

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680034482.6

[51] Int. Cl.

C08G 61/12 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)

C07D 339/08 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

[43] 公开日 2008年9月17日

[11] 公开号 CN 101268114A

[22] 申请日 2006.9.19

[21] 申请号 200680034482.6

[30] 优先权

[32] 2005.9.19 [33] US [31] 11/229,903

[86] 国际申请 PCT/US2006/036486 2006.9.19

[87] 国际公布 WO2007/035735 英 2007.3.29

[85] 进入国家阶段日期 2008.3.19

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 凯文·M·莱万多夫斯基

艾哈迈德·S·阿卜挨利亚曼

大卫·J·普劳特

巴布·N·加德丹

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郇春艳 郭国清

权利要求书 3 页 说明书 33 页

[54] 发明名称

包含二噻烷单体的可固化组合物

[57] 摘要

本发明展现了包含至少一种单体的组合物，所述单体包含与(甲基)丙烯酸部分相连接的环状二噻烷部分。所述组合物可以可选地包含通常用于牙用组合物中的附加可聚合化合物，诸如烯键式不饱和化合物。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中 x 和 y 为 1。
6. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述引发剂为光引发剂。
7. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述引发剂为氧化还原引发剂。
8. 根据权利要求 6 所述的组合物，其中所述光引发剂包含电子供体、碘鎓盐和光敏剂。
9. 根据权利要求 8 所述的组合物，其中所述光引发剂包含至少 0.04 wt.% 的光敏剂。
10. 根据权利要求 6 所述的组合物，其中所述光敏剂包括能够吸收约 300 至约 600nm 范围内的光的氧化磷。
11. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述组合物还包含填料。
12. 根据权利要求 1 所述的组合物，所述组合物还包含聚(甲基)丙烯酸酯化合物。
13. 根据权利要求 12 所述的组合物，其中所述聚(甲基)丙烯酸酯化合物选自由下列物质组成的组：乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯 (BisEMA6)、双酚 A 二缩水甘油基二甲基丙烯酸酯 (bisGMA)、聚氨酯二甲基丙烯酸酯 (UDMA)、二甲基丙烯酸三甘醇酯 (TEGDMA)、二甲基丙烯酸甘油酯 (GDMA)、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯 (NPGDMA) 和聚二甲基丙烯酸乙二醇酯 (PEGDMA)。

14. 根据权利要求 12 所述的组合物，以所述未填充组合物的总重量计，所述组合物包含：

- a) 5 wt.% 至 35 wt.% 的所述二噻烷化合物，
- b) 0 wt.% 至 20 wt.% 的其它单(甲基)丙烯酸酯化合物，和
- c) 65 wt.% 至 95 wt.% 的聚(甲基)丙烯酸酯化合物。

15. 根据权利要求 14 所述的组合物，所述组合物包含 10 wt.% 至 60 wt.% 的所有单体和 90 wt.% 至 40 wt.% 的填料。

16. 根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的组合物，当固化时，所述组合物表现出小于 2% 的沃茨收缩。

17. 根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的组合物，当固化时，所述组合物表现出至少 60 的巴科尔硬度。

18. 一种聚合物组合物，所述组合物包含权利要求 1 至 13 中任一项所述的聚合组合物。

19. 一种制备牙齿修复材料的方法，所述方法包括：
提供根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的可固化牙用组合物；
将所述组合物施用到患者牙齿上；和
固化所述组合物。

包含二噻烷单体的可固化组合物

发明领域

本发明整体涉及可用于牙齿修复的可固化组合物。更具体地讲，本发明涉及包含环状二噻烷单体的可固化牙用组合物，所述单体表现出低聚合收缩作用。

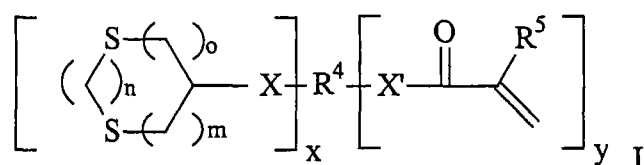
背景技术

发现由有机树脂和填料制成的牙齿复合材料由于它们极好的美感特性而正越来越多地用于牙科应用中，尤其是用于牙齿修复。代表性的牙齿复合树脂包含低粘度的二(甲基)丙烯酸酯单体，该单体用作有利于高填充度的稀释剂。这些稀释剂通常为小分子量的(甲基)丙烯酸酯，诸如二甲基丙烯酸三甘醇酯(TEGDMA)，所述(甲基)丙烯酸酯在聚合时由于它们分子量低而显著收缩。聚合收缩可在牙齿应用中导致许多问题。例如，它通常会在复合材料和牙齿结构之间产生间隙，这可导致术后敏感性、微渗漏、牙釉质边缘破裂和继发龋齿。

据信有多种因素在聚合收缩中起作用。假定收缩是由于单体间的范德瓦尔斯距离被共价键所替代，并且聚合物的堆积密度相对于单体的堆积密度增加而产生的。近来已进行了尝试以试图通过最小化上述现象来降低聚合收缩；然而，目前可获得的许多低收缩组合物缺乏牙齿应用所需的物理、机械和光学特性。此外，并不是所有低收缩组合物都可在适用于口腔的条件下有效地聚合。因此，尽管在此领域取得了重大进步，但是当与某些类型的牙科用复合材料一起作用时，聚合收缩仍是一个显著的问题。因此，仍需要表现出减弱的聚合收缩作用却不会削弱其它有益特性，诸如断裂韧度和美观性的新型复合材料。

发明内容

本发明的特征为一种包含可聚合化合物的可固化牙用组合物，所述可聚合化合物具有至少一个环状二噻烷部分和至少一个(甲基)丙烯酸部分。在一个实施例中，本发明的可聚合化合物包括由以下化学式代表的那些：



其中 X 和 X' 分别独立地为 $-\text{NR}^1-$ ，其中 R^1 为 H 或 C_1 - C_4 烷基或优选地 $-\text{O}-$ ；

每个 R^5 独立地为 H 或 C_1 - C_4 烷基；

R^4 为具有 $x+y$ 化合价的有机基团，诸如环状、支链、直链、脂肪族、芳族或杂环多价有机基团，其可以可选地具有链接（即处于链中的）氮原子和非过氧氧原子，并且可选地具有一种或多种有机官能团，包括酯、酮、羰基、酰胺、脲、碳酸酯和聚氨脂官能团， R^4 优选为多价脂肪族或芳族基团，可选地具有链接（即处于链中的）氧原子，并且可选地具有一种或多种有机官能团，包括酯、酮、羰基、酰胺、脲、碳酸酯和聚氨脂官能团；

n 为 3 至 6，优选 3 至 5；

m 为 1 至 3；

o 为 1 至 3；

x 和 y 至少为 1，并且

二噻烷环上的一个或多个亚甲基可被 C_1 - C_4 烷基取代，并且相邻的烷基可与它们所键合的碳原子连接形成碳环，诸如脂环族或芳族环。所述二噻烷环优选具有 8 或 9 个环原子。

对化学式 I 而言，应当理解， R^4 基团可包含一种或多种链接（处于链中的）有机官能团，包括酯、酮、羰基、酰胺、酰亚胺、脲、碳酸酯、酞和聚氨脂官能团，并且 $-\text{X}-\text{R}^4-$ 或 $-\text{R}^4-\text{X}'$ 的组合还可组合形

成末端官能团，包括酰亚胺、脲、碳酸酯、酞和聚氨脂官能团。例如，当 X' 为 -O- 并且 R⁴ 以羰基为末端时，得到酯。当 X' 为氮并且 R⁴ 以酰胺(-NHC(O)- 为末端时，得到脲。

本发明的组合物可以可选地包含附加单体，典型为取代或未取代的(甲基)丙烯酰化合物，例如二(甲基)丙烯酸酯、具有至少一种官能团的(甲基)丙烯酸脂肪族酯、和/或具有芳族官能团的(甲基)丙烯酸酯。适宜的取代(甲基)丙烯酰化合物实例包括但不限于甲基丙烯酸苯乙酯、乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯(BisEMA6)、甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA)、双酚 A 二甲基丙烯酸二缩水甘油基酯(bisGMA)、1,1,1-三-[4-(甲基丙烯酰氧基乙氧基)-苯基]乙烷(TMPE) 和 1,1,1-三-[4-(2-甲基-2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)-苯基]乙烷(TMMPE)、二甲基丙烯酸氨基甲酸乙酯(UDMA)、二甲基丙烯酸三甘醇酯(TEGDMA)、二甲基丙烯酸甘油酯(GDMA)、二甲基丙烯酸乙烯乙二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯(NPGDMA)、和聚二甲基丙烯酸乙二醇酯(PEGDMA)。

本发明的组合物通常还进一步包含引发剂体系，优选光引发剂体系，包括例如能够吸收约 300 至约 600nm 范围内光的酰基磷氧化物光引发剂，或可包含碘鎓盐、电子供体和光敏剂的多组分光引发剂体系。

所述组合物可选包含一种或多种牙齿材料通常所用类型的填料，其可选地已被包含可自由基式聚合官能团的硅烷处理过。

本发明的组合物可用于多种牙齿处理和修复功用中，包括牙冠和齿桥材料、填充物、粘接剂、密封剂、镶嵌物、填补物、贴面、接合剂或粘固剂、假牙基托材料、畸齿矫正材料和密封剂，以及其它牙齿修复材料。所述组合物中包含由环状二噁烷部分和(甲基)丙烯酰部分组成的单体可导致聚合，以形成具有低收缩和高机械特性的可固化牙齿复合材料。

