



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **86971** (13) **C2**
(51) **МПК**
A61K 6/08 (2006.01)
A61K 6/027 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СТОМАТОЛОГІЧНИЙ ПЛОМБУВАЛЬНИЙ МАТЕРІАЛ І СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОПУЛЯЦІЇ ЧАСТИНОК ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

1

2

(21) a200612001
(22) 14.04.2005
(24) 10.06.2009
(86) PCT/DK2005/000258, 14.04.2005
(31) 60/562,246
(32) 15.04.2004
(33) US
(31) 60/598,893
(32) 05.08.2004
(33) US
(31) PA2004 00592
(32) 15.04.2004
(33) DK
(31) PA2004 01188
(32) 05.08.2004
(33) DK
(31) PA2005 00201
(32) 10.02.2005
(33) DK
(46) 10.06.2009, Бюл.№ 11, 2009 р.
(72) ВАН ЛЕЛІЄВЕЛЛЬ АЛЕКСАНДЕР, ДК, АЛМ-ДАЛЬ КРИСТОФФЕР, ДК, ЛІНДЕРОТ СЕРЕН, ДК, СЕРЕНСЕН БЕНТ ФРУЕРЛУНН, ДК
(73) ДЕНТОФІТ А/С, ДК
(56) WO 01/30307 A1, 03.05.2001
KHASANOV O ET AL: "The change of ysz nanoparticles crystalline structure by powerful ultrasound activation" SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2003. PROCEEDINGS KORUS 2003. THE 7TH KOREA-RUSSIA INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON JUNE 28 - JULY 6, 2003, PISCATAWAY, NJ, USA, IEEE, vol. 1, 28 June 2003 (2003-06-28), pages 152-156, XP010651466 ISBN: 89-7868-618-6
DRUMMOND J L: "IN VITRO AGING OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, AMERICAN CERAMIC SOCIETY, WESTERVILLE, OH, GB, vol. 72, no. 4, 1989, pages 675-676, XP001196975 ISSN: 0002-7820
KHASANOV O L ET AL: "Influence of the shape factor on efficiency of the green compact, ultrasonic compacting and properties of sintered zirconia ceramics" 27 June 2000 (2000-06-27), , PAGE(S) 321-324 , XP010509717

JIAO X ET AL: "Effects of organic additives on hydrothermal zirconia nanocrystallites" October 2003 (2003-10), JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, NL, PAGE(S) 158-162 , XP004454886 ISSN: 0022-0248

(57) 1. Композитний матеріал, що містить один або більше наповнювачів і полімеризовану полімерну основу, в якому зазначений один або більше наповнювачів містять принаймні один інгредієнт наповнювача; причому зазначений інгредієнт (інгредієнти) наповнювача знаходиться в метастабільній першій фазі та здатний зазнавати мартенситного перетворення у стабільну другу фазу, і об'ємне співвідношення між зазначеною стабільною другою фазою і зазначеною метастабільною першою фазою зазначеного інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача складає принаймні 1,005.

2. Композитний матеріал за п.1, в якому зазначена полімерна основа при полімеризації та за відсутності якого б то не було компенсуючого ефекта з боку одного або більше інгредієнтів наповнювача викликає об'ємну усадку (ΔV_{resin}) композитного матеріалу принаймні 0,50%, і зазначений композитний матеріал при полімеризації зазначеної полімерної основи і після фазового перетворення зазначеного інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача демонструє загальну об'ємну усадку (ΔV_{total}) принаймні на 0,25% меншу, ніж некомпенсована об'ємна усадка (ΔV_{resin}), викликана полімерною основою.

3. Композитний матеріал за будь-яким із попередніх пунктів, який містить:

30-95%мас. одного або більше наповнювачів і 5-70%мас. полімеризованої полімерної основи.

4. Композитний матеріал за будь-яким із попередніх пунктів, який містить менше ніж 4%мас. розчинників і/або води.

5. Композитний матеріал, що містить один або більше наповнювачів і полімеризовану полімерну основу, в якому зазначені один або більше наповнювачів містять принаймні один інгредієнт наповнювача, причому зазначений інгредієнт (інгредієнти) наповнювача містить метастабільний діоксид цирконію в тетрагональній або кубічній кристаліч-

(13) **C2**

(11) **86971**

(19) **UA**

ній фазі, і в якому зазначена полімерна основа при полімеризації і за відсутності якого б то не було компенсуючого ефекту з боку одного або більше інгредієнтів наповнювача викликає об'ємну усадку (ΔV_{resin}) композитного матеріалу принаймні 0,50%, і в якому зазначений композитний матеріал при полімеризації зазначеної полімерної основи і після фазового перетворення зазначеного інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача демонструє загальну об'ємну усадку (ΔV_{total}) принаймні на 0,25% меншу ніж некомпенсована об'ємна усадка (ΔV_{resin}), викликана полімерною основою.

6. Композитний матеріал за п.5, який містить:

30-95%мас. одного або більше наповнювачів і

5-70%мас. полімеризованої полімерної основи.

7. Композитний матеріал за будь-яким із пп.5-6, який містить менше ніж 4%мас. розчинників і води.

8. Композитний матеріал за будь-яким із попередніх пунктів, який являє собою стоматологічний пломбувальний матеріал.

9. Стоматологічний пломбувальний матеріал за п.8, в якому інгредієнт (інгредієнти) наповнювача в композитному матеріалі містить діоксид цирконію (ZrO_2) у метастабільній тетрагональній або кубічній кристалічній фазі.

10. Стоматологічний пломбувальний матеріал за п.9, який складається з:

40-85 % мас. одного або більше наповнювачів, де зазначені один або більше наповнювачів містять принаймні один інгредієнт наповнювача, причому зазначений інгредієнт (інгредієнти) наповнювача містить метастабільний діоксид цирконію в тетрагональній або кубічній кристалічній фазі;

15-60%мас. полімеризованої полімерної основи, причому зазначена полімерна основа базується на одній або більше сполук, вибраних із групи, що складається з метакрилової кислоти (МА), метилметакрилату (ММА), 2-гідроксіетилметакрилату (HEMA), триетилглікольдиметакрилату (TEGDMA), біс-фенол-А-гліцидилдиметакрилату (BisGMA), біс-фенол-А-пропілдиметакрилату (BisPMA), уретандиметакрилату (UEDMA) і HEMA, конденсованого з бутантетракарбоновою кислотою (TCB);

0-5%мас. добавок і

0-4%мас. розчинників і/або води.

11. Спосіб контролю об'ємної усадки композитного матеріалу при затвердінні, який включає стадії:

(а) забезпечення композитного матеріалу, що містить один або більше наповнювачів і полімеризовану полімерну основу, в якому зазначений один або більше наповнювачів містять принаймні один інгредієнт наповнювача, причому зазначений інгредієнт (інгредієнти) наповнювача знаходиться в метастабільній першій фазі та здатний зазнавати мартенситного перетворення у стабільну другу фазу, і об'ємне співвідношення між зазначеною стабільною другою фазою і зазначеною метастабільною першою фазою зазначеного інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача складає принаймні 1,005;

(б) надання можливості полімерній основі полімеризуватися і тверднути, і надання можливості інгредієнту (інгредієнтам) наповнювача зазнавати мартенситного перетворення із зазначеної першої метастабільної фази у зазначену другу стабільну фазу.

12. Спосіб за п.11, в якому мартенситне перетворення інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача ініціюють за допомогою ультразвуку.

13. Спосіб за будь-яким із пп.11-12, в якому полімеризацію полімерної основи ініціюють за допомогою ультразвуку.

14. Спосіб за п.11, в якому мартенситне перетворення інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача ініціюють за допомогою хімічного тригера.

15. Спосіб за будь-яким із пп.11-14, в якому композитний матеріал є матеріалом, як визначено за будь-яким із пп.1-10.

16. Композитний матеріал за будь-яким із пп.1-10 для застосування в медицині, зокрема у стоматології.

17. Спосіб одержання популяції частинок діоксиду цирконію, що мають середній розмір у межах 50-2000нм і ВЕТ площу поверхні в межах 10-250м²/г, причому зазначені частинки знаходяться в метастабільній першій фазі та здатні зазнавати мартенситного перетворення у стабільну другу фазу, і зазначений спосіб включає стадію формування суспензії порошку дрібних тетрагональних кристалів діоксиду цирконію в сильній водній основі та нагрівання суспензії до температури в межах 150-200°C.

18. Спосіб за п.16, в якому суспензію нагрівають протягом періоду часу, що складає не менше 2 годин.

Даний винахід стосується композитного матеріалу, що демонструє низьку або навіть дуже малу об'ємну усадку при затвердінні або навіть незначне розширення (наприклад, до 0,5%), зокрема, до композитних матеріалів у формі стоматологічних пломбувальних матеріалів. Даний винахід стосується також способу контролю об'ємної усадки композитного матеріалу при затвердінні, і способу реконструкції зуба. Даний винахід стосується також ультразвукового затвердіння стоматологічних пломбувальних матеріалів. Даний винахід стосу-

ється також популяції частинок діоксиду цирконію і способів виготовлення зазначених частинок діоксиду цирконію.

Звичайно, коли полімеризовані полімерні основи (наприклад, мономері або суміші мономерів) полімеризуються, спостерігається усадка. Як було зазначено, наприклад, у ["Ring-Opening Polymerization with Expansion in volume", William J. Bailey et al., симпозиум ACS 59, №4, сторінки 38-59 (1977р.)], найбільша частина критичної усадки спостерігається після точки гелеутворення у зши-

тих матеріалах, або коли мономер-полімерна суміш досягає температури склування в лінійних термопластичних матеріалах. Дана публікація також відзначає, що для багатьох видів використання в технології полімерів бажано, щоб полімеризація супроводжувалася майже нульовою усадкою або навіть розширенням. Прикладами галузей, в яких майже нульова усадка є бажаною, є: недеформовані композити, що герметизують смоли, антиблікові покриття, зв'язуючі агенти для твердих пропелентів, матеріали для відтисків, монтажних клеїв. Матеріали з нульовою усадкою знаходять особливе застосування в технології R.I.M. (реакційно-формульній технології).

Однак, навіть розширення може бути бажаним у таких галузях як точне лиття, суперклеї, попередньо напружені пластмаси, матеріали з наповнювачем із каменя, еластомерні герметики і стоматологічні пломбувальні матеріали.

Стоматологічні пластичні пломбувальні матеріали основані на принципі полімеризації полімерних основ, включаючи мономери або олігомери. Коли пластичний стоматологічний пломбувальний матеріал полімеризується, може спостерігатися усадка. Це означає, що між зубом і пломбою утворюється маленька мікротріщина. Тріщина може викликати вторинний карієс або зміну кольору пластмасової пломби. Мікротріщини викликають деградацію механічних властивостей композитного матеріалу. В області кісткового цементу усадка створює пористі структури між кістковим цементом та імплантованим цементом. Це також може викликати деградацію механічних властивостей і відторгнення імплантатів. В області матеріалів для відбитків усадка може викликати проблеми з розмірами, через які протези можуть не підійти.

Таким чином, очевидно, що було б корисним використати матеріали наповнювачів, які будуть перешкоджати усадці, що звичайно спостерігається при затвердінні полімеризованих полімерних основ, і які можна використати в процесах полімеризації (тобто, необмежуваних за термічною обробкою для практичних цілей).

Діоксид цирконію скрізь використовують як інгредієнт наповнювача в композитних матеріалах, наприклад, у стоматологічних матеріалах. Діоксид цирконію може існувати в трьох головних кристалічних фазах: тетрагональній фазі, кубічній фазі та моноклінній фазі. Питомий об'єм (густина⁻¹) трьох фаз становить 0,16, 0,16 і 0,17 см³/г, відповідно.

