



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116350519 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 30

(21) 申请号 202211631888.X	A61K 6/74 (2020.01)
(22) 申请日 2022.12.19	A61K 6/887 (2020.01)
(30) 优先权数据	A61K 6/889 (2020.01)
21218209.1 2021.12.29 EP	A61K 6/77 (2020.01)
(71) 申请人 义获嘉伟瓦登特公司	A61K 6/76 (2020.01)
地址 列支敦士登沙恩	A61K 6/15 (2020.01)
(72) 发明人 N·莫斯奈尔 A·吉安斯米迪斯	A61K 6/62 (2020.01)
D·卡特尔 Y·卡特尔	A61K 6/71 (2020.01)
A·布罗特 T·哈尔德 T·伯克	
B·格瑞本巴尔	
(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理 有限公司 11280	
专利代理师 郭广迅	
(51) Int. Cl.	
A61K 6/73 (2020.01)	

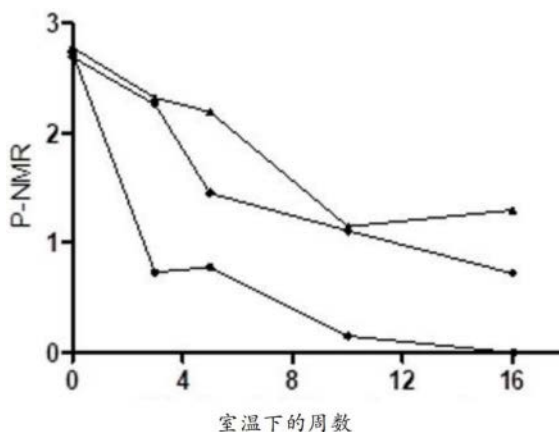
权利要求书4页 说明书11页 附图1页

## (54) 发明名称

具有良好透明度的含硫酸盐或含磷酸盐的自粘性牙科复合粘固剂

## (57) 摘要

一种可自由基聚合的组合物,其包含至少一种酸性可自由基聚合的单体,至少一种氟铝硅酸盐玻璃填料和/或不透射线的玻璃填料和至少一种水溶性硫酸盐和/或磷酸盐。



1. 一种可自由基聚合的组合物,其包含至少一种酸性可自由基聚合的单体和至少一种氟铝硅酸盐玻璃填料和/或不透射线的玻璃填料,其特征在于,其另外包含至少一种水溶性硫酸盐和/或磷酸盐。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其包含作为水溶性硫酸盐的至少一种硫酸的无机盐,其在20℃下的水溶解度为至少100g/1,优选为110至1000g/1,和/或作为水溶性磷酸盐的至少一种正磷酸的无机盐,其在20℃下的水溶解度为至少100g/1,优选为110至1000g/1。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其包含作为水溶性硫酸盐的硫酸钾、硫酸钠、硫酸铵或其混合物,和/或作为水溶性磷酸盐的磷酸钾、磷酸钠、磷酸铵或其混合物。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其包含基于组合物的总质量0.3至9.0重量%,优选0.4至6.0重量%,特别优选0.7至4.0重量%的至少一种水溶性硫酸盐和/或磷酸盐。

5. 根据权利要求4所述的组合物,其包含在每种情况下都基于组合物的总质量

-5至60重量%,优选8至45重量%,特别优选10至35重量%的至少一种不含酸基团的可自由基聚合的单体,

-1至15重量%,优选2至12重量%,特别优选3至10重量%的至少一种含酸基团的可自由基聚合的单体,

-25至80重量%,优选30至75重量%,特别优选40至70重量%的至少一种氟铝硅酸盐玻璃填料和/或不透射线的玻璃填料,

-0.1至8重量%,优选0.5至6重量%,特别优选1至5重量%的至少一种用于自由基聚合的引发剂,和

-0.3至9重量%,优选0.4至6重量%,特别优选0.7至4.0重量%的至少一种水溶性硫酸盐和/或磷酸盐。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其包含在每种情况下都基于组合物的总质量