上文概要不旨在描述本发明的每个实施例或每个具体实施。本发明的其它实施例、特征和优点经由以下其具体实施方式和权利要求将显而易见。

如本文所用，“可固化”组分是指能够发生聚合和/或交联反应的组分，所述聚合和/或交联反应涉及一种或多种能够固化的化合物，包括例如光聚合反应和化学聚合技术（例如形成自由基以可有效聚合烯键式不饱和化合物即(甲基)丙烯酸酯化合物的离子反应或化学反应）。固化反应还包括酸-碱定形反应，诸如通常用于粘固剂形成组合物（例如聚羧酸锌粘固剂、玻璃离子粘固剂等）的那些。

如本文所用，“牙用组合物”是指用于口腔环境中的可固化组合物，包括例如牙齿粘接剂、畸齿矫正粘接剂、复合材料、修复剂、牙齿粘固剂、畸齿矫正粘固剂、密封剂、涂层、印模材料、填充材料，以及它们的组合。在一些实施例中，包含可固化组分的本发明牙用组合物可被固化以制作牙齿制品，所述牙齿制品选自由下列组成的组：牙冠、齿桥、贴面、镶嵌物、填补物、填充物、研磨坯料、印模材料、畸齿矫正器件、假牙（例如局部或全口假牙），以及用于牙齿预防或修复处理的抛光或磨光器件（例如抛光剂，诸如杯、刷、磨光剂）。

如本文所用，“牙齿粘接剂”是指非填充或稍填充的牙用组合物（例如少于按重量计 40% 的填料），其典型用于将可固化牙齿材料（例如填充材料）粘合到牙齿表面上。固化后，所述牙用组合物典型是不发粘或胶粘的，因此不属于被称为压敏粘接剂 (PSA) 的一类材料。

如本文所用：

“(甲基)丙烯酰” - 是指 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{C}(=\text{O})-$ ，其中 R' 为 H 或甲基，并且包括丙烯酰和甲基丙烯酰基团；

“(甲基)丙烯酰氧基” - 是指 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ，其中 R' 为 H

或甲基；

“聚(甲基)丙烯酸酯”是指具有两个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物；

“取代的(甲基)丙烯酸酯化合物”是指在氧(对酯而言)、硫(对硫酯而言)、或氮(对酰胺而言)上具有有机取代基的(甲基)丙烯酸酯化合物，诸如(甲基)丙烯酸酯；

“光敏剂”是指增加光引发聚合反应速率或改变发生聚合反应波长的任何物质。代表性的光敏剂是在 400nm 至 520nm 范围内吸收一部分光的一元酮和二元酮；

“烷基”和“亚烷基”是指从具有 1 至 20 个碳原子的直链或支链烃上分别移去一个或多个氢原子后剩余的单价和多价残基；

“低级烷基”是指 C₁ 至 C₄ 烷基；

“芳基”和“亚芳基”是指从具有 5 至 12 个环原子的芳族化合物(单环以及多环和稠环)上分别移去一个或多个氢原子后剩余的单价和多价残基，并且包括取代的芳基，诸如低级烷芳基和芳烷基、低级烷氧基、N,N-二(低级烷基)氨基、硝基、氰基、卤素和低级烷基羧酸酯，其中“低级”是指 C₁ 至 C₄；

“环烷基”和“环亚烷基”是指从具有 3 至 12 个碳原子的环烃上分别移去一个和两个氢原子后剩余的单价和多价残基；

“可固化”是指组合物可经由多种引发剂体系聚合和/或交联，所述引发剂体系包括热、光和氧化还原引发剂(氧化/还原剂)，以及它们的组合；

“交联”是指形成具有极大分子量的聚合物网络，并且发生在具有大于两个官能团的聚合反应物的聚合反应中。其它信息可见于 G. Odian 的 Principles of Polymerization, 第三版(1991年, John Wiley & Sons: New York) 第 108 页中。交联经由链增长过程在侧链可聚合官能团间形成。

由端点表述的数值范围包括包含在该范围内的所有数值(例如, 1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)。

如本说明书以及附加的权利要求中所使用，“一种”和“所述”是指一类物质，不分单复数，除非内容另外清楚声明。因此，例如，包含“化合物”的组合物这一表达方式包括两种或多种化合物的混合物。如本说明书以及附加的权利要求中所使用，术语“或”一般以包括“和/或”的意思使用，除非内容另外清楚声明。

应当了解，除非另外指明，所有用于说明书和权利要求中的表示成分数量、特性量度诸如对比率等的数在一切情况下均可被术语“约”修饰。因此，除非有相反的指示，上述说明书和附加权利要求中所述的数值参数是近似值，其可根据使用本发明教导内容的本领域内技术人员旨在达到的所需特性而变化。丝毫没有将等同原则的应用限制于权利要求保护的范围的意思，最起码应该根据所报告的有效数字的数并通过惯常的舍入技术来解释每一个数值参数。虽然阐述本发明广义范围的数值范围和参数是近似值，但是在具体实例中所列出的数值尽可能被精确地报告。然而，任何数值必然包括一定的误差，这些误差必定是由于各自测试测量中所存在的标准偏差而引起的。

具体实施方式

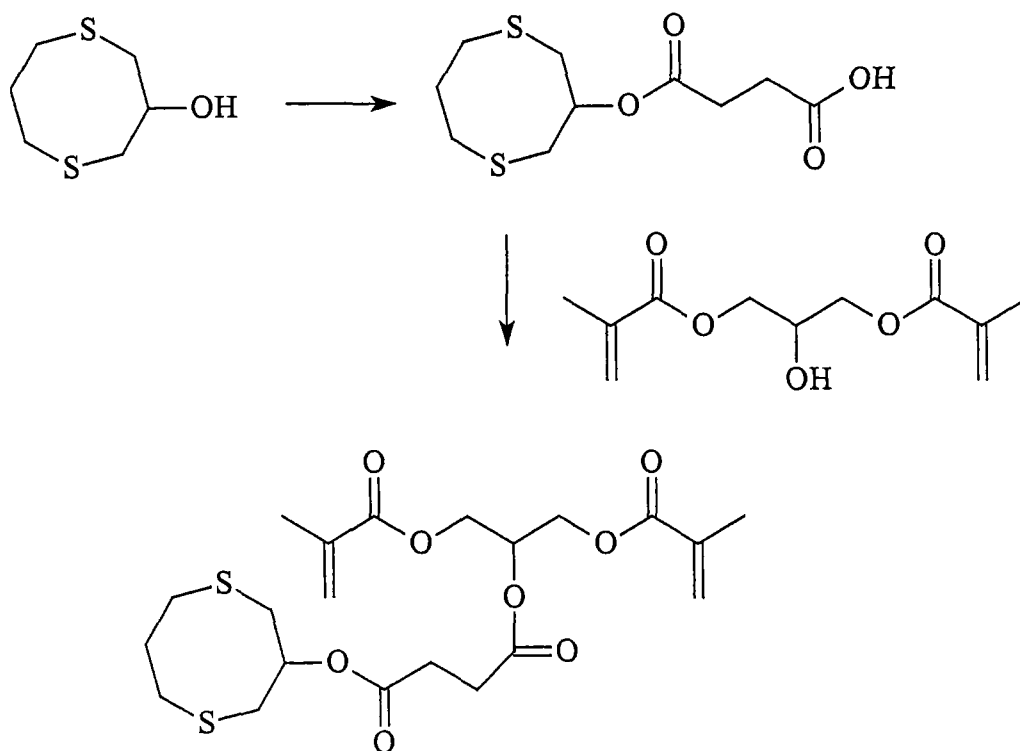
本发明提供了包含具有化学式 I 结构化合物的可固化组合物。在许多实施例中，所述组合物具有低聚合收缩和高机械特性，并且可用于牙齿应用中，包括例如修复剂、粘接剂和涂底剂。这些组合物包含至少一种单体，所述单体包含与(甲基)丙烯酸部分链接的环状二噁烷部分，如化学式 I 中所示和所述。所述组合物可以可选地包含附加的可聚合化合物，例如取代的(甲基)丙烯酸酯或相似化合物。

在一个实施例中，所述组合物还包含引发剂体系，典型为光引发剂体系，其在具有适宜波长的光化学辐射照射下引发所述组合物的固化。所述组合物可在施用牙齿材料之前或之后固化（例如，经由传统的光聚合反应和/或化学聚合反应技术而聚合）。还可将填料和其它可