Даний винахід забезпечує елегантне розв'язання проблем з усадкою, зокрема, проблем з усадкою, існуючих при використанні стоматологічних композитних матеріалів.

Головні особливості винаходу стосуються композитних матеріалів, і, зокрема, стоматологічних пломбувальних матеріалів.

Інші головні особливості винаходу стосуються способу контролю об'ємної усадки композитного матеріалу при затвердінні і способу реконструкції зуба.

Ще одні особливості стосуються композитного матеріалу, описаного в цьому документі для застосування в медицині, зокрема у галузі стоматології, і застосування інгредієнта наповнювача для

виготовлення композитного матеріалу для реконструкції зуба у ссавця.

Ще одні особливості стосуються популяцій частинок діоксиду цирконію і способів їх виготовлення.

Фіг. ілюструє реконструкцію корінного зуба способом за даним винаходом.

Як згадувалося вище, цей винахід, крім всього іншого, стосується нового композитного матеріалу, придатного для таких видів використання, для яких об'ємна усадка при затвердінні матеріалу є небажаною або навіть забороняється.

Конкретніше, даний винахід стосується нового композитного матеріалу, що включає один або більше наповнювачів і полімеризовану полімерну основу, в якому зазначений один або більше наповнювачів включають принаймні один інгредієнт наповнювача; зазначений інгредієнт (інгредієнти) наповнювача знаходиться в метастабільній першій фазі та здатний зазнавати мартенситного перетворення в стабільну другу фазу; об'ємне співвідношення між зазначеною стабільною другою фазою і зазначеною метастабільною першою фазою зазначеного інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача складає принаймні 1,005.

Особливою ознакою даного винаходу є те, що мартенситне перетворення інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача може провокуватися тригерним механізмом (див. далі, нижче).

Добре відомо, що багато полімерних смол (також див. нижче) демонструють об'ємну усадку при їх затвердінні. Таким чином, особливою ознакою даного винаходу є наявність інгредієнта наповнювача, який буде зменшувати або усувати об'ємну усадку, що викликається полімеризованою полімерною основою, або навіть протидіяти зазначеній об'ємній усадці до такого ступеня, що композитний матеріал демонструє корисне об'ємне розширення при затвердінні полімерної смоли.

Таким чином, у переважному варіанті здійснення композитного матеріалу полімерна основа, при полімеризації і за відсутності якого б то не було компенсуючого ефекту з боку одного або більше інгредієнтів наповнювача, викликає об'ємну усадку (AV_{resin}) композитного матеріалу принаймні 0,50%; і в якому зазначений композитний матеріал, при полімеризації зазначеної полімерної основи і після фазового перетворення зазначеного інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача, демонструє загальну об'ємну усадку (AV_{total}) принаймні на 0,25% менше, ніж некомпенсована об'ємна усадка (AV_{resin}), викликана полімерною основою. Конкретніше, об'ємна усадка (AV_{resin}) складає принаймні 1,00%, наприклад, принаймні 1,50%, а загальна об'ємна усадка (AV_{total}) складає принаймні на 0,50% менше, наприклад, на 1,00% менше, ніж некомпенсована об'ємна усадка.

Альтернативно, даний винахід стосується композитного матеріалу, що включає один або більше наповнювачів і полімеризовану полімерну основу, в якому зазначені один або більше наповнювачів включають принаймні один інгредієнт наповнювача; зазначений інгредієнт (інгредієнти) наповнювача включає метастабільний діоксид цирконію в тетрагональній або кубічній кристаліч-

ній фазі; в якому зазначена полімерна основа, при полімеризації і за відсутності якого б то не було компенсуючого ефекту з боку одного або більше інгредієнтів наповнювача, викликає об'ємну усадку (AV_{resin}) композитного матеріалу принаймні 0,50%; і в якому зазначений композитний матеріал, при полімеризації зазначеної полімерної основи і після фазового перетворення зазначеного інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача, демонструє загальну об'ємну усадку (AV_{total}) принаймні на 0,25% меншу, ніж некомпенсована об'ємна усадка (AV_{resin}), викликана полімерною основою.

Композитний матеріал звичайно включає 5-95% або 10-90% мас. одного або більше наповнювачів і 5-95% або 10-90% мас. полімеризованої полімерної основи, зокрема 30-95% або 30-90% мас. одного або більше наповнювачів і 5-70% або 10-70% мас. полімеризованої полімерної основи.

Із розрахунку за об'ємом, композитний матеріал звичайно включає 20-80об.% одного або більше наповнювачів і 20-80об.% полімеризованої полімерної основи, наприклад, 25-80об.% або 25-75об.% одного або більше наповнювачів і 25-75об.% полімеризованої полімерної основи.

Переважаю, композитний матеріал практично не містить розчинників і води. Під виразом "практично не містить розчинників і води" мається на увазі, що композитний матеріал включає менше ніж 4,0%, наприклад, менше ніж 1,0% або менше ніж 0,5% мас. розчинників і/або води.

Наповнювач/Інгредієнт наповнювача

З урахуванням вищесказаного, очевидно, що один або більше наповнювачів і, зокрема, один або більше інгредієнтів наповнювача являють собою важливі складові композитного матеріалу.

Наповнювачі часто використовуються з полімерними матеріалами з метою забезпечення бажаних механічних властивостей зазначених матеріалів, наприклад, абразивна стійкість, непрозорість, колір, рентгеноконтрастність, твердість, міцність при стисканні, модуль стискання, міцність на вигин, модуль вигину і т.п.

Термін "наповнювач" потрібно розуміти у звичайному значенні, і наповнювачі, що звичайно використовуються в композитних матеріалах у комбінації з полімером, також є придатними в даному контексті. Полімеризована полімерна основа (див. далі), можна сказати, складає "безперервну" фазу, в якій диспергований наповнювач.

Показовими прикладами наповнювачів є сульфат барію ($BaSO_4$), карбонат кальцію ($CaCO_3$), гідроксид магнію ($Mg(OH)_2$), кварц (SiO_2), діоксид титану (TiO_2), діоксид цирконію (ZrO_2), оксид алюмінію (Al_2O_3), оксид лантану (La_2O_3), колоїдний кремнезем, діоксид кремнію-діоксид цирконію, діоксид кремнію-діоксид титану, оксид барію (BaO), барієве магnezальне алюмосилікатне скло, барієве алюмоборосилікатне скло (BAG), баріє-, стронціє- або цирконієвмісне скло, подрібнене скло, тонкодисперсні YtF_3 або YbF_5 , скловолокно, металеві сплави і т. ін. Оксиди металів, наприклад, діоксид титану (TiO_2) і діоксид цирконію (ZrO_2), оксид алюмінію (Al_2O_3), оксид лантану (La_2O_3), складають особливо придатну групу наповнювачів для

застосування в композитних матеріалах за даним винаходом.

Масовий вміст одного або більше наповнювальних матеріалів у композитному матеріалі звичайно знаходиться в межах 5-95% або 10-90%, таких як 30-95%, таких як 40-95%, наприклад, 60-95%. Потрібно розуміти, що комбінація двох або більше наповнювачів може бути бажаною, оскільки розподіл частинок за розмірами у наповнювачі (наповнювачах) може бути досить широким, щоб забезпечити щільну упаковку наповнювача, і, таким чином, полегшити введення великої кількості наповнювачів у композитний матеріал. Звичайно композитні матеріали мають розподіл одного або більше розмірів тонких частинок плюс мікротонкий наповнювач і/або наповнювач нанорозмірів (5-15%). Зазначений розподіл робить можливою більш ефективнішу упаковку, оскільки частинки менших розмірів заповнюють простори між великими частинками. Це дозволяє доводити вміст наповнювача, наприклад, до 77-87% мас. Прикладом одного наповнювача з розподілом за розмірами буде 0,4мкм структурний мікронаповнювач, що має такий розподіл: 10% мас. частинок наповнювача мають середній розмір частинок, менший ніж 0,28мкм; 50% мас. частинок наповнювача мають середній розмір частинок, менший ніж 0,44мкм; 90% мас. частинок наповнювача мають середній розмір частинок, менший ніж 0,66мкм.

Звичайно розмір частинок наповнювача (наповнювачів) знаходиться в межах 0,01-50мкм, таких як межі 0,02-25мкм, і може включати наповнювач нанорозмірів, що має розміри частинок максимум 100нм.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу розмір частинок наповнювача (наповнювачів) знаходиться в межах 0,2-20мкм, із вмістом дуже дрібних частинок близько 0,04мкм. Наприклад, досить великі частинки наповнювача можна використати в комбінації з аморфним кремнеземом, щоб забезпечити щільну упаковку наповнювачів.

Термін "розмір частинок" означає найменше вимірювання розглядуваного матеріалу, що складається з частинок. У разі сферичних частинок діаметр є "розміром частинок", у той час як ширина є "розміром частинок" у разі матеріалу, що складається з частинок у формі волокон або голки. Слід розуміти, що важливою ознакою зазначених частинок є дійсний розмір кристалів, оскільки розмір кристалів (а не розмір частинок) буде визначальним для переважної кристалічної фази за даних умов (також див. нижче).

У тому варіанті здійснення даного винаходу, в якому композитний матеріал призначається для застосування в стоматології, особливо придатними наповнювачами є діоксид цирконію, аморфний кремнезем, подрібнене баріє-, стронціє- або цирконієвмісне скло, подрібнене травлене кислотою скло, тонкодисперсні YtF_3 або YbF_5 , скловолокна і т.ін.

Один або більше наповнювачів включають принаймні один інгредієнт наповнювача. Термін "інгредієнт наповнювача" означає наповнювач або фракцію наповнювача, які мають певні фізичні властивості, а саме, властиву ним здатність ком-

пенсувати (розширенням) об'ємну усадку, викликану полімеризацією і затвердінням полімерної основи. Таким чином, визначений наповнювач, наприклад, діоксид цирконію, може бути включений у композитний матеріал, і визначена фракція частинок зазначеного наповнювача може мати особливі фізичні властивості, тобто, існувати в метастабільній кристалічній фазі (див. далі), і, таким чином, являти собою інгредієнт наповнювача.

Розмір частинок інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача звичайно знаходиться в межах 0,01-50мкм.

Інгредієнт (інгредієнти) наповнювача звичайно знаходиться в межах 20-100% від загальної маси одного або більше наповнювачів, наприклад, 30-100%, таких як 40-100% або 50-100%.

При розрахунку за загальною масою композитного матеріалу, інгредієнт (інгредієнти) наповнювача звичайно знаходиться в межах 15-90% від загальної маси композитного матеріалу, наприклад, 25-90%, таких як 30-90%, конкретніше, 60-85%.

Один або більше інгредієнтів наповнювача знаходяться в метастабільній першій фазі, здатні зазнавати мартенситного перетворення в стабільну другу фазу; об'ємне співвідношення між зазначеною стабільною другою фазою і зазначеною метастабільною першою фазою зазначеного інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача складає принаймні 1,005, наприклад, принаймні 1,01, або навіть принаймні 1,02, або принаймні 1,03.

У даному контексті термін "метастабільна перша фаза" означає, що інгредієнт наповнювача, який існує у зазначеній фазі, має вільну енергію, яка вище вільної енергії другої фази, і що бар'єр активації (F^*) повинен бути подоланий раніше, ніж може статися перетворення першої фази (високоенергетичний стан) у другу фазу (низькоенергетичний стан). Таким чином, фазове перетворення не відбувається спонтанно.