a) 0.3至9重量%,优选0.4至6重量%,特别优选0.7至4.0重量%的至少一种水溶性硫酸盐和/或磷酸盐,

b) 5至40重量%,优选8至35重量%,特别优选10至30重量%的至少一种不含酸基团的多官能单体,

c) 1至15重量%,优选2至12重量%,特别优选3至10重量%的至少一种含酸基团的可自由基聚合的单体,

d) 0至10重量%,优选0至8重量%,特别优选0至5重量%的一种或多种低聚羧酸,

e) 任选地0.1至20重量%,优选0.5至15重量%,特别优选1至10重量%的一种或多种不含酸基团的单官能单体,

f) 25至80重量%,优选30至75重量%,特别优选40至70重量%的至少一种氟铝硅酸盐玻璃填料和/或不透射线的玻璃填料,

g) 任选地1至50重量%,优选1.5至40重量%,特别优选2至30重量%的一种或多种另外的填料,

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

i) 0至20重量%,优选0.2至10重量%,特别优选1至7重量%的水,和

j) 0.01至5重量%,优选0.1至3重量%,特别优选0.1至2重量%的一种或多种添加剂。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其包含作为多官能单体(b)的选自以下的至少一种单体:双酚A二甲基丙烯酸酯、双GMA(甲基丙烯酸和双酚A二缩水甘油醚的加成产物)、乙氧基化的双酚A二甲基丙烯酸酯或丙氧基化的双酚A二甲基丙烯酸酯如带有3个乙氧基团的双酚A二甲基丙烯酸酯或2,2-双[4-(2-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷、2-(羟甲基)丙烯酸的氨基甲酸乙酯和二异氰酸酯如2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯、UDMA(甲基丙烯酸2-羟乙酯和2,2,4-三甲基六亚甲基-1,6-二异氰酸酯的加成产物)、四甲基亚二甲苯基二氨基甲酸乙酯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或四甲基亚二甲苯基二氨基甲酸乙酯-2-甲基乙二醇二氨基甲酸乙酯二(甲基)丙烯酸酯(V380)、二,三或四乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯以及甘油二和三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯(D<sub>3</sub>MA)、双(甲基丙烯酰氧基甲基)三环-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷(DCP)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯或聚丙二醇二甲基丙烯酸酯如聚乙二醇200-二甲基丙烯酸酯(PEG-200-DMA)或聚乙二醇400-二甲基丙烯酸酯(PEG-400-DMA)、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、可自由基聚合的吡咯烷酮如1,6-双(3-乙烯基-2-吡咯烷酮基)-己烷、双丙烯酰胺如亚甲基双丙烯酰胺或亚乙基双丙烯酰胺、双(甲基)丙烯酰胺如N,N'-二乙基-1,3-双(丙烯酰胺基)丙烷、1,3-双(甲基丙烯酰胺基)丙烷、1,4-双(丙烯酰胺基)丁烷或1,4-双(丙烯酰基)哌嗪及其混合物。

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

9. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其包含选自数均分子质量小于7200g/mol,优选小于7000g/mol,特别优选小于6800g/mol的聚丙烯酸的至少一种低聚羧酸(d)。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其包含选自以下的至少一种单官能单体(e):(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、对枯基苯氧基乙二醇甲基丙烯酸酯(CMP-1E)和甲基丙烯酸2-([1,1'-联苯基]-2-氧基)乙酯(MA-836)、(甲基)丙烯酸三环癸烷甲酯、(甲基)丙烯酸2-(2-联苯氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟乙基丙酯、甲基丙烯酸2-乙酰氧基乙酯及其混合物。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的组合物,其包含具有以下组成的不透射线的玻璃填料(重量%):SiO<sub>2</sub>:20-80;B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2-15;BaO或SrO:0-40;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2-20;CaO和/或MgO:0-20;Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O:各0-10;WO<sub>3</sub>:0-20;ZnO:0-20;La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0-10;ZrO<sub>2</sub>:0-15;P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0-30;Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0-5;和CaF<sub>2</sub>和/或SrF<sub>2</sub>:0-10;或优选SiO<sub>2</sub>:50-75;B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2-15;BaO或SrO:2-35;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2-15;CaO和/或MgO:0-10;和Na<sub>2</sub>O:0-10;和/或