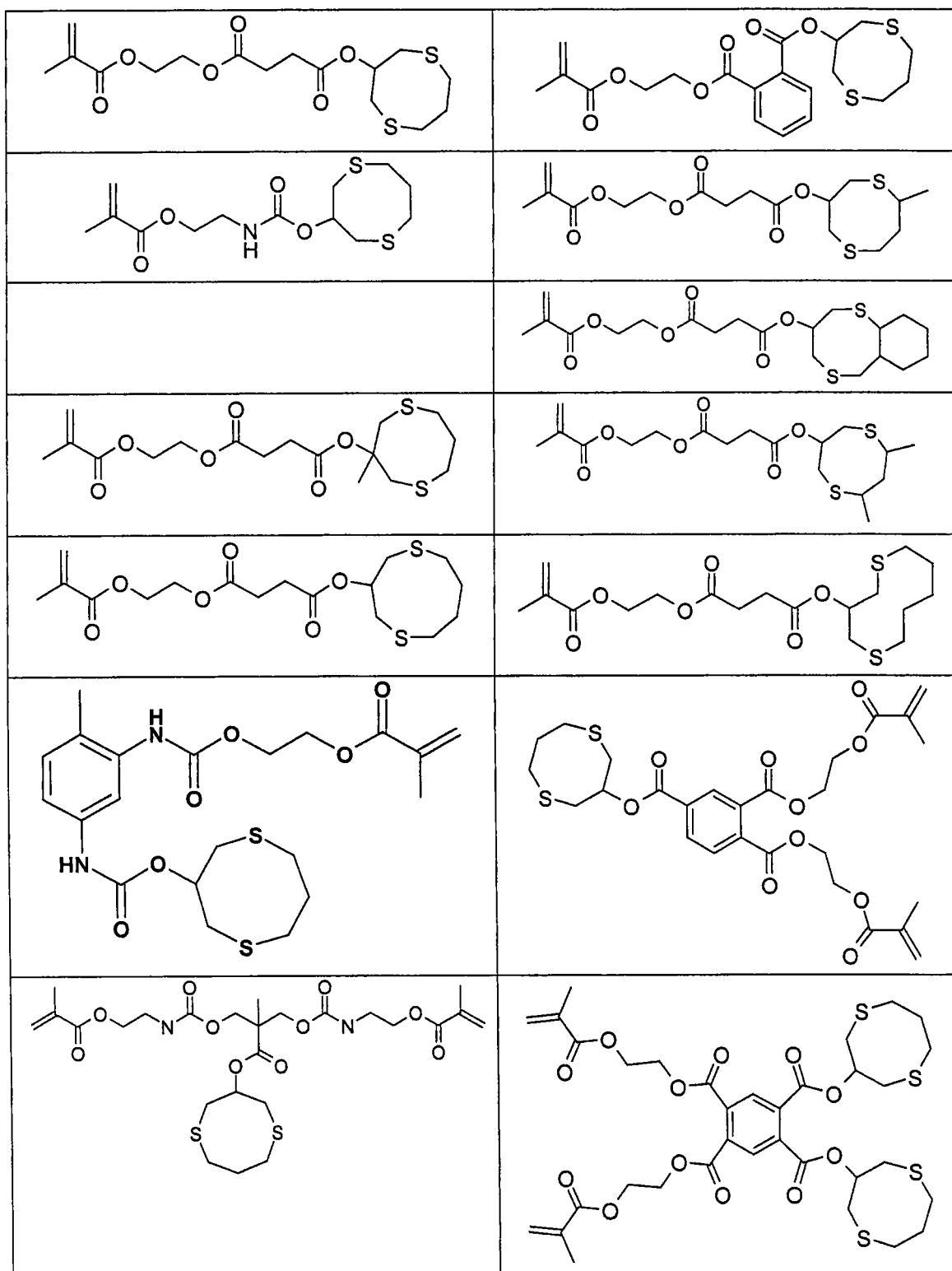
选添加剂掺入到所述组合物中。

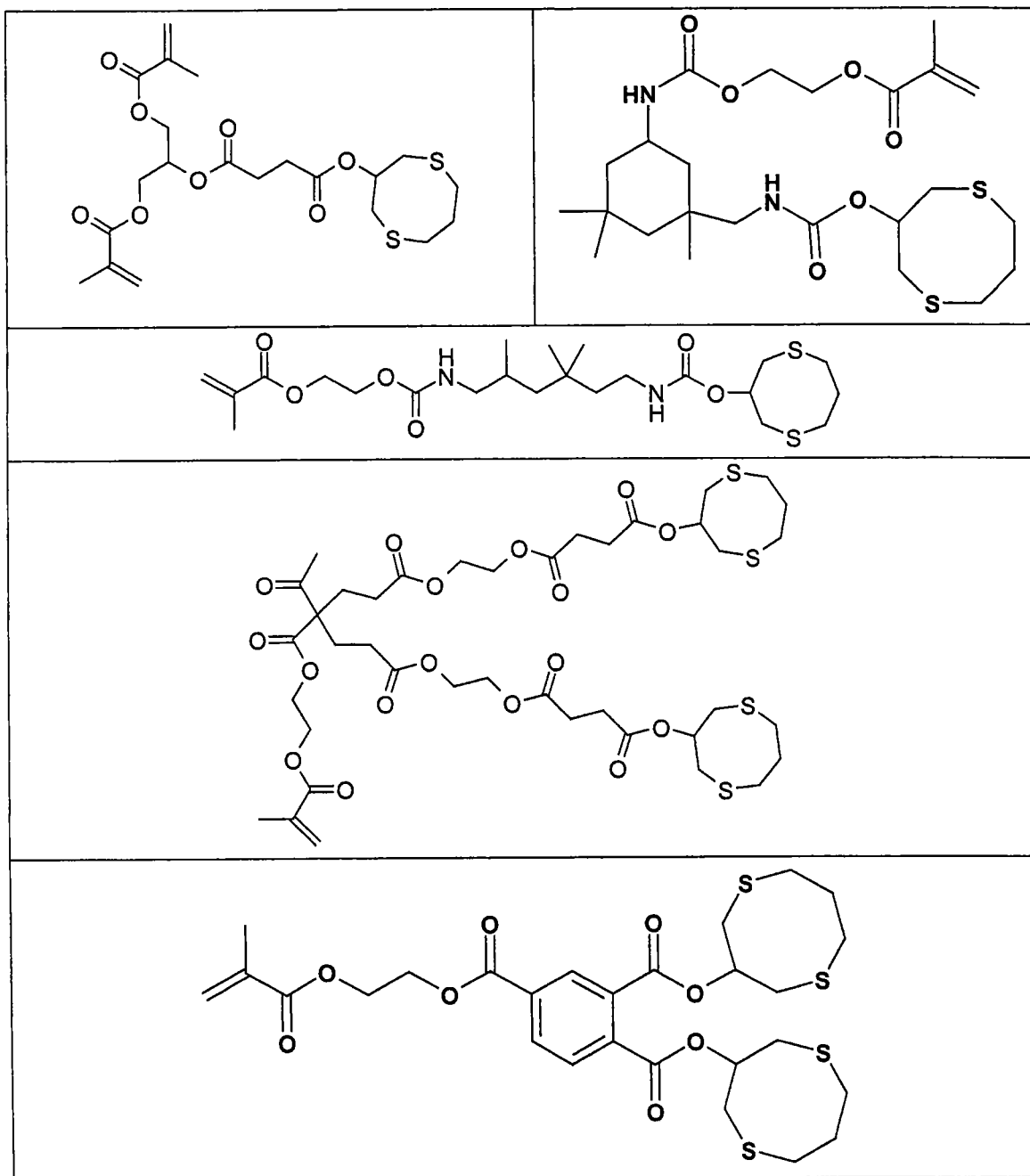
可通过参照以下示例性方案来制备二噻烷单体化合物。本文中，使羟基官能化的环状二噻烷化合物与二元酸（或等同物）反应，然后进一步与羟基官能化的二甲基丙烯酸酯反应。应当理解，其它合成路线对本领域技术人员而言是显然易见的。例如，环状二噻烷化合物中的羟基可被另一种对酸中的含酸官能团具有反应性的官能团替换，诸如胺。同样，二元酸（或等同物）中的酸性基团可被另一种可与环状二噻烷化合物中羟基共反应的官能团替换。所述二元酸可被另一种多官能化合物替换，所述化合物具有两个或更多个可与所述环状二噻烷化合物和所述羟基官能化二甲基丙烯酸酯中的官能团共反应的活性官能团。

示例性组合包括与吡内酯-、异氰酸酯- 和酞-官能团反应的羟基或氨基官能团，以及与异氰酸酯- 和噁唑啉-官能团反应的羧基。



本发明化合物的代表性实例如下所示：



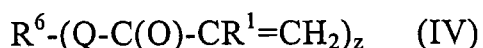


除了二噻烷丙烯酰化合物以外，本发明的组合物还可包含一种或多种烯键式不饱和组分，诸如一(甲基)丙烯酰化合物。可用一(甲基)丙烯酰化合物的实例包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、羟基官能化丙烯酸酯、羟基官能化甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺，以及它们的组合。

具体地讲，所述组合物还可包含(甲基)丙烯酸烷基酯单体。可用于本发明中的(甲基)丙烯酸烷基酯单体包括含有 $C_1 - C_{30}$ 烷基的烷基酯

直链、环状和支链异构体。鉴于虑及 T_g 和侧链结晶度，优选的丙烯酸烷基酯是具有 C_5 - C_{12} 烷基的那些，然而如果所述组合提供平均碳原子数介于 C_5 和 C_{12} 之间的分子，则也可使用 C_1 - C_4 和 C_{13} - C_{14} 烷基。然而，对于许多应用而言，优选高级，即 C_{12} - C_{30} 烷基。丙烯酸烷基酯的可用具体实例包括：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸 2-丁酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正庚酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十一烷酯、丙烯酸十二烷酯、丙烯酸十三烷酯，以及丙烯酸十四烷酯。也可使用相应的甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酰硫酸酯。所述可固化组合物可包含按重量计 0 至 25 份的上述一丙烯酰单体单元。