Фазове перетворення є мартенситним, що за визначенням означає, що кристалічна структура інгредієнта наповнювача не потребує додаткових атомів, щоб відбулося перетворення. Таким чином, перетворення може бути дуже швидким, майже миттєвим.

Вираз "вільна енергія" стосується суми вільних енергій маси частинок, поверхні частинок і натягу. Для найбільш практичних цілей необхідно брати до уваги тільки вільні енергії маси частинок і поверхні частинок.

Таким чином, при розгляді різних матеріалів як потенційних інгредієнтів наповнювача, важливо брати до уваги три головних вимоги:

1. Перша вимога до інгредієнта наповнювача полягає в тому, що його друга кристалічна фаза, у вибраних межах розмірів частинок, повинна бути "стабільною" за "стандартних" умов, тобто при нормальному тиску (101,3кПа) і принаймні одній температурі в межах 10-50°C, тобто, які відповідають умовам, за яких буде використовуватися продукт.

2. Друга вимога до інгредієнта наповнювача полягає в тому, що метастабільна перша кристалі-

чна фаза інгредієнта наповнювача може існувати за тих самих "стандартних" умов.

3. Третя вимога до інгредієнта наповнювача полягає в тому, що питоме об'ємне співвідношення між зазначеною стабільною другою фазою і зазначеною метастабільною першою фазою зазначеного інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача повинна складати принаймні 1,005.

Вираз "стабільна" стосується фази, яка не трансформується спонтанно за умов, що необхідні для перетворення інгредієнта наповнювача з першої метастабільної фази.

Інгредієнти наповнювача, суттєві для даного контексту, включають особливі кристалічні форми деяких із наповнювачів, згаданих вище, зокрема, наповнювачів, що являють собою оксиди металів. Досить придатним їхнім прикладом є ZrO_2 (див., зокрема, розділ "Популяції частинок діоксиду цирконію", нижче). Діоксид цирконію може існувати в трьох головних кристалічних фазах: тетрагональній фазі, кубічній фазі та моноклінній фазі. Питомий об'єм (густина¹) трьох фаз становить 0,16, 0,16 і 0,17см³/г, відповідно. Таким чином, моноклінна (друга фаза) і одна з двох перших фаз (перша фаза) мають об'ємне співвідношення вище, ніж 1,005 (тобто, 1,045 і 1,046, відповідно). Тетрагональна і кубічна фази мають вищу об'ємну енергію, ніж моноклінна фаза, за стандартних умов.

Показовими прикладами інгредієнтів наповнювача є:

Діоксид цирконію в метастабільній тетрагональній фазі (питомий об'єм 0,16см³/г), яка може трансформуватися в моноклінну фазу (питомий об'єм 0,17см³/г) (об'ємне співвідношення 1,045).

Діоксид цирконію в метастабільній кубічній фазі (питомий об'єм 0,16см³/г), яка може трансформуватися в моноклінну фазу (питомий об'єм 0,17см³/г) (об'ємне співвідношення 1,046).

Полуторні оксиди лантанідів (Ln_2O_3), де Ln= від Sm до Dy. Трансформуються з моноклінної фази в кубічну фазу при 600-2200°C, з об'ємним розширенням 10%.

Сульфід нікелю (NiS). Трансформується з ромбоєдричної в гексагональну фазу при 379°C, з об'ємним розширенням 4%. Густина 5,34г/мл.

Двокальцієвий силікат (беліт) (Ca_2SiO_4). Трансформується з моноклінної фази в орторомбічну фазу при 490°C, з об'ємним розширенням 12%. Густина 3,28г/мл.

Борат лютецію ($LuBO_3$). Трансформується з гексагональної в ромбоєдричну фазу при 1310°C, з об'ємним розширенням 8%.

Поверхнева енергія тетрагональної фази діоксиду цирконію нижче, ніж у моноклінної фази при стандартній температурі і тиску, внаслідок чого виходять стабільні тетрагональні (чисті) кристали діоксиду цирконію при кімнатній температурі. Кристали повинні бути маленькими (<10нм), щоб різниця поверхневої енергії конкурувала з різницею об'ємної енергії тетрагональної та моноклінної фази.

У випадку діоксиду цирконію в метастабільній тетрагональній або кубічній кристалічній фазі, розмір частинок переважно знаходиться в межах 5-8000нм, таких як 20-2000нм, хоча вважають, що

середній розмір частинок у межах 50-1000нм, таких як 50-500нм, забезпечує найкращий баланс між оптичним і структурними властивостями.

В одному варіанті здійснення даного винаходу інгредієнт (інгредієнти) наповнювача здатний зазнавати мартенситного перетворення під впливом ультразвуку.

З урахуванням сказаного вище, інгредієнт (інгредієнти) наповнювача переважно включає діоксид цирконію (ZrO_2) у метастабільній тетрагональній або кубічній кристалічній фазі (див., зокрема, розділ "Популяції частинок діоксиду цирконію", нижче).

В іншому варіанті здійснення даного винаходу інгредієнт (інгредієнти) наповнювача здатний зазнавати мартенситного перетворення під дією хімічного тригера.

У деяких випадках бар'єр активації (F^*) є недостатньо великим, щоб запобігати передчасній трансформації з першої фази у другу фазу. Це може призводити до спонтанної трансформації при зберіганні композитного матеріалу. Таким чином, у деяких варіантах здійснення даного винаходу вигідно стабілізувати нативний інгредієнт наповнювача з метою одержання метастабільної фази, яка не буде зазнавати більш або менш спонтанної, тобто передчасної трансформації при зберіганні композитного матеріалу. Стабілізації метастабільної фази можна досягати, наприклад, за допомогою введення присадок, шляхом поверхневої модифікації частинок наповнювача і т. п., як буде пояснено далі.

Введення присадок

Багато-які кристалічні фази можуть бути стабілізовані з використанням легуючих матеріалів. Звичайно, зі зростанням кількостей присадки збільшується стабілізація фази. Із точки зору енергії, бар'єр активації (F^*) стає тим вище, чим більше присадки використовується. Для того, щоб ініціювати фазове перетворення, бар'єр активації повинен, однак, бути досить низьким, щоб тригерний спосіб міг подолати бар'єр активації, але досить високим, щоб трансформація не відбувалася спонтанно.

Діоксид цирконію звичайно стабілізують із використанням до 20моль % однієї або більше присадок. Діоксид цирконію може бути стабілізований із використанням стабілізатора, такого як кальцій, церій, барій, ітрій, магній, алюміній, лантан, цезій, гадоліній і т. ін., а також оксиди та їхні комбінації. Конкретніше, рекомендований моль % вміст деяких придатних присадок складає: Y_2O_3 (1-8%), MgO (1-10%), CaO (1-18%), CeO_2 (1-12%) і Sc_2O_3 (1-10%). Вміст присадки, наприклад, Y_2O_3 0-1%, звичайно не буде достатньо стабілізувати тетрагональну фазу і кубічну фазу діоксиду цирконію, і легований таким чином діоксид цирконію буде, отже, все одно зазнавати фазового перетворення в моноклінну фазу спонтанно при кімнатній температурі. При додаванні дуже великої кількості Y_2O_3 , наприклад, 8% або більше, буде відбуватися стабілізація тетрагональної фази і кубічної фази до такого ступеню, що бар'єр активації стане надто високим, щоб його могла подолати більшість тригерних процесів. У деякій точці в межах бар'єра

активації трансформація може бути ініційована, як описано нижче. Додавання більшої кількості присадки зробить зазначену ініціацію складнішою і, отже, повільнішою. Додавання меншої кількості присадки зробить діоксид цирконію нестабільним і непридатним як інгредієнт наповнювача. [Потрібно відмітити, що сорти діоксиду цирконію, які продаються, містять невелику фракцію гафнію. Зазначені малі кількості гафнію не бралися до уваги в обговоренні вище, оскільки гафній розглядається як складова частина діоксиду цирконію].

У переважному варіанті здійснення даного винаходу метастабільну фазу діоксиду цирконію стабілізують введенням присадки оксиду, вибраного з Y_2O_3 , MgO , CaO , CeO_2 і Sc_2O_3 .

Рекомендований вміст присадок для ZrO_2 складає: Y_2O_3 (1-5%), MgO (1-5%), CaO (1-10%), CeO_2 (1-6%), конкретніше приблизно 1-2%.

Поверхнева модифікація

Поверхневу енергію можна змінити за допомогою поверхневої модифікації. За допомогою модифікації поверхні адсорбцією хімічного компонента, можливо зменшити поверхневу енергію першої фази, таким чином, що сума поверхневої енергії та об'ємної енергії стає меншою від поверхневої енергії та об'ємної енергії другої фази, і, таким чином, "реверсувати" порядок стабільності першої і другої фази. Таким чином виникає "метастабільність" першої фази, оскільки перша фаза є "стабільною", тільки якщо вона адсорбувала хімічний компонент. Таким чином, перша фаза стабілізована доти, поки поверхнева модифікація не змінена або не видалена, наприклад, впливом хімічного тригера.

Полімеризована полімерна основа

Іншою важливою складовою частиною композитного матеріалу є полімеризована полімерна основа.

Термін "полімеризована полімерна основа" означає композицію складової частини або суміш складових частин, таких як мономер, димери, олігомери, преполімери і т.п., які можуть полімеризуватися з утворенням полімеру або полімерної сітки. Під полімером звичайно мають на увазі органічний полімер. Полімерні основи звичайно класифікують за головними мономерними складовими частинами.

Масовий вміст полімеризованої полімерної основи в композитному матеріалі звичайно знаходиться в межах 5-95% або 10-95%, наприклад, 10-70%, таких як 10-60%, наприклад, 10-40%.

По суті, будь-яку полімеризовану полімерну основу можна використати в даному контексті. Полімеризованими полімерними основами, які становлять особливий інтерес, є, зрозуміло, такі основи, які при затвердінні викликають об'ємну усадку композитного матеріалу, коли використовуються без компенсуючого інгредієнта наповнювача.

Термін "затвердіння" означає полімеризацію і затвердіння полімерної основи.

Прикладами полімерних основ є метилакрилат, метилметакрилат, етиленгліколь, етиленсукцинат, капролактан, акрилова кислота, акрилонітрин, вінілацетат, 2-вінілпіридин, етиленоксид,

етиленгліколь, ацетальдегід, лактони, гліколь+кислота, наприклад, етиленгліколь+терефталева кислота і т.ін.

Один клас переважних затверділих полімерів включає матеріали, що мають вільні радикально активні функціональні групи, і включає мономери, олігомери і полімери, що мають одну або більше ненасичених груп із подвійними зв'язками. Альтернативно, затверділий полімер може являти собою матеріал із класу смол, які включають катіоногенні активні функціональні групи. Альтернативно, затверділий полімер може являти собою матеріал з активними функціональними групами, які можуть конденсуватися внаслідок хімічної реакції.

Особливо цікавими полімерними основами, які є придатними для стоматологічного застосування, є сполуки, вибрані з групи, що складається з метакрилової кислоти (МА), метилметакрилату (ММА), 2-гідроксietилметакрилату (HEMA), триетиленглікольдиметакрилату (TEGDMA), біс-фенол-А-гліцидилдиметакрилату (BisGMA), біс-фенол-А-пропілдиметакрилату (BisPMA), уретандиметакрилату (UEDMA) і HIMA, конденсованого з бутантетракарбоною кислотою (TCB), а також комбінації зазначених вище сполук. Зазначені полімерні основи, наприклад, описані та обговорені в [US 6 572 693]. Особливо придатною комбінацією сполук є TEGDMA і BisGMA, див., наприклад, [US 3 066 112].

