能的主要是有机树脂基质和无机填料部分。

树脂基质应用最多的是BIS-GMA、UDMA等甲基丙烯酸酯类单体及其衍生物，这类复合树脂存在的缺点有：双键转化率低、收缩大、粘度大而影响填料的加入量，从而影响复合树脂的机械性能。此外Tilbrook D. A. 研究环氧树脂/多羟基化合物树脂基质系统，提高了复合树脂的机械强度，改善了其收缩性。另外还有些关于螺原碳酸酯

以及液晶基质的研究，但是由于存在相容性问题或造价太高的缺点，到现在研究的成品几乎为零。

按填料，复合树脂可分为传统型、小颗粒型、超微型、混合型复合树脂。填料种类的不同对复合树脂的机械强度、透明性、抗磨损性等都有很大的影响。一般来讲，填料的粒度越小，复合树脂的抗磨损性也越好。

现在临床上应用的复合树脂一般都是甲基丙烯酸酯类，存在的主要缺点是：收缩大、转化率低。国内产品机械强度很低，国外如美国 Dentsply 公司、3M 公司产品强度较高，在临床上取得了很大的成功，但仍然有必要在提高机械强度、减小收缩和改善抗磨损性等方面进行进一步的改善和提高。

#### 发明内容

本发明的目的在于提供一种可见光固化纳米复合树脂牙体修复材料及制备方法。

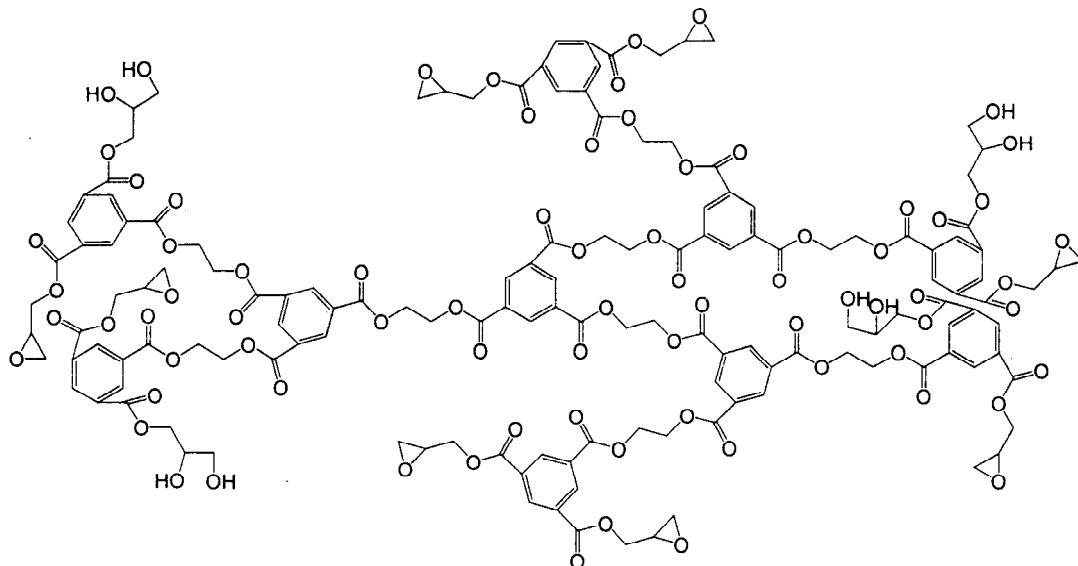
超支化聚合物是近几十年才问世的一种新型高分子材料，它具有良好的流体力学性能和独特的粘度，它对环氧树脂有增韧作用，而且由于超支化聚合物特殊的结构，可以减小环氧树脂的收缩。

本发明使用一种新型环氧基团芳香族超支化聚酯单体作为复合树脂有机树脂基质的一部分，纳米二氧化硅为填料提高复合树脂的抗磨损性，所得复合树脂具有较高的挠曲强度和直径抗张强度。

本发明的成分及其质量百分比含量为：

- (1) 环氧基团单体化合物由环氧基团芳香族超支化聚酯单体 (HTDE-2)、3,4-环氧基环己基甲酸-3,4-环氧基环己基甲酯 (UVR6105)

组成；(HTDE-2) 质量百分比含量为 1-5%，(UVR6105) 质量百分比含量为 42-48%；其中，HTDE-2 的结构为：



(2) 阳离子光引发剂为二苯基碘鎓六氟锑酸盐(CD1012)的质量百分比含量为 1-2%。

(3) 光敏剂为樟脑醌 (CQ) 的质量百分比含量为 0.4-0.6%。

(4) 共引发剂为 4-二甲氨基苯甲酸乙酯(EDMAB)的质量百分比含量为 0.15-0.3%。

(5) 无机填料为改性的气相二氧化硅(OX-50)，质量百分比含量为 45-55%。

本发明的制备方法是：在 40℃ 水浴中，按配比将 UVR6105、HTDE-2、CD1012、CQ 和 EDMAB 混合均匀。将改性的气相二氧化硅 (OX-50) 分散于其质量 5 倍的无水甲醇中，然后加入到混合均匀的 UVR6105、HTDE-2、CD1012、CQ 和 EDMAB 中。避光搅拌 30 分钟，放入真空干燥器中除去无水甲醇制得纳米复合树脂。

本发明所述的气相二氧化硅 (OX-50) 的改性剂为  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (GPS)；气相二氧化硅 (OX-50) 的改性为：OX-50、

GPS 及无水甲醇按重量比为 20: 3: 60 混合, 在 50℃油浴中磁力搅拌 24 小时, 冷却到室温, 离心, 50℃烘箱中干燥, 得到改性的气相二氧化硅 (OX-50)。