此外，本发明的可固化组合物还包含交联剂，诸如具有两个或更多个(甲基)丙烯酰基团的聚(甲基)丙烯酰化合物。可用的聚丙烯酰化合物包括具有以下通式结构的那些：



其中每个 R^1 独立地代表 H、具有 1 至 4 个碳原子的烷基；并且每个 Q 选自亚烷基、-O-、或 -NR¹-；

每个 R^6 独立地代表具有 z 价的环状、支链或直链、脂肪族、芳族或杂环多价有机基团，其可以可选地具有链接（即处于链中的）氮原子和非过氧氧原子，并且可选具有一种或多种有机官能团，包括酯、酮、酰胺、脲、碳酸酯和聚氨脂官能团。

每个 z 独立地代表大于或等于 2 的整数。z 值优选为 2 至 6（z 值更优选为 2 至 5，最优选 2，或者当使用聚丙烯酸酯混合物时，z 平均值为约 2）。

在一个实施例中， R^6 可以是化合价至少为 3 的多价有机基团。多

价基团 R^6 的实例包括亚丁基；亚乙基；亚丙基；4-氧杂亚庚基；亚己基；和 1,4-二(甲基)亚环己基。

可用的聚(甲基)丙烯酸酯化合物包括例如(甲基)丙烯酸酯单体，所述单体选自由下列组成的组：(a) 包含二丙烯酸酯的化合物，诸如二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二丙烯酸 1,6-己二醇酯、二丙烯酸环己烷二甲醇酯、烷氧基化二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、二丙烯酸环己烷二甲醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸双丙甘醇酯、双酚-A 二丙烯酸酯、乙氧基化双酚-A 二丙烯酸酯、羟基特戊醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、二丙烯酸新戊二醇酯、聚二丙烯酸乙二醇酯、丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二丙烯酸三环癸二甲醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯；(b) 包含三丙烯酸酯的化合物，诸如三丙烯酸甘油酯、乙氧基化三丙烯酸酯（例如乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯）、三丙烯酸季戊四醇酯、丙氧基化三丙烯酸酯（例如丙氧基化三丙烯酸甘油酯）、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯）、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯；(c) 包含更高官能化丙烯酸酯的化合物，诸如双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、五丙烯酸二戊赤藓醇酯、乙氧基化四丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、己内酯改性的六丙烯酸二戊赤藓醇酯；(d) 低聚丙烯酸酯化合物，诸如聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、环氧-丙烯酸酯；上述的聚丙烯酰胺类似物；以及它们的组合。

上述化合物可得自供应商，例如 Sartomer Company (Exton, Pennsylvania)；UCB Chemicals Corporation (Smyrna, Georgia)；和 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)。其它可用的丙烯酸酯包括包含乙内酰脲部分的聚丙烯酸酯，例如 U.S. 4,262,072 (Wendling 等人) 中所述的那些。

其它可用的聚(甲基)丙烯酸酯化合物还包括例如可自由基式聚合的

具有(甲基)丙烯酰基侧基的丙烯酸酯低聚物和聚合物, 其中至少两个(甲基)丙烯酰基团是丙烯酰基团, 包括环氧丙烯酸树脂如环氧官能化材料的二丙烯酸酯(例如双酚 A 环氧官能化材料的二丙烯酸酯)和聚氨酯丙烯酸酯。可用的环氧丙烯酸树脂包括例如可以商品名“EBECRYL 3500”、“EBECRYL 3600”、“EBECRYL 3700”和“EBECRYL 3720”得自 UCB Chemicals Corporation 的环氧丙烯酸树脂。可用的聚氨酯丙烯酸酯包括例如可以商品名“EBECRYL 270”、“EBECRYL 1290”、“EBECRYL 8301”和“EBECRYL 8804”得自 UCB Chemicals Corporation 的聚氨酯丙烯酸酯。

就上述可用的聚(甲基)丙烯酰化合物而言, 应当理解, 也可使用相应的甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酰硫酯。聚(甲基)丙烯酰交联剂优选为丙烯酸酯。它更优选自由下列组成的组: 丙烯酸的双官能化烯键式不饱和酯、丙烯酸的三官能化烯键式不饱和酯、丙烯酸的四官能化烯键式不饱和酯, 以及它们的组合。其中, 更优选丙烯酸的双官能化和三官能化烯键式不饱和酯。

通常, 以未填充(无填料)组合物总重量为基准, 本发明的组合物包含按重量计至少 5%, 更典型至少 10%, 并且最典型至少 15% 的二噁烷单体。通常, 以未填充组合物总重量为基准, 本发明的组合物包含按重量计最多 95%, 更典型最多 90%, 并且最典型最多 80% 的二噁烷单体。

更具体地讲, 所述组合物可包含最多 100 wt.%, 优选 5% 至 75 wt.%, 并且更优选 5% 至 35 wt.% 的具有化学式 I 结构的二噁烷单体。以未填充组合物总重量为基准, 所述组合物还可包含最多 20 wt.%, 大致 1% 至 10 wt.% 的其它一丙烯酰化合物, 和最多 95 wt.%, 大致 65% 至 95 wt.% 的聚丙烯酰交联剂。

本发明还提供牙齿蚀刻剂和涂底剂组合物。除了前述单体(含酸

官能团单体)以外,所述组合物还包含一种或多种具有含酸官能团的烯键式不饱和化合物。如本文所用,含酸官能团单体旨在包括具有烯键不饱和度和含酸官能团和/或含酸官能团前体的单体和低聚物。含酸官能团前体包括例如酐、酸性卤化物和焦磷酸盐。所述含酸官能团可包括 C、B、P 或 S 的含氧酸,或它们的组合。实例包括羧酸官能团、磷酸官能团、膦酸官能团、磺酸官能团,或它们的组合。

含酸官能团单体包括例如 α,β -不饱和酸性化合物,诸如一(甲基)丙烯酸酯甘油磷酸盐、二(甲基)丙烯酸酯甘油磷酸盐、(甲基)丙烯酸羟乙酯(如 HEMA)磷酸盐、二((甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸盐、((甲基)丙烯酰氧基丙基)磷酸盐、二((甲基)丙烯酰氧基丙基)磷酸盐、二((甲基)丙烯酰氧基)丙氧基磷酸盐、(甲基)丙烯酰氧基己基磷酸盐、二((甲基)丙烯酰氧基己基)磷酸盐、(甲基)丙烯酰氧基辛基磷酸盐、二((甲基)丙烯酰氧基辛基)磷酸盐、(甲基)丙烯酰氧基癸基磷酸盐、二((甲基)丙烯酰氧基癸基)磷酸盐、己内酯甲基丙烯酸酯磷酸盐、柠檬酸二或三甲基丙烯酸酯、低聚马来酸聚(甲基)丙烯酸酯、聚马来酸聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸聚(甲基)丙烯酸酯、聚羧基-多磷酸聚(甲基)丙烯酸酯、多氯磷酸聚(甲基)丙烯酸酯、聚磺酸酯聚(甲基)丙烯酸酯、聚硼酸聚(甲基)丙烯酸酯等,其可被用作可固化组分体系中的组分。也可使用不饱和碳酸诸如(甲基)丙烯酸、芳酸的(甲基)丙烯酸酯(例如偏苯三甲酸甲基丙烯酸)以及酸酐单体、低聚物和聚合物。本发明中的某些优选组合物包括具有至少一个 P-OH 部分的含酸官能团单体。

例如,这些化合物中的某些可作为异氰酸烷酯(甲基)丙烯酸酯与羧酸间的反应产物而获得。具有含酸官能团的此类其它化合物和烯键式不饱和组分描述于美国专利 4,872,936(Engelbrecht) 和 5,130,347(Mitra) 中。可使用多种包含烯键式不饱和部分和酸性部分的上述化合物。如果需要,可使用上述化合物的混合物。

其它含酸官能团单体包括例如如例如美国专利公开

2004/0206932 (Abuelyaman 等人) 中所公开的可聚合双磷酸：
AA:ITA:IEM (通过 AA:ITA 共聚物与足量 2-异氰酸乙酯甲基丙烯酸酯反应，以将共聚物中部分酸性基团转变为侧链甲基丙烯酸酯基团而制得的具有侧链甲基丙烯酸酯的丙烯酸：衣康酸共聚物，例如美国专利 5,130,347(Mitra) 实例 11 中所述；以及美国专利 4,259,075 (Yamauchi 等人)、4,499,251 (Omura 等人)、4,537,940 (Omura 等人)、4,539,382 (Omura 等人)、5,530,038 (Yamamoto 等人)、6,458,868 (Okada 等人) 和欧洲专利申请公开 EP 712,622 (Tokuyama Corp.) 和 EP 1,051,961 (Kuraray Co., Ltd.) 中所详述的那些。

本发明的组合物还可包括含有含酸官能团单体组合的组合物。通常所述组合物是自粘接剂并且是非水的。例如，上述组合物可包含：第一化合物，所述化合物包含至少一个(甲基)丙烯酰基团和至少一个 $-O-P(O)(OH)_x$ 基团，其中 $x=1$ 或 2 ，并且其中至少一个 $-O-P(O)(OH)_x$ 基团和至少一个(甲基)丙烯酰基团通过 C_1-C_4 烃基链接在一起；第二化合物，所述化合物包含至少一个(甲基)丙烯酰基团和至少一个 $-O-P(O)(OH)_x$ 基团，其中 $x=1$ 或 2 ，并且其中至少一个 $-O-P(O)(OH)_x$ 基团和至少一个(甲基)丙烯酰基团通过 C_5-C_{12} 烃基链接在一起；不含含酸官能团的烯键式不饱和化合物；引发剂体系；和填料。上述组合物描述于例如 2004 年 8 月 11 日提交的美国临时申请序列号 60/600,658 (Luchterhandt 等人) 中。