具有以下组成的氟铝硅酸盐玻璃填料(重量%):SiO<sub>2</sub>:20-35;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:15-35;BaO或SrO:10-25;CaO:0-20;ZnO:0-15;P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:5-20;Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O:各0-10;和CaF<sub>2</sub>:0.5-20;或优选地SiO<sub>2</sub>:20-30;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:20-30;BaO或SrO:10-25;CaO:5-20;P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:5-20;Na<sub>2</sub>O:0-10;和CaF<sub>2</sub>:5-20,所有数值都是基于玻璃的总质量,除氟以外的所有组分都以氧化物计算。

12. 权利要求6至11中任一项所述的组合物,其包含催化剂糊剂和基础糊剂,其中所述催化剂糊剂包含在每种情况下都基于催化剂糊剂的总质量

a) 0.3至9重量%,优选0.4至6重量%,特别优选0.7至4.0重量%的至少一种水溶性硫酸盐和/或磷酸盐,

b) 5至40重量%,优选8至35重量%,特别优选10至30重量%的至少一种不含酸基团的多官能单体,

c) 2至多至30重量%,优选4至24重量%,特别优选6至20重量%的至少一种含酸基团的单体,

d) 0至20重量%,优选0至16重量%,特别优选0至10重量%的一种或多种低聚羧酸,

e) 任选地0.1至20重量%,优选0.5至15重量%,特别优选1至10重量%的一种或多种不含酸基团的单官能单体,

f) 25至80重量%,优选30至75重量%,特别优选40至70重量%的至少一种FAS和/或玻璃填料,

g) 任选地1至50重量%,优选1.5至40重量%,特别优选2至30重量%的一种或多种另外的填料,

h) 0.01至16重量%,优选0.02至12重量%,特别优选0.03至10重量%的至少一种过氧化物和/或氢过氧化物以及任选地至少一种光引发剂,

i) 0至20重量%,优选0.2至10重量%,特别优选1至7重量%的水,和

j) 0.001至5重量%,优选0.03至3重量%,特别优选0.05至2重量%的一种或多种添加剂,

并且其中所述基础糊剂包含在每种情况下都基于基础糊剂的总质量

a) 不适用,

b) 5至40重量%,优选8至35重量%,特别优选10至30重量%的至少一种不含酸基团的多官能单体,

c) 不适用,

d) 不适用,

e) 任选地0.1至20重量%,优选0.5至15重量%,特别优选1至10重量%的一种或多种不含酸基团的单官能单体,

f) 25至80重量%,优选30至75重量%,特别优选40至70重量%的至少一种FAS和/或玻璃填料,

g) 任选地1至50重量%,优选1.5至40重量%,特别优选2至30重量%的一种或多种另外的填料,

h) 0.01至16重量%,优选0.02至12重量%,特别优选0.03至10重量%的至少一种合适的还原剂和任选地光引发剂,

i) 0至20重量%,优选0.2至10重量%,特别优选1至7重量%的水,和

j) 0.001至5重量%,优选0.03至3重量%,特别优选0.05至2重量%的一种或多种添加剂。

13. 权利要求12所述的组合物,其中所述催化剂糊剂和基础糊剂各自包含在双推式注射器的不同腔室中。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的组合物作为牙科材料, 优选作为牙科粘固剂、涂覆材料、饰面材料、修复性复合材料或泥封粘固剂的治疗用途。