Інші складові частини композитного матеріалу

Композитний матеріал може включати інші складові частини, які надають йому сприятливих реологічних, косметичних та інших властивостей. Прикладами зазначених інших складових частин є барвники, віддушки, ініціатори і співініціатори полімеризації, стабілізатори, матеріали, що вивільняють фтор, агенти, що визначають розмір, антимікробні інгредієнти, антипірени.

Таким чином, полімерна основа може включати в себе ініціатори і співініціатори, і показовими прикладами зазначених сполук, особливо, для застосування в стоматології, є бензоїлпероксид (BPO), камфорхінон (CPQ), фенілпропандіон (PPD) і N,N-ди(2-гідроксietил)-п-толуїдин (DEPT), етиловий ефір N,N-диметил-п-амінобензойної кислоти (DAEM).

Масовий вміст інших складових частин у композитному матеріалі звичайно знаходиться в межах 0-10%, таких як 0-5%, наприклад, 0-4% або 1-5%.

Стоматологічні пломбувальні матеріали

Із врахуванням вищесказаного, даний винахід також стосується стоматологічного пломбувального матеріалу у формі композитного матеріалу, як визначено вище. Зокрема, інгредієнт (інгредієнти) наповнювача композитного матеріалу включає діоксид цирконію (ZrO_2) у метастабільній тетрагональній або кубічній кристалічній фазі.

В особливо цікавому варіанті здійснення даного винаходу стоматологічний пломбувальний матеріал складається з:

40-90%мас. одного або більше наповнювачів, де зазначені один або більше наповнювачів включають принаймні один інгредієнт наповнювача; зазначений інгредієнт (інгредієнти) наповнювача

включає метастабільний діоксид цирконію в тетрагональній або кубічній кристалічній фазі;

10-60%мас. полімеризованої полімерної основи; зазначена полімерна основа базується на одній або більше сполук, вибраних із групи, що складається з метакрилової кислоти (МА), метилметакрилату (ММА), 2-гідроксietилметакрилату (HEMA), триетиленглікольдиметакрилату (TEGDMA), біс-фенол-А-гліцидилдиметакрилату (BisGMA), біс-фенол-А-пропілдиметакрилату (BisPMA), уретандиметакрилату (UEDMA) і HIMA, конденсованого з бутантетракарбоною кислотою (TCB);

0-5%мас. добавок; і

0-4%мас. розчинників і/або води.

Для того, щоб уникнути передчасного затвердіння полімеризованої полімерної основи, може бути вигідним виготовлення і зберігання композитного матеріалу у вигляді двокомпонентного матеріалу, призначеного для змішування безпосередньо перед застосуванням.

Застосування композитних матеріалів

Композитні матеріали можна використовувати і робити твердими як звичайні композитні матеріали подібного типу, за винятком того факту, що мартенситне перетворення повинно контролюватися разом з затвердінням полімерної основи.

Вважають, що мартенситне перетворення можна активувати як фізичними засобами (наприклад, із використанням механічного тиску, напруги, ультразвуку, рентгівського випромінювання, мікрохвиль, довгих хвиль, електромагнітного випромінювання, такого як світлове, інфрачервоне випромінювання, нагрівання і т.ін.), так і хімічними засобами (наприклад, із використанням модифікації поверхневої вільної енергії контактуванням поверхні частинок інгредієнта наповнювача з хімічним агентом, наприклад, складовою частиною композитного матеріалу або добавкою, такою як вода).

Потрібно розуміти, що мартенситне перетворення інгредієнта наповнювача переважно буде мати місце при затвердінні (полімеризації і затвердінні) полімерної основи. Однак, оскільки кристали мають малі розміри, розширення через фазове перетворення не буде викликати погіршення механічних властивостей затверділої сполуки. Отже, трансформація, ініційована повільними механізмами, наприклад, дифузією води в затверділу сполуку або внутрішнім розтягувальним напруженням, яка виникає при усадці внаслідок затвердіння, буде відбуватися при затвердінні. Ініціація трансформації до затвердіння є небажаною, оскільки об'ємний компенсуючий ефект буде меншим або зовсім може бути відсутнім, залежно від того, в якій мірі ініційована трансформація до затвердіння. Особливу увагу потрібно звернути на ультразвуківий тригерний механізм, оскільки він використовує кавітацію для ініціації перетворення. Для того, щоб мати кавітацію, молекули, переважно, повинні бути здатними рухатися, наприклад, принаймні в частково незатверділому стані; таким чином, ультразвукова ініціація переважно повинна мати місце під час затвердіння композита.

В одному варіанті здійснення даного винаходу мартенситне перетворення інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача ініціюють ультразвуком. Ультразвук визначається в цьому документі як енергія з частотою в межах від 10кГц до 10МГц. Звичайно, ультразвук має частоту в межах від 10-1000кГц, таку як 15-100кГц, а найбільш поширені апарати працюють у межах частот 15-50кГц. Прикладами звичайних апаратів є, наприклад, ультразвуковий пристрій для зняття щільних зубних відкладень у стоматології.

Вплив на метастабільну фазу в рідкому/текучому стані ультразвуком (у межах 10-1000кГц і з потужністю, вищою ніж 1Вт/см²) викликає мікрокавітацію. Енергія у зазначених порожнинах є вищою, ніж бар'єр активації і запускає фазове перетворення. Енергію вводять, наприклад, у вигляді радикалів для одержання модифікації поверхні або співударяння частинок наповнювача.

Приклад: Вплив на тетрагональні кристали діоксиду цирконію етанолом в ультразвуковій ванні (400кГц) викликає фазове перетворення. Дисперсію частинок діоксиду цирконію в полімерній основі можна піддати фазовому перетворенню ультразвуком, із використанням пристрою для зняття щільного зубного відкладення, тобто апарату, що використовується стоматологами для видалення зубного каменя.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу мартенситне перетворення інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача ініціюють дією на поверхню інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача хімічним тригером.

Для того, щоб зробити фазове перетворення системи, в якій перша фаза є метастабільною, але в якій бар'єр активації є високим внаслідок низької поверхневої енергії першої фази, бар'єр активації можна знизити шляхом поверхневої модифікації. Активацію фазового перетворення можна ініціювати поверхневою модифікацією. Бар'єр активації буде являти собою енергію, необхідну для здійснення поверхневої модифікації, яка збільшує поверхневу енергію фази (або робить її більш схожою на поверхню другої фази).

Приклад: Добре відомо, що вплив на тетрагональний діоксид цирконію хімічними сполуками, що містять принаймні одну одиночну пару, може викликати фазове перетворення. Механізм даного процесу не до кінця відомий, але він включає в себе деяку поверхневу модифікацію, яка запускає фазове перетворення. Доведено, що вода (H₂O), розчин кислот і основ (наприклад, 5М HClO₄ і 5М NaOH) і гліцерин ініціюють найбільшу конверсію фазового перетворення при 95°C протягом 120 годин. Доведено, що інші неводні розчинники, такі як ацетонітрил (CH₃CN), етанол (C₂H₅OH) і формамід (NH₂CHO), ініціюють меншу конверсію фазового перетворення за тих самих умов. Неводні розчинники, такі як толуол (C₆H₅CH₃) і циклогексан (C₆H₁₂), які не мають одиночної пари, не можуть запустити фазове перетворення за тих самих умов.

Приклад: Частинки діоксиду цирконію дисперговані в полімерній основі. Частинки діоксиду цирконію повинні мати такі розміри і вміст присадок,

щоб водна фаза перетворювалася на частинки. Дисперсію потім зберігають у сухому вигляді в пробірці. При нанесенні на зуб як пломбувального матеріалу, вода, що знаходиться на зубі, і нормальна волога повітря у роті будуть запускати фазове перетворення. Для даного застосування дисперсію можна використати тільки тонким шаром, щоб вода проникала до частинок діоксиду цирконію. Оскільки кристали мають малі розміри, розширення через фазове перетворення не буде викликати погіршення механічних властивостей затверділої сполуки. Отже, трансформація, ініційована повільними механізмами, наприклад, дифузійною водою в затверділу сполуку, може відбуватися при затвердінні.

Інший приклад: Частинки діоксиду цирконію дисперговані в полімерній основі з мономерами, які вивільняють воду в процесі затвердіння. Зазначені мономерні можуть містити як аміногрупу, так і карбоксильну групу, які відщеплюють воду в процесі конденсації, наприклад, ω-амінокарбонова кислота, або реакцією етерифікації між мономерами, що містять кислотну і спиртову групу. Після початку процесу затвердіння вода, що вивільняється в процесі конденсації, буде ініціювати фазове перетворення частинок діоксиду цирконію і, таким чином, компенсувати усадку, викликану полімеризацією.

В одному варіанті хімічний тригер являє собою складову частину полімеризованої полімерної основи.

В іншому варіанті хімічний тригер являє собою продукт, що з'являється внаслідок полімеризації полімерної основи.

У ще одному варіанті здійснення даного винаходу мартенситне перетворення інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача ініціюють дією на інгредієнт (інгредієнти) наповнювача розтягувального напруження. Розтягувальне напруження величиною 200МПа для спеченої кераміки діоксиду цирконію, як встановлено, запускає фазове перетворення. При затвердінні зубних пломб спостерігається розтягувальне напруження до 20МПа. Надання більшої нестабільності метастабільним частинкам діоксиду цирконію буде зменшувати силу, яка потрібна діоксиду цирконію для індукції фазового перетворення.

Приклад: Дисперсію діоксиду цирконію в полімерній основі можна робити твердою світлом. Затвердіння викличе усадку, внаслідок чого виникає є напруження, яка викликає фазове перетворення частинок діоксиду цирконію, щоб зменшити напруження.

Спосіб за даним винаходом

З урахуванням вищесказаного, даний винахід також стосується способу контролю об'ємної усадки композитного матеріалу при затвердінні, що включає стадії:

(а) забезпечення композитного матеріалу, що включає один або більше наповнювачів і полімеризовану полімерну основу, в якому зазначений один або більше наповнювачів включають принаймні один інгредієнт наповнювача; зазначений інгредієнт (інгредієнти) наповнювача знаходиться в метастабільній першій фазі та здатний зазнавати

мартенситного перетворення у стабільну другу фазу; об'ємне співвідношення між зазначеною стабільною другою фазою і зазначеною метастабільною першою фазою зазначеного інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача складає принаймні 1,005;

(b) надання можливості полімерній основі полімеризуватися і тверднути, і надання можливості інгредієнту (інгредієнтам) наповнювача зазнавати мартенситного перетворення із зазначеної метастабільної першої фази у зазначену стабільну другу фазу.

Переважно, в інгредієнті (інгредієнтах) наповнювача запускається мартенситне перетворення одночасно із затвердінням або при затвердінні для повного використання переваг, які дає об'ємне розширення інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача.

В одному варіанті здійснення даного винаходу мартенситне перетворення інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача ініціюють ультразвуком (10-1000 кГц). У цьому випадку мартенситне перетворення переважно запускають одночасно з ініціацією затвердіння або після неї, але до закінчення затвердіння.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу мартенситне перетворення інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача ініціюють впливом на поверхню інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача хімічним тригером. У цьому випадку мартенситне перетворення переважно запускають одночасно з ініціацією затвердіння або після неї, але до закінчення затвердіння.