通常，以未填充组合物总重量为基准，本发明的蚀刻剂组合物包含按重量计至少 1%，更典型至少 3%，并且最典型至少 5% 的含酸官能团单体。通常，以未填充组合物总重量为基准，本发明的组合物包含按重量计最多 80%，更典型最多 70%，并且最典型最多 60% 的含酸官能团单体。

在一个实施例中，所述蚀刻剂组合物可包含：
至少 5 wt.% 的二噻烷单体；

10% 至 75 wt.%, 优选 50% 至 75 wt.%的含酸官能团单体,
1% 至 20 wt.%的聚丙烯酰交联剂; 和
小于 10 wt.%的一丙烯酰单体。

本发明的组合物还可包含填料。填料可选自一种或多种适于掺入到用于牙齿应用组合物中的各种材料, 诸如目前用于牙齿修复组合物中的填料等。

所述填料优选是细分的。所述填料可具有单一形式或多种形式(例如两种形式)的粒度分布。通常, 所述填料的最大粒度(颗粒的最大尺寸, 通常为直径)小于 20 微米, 更典型小于 10 微米, 并且最典型小于 5 微米。通常, 所述填料的平均粒度小于 0.4 微米, 更典型小于 0.1 微米, 并且最典型小于 0.075 微米。

所述填料可以是无机材料。它还可以是不溶于树脂体系(即可固化组分)中的交联有机材料, 并且可选填充无机填料。所述填料在任何情况下均应是无毒的并且适用于口腔。所述填料可以是射线不可透的或射线可透的。所述填料通常基本上不溶于水。

适宜无机填料的实例是天然存在的或合成的材料, 包括但不限于: 石英(即硅石 SiO_2); 氮化物(例如氮化硅); 玻璃以及衍生自例如 Zr、Sr、Ce、Sb、Sn、Ba、Zn 和 Al 的填料; 长石; 硼硅酸盐玻璃; 高岭土; 滑石粉; 氧化锆; 二氧化钛; 低摩氏硬度填料, 诸如美国专利 4,695,251(Randklev) 中所述的那些; 和亚微米硅石颗粒(例如热解硅石, 诸如可以商品名 AEROSIL(包括“OX 50”、“130”、“150”和“200”硅石)得自 Degussa Corp.(Akron, OH)和以商品 CAB-O-SIL M5 硅石得自 Cabot Corp.(Tuscola, IL)的那些)。适宜有机填料颗粒的实例包括填充或未填充的粉化聚碳酸酯、聚环氧化合物等。

适宜的非酸反应性填料颗粒是石英(即硅石)、亚微米硅石、氧

化锆、亚微米氧化锆以及美国专利 4,503,169(Randklev) 中所述的非玻璃质型微粒。还可以想到这些非酸反应性填料的混合物, 以及由有机和无机材料制得的组合填料。

所述填料也可以是酸反应性填料。适宜的酸反应性填料包括金属氧化物、玻璃和金属盐。典型的金属氧化物包括氧化钡、氧化钙、氧化镁和氧化锌。典型的玻璃包括硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃和氟铝硅酸盐(“FAS”)玻璃。FAS 玻璃是尤其优选的。所述 FAS 玻璃通常包含足量的可洗提阳离子, 以使得当所述玻璃与可固化组合物组分混合时, 可形成固化牙用组合物。所述玻璃还通常包含足量的可洗提氟离子, 以使得所述固化组合物具有防龋特性。所述玻璃可通过使用 FAS 玻璃制造领域技术人员熟悉的技术, 由含氟金属、氧化铝和其它玻璃形成成分制成。所述 FAS 玻璃通常为充分细分的颗粒形式, 以使得它们可方便地与其它粘固剂组分混合, 并且当所得混合物用于口腔中时可有效地工作。

一般来讲, 使用例如沉降分析仪来测定, FAS 玻璃的平均粒度(通常为直径)不超过 12 微米, 典型不超过 10 微米, 并且更典型不超过 5 微米。适宜的 FAS 玻璃是本领域内技术人员所熟悉的, 并且可得自多种商业来源, 并且许多存在于目前可用的玻璃离聚物粘固剂中, 诸如可以商品名 VITREMER、VITREBOND、RELY X LUTING CEMENT、RELY X LUTING PLUS CEMENT、PHOTAC-FIL QUICK、KETAC-MOLAR 和 KETAC-FIL PLUS(3M ESPE Dental Products, St.Paul, MN)、FUJI II LC 和 FUJI IX(G-C Dental Industrial Corp., Tokyo, Japan) 和 CHEMFIL Superior(Dentsply International, York, PA) 商购获得的那些。如果需要, 可使用填料的混合物。

所述填料颗粒的表面还可用偶联剂处理以增强填料与树脂之间的键合。具有可与本发明单体共聚的基团的任何偶联剂将是适宜的。所述偶联剂可以可选地包含环状烯丙基硫化物单元。适用的偶联剂包括

γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等。在某些实施例中，尤其优选硅烷处理的氧化锆-硅石(ZrO_2 - SiO_2) 填料、硅烷处理的硅石填料、硅烷处理的氧化锆填料，以及它们的组合。

其它适宜的填料公开于美国专利 6,387,981 (Zhang 等人) 和 6,572,693 (Wu 等人) 以及国际专利公开 WO 01/30305 (Zhang 等人)、WO 01/30306 (Windisch 等人)、WO 01/30307 (Zhang 等人) 和 WO 03/063804 (Wu 等人) 中。这些参考文献中所述的填料组分包括非聚集的纳米级硅石颗粒、非聚集的纳米级金属氧化物颗粒、纳米级颗粒簇，以及它们的组合。纳米填料还描述于美国专利申请系列号 10/847,781 (Kangas 等人); 10/847,782 (Kolb 等人); 10/847,803 (Craig 等人); 和 10/847,805 (Budd 等人) 中，其中每篇文献均是 2004 年 5 月 17 日提交的。概括地说，这些专利申请描述了以下包含纳米填料的组合物：美国专利申请系列号 10/847,781 (Kangas 等人) 描述了包含纳米填料的稳定离聚物组合物（例如玻璃离聚物），所述填料可向所述组合物提供比先前离聚物组合物特性更好的特性。在一个实施例中，所述组合物是可固化牙用组合物，所述组合物包含多元酸（例如，具有多个酸性重复基团的聚合物）；酸反应性填料；按重量计至少 10% 的纳米填料，或平均粒度不超过 200 纳米的各种填料的混合物；水；和可选的可聚合组分（例如烯键式不饱和化合物，可选具有含酸官能团）。

美国专利申请系列号 10/847,782 (Kolb 等人) 描述了包含纳米氧化锆填料的稳定离聚物（例如玻璃离聚物）组合物，所述填料可向所述组合物提供改善的特性，诸如光学半透明且辐射不可透的离聚物体系。纳米氧化锆可被硅烷表面改性以有助于将纳米氧化锆掺入到通常包含多元酸的离聚物组合物中。所述多元酸可以别的方式与氧化锆相互作用而造成凝结或聚集，导致非所期望的视觉不透明度。在一个方面中，所述组合物是可固化牙用组合物，所述组合物包含多元酸；酸

反应性填料；纳米氧化锆填料，所述填料具有多个附着在氧化锆颗粒外表面上的包含硅烷的分子；水；和可选的可聚合组分（例如烯键式不饱和化合物，可选具有含酸官能团）。

美国专利申请系列号 10/847,803（Craig 等人）描述了包含纳米填料的稳定离聚物组合物（例如玻璃离聚物），所述填料可向所述组合物提供增强的光学半透明度。在一个实施例中，所述组合物是可固化牙用组合物，所述组合物包含多元酸（例如，具有多个酸性重复基团的聚合物）；酸反应性填料；纳米填料；可选的可聚合组分（例如烯键式不饱和化合物，可选具有含酸官能团）；和水。由多元酸、纳米填料、水和可选可聚合组分组成的混合物的折射率（在固化状态或非固化状态下测定）通常位于酸反应性填料折射率的 4% 范围内，典型位于其 3% 范围内，更典型位于其 1% 范围内，并且甚至更典型位于其 0.5% 范围内。

美国专利申请系列号 10/847,805（Budd 等人）描述了包含酸反应性纳米填料（即纳米结构化填料）和可固化树脂（例如可聚合烯键式不饱和化合物）的牙用组合物。所述酸反应性纳米填料包括氟氧化物材料，所述材料是酸反应性、非熔融的，并且包含三价金属（如铝）、氧、氟、碱土金属和可选的硅和/或重金属。

对包含填料的本发明一些实施例（例如牙齿粘接剂组合物）而言，以所述组合物的总重量为基准，所述组合物优选包含按重量计至少 1%，更优选至少 2%，并且最优选至少 5% 的填料。对上述实施例而言，以所述组合物的总重量为基准，本发明组合物优选包含按重量计最多 40%，更优选最多 20%，并且最优选最多 15% 的填料。因此，所述牙齿粘接剂组合物可包含 1% 至 40 wt.% 的填料和 99% 至 60 wt.% 的可固化组合物（单体和交联剂）。