15. 根据权利要求1至13中任一项的组合物用于制造或修复牙科修复体, 特别是嵌体、高嵌体、牙冠或牙桥的非治疗用途。

## 具有良好透明度的含硫酸盐或含磷酸盐的自粘性牙科复合粘固剂

### 技术领域

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

### 背景技术

[0002] 复合材料在牙科领域主要用于制造直接和间接填充物，即作为直接和间接填充复合材料，以及作为粘固剂。复合材料的可聚合有机基体通常由单体、引发剂组分和稳定剂的混合物组成。二甲基丙烯酸酯的混合物通常用作单体，其也可包含单官能单体和官能化的单体。通常使用的二甲基丙烯酸酯是2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基)苯基]丙烷(双-GMA)、1,6-双[2-甲基丙烯酰氧基乙氧基羰基氨基]-2,2,4-三甲基己烷(UDMA)，它们具有高粘度，得到具有良好机械性质和低聚合收缩率的聚合物。主要使用三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯(D<sub>3</sub>MA)或双(3-甲基丙烯酰氧基甲基)三环-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷(DCP)作为反应性稀释剂。单官能甲基丙烯酸酯如对枯基苯氧基乙二醇甲基丙烯酸酯(CMP-1E)也适用于降低粘度，并引起网络密度的降低和双键转化的增加。

[0003] 为了制造自粘性复合材料，使用强酸性粘合剂单体如10-甲基丙烯酰氧基癸基磷酸二氢酯(MDP)，其通过离子关系蚀刻牙齿结构并引起至牙釉质/牙本质的粘附。粘合剂单体赋予复合材料自粘性性质，因此使复合材料能够在未用牙釉质/牙本质粘合剂预处理牙齿结构的情况下使用，这使得它们的使用特别吸引人。

[0004] 除了有机基体外，复合材料还含有一种或多种填料，这些填料通常用可聚合偶联剂如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷进行表面改性。填料改善材料的机械性质(强度、弹性模量、耐磨性)和加工性质(糊剂稠度、可雕刻性)，并赋予不透射线性。

[0005] 有问题的是，酸性粘合剂单体经常与填料不利地相互作用。例如，酸性粘合单体通过形成不溶性盐结合至填料的表面，或者它们在储存期间与从填料释放的离子形成难溶的盐。这导致树脂基体中的粘合单体浓度的显著降低，这与粘合性质的降低或甚至丧失有关。因此，带有酸性粘合剂单体的复合材料具有仅有限的储存稳定性。

[0006] 基于甲基丙烯酸酯的牙科材料根据施加现场使用自由基光引发剂、热引发剂或氧化还原引发剂体系通过自由基聚合固化。双重固化体系包括光引发剂和氧化还原引发剂的组合。

[0007] 复合粘固剂通常含有氧化还原体系，因为即使当由于透光率不足而不可能进行光固化时，它们也确保充分的固化。基于过氧化二苯甲酰(DBPO)与芳叔胺如N,N-二乙醇对甲苯胺(DEPT)、N,N-二甲基对称二甲苯胺(DMSX)或N,N-二乙基-3,5-二叔丁基苯胺(DABA)的混合物的氧化还原引发剂体系是通常使用的。由于基于DBPO/胺的氧化还原引发剂体系中的自由基形成受到强酸的大大削弱，且因此也受到强酸性粘合剂单体大大削弱，所以优选含有氢过氧化枯烯与硫脲如乙酰基硫脲组合的氧化还原引发剂体系。

[0008] 为了确保氧化还原引发剂的足够储存稳定性,基于氧化还原引发剂体系的材料通常以所谓的2-组分(2C)体系使用,由此氧化剂(过氧化物或氢过氧化物)和还原剂(胺、亚硫酸、巴比妥酸盐、硫脲等)被引入分开的组分。在使用前将它们混合在一起。为了混合,优选使用双推式注射器,其具有分开的圆柱形腔室以容纳这些组分。这些组分被两个相互连接的活塞同时推出腔室,并在喷嘴中混合在一起。为了获得尽可能均匀的混合物,有利的是将组分以大致相等的体积比例混合在一起。

[0009] 常规泥封(luting)粘固剂如ZnO丁子香酚粘固剂、磷酸锌粘固剂、玻璃离聚物粘固剂(GIC)和树脂改性的玻璃离聚物粘固剂(RMGI)不适合使用双推式注射器,因为它们含有粉末组分,这使得组分的混合相当地更困难。此外,玻璃离聚物粘固剂具有仅低的透明度和相对差的机械性质。