Конкретніше, даний винахід стосується також способу реконструкції зуба, що включає стадії:

(a) підготовки порожнини в зубі;

(b) заповнення зазначеної порожнини стоматологічним пломбувальним матеріалом, як визначено вище; і

(c) надання можливості полімерній основі стоматологічного пломбувального матеріалу полімеризуватися і тверднути, і надання можливості інгредієнту (інгредієнтам) наповнювача зазнавати мартенситного перетворення з метастабільної першої фази в стабільну другу фазу.

Описаний вище спосіб реконструкції зуба може, загалом, включати деякі або всі стадії, перераховані в прикладі 9.

В одному варіанті здійснення даного винаходу мартенситне перетворення інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача ініціюють ультразвуком (10-1000 кГц). В іншому варіанті здійснення даного винаходу мартенситне перетворення інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача ініціюють впливом на поверхню інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача хімічним тригером.

У більш загальному значенні, даний винахід стосується також композитного матеріалу, визначеного в цьому документі, для застосування в медицині, зокрема в стоматології.

Даний винахід стосується також застосування інгредієнта наповнювача для виготовлення композитного матеріалу для реконструкції зуба у ссавця; зазначений інгредієнт наповнювача знаходиться в метастабільній першій фазі і здатний зазнавати

мартенситного перетворення у стабільну другу фазу; об'ємне співвідношення між зазначеною стабільною другою фазою і зазначеною метастабільною першою фазою зазначеного інгредієнта наповнювача складає принаймні 1,005. Інгредієнт наповнювача і композитний матеріал є, переважно, такими як визначено в цьому документі.

Комбінована ініціація мартенситного перетворення і затвердіння полімерної основи за допомогою ультразвуку

Автори даного винаходу також встановили, що ініціацію мартенситного перетворення інгредієнта наповнювача за допомогою ультразвуку можна з вигодою комбінувати із затвердінням полімерної основи за допомогою ультразвуку.

Вважають, що застосування ультразвуку забезпечить ту перевагу, що процесу затвердіння, який призводить до зменшення загального об'єму маси, буде протидіяти об'ємне розширення, викликане мартенситним перетворенням інгредієнта наповнювача.

Таким чином, у ще одному варіанті здійснення зазначених способів полімеризацію полімерної основи ініціюють ультразвуком.

Застосовуваний ультразвук (як описано вище), звичайно знаходиться в межах від 10 кГц до 10 МГц, переважно, у межах 15-50 кГц, наприклад, 20-50 кГц. Акустичні пристрої більш низької частоти також можна використовувати, оскільки кавітація відбувається внаслідок поширення акустичних хвиль, однак, частоти, нижчі ніж 15 або 20 кГц може чути нормальне людське вухо, і тому вони можуть бути незручними для застосування.

Що стосується потужності ультразвуку, що застосовується, то вона звичайно знаходиться в межах 0,1-500 Вт/см², наприклад, 30-100 Вт/см². Потужність ультразвуку повинна бути, з одного боку, достатньо великою, щоб створювати кавітацію, і, з іншого боку, досить малою, щоб не ушкоджувати зуб. Ультразвук звичайно застосовують із використанням спеціального апарату для зняття зубного каменя. Ультразвук може бути прикладений безпосередньо до маси полімерної основи або опосередковано, через середовище, що проводить звукові хвилі до полімеру. Для стоматологічного застосування, придатним середовищем буде зуб, в який вміщений стоматологічний пломбувальний матеріал, або металева матриця, яку звичайно використовують для того, щоб створити порожнину в корінних зубах.

Застосування ультразвуку з метою ініціювання полімеризації звичайно має місце протягом періоду часу в межах 10-3000 секунд, наприклад, 20-120 секунд.

Хоч є думка що, ініціатор полімеризації не є суворо необхідним, вважають, що краще, якщо полімеризована полімерна основа буде містити ініціатор полімеризації, наприклад, ініціатор полімеризації, вибраний зі сполук, що містять пероксигрупу, і сполук, що містять азогрупу (наприклад, AIBN).

З іншого боку, вважають, що акселератори/співініціатори полімеризації (наприклад, EDMAB етил 4-диметиламінобензоат) можна не включати в склад. Співініціатори часто додають

для того, щоб провести ініціацію при кімнатній температурі. Звичайні, не полімеризовані світлом, стоматологічні матеріали, базуються на двокомпонентній полімерній системі. Ініціатор, наприклад, бензоїлпероксид, і співініціатор, наприклад, EDMAB етил 4-диметиламінобензоат, зберігають окремо один від одного до використання, коли два полімери змішують. Додавання співініціатора до ініціатора робить можливим затвердіння мономерів при кімнатній температурі. Так, на противагу звичайним, не полімеризованим світлом, стоматологічним пломбувальним матеріалам, стоматологічні пломбувальні матеріали деяких варіантів здійснення даного винаходу можна виготовляти, зберігати і перевозити як однокомпонентну систему.

Основними перевагами даної особливості даного винаходу є, серед іншого, те, що ультразвук проникає на велику глибину, порівняно зі звичайним світловим затвердінням (УФ-затвердінням), що використовується в стоматології, те, що упаковка частинок наповнювача може бути поліпшена і що можна здійснювати затвердіння полімерної основи, у той час, як відбувається мартенситне перетворення інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача. Застосування ультразвуку до полімеру, що містить наповнювач, примушує частинки наповнювача рухатися, і, таким чином, дозволяє частинці знайти оптимальну упаковку в порожнині. Це означає, що навіть маленькі тріщини в порожнині будуть заповнені частинками наповнювача (і мономерами полімеру).

Більшість органічних полімерів одержують із мономерів, що містять реакційноздатний подвійний зв'язок, завдяки якому довшає ланцюг або відбуваються реакції приєднання. Найбільш прямим способом одержання є спосіб, що ініціюється радикалами. Ультразвук великої потужності (принаймні 1 Вт/см^2) створює кавітацію. При проходженні ультразвуку через рідину, цикли розширення здійснюють негативний тиск на рідину, розводячи молекули на деяку відстань одна від одної. Після того, як порожнина утворилася, вона поглинає енергію і росте. Коли порожнина збільшується понад певний розмір, як при високій, так і при низькій інтенсивності звуку, вона більше не може поглинати енергію так само ефективно, як раніше. Без припливу енергії порожнина більше не може себе підтримувати. Оточуюча її рідина вривається всередину порожнини, і порожнина схлопується. Саме схлопування порожнини створює незвичайне навколишнє середовище для хімічних реакцій. Розрив бульбашки порожнини створює високу температуру і тиск, що, за літературними даними, вважають причиною утворення радикалів від впливу ультразвуку. Радикали потім ініціюють реакцію полімеризації, внаслідок чого виходить повністю затверділий стоматологічний матеріал.

Затвердіння полімерної основи стоматологічного пломбувального матеріалу за допомогою ультразвуку

Автори даного винаходу також встановили, що затвердіння стоматологічних пломбувальних матеріалів за допомогою ультразвуку саме по собі має певні переваги перед застосуванням звичай-

них способів затвердіння, зокрема УФ-затвердіння, зокрема, з урахуванням того факту, що ультразвук проникає на велику глибину порівняно зі звичайним світлом (наприклад, УФ-світлом).

Таким чином, у ще одній особливості даний винахід стосується способу реконструкції зуба, що включає стадії:

(а) підготовки порожнини в зубі;

(б) заповнення зазначеної порожнини стоматологічним пломбувальним матеріалом, що містить полімеризовану полімерну основу; і

(с) вплив ультразвуку на зазначений стоматологічний пломбувальний матеріал, щоб ініціювати затвердіння зазначеної полімерної основи зазначеного стоматологічного пломбувального матеріалу.

Умови, із точки зору частоти (від 10 КГц до 10 МГц), потужності ($0,1\text{--}500 \text{ Вт/см}^2$) і часу впливу ($10\text{--}300$ секунд), є такими ж, як описано вище.

Пломбувальний матеріал, являє собою, зокрема, матеріал, який описаний вище; таким чином, в одному варіанті здійснення даного винаходу стоматологічний пломбувальний матеріал включає:

30-90%мас. одного або більше наповнювачів; і

10-70%мас. полімеризованої полімерної основи.

Конкретніше, один або більше наповнювачів включають принаймні один інгредієнт наповнювача; зазначений інгредієнт (інгредієнти) наповнювача знаходиться в метастабільній першій фазі і здатний зазнавати мартенситного перетворення в стабільну другу фазу; об'ємне співвідношення між зазначеною стабільною другою фазою і зазначеною метастабільною першою фазою зазначеного інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача складає принаймні 1,005.

Переважно, в інгредієнті (інгредієнтах) наповнювача запускається мартенситне перетворення одночасно із затвердінням або при затвердінні для повного використання переваг, які дає об'ємне розширення інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача. Більш переважно, мартенситне перетворення переважно запускають одночасно з ініціацією затвердіння або після неї, але до закінчення затвердіння.

В одному варіанті здійснення даного винаходу зазначений інгредієнт (інгредієнти) наповнювача переважно включає діоксид цирконію (ZrO_2) у метастабільній тетрагональній або кубічній кристалічній фазі; метастабільну фазу діоксиду цирконію стабілізують введенням присадки оксиду, вибраного з Y_2O_3 , MgO , CaO , CeO_2 і Sc_2O_3 . Таким чином, розмір частинок, вміст і т. ін. інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача є такими, які описані далі в цьому документі.

В одному варіанті здійснення даного винаходу, однак, полімеризована полімерна основа включає ініціатор полімеризації, наприклад, вибраний зі сполук, що містять пероксигрупу, і сполук, що містять азогрупу (наприклад, AIBN).

Популяція частинок діоксиду цирконію

Було встановлено, що метастабільний діоксид цирконію можна використати як особливо придатний наповнювач у композитних матеріалах. Зок-

рема, було встановлено, що діоксид цирконію, який здатний зазнавати мартенситного перетворення у стабільну другу фазу, є особливо придатним для того, щоб протидіяти усадці, яка звичайно спостерігається в композитних матеріалах.

Таким чином, ще одна особливість даного винаходу стосується популяції частинок діоксиду цирконію, що мають середній розмір у межах 50-2000 нм; зазначені частинки знаходяться в метастабільній першій фазі і здатні зазнавати мартенситного перетворення в стабільну другу фазу; зазначене перетворення здійснювалося принаймні на 80% протягом 300 секунд, при випробуванні в "Тесті на трансформацію частинок діоксиду цирконію", визначеному в цьому документі.

Крім того, даний винахід стосується також способу одержання зазначених популяцій частинок діоксиду цирконію.

Частинки діоксиду цирконію зазначених вище популяцій знаходяться в метастабільній першій фазі і здатні зазнавати мартенситного перетворення в стабільну другу фазу. Переважно, об'ємне співвідношення між зазначеною стабільною другою фазою і зазначеною метастабільною першою фазою зазначених частинок діоксиду цирконію складає принаймні 1,005, як, наприклад, принаймні 1,01 або навіть принаймні 1,02, або принаймні 1,03.

Як згадувалося вище, частинки популяції в першому аспекті даного винаходу знаходяться в метастабільній першій фазі і здатні зазнавати мартенситного перетворення в стабільну другу фазу; зазначене перетворення здійснювалося принаймні на 80% протягом 300 секунд, при випробуванні в "Тесті на трансформацію частинок діоксиду цирконію", визначеному в цьому документі. Переважно, зазначена трансформація здійснюється принаймні на 80% протягом 10-100 секунд, наприклад, протягом 20-60 секунд.

Таким чином, при розгляді різних кристалічних форм і розмірів частинок діоксиду цирконію важливо брати до уваги дві головні вимоги:

1. Перша вимога до частинок діоксиду цирконію полягає в тому, що його друга кристалічна фаза у вибраних межах розмірів частинок повинна бути "стабільною" за "стандартних" умов, тобто при нормальному тиску (101,3кПа) і принаймні одній температурі в межах 10-50°C, тобто, які відповідають умовам, за яких буде використовуватися продукт (звичайно, композитний матеріал).