对其它实施例而言（例如，其中所述组合物为牙齿修复材料或畸

齿矫正粘接剂)，以所述组合物的总重量为基准，本发明的组合物优选包含按重量计至少 40%，更优选至少 45%，并且最优选至少 50% 的填料。对上述实施例而言，以所述组合物的总重量为基准，本发明的组合物优选包含按重量计最多 90%，更优选最多 80%，甚至更优选最多 70%，并且最优选最多 50% 的填料。因此，所述牙齿粘接剂组合物可包含 40% 至 90 wt.% 的填料和 60 wt% 至 10 wt.% 的可固化组合物（单体和交联剂）。

本发明组合物可可选包含溶剂（例如醇（如丙醇、乙醇）、酮（例如丙酮、甲基乙基酮）、酯（例如乙酸乙酯）、其它非水溶剂（例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、1-甲基-2-吡咯烷酮））和水。

如果需要，本发明的组合物可包含添加剂，诸如指示剂、染料、颜料、抑制剂、促进剂、粘度调节剂、润湿剂、缓冲剂、稳定剂，以及对本领域内的技术人员而言显而易见的其它类似成分。粘度调节剂包括温敏性粘度调节剂（诸如可得自 BASF Wyandotte Corporation（Parsippany, NJ）的 PLURONIC F-127 和 F-108），并且可以可选在调节剂上包含可聚合部分或不同于所述调节剂的可聚合组分。上述温敏性粘度调节剂描述于美国专利 U.S. 6,669,927（Trom 等人）和美国专利公开 2004/0151691（Oxman 等人）中。

另外，还可向所述牙用组合物中加入药剂或其它治疗性物质。实例包括但不限于，氟化物源、增白剂、防龋剂（例如木糖醇）、钙源、磷源、再矿化剂（例如磷酸钙化合物）、酶、口气清新剂、麻醉剂、凝结剂、酸中和剂、化学治疗剂、免疫响应调节剂、触变胶、多元醇、抗炎剂、抗微生物剂（除了抗微生物类脂组分以外的）、抗真菌剂、治疗口腔干燥的试剂、脱敏剂等通常用于牙用组合物中的类型。还可使用上述任何添加剂的组合。上述任何一种添加剂的选择和量可由本领域内的技术人员来选择以达到所期望的结果而没有不适当的状况。

在某些实施例中，本发明的组合物是可光聚合的，即所述组合物包含可光聚合组分和在光化学辐射照射时可引发所述组合物自由基式聚合（或固化）反应的光引发剂（即光引发剂体系）。

适于使可自由基式光聚合组合物聚合的光引发剂包括通常具有 300nm 至 1200nm，更典型 300nm 至 600nm 工作波长范围的一类氧化膦。尤其可用的通常具有 380nm 至 450nm 工作波长范围的氧化膦自由基引发剂是酰基和二酰基氧化膦，诸如美国专利 4,298,738（Lechtken 等人）、4,324,744（Lechtken 等人）、4,385,109（Lechtken 等人）、4,710,523（Lechtken 等人）、和 4,737,593（Ellrich 等人）、6,251,963（Kohler 等人）；和 EP 专利申请 0 173 567 A2(Ying) 中所描述的那些。

当在大于 380nm 至 450 nm 波长范围内照射时，能够引发自由基的可商购获得的氧化膦光引发剂包括二(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦（IRGACURE 819, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY）、二(2,6-二甲氧基苯甲酰)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦（CGI 403, Ciba Specialty Chemicals）、按重量计 25:75 的二(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦与 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的混合物（IRGACURE 1700, Ciba Specialty Chemicals）、二(η-5-2-4-环戊二烯-1-基)-二(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛（IRGACURE 784, Ciba Specialty Chemicals）、按重量计 1:1 的二(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦与 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的混合物（DAROCUR 4265, Ciba Specialty Chemicals）和 2,4,6-三甲基苄基苯基亚膦酸乙酯（LUCIRIN LR8893X, BASF Corp., Charlotte, NC）。

其它适于使可自由基式光聚合组合物聚合的光引发剂（即包含一种或多种化合物的光引发剂体系）包括二元和三元体系。代表性的三元光引发剂体系包含碘鎓盐、光敏剂和电子供体化合物，如美国专利

5,545,676 (Palazzotto 等人) 中所述。优选的碘鎗盐是二芳基碘鎗盐, 例如二苯基碘鎗氯化物、二苯基碘鎗六氟磷酸盐、二苯基碘鎗四氟硼酸盐和甲基苯基异丙苯基碘鎗四(五氟苯基)硼酸盐。优选的光敏剂是可在 400nm 至 520nm (优选 450nm 至 500nm) 范围内吸收一部分光的一元酮和二元酮。更优选的化合物是可在 400nm 至 520nm (甚至更优选 450nm 至 500nm) 范围内吸收一部分光的 α -二元酮。优选的化合物是樟脑醌、苯偶酰、糠偶酰、3,3,6,6-四甲基环己二酮、菲醌、1-苯基-1,2-丙二酮以及其它 1-芳基-2-烷基-1,2-乙二酮和环状 α 二酮。最优选樟脑醌。优选的电子供体化合物包括取代的胺, 例如二甲基氨基苯甲酸乙酯。其它适用于使可阳离子式聚合的树脂光聚合的三元光引发剂体系描述于例如美国专利 6,765,036 (Dede 等人) 中。

可用于本发明中的示例性叔胺包括 4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯和 N,N-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯。当存在时, 以所述组合物的总重量为基准, 所述胺还原剂在可光聚合组合物中的含量为 0.1 wt.% 至 5.0 wt.%。其它引发剂的可用量是本领域的技术人员所熟知的。

以所述组合物的总重量为基准, 本发明的组合物典型包含至少 0.04 wt.%, 更典型至少 0.08 wt.%, 甚至更典型至少 0.12 wt.%, 并且最典型至少 0.18 wt.% 的光敏剂。

所述光引发剂体系的含量足以提供所期望的固化 (例如聚合和/或交联) 速率。光引发剂体系组分在组合物中的量将部分取决于光源、暴露于辐射能下的层厚度, 以及组分的消光系数。

不受理论的束缚, 据信对二噁烷环的电子转移与对 (三元光引发剂体系中) 叔胺的电子转移的竞争, 导致(甲基)丙烯酸酯聚合反应速率延缓。这种延缓作用改善了固化期间所观测到的收缩作用。

在一些实施例中, 本发明组合物是可化学固化的, 即所述组合物

包含可化学固化组分和化学引发剂（即引发剂体系）。在不依赖光化学辐射照射的情况下，所述组合物可聚合、固化，或换句话讲，可固化所述组合物。上述可化学固化组合物有时被称为“自固化”组合物，并且可包括玻璃离聚物粘固剂、树脂改性的玻璃离聚物粘固剂、氧化还原固化体系，以及它们的组合。

可化学固化组合物包括氧化还原体系，其包含可固化组分（例如烯键式不饱和可聚合组分）和包括氧化剂和还原剂的氧化还原剂。适用于本发明中的可固化组分、氧化还原剂、可选的含酸官能团组分以及可选的填料，描述于美国专利 5,154,762（Mitra 等人），以及美国专利公开 2003/0166740（Mitra 等人）和 2003/0195273（Mitra 等人）中。

所述还原剂和氧化剂应彼此反应，或换句话讲，彼此协作，以获得能够引发树脂体系（如烯键式不饱和组分）聚合反应的自由基。这种固化是暗反应，也就是说，它不依赖于光的存在，并且可在没有光的情况下进行。还原剂和氧化剂优选是充分架藏稳定的并且不具有不期望的着色作用，以使它们可在代表性的牙齿环境中储存和使用。它们应与树脂体系可充分混溶（并且优选是水溶性的）以能够易于溶解在可固化组合物的其它组分中（并且阻止分离出来）。

可用的还原剂包括抗坏血酸、抗坏血酸衍生物和金属配位的抗坏血酸化合物，如美国专利 5,501,727（Wang 等人）中所述；胺，尤其是叔胺，诸如 4-叔丁基二甲基苯胺和 N,N-二(羟乙基)对甲苯胺；芳族亚磺酸盐，诸如对甲苯亚磺酸盐和苯亚磺酸盐；硫脲，诸如 1-乙基-2-硫脲、四乙基硫脲、四甲基硫脲、1,1-二丁基硫脲，和 1,3-二丁基硫脲；以及它们的混合物。其它次级还原剂可包括氯化钴(II)、氯化亚铁、硫酸亚铁、胼、羟胺（取决于氧化剂的选择）、连二亚硫酸盐或亚硫酸阴离子盐，以及它们的混合物。所述还原剂优选为胺。

适宜的氧化剂也是本领域内的技术人员所熟知的，并且包括但不限于过硫酸及其盐，诸如钠盐、钾盐、铵盐、铯盐和烷基铵盐。其它氧化剂包括过氧化物诸如过氧化苯甲酰、氢过氧化物诸如异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢和戊基过氧化氢，以及过渡金属盐，诸如氯化钴(III) 和氯化亚铁、硫酸铈(IV)、过硼酸及其盐、高锰酸及其盐、过磷酸及其盐，以及它们的混合物。

可理想地使用一种以上的氧化剂或一种以上的还原剂。还可加入少量过渡金属化合物以加快氧化还原固化速率。在一些实施例中，优选包含次级离子盐以增强可聚合组合物的稳定性，如美国专利公开 2003/0195273 (Mitra 等人) 中所述。