[0010] DE 10021605A1公开基于环氧树脂的含有铵盐,例如硫酸铵或硫酸氢铵,与碱性钙盐组合的牙科填充材料。优选的钙盐是氧化钙和氢氧化钙。与湿气接触时,铵盐通过与碱性钙盐反应形成氨,这引起环氧树脂硬化。还形成石膏,据言石膏通过在结晶过程中膨胀改善牙齿和牙根填料的边缘密封。

## 发明内容

[0011] 本发明的目的是提供具有良好透明度和良好机械性质的储存稳定的自粘性牙科复合材料,其可以作为2-组分体系使用双推式注射器良好地混合和施加,并且其特别适合作为牙科泥封粘固剂。

[0012] 该目的通过含填料的可自由基聚合的组合物实现,该组合物包含至少一种酸性可自由基聚合的单体、至少一种氟铝硅酸盐玻璃填料和/或不透射线的玻璃填料以及至少一种在20℃下水溶性的硫酸盐和/或磷酸盐。令人惊讶地,发现水溶性硫酸盐或磷酸盐显著提高含有酸性单体与至少一种氟铝硅酸盐玻璃填料和/或不透射线的玻璃填料组合的组合物的储存稳定性。

[0013] 根据本发明,优选的硫酸盐是硫酸的无机盐,优选的磷酸盐是正磷酸( $H_3PO_4$ )的无机盐。水溶性硫酸盐或磷酸盐优选为水溶解度为至少100g/l,优选110至1000g/l,特别优选150至800g/l的硫酸盐或磷酸盐。优选的水溶性硫酸盐是硫酸钾( $K_2SO_4$ ;水溶度111g/l)、硫酸钠( $Na_2SO_4$ ;水溶解度170g/l),特别优选硫酸铵( $(NH_4)_2SO_4$ ;水溶解度754g/l)。优选的水溶性磷酸盐是磷酸钾( $K_3PO_4$ ;水溶度508g/l)、磷酸钠( $Na_3PO_4$ ;水溶解度285g/l),特别优选磷酸铵( $(NH_4)_3PO_4$ ;水溶解度580g/l)。所有的溶解度数据都是指在20℃下在水中的溶解度。

[0014] 一种或多种水溶性硫酸盐和/或水溶性磷酸盐优选以至少0.3重量%,特别是至少0.4重量%的总量添加。根据本发明,含有最高达0.3至9.0重量%,更优选0.4至6.0重量%,最优选0.7至4.0重量%的至少一种水溶性硫酸盐和/或磷酸盐的组合物是优选的。除非另有说明,本文的所有百分比都基于组合物的总质量。硫酸盐或磷酸盐可以以溶解形式或优选以固体形式存在。根据本发明,硫酸盐是优选的。

[0015] 根据本发明的组合物含有至少一种可自由基聚合的单体,优选一种或多种单官能单体和/或多官能单体。多官能单体被理解为具有两个或更多,优选2至4个,特别优选2个可自由基聚合基团的化合物。相应地,单官能单体具有仅一个可自由基聚合基团。多官能单体具有交联性质,因此也被称为交联单体。优选的可自由基聚合基团是(甲基)丙烯酸酯、(甲

基)丙烯酰胺和乙烯基团。

[0016] 根据本发明,对含有酸基团的单体和不含酸基团的单体进行了区分。根据本发明的组合物含有至少一种不含酸基团的单体和至少一种含酸基团的单体和/或低聚物。根据本发明,包含重量比为1:5至1:36,特别优选1:6至1:25,最优选1:7至1:20的含酸基团的单体和不含酸基团的单体的组合物是优选的。