本发明制备的纳米复合树脂采用三点弯曲评价其挠曲强度, 其步骤为:

将制备好的纳米复合树脂放入下有载玻片及聚酯膜(防止复合树脂与载玻片粘结)的模具  $\{(25 \pm 2) \text{ mm} \times (2 \pm 0.1) \text{ mm} \times (2 \pm 0.1) \text{ mm}\}$  内, 将另一聚酯膜及载玻片放在模具顶端, 用夹子轻轻夹紧, 使多余的材料溢出, 保持 30 秒。光源窗口对准试样某段的中心并抵着载玻片照射 40 秒, 移动光源窗口对准试样的另一段的中心, 且使每次光照部分与前次光照部分有所重叠, 照射时间同上。这样依次进行, 直到试样各部分均被照射。然后对试样另一面进行同样的操作。光照结束, 拿掉载玻片及聚酯膜, 从模具中小心取出试样, 放入  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  蒸馏水中 24 小时。每组制备 5 个样品。将所有试样在 1000 目碳化硅砂纸喷水下抛光, 直至试样的尺寸完全一致。

把试样放在距离为 20mm 的两个支撑点上, 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求得挠曲强度的大小。

纳米复合树脂直径抗张强度的评价:

样本在内径 6mm, 高 3mm 的聚四氟乙烯模具中放好, 两侧各光固化 60 秒。

固化样本平端垂直放在万用材料测试仪的压盘上, 记录样本断裂时的力的大小。十字头速度为 1mm/min。直径抗张强度由  $DTS = 2P / \pi dl$  计算, 其中 P 是最大力, d 是样本直径, l 是样本长度。

本发明材料的用法如下:

本发明可用于牙体缺损的直接充填修复, 操作时, 先在牙体缺损处涂 2 遍粘接剂, 气枪轻吹 10 秒, 用可见光固化灯照射 10 秒, 采用增量充填法充填复合树脂, 每层树脂厚度不超过 2 毫米, 每一层用光固化灯照射 60 秒。本发明也可用于制作修复体如嵌体等, 先将复合树脂制作成与牙体洞型吻合的修复体, 再通过粘接剂将此修复体粘固

到牙体洞型中。

本发明的有益效果：

从表 1 可以看出本发明具有较高的挠曲强度和直径抗张强度，其中实施例的挠曲强度比较例 1 提高了 3.95%-27.6%，比较例 2 提高了 26.6%-55.4%。实施例的直径抗张强度比较例 1 最高提高 17%，比较例 2 提高了 6.9%-25.1%。

具体实施方式

需要说明的是，本发明采用的所有材料均为公知产品，其中 HTDE-2 由华南理工大学提供；气相二氧化硅 OX-50 由上海海逸科贸有限公司提供，平均粒径 50nm；GPS 从江苏省金坛市华东偶联剂厂购买；CD1012 从 Sartomer 公司购买；其他化合物从 Aldrich 公司购买。

实施例 1：

纳米复合树脂的组分及各组分的含量为：

组分	质量含量 (%)
HTDE-2	1.43
UVR6105	46.41
CD1012	1.44
CQ	0.48
EDMAB	0.24
改性的气相二氧化硅 (OX-50)	50

纳米复合树脂的制备：按照上述的配方的比例，将 HTDE-2、UVR6105、CD1012、CQ 和 EDMAB 在 40℃ 水浴中搅拌均匀。将改性的气相二氧化硅 (OX-50) 分散于其质量 5 倍的无水甲醇中，然后加入到混合均匀的 UVR6105、HTDE-2、CD1012、CQ 和 EDMAB 中，避光搅拌 30 分钟，放入真空干燥器中 24 小时除去无水甲醇，制得纳米复合树脂。测得其挠曲强度和直径抗张强度的值分别在表 1。



## 实施例 2:

组分	质量含量 (%)
HTDE-2	2.87
UVR6105	44.97
CD1012	1.44
CQ	0.48
EDMAB	0.24
改性的气相二氧化硅 (OX-50)	50

纳米复合树脂的制备和评价方法与实施例 1 相同。测得其挠曲强度和直径抗张强度的值分别在表 1。

## 实施例 3:

组分	质量含量 (%)
HTDE-2	4.31
UVR6105	43.53
CD1012	1.44
CQ	0.48
EDMAB	0.24
改性的气相二氧化硅 (OX-50)	50

纳米复合树脂的制备和评价方法与实施例 1 相同。测得其挠曲强度和直径抗张强度的值分别在表 1。

## 比较例 1:

组分	质量含量 (%)
UVR6105	47.84
CD1012	1.44
CQ	0.48
EDMAB	0.24

## 改性的气相二氧化硅 (OX-50)

50

纳米复合树脂的制备和评价方法与实施例 1 相同。测得其挠曲强度和直径抗张强度的值分别在表 1。

比较例 2: 传统型甲基丙烯酸酯类复合树脂成品-卡瑞斯玛。

复合树脂的评价方法与实施例 1 相同。测得其挠曲强度和直径抗张强度的值分别在表 1。

表 1 实施例和比较例得到的挠曲强度和直径抗张强度结果对比

	挠曲强度 (MPa)	直径抗张强度 (Mpa)
实施例 1:	89.4(7.6)	42.3(4.8)
实施例 2:	101(6.4)	40.1(2.6)
实施例 3:	109.7(6.6)	46.9(3.9)
比较例 1:	86(7.8)	40.1(3.4)
比较例 2:	70.6(10)	37.5(3.5)

注: 表中的括号中数据为标准偏差。