2. Друга вимога до частинок діоксиду цирконію полягає в тому, що метастабільна перша кристалічна фаза частинок діоксиду цирконію може існувати за тих самих "стандартних" умов.

Для діоксиду цирконію в метастабільній тетрагональній або кубічній кристалічній фазі розміри частинок переважно знаходяться в межах 50-2000нм, хоч вважають, що середній розмір частинок у межах 50-1000нм забезпечує найкращий баланс між оптичними і структурними властивостями.

Частинки діоксиду цирконію здатні зазнавати мартенситного перетворення під впливом ультразвуку. Частинки діоксиду цирконію здатні також

зазнавати мартенситного перетворення під впливом хімічного тригера.

З урахуванням сказаного вище, інгредієнт (інгредієнти) наповнювача переважно включає діоксид цирконію (ZrO_2) у метастабільній тетрагональній або кубічній кристалічній фазі.

Стабілізації метастабільної фази можна, наприклад, досягнути введенням присадки, поверхневою модифікацією діоксиду цирконію і т.ін., як було пояснено в цьому документі, вище.

Варіанти здійснення винаходу

Для того, щоб одержати частинки діоксиду цирконію, які можуть зазнавати швидкого фазового перетворення, велика площа поверхні, наприклад, 10-250м²/г, або, навіть краще, 50-200м²/г частинок, є переважною і також може бути одержана з використанням засобів, описаних у цьому документі.

Таким чином, ще одна особливість даного винаходу стосується популяції частинок діоксиду цирконію, що мають середній розмір у межах 50-2000нм і BET площу поверхні в межах 10-250м²/інгредієнти; зазначені частинки знаходяться в метастабільній першій фазі та здатні зазнавати мартенситного перетворення в стабільну другу фазу.

Переважно, зазначена популяція частинок діоксиду цирконію дозволяє здійснювати мартенситне перетворення принаймні на 80% протягом 300 секунд, при випробуванні в "Тесті на трансформацію частинок діоксиду цирконію", визначеному в цьому документі.

Як згадувалося вище, середній розмір частинок звичайно знаходиться в межах 50-2000нм, наприклад, 50-1000нм, зокрема 100-600нм.

Хоча розмір частинок діоксиду цирконію звичайно знаходиться в межах 50-2000нм, вважають, що частинки можуть включати області кристалів меншого розміру з однорідними кристалічними решітками. Відповідно, переважно, щоб частинки мали розміри областей кристалів у межах 80-100нм, наприклад, у межах 8-50нм, наприклад, 8-20нм.

Крім того, вважають, що частинки діоксиду цирконію переважно можуть мати визначену пористість, що дозволяє здійснювати швидке перетворення (як описано в цьому документі). Таким чином, середній розмір пір частинок переважно знаходиться в межах 10-50нм.

Що стосується пористості, вважають, що частинки діоксиду цирконію, що мають пористість у межах 0,1-20%, наприклад, 0,2-10%, становлять особливий інтерес.

Популяції, що становлять особливий інтерес, - це популяції, в яких частинки діоксиду цирконію мають:

- a) середній розмір частинок у межах 50-2000нм і BET площу поверхні в межах 10-250м²/г або

- b) середній розмір частинок у межах 50-1000нм і BET площу поверхні в межах 10-250м²/г, або

- c) середній розмір частинок у межах 100-600нм і BET площу поверхні в межах 10-250м²/г, або

d) середній розмір частинок у межах 50-2000нм і BET площу поверхні в межах 50-200м²/г, або

e) середній розмір частинок у межах 50-1000нм і BET площу поверхні в межах 50-200м²/г, або

f) середній розмір частинок у межах 100-600нм і BET площу поверхні в межах 50-200м²/г, або

g) середній розмір частинок у межах 50-2000нм і BET площу поверхні в межах 50-80м²/г, або

h) середній розмір частинок у межах 50-1000нм і BET площу поверхні в межах 50-80м²/г, або

i) середній розмір частинок у межах 100-600нм і BET площу поверхні в межах 50-80м²/г, або

j) середній розмір частинок у межах 50-2000нм і BET площу поверхні в межах 75-150м²/г, або

k) середній розмір частинок у межах 50-1000нм і BET площу поверхні в межах 75-150м²/г, або

l) середній розмір частинок у межах 100-600нм і BET площу поверхні в межах 75-150м²/г, або

m) середній розмір частинок у межах 50-2000нм і BET площу поверхні в межах 125-200м²/г, або

n) середній розмір частинок у межах 50-1000нм і BET площу поверхні в межах 125-200м²/г, або

o) середній розмір частинок у межах 100-600нм і BET площу поверхні в межах 125-200м²/г, або

p) середній розмір частинок у межах 100-350нм і BET площу поверхні в межах 50-80м²/г, або

q) середній розмір частинок у межах 250-500нм і BET площу поверхні в межах 50-80м²/г, або

r) середній розмір частинок у межах 400-600нм і BET площу поверхні в межах 50-80м²/г, або

s) середній розмір частинок у межах 100-350нм і BET площу поверхні в межах 75-150м²/г, або

t) середній розмір частинок у межах 250-500нм і BET площу поверхні в межах 75-150м²/г, або

u) середній розмір частинок у межах 400-600нм і BET площу поверхні в межах 75-150м²/г, або

v) середній розмір частинок у межах 100-350нм і BET площу поверхні в межах 125-200м²/г, або

w) середній розмір частинок у межах 250-500нм і BET площу поверхні в межах 125-200м²/г, або

x) середній розмір частинок у межах 400-600нм і BET площу поверхні в межах 125-200м²/г.

Одержання популяції частинок діоксиду цирконію

Популяції частинок, визначені вище, можна одержати за допомогою одного зі способів, описаних далі.

Спосіб А

Один спосіб одержання популяції зазначених вище частинок діоксиду цирконію включає нагрівання аморфного діоксиду цирконію у вузькому інтервалі температур. Таким чином, даний винахід

стосується способу одержання популяції частинок діоксиду цирконію, як визначено у цьому документі вище; зазначений спосіб включає стадію нагрівання зразка аморфного діоксиду цирконію до температур кристалізації і не вище, ніж температура переходу діоксиду цирконію з тетрагональної в моноклінну фазу, що можна визначити за допомогою DSC або XRD. Нагрівання зразка до температури, яка є нижчою за температуру кристалізації, дає зразок, що містить незначну кількість кристалів або не містить кристалів, без можливості фазового перетворення. Нагрівання зразка до температури, яка набагато вища (наприклад, на 200 К вища) температури кристалізації, поступово переведе зразок із тетрагональної фази в моноклінну фазу. Однак, може бути переважним нагрівання до температури, яка трохи вища (наприклад, 20°), ніж температура кристалізації. Це гарантує перетворення діоксиду цирконію з аморфного стану в тетрагональну фазу.

Процес нагрівання можна здійснювати при нормальному атмосферному тиску, але, переважно, при сухому повітрі, оскільки вологість (вода) сприяє утворенню моноклінної фази діоксиду цирконію. Таким чином, потік сухого повітря є переважним, але також можна використати інші сухі інертні атмосфери, такі як азот, аргон або гелій. Оскільки необхідно контрольоване нагрівання, щоб не перейти заплановані межі, залежно від печі, корисно використовувати лінійну зміну температури в 5°С. Після досягнення запланованої температури зразок потрібно витримувати при даній температурі досить тривалий період часу (наприклад, 30-120 хвилин), щоб зробити можливим процес кристалізації, але не дуже довго (наприклад, 8 годин), оскільки спікання кристалів може дати дуже багато моноклінної фази.

Переважно, аморфні частинки діоксиду цирконію мають BET площу поверхні у межах 250-550м²/г або 250-450м²/г, наприклад, у межах 350-550м²/г або 350-550м²/г.

Зазначений аморфний діоксид цирконію можна синтезувати з цирконату, наприклад, ZrOCl₂·8H₂O, шляхом осадження основним розчином, наприклад, розчином NH₃. Після осадження діоксид цирконію переважно наstoюють у маточному розчині при постійному значенні рН у межах 6-10, наприклад, у межах 8,0-10,0, протягом придатного періоду часу, наприклад, у межах 120-240 годин, зокрема у межах 200-240 годин. Альтернативно, діоксид цирконію синтезують із цирконату, наприклад, ZrOCl₂·8H₂O, шляхом осадження основним розчином при рН 10, наприклад, концентрованим розчином NH₃. Після осадження діоксид цирконію переважно кип'ятять зі зворотним холодильником (при 100°) у маточному розчині протягом придатного періоду часу, наприклад, у межах 6-24 годин, наприклад, у межах 8-20 годин.

Спосіб В

Інший спосіб одержання популяції зазначених вище частинок діоксиду цирконію включає стадію формування суспензії порошку дрібних тетрагональних кристалів діоксиду цирконію в сильній водній основі, наприклад, лужній основі, такий як КОН або NaOH, при кип'ятінні зі зворотним холодильни-

ком протягом 24 годин. Кристали потім вирощують у суспензії сильної основи (1-5М) до такого розміру, при якому об'ємна енергія кристалів стає порівнянною з поверхневою енергією, що стабілізує тетрагональну фазу, знижуючи, таким чином, бар'єр активації. Кристали вирощують у гідротермальних умовах, наприклад, при високих температурах у межах 150-200°C із використанням закритого реактора (автоклава, реактора під тиском), тільки з використанням тиску парів води (за рахунок нагрівання), що створює тиск до 20 бар. За зазначених умов має місце пересольватація і переосадження. Для того, щоб кристали досягли досить великих розмірів, частинки діоксиду цирконію повинні залишатися в реакторі під тиском протягом 24 годин.

Переважаю, суспензію нагрівають протягом періоду часу, не менше 2 годин.

Композитні матеріали

Звичайно популяції частинок, визначені вище, як вважають, є особливо придатними як інгредієнти наповнювача в композитних матеріалах. Зокрема, частинки діоксиду цирконію за даним винаходом є придатними для таких видів використання, для яких об'ємна усадка при затвердінні композитного матеріалу є небажаною або навіть забороняється.

Конкретніше, даний винахід стосується композитного матеріалу, що включає один або більше наповнювачів (включаючи частинки діоксиду цирконію, визначені в цьому документі) і полімеризовану полімерну основу.

Особливою ознакою даного винаходу є те, що мартенситне перетворення частинок діоксиду цирконію може бути викликане тригерним механізмом.

Таким чином, у переважному варіанті здійснення композитного матеріалу полімерна основа, після полімеризації та за відсутності якого б то не було компенсуючого ефекту з боку частинок діоксиду цирконію, викликає об'ємну усадку (AV_{resin}) композитного матеріалу принаймні 0,50%; і в якому зазначений композитний матеріал, при полімеризації зазначеної полімерної основи і після фазового перетворення зазначених частинок діоксиду цирконію, демонструє загальну об'ємну усадку (AV_{total}) принаймні на 0,25% меншу, ніж некомпенсована об'ємна усадка (AV_{resin}), викликана полімерною основою. Конкретніше, об'ємна усадка (AV_{resin}) складає принаймні 1,00%, наприклад, принаймні 1,50%, а загальна об'ємна усадка (AV_{total}) складає принаймні на 0,50% менше, наприклад, на 1,00% менше, ніж некомпенсована об'ємна усадка.