所述还原剂和氧化剂的含量足以提供足够的自由基反应速率。通过将可固化组合物中除可选填料以外的所有成分混合在一起，并且观测是否获得固化物质，来评测此速率。

通常，以所述可固化组合物中组分的总重量（包括水）为基准，所述还原剂的含量按重量计为至少 0.01%，并且更典型至少 0.1%。通常，以所述可固化组合物中组分的总重量（包括水）为基准，所述还原剂的含量按重量计不大于 10%，并且更典型不大于 5%。

通常，以所述可固化组合物中组分的总重量（包括水）为基准，所述氧化剂的含量按重量计为至少 0.01%，并且更典型至少 0.10%。通常，以所述可固化组合物中组分的总重量（包括水）为基准，所述氧化剂的含量按重量计不大于 10%，并且更典型不大于 5%。

所述还原剂和氧化剂可被微胶囊包封，如美国专利 5,154,762 (Mitra 等人) 中所述。这通常可增强所述可固化组合物的架藏稳定性，并且如果需要，可将还原剂和氧化剂包装在一起。例如，通过适当选择胶囊密封材料可使氧化剂和还原剂与含酸官能团组分以及可选填料

混合并保持储存稳定状态。氧化还原固化体系可与其它固化体系混合，例如与可固化组合物混合，如美国专利 5,154,762 (Mitra 等人) 中所述。

通过使用传统混合技术，使二噻烷单体（具有至少一个环状二噻烷部分和至少一个(甲基)丙烯酰部分）与其它可选组分（诸如一种或多种附加单体，例如烯键式不饱和组分（例如取代的(甲基)丙烯酰化合物））混合，来制备本发明的光可固化组合物。所得组合物可可选包含增强剂、表面活性剂、填料、水、助溶剂以及其它如本文所述的添加剂。在使用中，所述组合物可包含光引发剂体系并且经由光引发固化，或可经由化学聚合反应固化并且包含氧化还原体系，其中所述组合物包含氧化剂和还原剂。作为另外一种选择，所述可固化组合物可包含不同的引发剂体系，以使得所述组合物是可光聚合和可化学聚合的组合物。

本发明的可固化组合物可以多种形式提供，包括单部分体系和多部分体系，例如两部分粉末/液体、糊剂/液体和糊剂糊剂体系。其它采用多部分组合（即两个或更多个部分的组合）的形式也是可能的，其中每一个可以为粉末、液体、凝胶或糊剂形式。在氧化还原多部分体系中，一个部分典型包含氧化剂，并且另一个部分典型包含还原剂。在包含抗微生物类脂组分的多部分体系中，一个部分典型包含抗微生物类脂组分，并且另一个部分包含可固化组分或最终组合物的其它组分。可固化组合物中的组分可包含于套盒中，其中将所述组合物内容物包装以储存所述组分，直至需要它们。

当用作牙用组合物时，可使用传统技术将可固化组合物中的组分混合并临床施用。通常需要固化光来引发可光聚合的组合物。所述组合物可以为与牙质和/或牙釉质极好粘附的复合物或修复剂形式。可以可选地在其上使用所述可固化组合物的牙齿组织上使用涂底剂层。例如，包含 FAS 玻璃或其它氟释放材料的组合物还可提供非常好的长期

氟释放功效。本发明的一些实施例可提供玻璃离聚物粘固剂或粘接剂，其无需施用光或其它外部固化能量即可整体固化，无需预处理，具有改善的物理特性。

本发明的组合物极其适于以多种填充或未填充的牙齿材料形式使用。它们可用于密封剂、涂层或牙齿粘接剂中，它们是稍稍填充的复合物（以所述组合物的总重量为基准，最多 40 wt.%的填料）或未填充的组合物，可在牙齿附近分配后固化（即以暂时或持久键合或接触的形式，使牙齿材料与牙齿接触）。它们可用于牙齿和畸齿矫正粘固剂、畸齿矫正粘接剂、复合物、填充材料、印模材料和修复剂中，它们通常是填充的组合物（优选包含大于 40 wt.%的填料，并且包含最多 90 wt.%的填料）。

所述组合物还可用于假牙中。在邻近牙齿放置之前，所述组合物成型且聚合以用于最终用途（例如，作为牙冠、齿桥、贴面、镶嵌物、填补物等）。上述预成形制品可被牙科医生或其他使用者打磨，或换句话说讲，形成量身订制的形状。虽然所述固化牙齿材料可以是由可固化组分制得的多种材料中的任一种，但是所述固化牙齿材料优选不是表面预处理材料（例如蚀刻剂和涂底剂）。相反地，所述固化牙齿材料优选为修复剂（例如填充物或修补物）、研磨坯料或畸齿矫正器件。

所述组合物可用于其中传统可光固化粘固剂难以实现固化的临床应用中。上述应用包括但不限于深度修复、大牙冠构建、牙髓修补、畸齿矫正托架附连（包括预涂层托架，例如，其中可将糊剂部分预施用到托架上，并且稍后将液体部分刷到牙齿上）、牙带、颊面管以及其它器件、金属牙冠接合或其它光不可透过牙齿修复器件，以及其它口腔中难以接近区域的修复应用。

代表性的组合物可被用作牙齿粘接剂、畸齿矫正粘接剂、复合物、修复剂、牙齿粘固剂、畸齿矫正粘固剂、密封剂、涂层、印模材料、

填充材料，或它们的组合。

通过以下实例，进一步说明了本发明的更多特征和优点，所述实例绝不旨在对其作出限制。本发明不应被认为仅限于本文所述的具体实例。相反，应被理解为覆盖附属权利要求书中所公正阐述的本发明的各个方面。在本发明所属领域的技术人员对本说明书进行阅读后，适用于本发明的各种修改、等效方法以及各种结构对于他们将变得显而易见。除非另外指明，实例中提供的所有份数和百分比均按重量计，所有水均为去离子水，并且所有分子量均为重均分子量。

实例

这些实例仅仅是说明性的，并且不旨在限制附加的权利要求的范围。除非另外指明，实例和说明书其余部分中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。除非另外指明，所用溶剂和其它试剂可得自 Sigma-Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin。

测试方法

沃茨收缩测试方法

沃茨收缩(Watts)测试方法测定测试样本在固化后体积变化方面的收缩。按以下参考文献中所述，进行样本的制备(90mg 未固化复合测试样本)和测试步骤。Determination of Polymerization Shrinkage Kinetics in Visible-Light-Cured Materials: Methods Development, Dental Materials, 1991年10月，第281至286页。以收缩百分比的形式，将每个样本重复三次实验的平均值作为结果来报告。

巴科尔硬度测试方法

依照以下步骤，测定测试样本的巴科尔硬度。在夹于聚酯(PET)膜片和载玻片间的2.5mm厚特氟纶模具中，用ELIPAR Freelight 2牙齿固化光(3M Company)将未固化复合样本固化30秒。照射后，移去PET膜，并且使用配备压头的Barber-Coleman硬度仪(手持便携式

硬度测试仪； GYZJ 934-1 型； Barber-Coleman Company, Industrial Instruments Division, Lovas Park, IN），测定模具顶部和底部处样本的硬度。在光照后 5 分钟，测定顶部和底部巴科尔硬度值。

缩写表

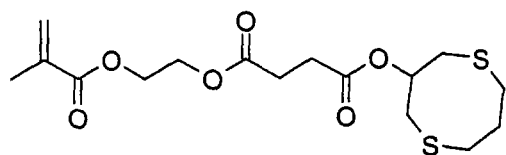
缩写或商业名称	描述
C-8 醇	依照本文所述制备性实例 1，制备 3-羟基-1,5-二硫代环辛烷。
BisGMA	2,2-二[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷
TEGDMA	二甲基丙烯酸三甘醇酯，可从 Sartomer (Exton, PA) 商购获得。
UDMA	二聚氨酯二甲基丙烯酸酯 (CAS 号 41137-60-4)，可以商品名 Rohamere 6661-0 从 Rohm Tech, Inc. (Malden, MA) 商购获得。
BisEMA-6	乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯，可从 Sartomer (Exton, PA) 商购获得。
CPQ	樟脑醌
EDMAB	4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯
DPIHFP	二苯基碘鎓六氟磷酸盐，可从 Alpha Aesar (Ward Hill, MA) 商购获得。
填料 A	根据美国专利公开 2003/0181541 (Wu 等人) 中用于填料 B 的步骤，制备干粉形式的硅烷处理过的纳米级硅石和氧化锆颗粒，其松散聚集，基本上为无定形聚合物。
DMAP	4-(N,N-二甲基氨基)吡啶
DCC	N,N-二环己基碳二亚胺，可从 Alpha Aesar (Ward Hill, MA) 商购获得。

制备性实例 1: 3-羟基-1,5-二硫代环辛烷

将 1,3-丙二硫醇 (10.82 克, 0.10 摩尔, 可从 Alpha Aesar (Ward Hill, MA) 商购获得) 和乙醇 (45 毫升) 的第一溶液放置到 60 毫升注射器中。将环氧氯丙烷 (9.25 克, 0.10 摩尔) 和乙醇 (45 毫升) 的第二溶液放置到放置到第二个 60 毫升注射器中。在室温下, 于 10