Композитний матеріал звичайно включає 5-95% або 10-90% мас. одного або більше наповнювачів (включаючи частинки діоксиду цирконію) і 5-95% або 10-90% мас. полімеризованої полімерної основи, зокрема, 30-95% або 30-90% мас. одного або більше наповнювачів і 5-70% або 10-70% мас. полімеризованої полімерної основи.

Із розрахунку за об'ємом, композитний матеріал звичайно включає 20-80об.% одного або більше наповнювачів (включаючи частинки діоксиду цирконію) і 20-80об.% полімеризованої полімерної основи, наприклад, 25-80об.% або 25-75об.% одного або більше наповнювачів і 25-75об.% полімеризованої полімерної основи.

Переважаю, композитний матеріал практично не містить розчинників і води. Під виразом "практично не містить розчинників і води" мається на увазі, що композитний матеріал включає менше ніж 4,0%, наприклад, менше ніж 1,0% або менше ніж 0,5% мас. розчинників і/або води.

Альтернативно, даний винахід стосується композитного матеріалу, що включає один або більше наповнювачів (включаючи частинки діоксиду цирконію) і полімеризовану полімерну основу, в якому зазначені один або більше наповнювачів включають метастабільний діоксид цирконію в тетрагональній або кубічній кристалічній фазі; в якому зазначена полімерна основа, при полімеризації і за відсутності якого б то не було компенсуючого ефекту з боку частинок діоксиду цирконію, викликає об'ємну усадку (AV_{resin}) композитного матеріалу принаймні 0,50%; і в якому зазначений композитний матеріал, при полімеризації зазначеної полімерної основи і після фазового перетворення зазначеного інгредієнта (інгредієнтів) наповнювача, демонструє загальну об'ємну усадку (AV_{total}) принаймні на 0,25% менше, ніж некомпенсована об'ємна усадка (AV_{resin}), викликана полімерною основою.

Очевидно, що один або більше наповнювачів, і, зокрема, частинки діоксиду цирконію, являють собою важливі складові частини композитного матеріалу. Наповнювачі загалом описані вище, у розділі "Наповнювачі/Інгредієнти наповнювача".

Один або більше наповнювачів включають принаймні один інгредієнт наповнювача, який (для цілей даного розділу) принаймні включає частинки діоксиду цирконію. Термін "інгредієнт наповнювача" означає наповнювач або фракцію наповнювача, які мають певні фізичні властивості, а саме, властиву їм здатність компенсувати (розширенням) об'ємну усадку, викликану полімеризацією і затвердінням полімерної основи.

Частинки діоксиду цирконію звичайно становлять 20-100% від загальної маси одного або більше наповнювачів, наприклад, 30-100%, наприклад, 40-100% або 50-100%.

При розрахунку за загальною масою композитного матеріалу, частинки діоксиду цирконію звичайно становлять 15-90% від загальної маси композитного матеріалу, наприклад, 25-90%, наприклад, 30-90%, більш конкретно, 60-85%.

Іншою важливою складовою частиною композитного матеріалу є полімеризована полімерна основа, яка детально описана в розділі "Полімеризована полімерна основа".

Композитний матеріал може включати в себе інші складові частини, як описано в розділі "Інші складові частини композитного матеріалу".

Популяція частинок діоксиду цирконію є особливо придатною у разі стоматологічного пломбувального матеріалу, див., наприклад, розділ "Стоматологічні пломбувальні матеріали". Загальне застосування популяції частинок діоксиду цирконію в композитних матеріалах описане вище, у розділі "Застосування композитних матеріалів".

Ініціація мартенситного перетворення популяції частинок діоксиду цирконію під впливом ультразвуку можна переважно комбінувати із затвер-

дінням полімерної основи за допомогою ультразвуку, див., наприклад, розділ "Комбінована ініціація мартенситного перетворення і затвердіння полімерної основи за допомогою ультразвуку".

Приклади

Тест на трансформацію частинок діоксиду цирконію

Випробуваний композитний матеріал виготовляли змішуванням 65об.% частинок діоксиду цирконію, які піддавалися випробуванню, і 35об.% системи полімерних смол (36% мас. BisGMA, 43,35% мас. UDMA, 20% мас. TEGDMA, 0,3% мас. камфорхінону (CQ), 0,3% мас. етилового ефіру N,N-диметил-п-амінобензойної кислоти (DABE) і 0,05% мас. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолу (BHT)).

Випробуваний композитний матеріал поміщали в циліндричну порожнину, що має діаметр 4мм і глибину 20мм, при 37°C. Ультразвук застосовували з використанням ультразвукового пристрою для зняття щільних зубних відкладень EMS PIESON Master 400 TM (28,5кГц; 100Вт/см²) протягом 300 секунд. Наконечник ультразвукового пристрою поміщали безпосередньо в суміш.

Фазове перетворення вимірюють за допомогою XRD порошку. Об'ємну фракцію моноклінного діоксиду цирконію V_m можна визначити з наступних відношень:

$$X_m = (I_m(111) + I_m(11-1)) / (I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(111))$$

$$V_m = 1,311 X_m / (1 + 0,311 X_m),$$

де $I_m(111)$ і $I_m(11-1)$ являють собою лінійну інтенсивність піків (111) і (11-1) для моноклінного діоксиду цирконію, а $I_t(111)$ являє собою інтенсивність піка (111) для тетрагонального діоксиду цирконію.

Одержання інгредієнтів наповнювача

Приклад 1

Тетрагональний діоксид цирконію нанорозміру

Спосіб виготовлення тетрагонального діоксиду цирконію (ZrO_2) нанорозміру описується таким чином. Розчин 0,5M $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ і чистої води. Аморфний оксид цирконію $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ осаджували 1,5M NH_3 при постійному значенні pH 10. Суміш залишали перемішуватися з використанням магнітної мішалки на 10 днів. Осад потім промивали чистою водою, а осад на фільтрі потім нагрівали до 120°C протягом ночі. Осад на фільтрі потім подрібнювали до тонкого порошку білого кольору і поміщали в піч у суху атмосферу при 450°C.

Приклад 2

Тетрагональний діоксид цирконію нанорозміру

Спосіб виготовлення тетрагонального діоксиду цирконію (ZrO_2) нанорозміру описується таким чином. Розчин 0,5M $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ і чистої води. Аморфний оксид цирконію $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ осаджували 1,5 M NH_3 при постійному значенні pH 8,5. Суміш залишали механічно перемішуватися на 10 днів. Осад потім промивали чистою водою, поки не переставали виявлятися іони хлору, а потім 96% етанолом. Осад на фільтрі потім сушили в печі при 60°C протягом ночі. Осад на фільтрі потім подрібнювали до тонкого порошку білого кольору. Для того, щоб одержати частинки, які можуть зазнавати фазового перетворення, пе-

реважною є більша площа поверхні, наприклад, 250-550м²/г, краще, 350-550м²/г. Порошок потім нагрівали в печі в сухій атмосфері протягом 2 годин із підвищенням температури за 4 години до температури кристалоутворення (для даної партії 460°C) у порошку аморфного оксиду цирконію. Температуру кристалоутворення визначали за допомогою DSC порошку аморфного оксиду цирконію.

Приклад 3

Виготовлення стабілізованого ітрієм тетрагонального діоксиду цирконію мікророзміру

Спосіб виготовлення стабілізованого ітрієм тетрагонального діоксиду цирконію (ZrO_2) мікророзміру описується таким чином. Виготовляли розчин розчиненням 1,5% (моль) Y_2O_3 і 98,5% (моль) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ у гарячій (90°C) чистій воді. Розчин потім охолоджували до кімнатної температури. Потім розчин розводили етанолом і по краплях додавали до 1,5M розчину NH_3 . У результаті відбувалося осадження оксиду цирконію та іонів ітрію в їх гідроксидних формах. Осад відфільтровували з розчину з використанням лійки Бюхнера. Фільтрат декілька разів промивали шляхом його ресуспендування в етанолі при перемішуванні вручну і згодом фільтрували. Осад потім сушили в ступці при постійному подрібненні товкачиком. І ступку, і товкачик заздалегідь нагрівали до 130°C перед початком подрібнення. Висушений порошок згодом прожарювали при 600°C протягом 2 годин. Кальцинований порошок потім суспендували в чистій воді, і хімічну склянку, що містила суспензію, обробляли ультразвуком протягом 12 годин, для того, щоб розбити агломерати в порошок. Суспензію залишали осідати протягом 15 годин, щоб виділити більш великі частинки. Надосадову рідину видаляли і флокулювали шляхом зміни pH розчину до 10. Одержані пластівці сушили з використанням алюмінієвої ступки, що безперервно підігрівається на гарячому піддоні, з одержанням кінцевого висушеного порошку. Порошок потім нагрівали в печі до 1200°C, щоб виростити кристали до розміру 100нм, який є критичним розміром для стабілізованого 1,5% Y_2O_3 діоксиду цирконію. Одержаний мікропорошок залишали охолоджуватися до кімнатної температури.

Приклад 4

Стабілізований ітрієм тетрагональний діоксид цирконію мікророзміру

Спосіб виготовлення стабілізованого ітрієм тетрагонального діоксиду цирконію (ZrO_2) мікророзміру описується таким чином. Виготовляли розчин розчиненням 1,5% (моль) Y_2O_3 і 98,5% (моль) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ у гарячій (90°C) чистій воді. Розчин потім охолоджували до кімнатної температури. Потім розчин розводили етанолом і по краплях додавали до 1,5M розчину NH_3 . У результаті відбувалося осадження оксиду цирконію та іонів ітрію в їх гідроксидних формах. Осад відфільтровували з розчину з використанням лійки Бюхнера. Фільтрат декілька разів промивали шляхом його ресуспендування в етанолі при перемішуванні вручну і згодом фільтрували. Осад потім сушили в ступці при постійному подрібненні товкачиком. І ступку, і товкачик заздалегідь нагрівали до 130°C перед

початком подрібнення. Аморфний порошок потім суспендували в чистій воді, і хімічну склянку, що містила суспензію, обробляли ультразвуком протягом 12 годин, для того, щоб розбити агрегати в порошок. Суспензію залишали осідати протягом 15 годин, щоб виділити більші частинки. Надосадову рідину видаляли і флокулювали шляхом зміни рН розчину до 10. Одержані пластівці сушили з використанням алюмінієвої ступки, що безперервно підігрівається на гарячому піддоні, з одержанням кінцевого висушеного порошку. Аморфний порошок потім нагрівали в печі до 450°C (ідентифікованої температури кристалоутворення), щоб виростити кристали до розміру 100нм, який є критичним розміром для фазового перетворення стабілізованого 1,5% Y_2O_3 діоксиду цирконію. Одержаний мікропорошок залишали охолоджуватися до кімнатної температури.

Приклад 5

Гідротермальний синтез тетрагонального діоксиду цирконію нанорозміру

Розчин 0,1M $ZrOCl_2$ виготовляли з $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ і чистої води. Аморфний оксид цирконію $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ осаджували додаванням 10 M KOH до досягнення величини рН13,5. Суспензію потім кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 24 годин, внаслідок чого виникали маленькі тетрагональні кристали. Частинки діоксиду цирконію фільтрували через Nytran 0,2 мікрметра і промивали чистою водою, поки не переставали виявлятися іони хлору. Частинки потім промивали 96% етанолом і сушили в печі при 60°C протягом ночі. Осад на фільтрі потім подрібнювали з використанням ступки і товкачика до тонкоподрібненого порошку білого кольору. Тонкоподрібнений білий порошок маленьких тетрагональних кристалів переносили в тефлонову хімічну склянку і суспендували 5M KOH. Хімічну склянку поміщали в герметично закритий автоклав і нагрівали до 170°C протягом 24 годин суспензію фільтрували через Nytran 0,2 мікрметра і промивали чистою водою та етанолом. Порошок сушили в печі при 60°C.