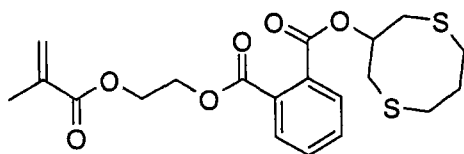
小时内将两种溶液缓慢滴加到氢氧化钠（8.80 克，0.22 摩尔）与乙醇（250 毫升）的混合物中。在另外搅拌 8 小时后，将反应混合物真空浓缩，然后用乙酸乙酯（200 毫升）稀释。用水（200 毫升）和饱和氯化钠水溶液（100 毫升）洗涤有机相，并且在硫酸镁上干燥。减压除去溶剂，以得到粗产物，在硅胶上使用乙酸乙酯与己烷的混合物（按重量计 30/70 份数），经由柱层析纯化所述粗产物。分离得到油状产物。（6.99 克，收率 43%）。

实例 1 1-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-(1,5-二硫代环辛-3-基)琥珀酸酯



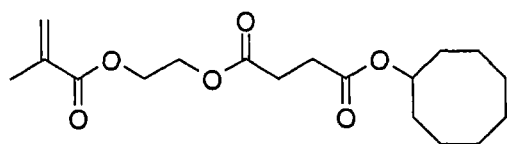
在配备磁性搅棒和氮气入口的 3 颈烧瓶中，将 1-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)琥珀酸酯（4.20 克，18 毫摩尔）和 3-羟基-1,5-二硫代环辛烷（3.00 克，18 毫摩尔）溶解于二氯甲烷（50 毫升）中。加入 DMAP（0.22 克，2 毫摩尔），并且使所得混合物在冰浴中冷却 20 分钟。向冷却的溶液中加入 DCC（4.14 克，20 毫摩尔）。然后在冰浴中将所得混合物搅拌 2 小时，然后在室温下搅拌 16 小时。通过真空过滤除去所得沉淀。然后用饱和碳酸氢钠（50 毫升）将滤液洗涤一次，然后用饱和氯化钠水溶液（50 毫升）将滤液洗涤一次。在硫酸镁上干燥后，减压除去溶剂。在硅胶上使用乙酸乙酯与己烷的混合物（按重量计 30/70 份数），经由柱层析纯化粗油。分离得到油状产物。（5.72 克，收率 83%）。经由 $^1\text{H NMR}$ ，证实实例 1 的纯度和结构。

实例 2 1-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-(1,5-二硫代辛-3-基)邻苯二甲酸酯



依照实例 1 所述的通用酯化步骤，使用 3-羟基-1,5-二硫代辛烷和一-2-甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸酯来制备实例 2。经由 ^1H NMR，证实实例 2 的纯度和结构确认。

比较实例 C1. (2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-(环辛基)琥珀酸酯



在配备磁性搅棒和氮气入口的 3 颈烧瓶中，将一-2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯（8.35 克，36 毫摩尔）和环辛醇（4.65 克，36 毫摩尔）溶解于二氯甲烷（200 毫升）中。加入 DMAP（0.44 克，4 毫摩尔），并且使所得混合物在冰浴中冷却 20 分钟。向冷却的溶液中加入 DCC（7.84 克，38 毫摩尔）。然后在冰浴中将所得混合物搅拌 2 小时，然后在室温下搅拌 48 小时。通过真空过滤除去所得沉淀。然后减压除去溶剂，并且在硅胶上使用乙酸乙酯/己烷混合物（15/85），经由柱层析纯化粗产物。分离得到油状产物。（10.99 克，收率 89%）。经由 ^1H NMR，证实比较实例 1 的纯度和结构。

实例 3 至 8 和比较实例 C2 至 C4

如下制备包含一种或多种甲基丙烯酸酯单体和 C-8 醇衍生物的牙用组合物：称量光引发剂组分（例如 CPQ、EDMAB 和 DPIHFP）、甲基丙烯酸酯单体（BisGMA、UDMA、BisEMA-6、TEGDMA）和 C-8 醇衍生物，放入到具有螺帽的 MAX 20 塑性混合杯(Flakteck, Landrum, SC) 中。使所述杯在 85°C 烘箱中放置 5 分钟，然后在 DAC 150 FV 速混合机(Flakteck) 中以 3000rpm 的速度搅拌 1 分钟。然后

加入填料组分，并且使所述杯在 85℃ 烘箱中放置 5 分钟，然后在 DAC 150 FV 速混合机(Flakteck) 中以 3000rpm 的速度搅拌 1 分钟。在 85℃ 下加热 5 分钟，并重复后续搅拌。这样制得糊剂复合物形式的牙用组合物（实例 3 至 8），并且每种复合物中组分的相对量列于表 1 中。对比较实例 C4 而言，使用商品 3M FILTEK SUPREME Universal Restorative(3M Company)。根据本文所述测试方法，评测这些复合糊剂（实例 3 至 8 和比较实例 C1）的沃茨收缩和巴科尔硬度。评测结果示于表 2 中。

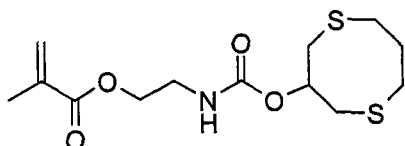
表 1

成分 (按重量计的 份数)	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6	实例 7	实例 8	实例 C2	实例 C3
BisGMA	----	2.86	----	13.73	2.86	2.87	----	2.86
BisEMA-6	----	4.01	----	----	4.01	4.02	----	4.01
UDMA	----	4.01	4.64	4.60	4.01	4.02	----	4.01
TEGDMA	----	0.57	----	----	0.57	0.57	----	0.57
实例 1	22.92	11.45	----	----	----	----	----	----
实例 2	----	----	18.33	4.64	11.45	11.48	----	----
实例 C1							22.91	11.46
CPQ	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
EDMAB	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
DPIHFP	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
填料 A	76.68	76.70	76.63	76.63	76.69	76.88	76.69	76.69
总共:	100	100	100	100	100	100	100	100

表 2

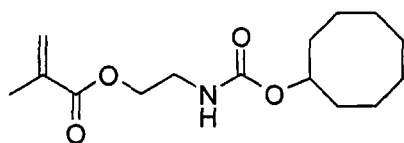
实例	沃茨收缩 (%)	巴科尔硬度	
		顶部	底部
3	1.58	60	37
4	1.79	83	77
5	1.45	63	27
6	1.35	76	72
7	1.82	80	73
8	1.34	75	63
C2	2.23	30	29
C3	2.30	77	77
C4	1.93	86	85

实例 9. 2-甲基-丙烯酸 2-([1,5]二硫代辛-3-基氧基酰氨基)-乙酯



在 55°C 下, 将 3-羟基-1,5-二硫代环辛烷(5.00 克, 30 毫摩尔)、2-异氰酸乙酯甲基丙烯酸酯(4.72 克, 30 毫摩尔)、四氢呋喃(15 毫升)与一滴二月桂酸二丁基锡的混合物搅拌三小时。然后减压除去溶剂, 并且在硅胶上使用乙酸乙酯/己烷混合物(30/70), 经由柱层析纯化粗产物。分离得到白色固体状产物(7.72 克, 收率 79%)。经由 ^1H NMR, 证实实例 9 的纯度和结构确认。

比较实例 C5. 2-甲基-丙烯酸 2-(环辛基氧基酰氨基)-乙酯



在 50℃ 下，将环辛醇（3.00 克，23 毫摩尔）、2-异氰酸乙酯甲基丙烯酸酯（3.63 克，23 毫摩尔）、二氯甲烷（10 毫升）与一滴二月桂酸二丁基锡的混合物搅拌三小时。然后减压除去溶剂，并且在硅胶上使用乙酸乙酯/己烷混合物（20/80），经由柱层析纯化粗产物。分离得到油状产物（5.20 克，收率 80%）。经由 $^1\text{H NMR}$ ，证实比较实例 C5 的纯度和结构确认。

实例 10 至 13 和比较实例 C6 至 C9

如实例 3 至 8 所述，使用列于表 3 中的每种复合物组分的相对量，制备牙用组合物。对比较实例 C4 而言，使用商品 3M FILTEK SUPREME Universal Restorative(3M Company)。根据本文所述测试方法，评测这些复合糊剂（实例 10 至 13 和比较实例 C4 和 C6 至 C9）的沃茨收缩和巴科尔硬度。评测结果示于表 4 中。

表 3

成分 (按重量计的 份数)	实例 10	实例 11	实例 12	实例 13	实例 C6	实例 C7	实例 C8	实例 C9
BisGMA	9.16	11.46	13.75	16.04	9.16	11.45	13.75	16.04
实例 3	13.75	11.45	9.16	6.87	----	----	----	----
实例 C2	----	----	----	----	13.75	11.45	9.16	6.87
CPQ	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
EDMAB	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
DPIHFP	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
填料 A	76.69	76.69	76.69	76.69	76.69	76.69	76.69	76.69
总共:	100	100	100	100	100	100	100	100

表 4

实例	沃茨收缩 (%)	巴科尔硬度	
		顶部	底部
10	1.46	74	63
11	1.37	78	70
12	1.47	78	72
13	1.30	77	70
C6	2.10	72	72
C7	2.09	71	74
C8	1.88	72	73
C9	1.82	70	70
C4	1.93	86	85

从表 4 中的结果可以看出，与包含比较实例 C2 和 FILTEK SUPREME 修复剂商品的实例 C6 至 C9 相比，本发明的牙齿复合物（实例 10 至 13）表现出显著改善的收缩值，同时大致保持良好至极好的硬度（巴科尔硬度值）。