Приклад 6

Тетрагональний діоксид цирконію нанорозміру

Спосіб виготовлення тетрагонального діоксиду цирконію (ZrO_2) нанорозміру описується таким чином. Розчин 0,5M $ZrOCl_2$ виготовляли з $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ і чистої води. Аморфний оксид цирконію $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ осаджували концентрованим розчином NH_3 при постійному значенні рН10,0. Суміш залишали механічно перемішуватися на 12 годин при кип'ятінні зі зворотним холодильником. Осад потім промивали чистою водою, поки не переставали виявлятися іони хлору, а потім 96% етанолом. Осад на фільтрі потім сушили в печі при 60°C протягом ночі. Осад на фільтрі потім подрібнювали до тонкого порошку білого кольору. Для того, щоб одержати частинки, які можуть зазнавати фазового перетворення, переважною є більша площа поверхні, наприклад, 250-550м²/г, краще, 350-550м²/г. Порошок потім нагрівали в печі в сухій атмосфері протягом 2 годин із приростом 4 години до температури кристалоутворення (для даної партії 443°C) у порошок аморфного оксиду цирконію. Температуру кристалоутворення визначали за

допомогою DSC порошку аморфного діоксиду цирконію.

Приклад 7

Виготовлення композитного матеріалу

Приклад полімерної основи описується таким чином. Полімер, використаний у даному прикладі, складався (все у % мас.) із 49% Bis-GMA (біс-фенол-А-гліцидилдиметакрилату), 49% TEGDMA (триетиленглікольдиметакрилату), 0,2% CPQ (ка-мфорхінону), 1% EDMAB (етил 4-диметиламінобензоату), 0,8% Norbioc 7966 (2-(2'-гідрокси-5'-метакрилоксіетилфеніл)-Н-бензотриазолу).

Усадку даної полімерної основи з приблизно 80% (% мас.) або 55% (об.%) частинок наповнювача без фазового перетворення можна виміряти з використанням апарату Watts до 2%, що дає усадку мономерів 5% (об.%).

Це було скомпенсовано використанням частинок діоксиду цирконію, що розширюються при фазовому перетворенні (із розширенням 4,4%), внаслідок чого одержували незначне розширення 0,17%. У даному прикладі в композиції обох типів частинок наповнювача містилося 85% (ваг.) частинок зі середнім розміром 0,1мкм і 15% (ваг.) частинок зі середнім розміром 15нм.

Приклад поверхневої обробки композитного стоматологічного матеріалу описується таким чином. На матеріал наповнювача діють комбінацією поверхневого агента, що суміщений із полімером, і агента, здатного збільшувати міцність матеріалу згідно з винаходом шляхом співполімеризації поверхневих груп, на які здійснюється вплив. Агентом, що суміщений із полімером, який використовується для частинок діоксиду цирконію, у прикладах є моно(поліетиленгліколь)малеат. Агент застосовували за допомогою диспергування частинок діоксиду цирконію у водному розчині агента. Переважним агентом, що збільшує міцність, є γ -метакрилоксипропілтриметоксисилан, який застосовували у формі розчину агента в пентані.

Наповнювач і полімер змішують, після чого вони готові для застосування.

Приклад 8

Мартенситне перетворення за допомогою ультразвуку

При здійсненні реконструкції поверхню зуба готують видаленням частини зубної емалі та, якщо це необхідно, дентину, які уражені карієсом або пошкоджені. Утримувальне поглиблення потім формують у дентині, якщо це необхідно для здійснення реконструкції зуба. Фахівець-практик потім додає глушники та пігменти, щоб підібрати колір композитного матеріалу під колір зуба. Композитний матеріал потім накладають на поверхню зуба для заміщення будь-якого втраченого матеріалу. Після того, як практик буде задоволений зовнішнім виглядом реконструкції, композитний матеріал піддають впливу джерелом видимого світла для затвердіння полімеру і активації адгезиву для поперечного зшивання полімерної матриці. Одночасно зі світлом, що сприяє затвердінню, використовують ультразвуковий апарат із частотою 42кГц для впливу на зуб. Ультразвуковим апаратом впливають на зуб повністю, щоб добитися гомо-

генного фазового перетворення частинок діоксиду цирконію. При затвердінні композитного матеріалу поверхню полірують.

Приклад 9

Повна процедура
У наступній таблиці ілюструється повна процедура, яку потрібно використовувати стоматологу.

Етап №	Процедура	Коментарі
1	Діагностика зубного карієсу	Візуальний огляд: Ушкодження і зміна кольору зубної емалі. Втра-ту мінеральних речовин можна побачити на рентгенограмі
2	Висвердлювання інфікованої ема-лі	Правило: видаляйте емаль доти, поки не буде видно неінфікова-ний дентин по всьому периметру порожнини
3	Видалення інфікованого дентину	Правило: зонд ніде не прилипає до тканини дентину
4	Визначення наявності або відсут-ності інфікування пульпи і корене-вого каналу	Якщо під час видалення на етапі 3 спостерігається проникнення в пульпу, вона інфікується
5	Видалення пульпи і кореневого каналу	Механічне видалення всіх м'яких тканин у пульпі та усього корене-вого каналу
6	Дезінфекція і стерилізація корене-вого каналу	
7	Нанесення цементу в кореневий канал	Створюється відчуття прилипання до стінок кореневого каналу
8	Пломбування кореневого каналу	Звичайно гутаперча
9	Виготовлення утримуючих стерж-нів	Висвердлювання конічного каналу, придатного під титановий сте-ржень
10	Нанесення цементу на утримую-чий стержень	
11	Установка підібраного утримуючо-го стержня	Повинен залишитися простір для шару композитного матеріалу
12	Визначення класу порожнини	
13	Підготовка порожнини	Правило: якомога менше, але із формами, що не ослаблюють природні властивості зуба
14	Вибір кольору композитного мате-ріалу	Якомога більш схожий на зуб за кольором і непрозорістю
15	Вибір і підгонка зубної матриці	Для відновлення нормальної форми
16	Травлення емалі та дентину	Механічне зв'язування в призмах емалі та трубочках дентину. Мо-же не знадобитися у разі відсутності усадки композитного мате-ріалу
17	Нанесення композитного мате-ріалу	Може здійснюватися більше ніж в один шар - означає повторення етапів 17-19, до досягнення достатнього об'єму пломби
18	Ініціація УФ-затвердіння для полі-меризації композитного матеріалу	При одночасному початку етапу 19
19	Ініціація фазового перетворення ультразвуком	Основна усадка спостерігається під час установки пломбуваль-ного матеріалу в перші 3-4 хвилини. У подальшу 1 годину усадка пломби складає близько 1%. Таким чином, ультразвук звичайно потрібно використовувати протягом приблизно 60 секунд. Потуж-ність ультразвуку повинна бути досить високою, щоб ініціювати перетворення, і досить низькою, щоб не пошкодити живу тканину. Задається тригерна частота 28,5кГц
20	Видалення надлишку композитно-го матеріалу	
21	Поліровка пломби з композитного матеріалу	Якщо композитний матеріал дає усадку, це можна відкласти до закінчення гігроскопічного розширення, а потім полірувати

Приклад 10

Ультразвукове затвердіння стоматологічного пломбувального матеріалу при кімнатній темпера-турі

Виготовляли стоматологічний пломбувальний матеріал, що складається з 9,980г bis-GMA і 9,975г TEGDMA. Матеріал (розчин) залишали на ніч в умовах вакууму для видалення повітря, адсорбо-ваного розчином мономерів. Малу частину (3г) розчину поміщали в маленький скляний флакон із 63мг бензоїлпероксиду. Ультразвуковий сигнал

потужністю 100Вт/см² застосовували протягом 60 секунд для затвердіння суміші.

Приклад 11

Ультразвукове затвердіння стоматологічного пломбувального матеріалу в порожнині

Виготовляли стоматологічний пломбувальний матеріал, що складається з 4,101г bis-GMA і 0,661г TEGDMA і додавали 71мг бензоїлпероксиду і 8,060г діоксиду кремнію (поверхню покривали 3-метакрилоксипропілтриметоксисилоном). Матері-ал (розчин) залишали на ніч в умовах вакууму для

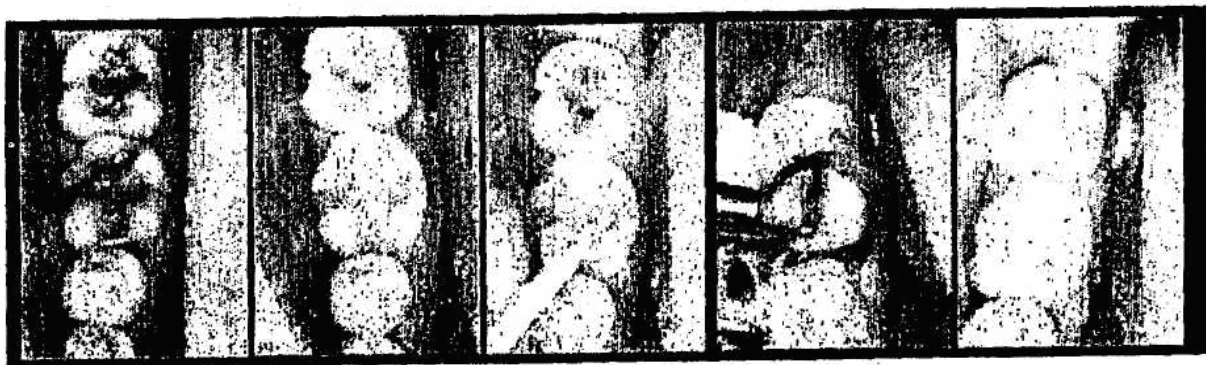
видалення повітря, адсорбованого розчином мономерів. Частину матеріалу поміщали в маленьку циліндричну ямку, висвердлену у видаленому зубі. Ямка мала діаметр 2,5мм і глибину 5мм і призначалася для імітації порожнини. Для затвердіння суміші використали ультразвуковий апарат для зняття зубного каменя, при потужності 100Вт/см² протягом 60 секунд. Затвердіння з використанням зазначеного апарату здійснювали рухом наконечника ультразвукового апарату по поверхні непошкодженого зуба.

Приклад 12

Ультразвукове затвердіння при одночасному фазовому перетворенні частинок діоксиду цирконію в стоматологічному пломбувальному матеріалі в порожнині

Виготовляли стоматологічний пломбувальний матеріал, що складається з 4,101г bis-GMA і 0,661г TEGDMA і додавали 71мг бензоїлпероксиду і

18,010г діоксиду цирконію (поверхню покривали монополіетиленглікольмалеатом). Частинки діоксиду цирконію (як описано в прикладі 1) зазнавали перетворення, що викликається енергією ультразвукового апарату. Матеріал (розчин) залишали на ніч в умовах вакууму для видалення повітря, адсорбованого розчином мономерів. Частину матеріалу поміщали в маленьку циліндричну ямку, висвердлену у видаленому зубі, як описано в прикладі 11. Для затвердіння суміші використовували ультразвуковий апарат для зняття зубного каменя, при потужності 100Вт/см² протягом 60 секунд. Затвердіння з використанням зазначеного апарату здійснювали рухом наконечника ультразвукового апарату по поверхні непошкодженого зуба. У той же самий час ініціювали фазове перетворення частинок діоксиду цирконію за допомогою ультразвуку, і, таким чином, виготовляли стоматологічну пломбу, що має стабільний об'єм.



Фіг.