[0017] 不含酸基团的单体

[0018] 优选的是包含至少一种(甲基)丙烯酸酯,更优选至少一种单官能或多官能甲基丙烯酸酯,最优选至少一种单官能或双官能甲基丙烯酸酯或其混合物的组合物。

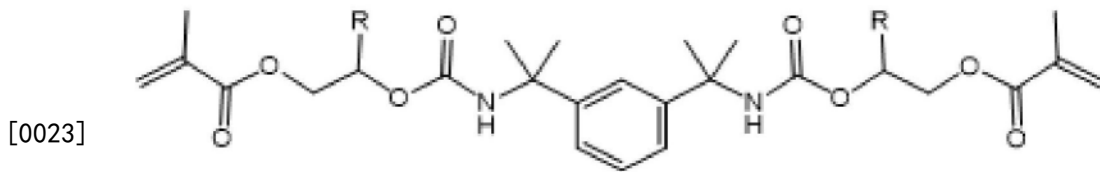
[0019] 优选的单官能(甲基)丙烯酸酯是(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯或(甲基)丙烯酸异冰片酯、对枯基苯氧基乙二醇甲基丙烯酸酯(CMP-1E)和甲基丙烯酸2-([1,1'-联苯基]-2-氧基)乙酯(MA-836)、(甲基)丙烯酸三环癸烷甲酯和(甲基)丙烯酸2-(2-联苯氧基)乙酯。CMP-1E和MA-836是特别优选的。

[0020] 根据一个实施方案,根据本发明的组合物优选包含至少一种官能化单官能(甲基)丙烯酸酯。官能化单体被理解为除了至少一个可自由基聚合的基团外,还带有至少一个官能团,优选羟基基团的那些单体。优选的官能化单(甲基)丙烯酸酯是(甲基)丙烯酸2-羟乙酯和(甲基)丙烯酸羟乙基丙酯以及甲基丙烯酸2-乙酰氧基乙酯。甲基丙烯酸羟乙酯是特别优选的。下面提到的含酸基团的单体不是本发明意义上的官能化单体。

[0021] 优选的双官能(甲基)丙烯酸酯和多官能(甲基)丙烯酸酯是双酚A二甲基丙烯酸酯、双GMA(甲基丙烯酸和双酚A二缩水甘油醚的加成产物)、乙氧基化的双酚A二甲基丙烯酸酯或丙氧基化的双酚A二甲基丙烯酸酯例如带有3个乙氧基基团的双酚A二甲基丙烯酸酯SR-348c(Sartomer)或2,2-双[4-(2-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷、2-(羟甲基)丙烯酸的氨基甲酸乙酯和二异氰酸酯如2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯、UDMA(甲基丙烯酸2-羟乙酯和2,2,4-三甲基六亚甲基-1,6-二异氰酸酯的加成产物)、四甲基亚二甲苯基二氨基甲酸乙酯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或四甲基亚二甲苯基二氨基甲酸乙酯-2-甲基乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(V380)、二,三或四乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯以及甘油二和三甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯(D<sub>3</sub>MA)、双(甲基丙烯酰氧基甲基)三环-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷(DCP)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯或聚丙二醇二甲基丙烯酸酯如聚乙二醇200-二甲基丙烯酸酯或聚乙二醇400-二甲基丙烯酸酯(PEG-200-或PEG-400-DMA)或1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯。双GMA、UDMA、V-380、三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)和PEG-400-DMA(NK酯9G)是特别优选的。

[0022] 单体四甲基亚二甲苯基二氨基甲酸乙酯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或四甲基亚二甲苯基二氨基甲酸乙酯-2-甲基乙二醇二氨基甲酸乙酯二(甲基)丙烯酸酯(V380)具有下式:





### V380 (R=H、CH<sub>3</sub>)

[0024] 在所式式中,基团R各自独立地是H或CH<sub>3</sub>,并且基团可具有相同的含义或不同的含义。优选地,使用包含其中两个基团都是H的分子、其中两个基团都是CH<sub>3</sub>的分子和其中一个基团是H而另一个基团是CH<sub>3</sub>的分子,H与CH<sub>3</sub>的比例优选为7:3的混合物。这种混合物例如可通过使1,3-双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯与甲基丙烯酸2-羟丙酯和甲基丙烯酸2-羟乙酯反应得到。

[0025] 其他优选的双官能单体是可自由基聚合的吡咯烷酮如1,6-双(3-乙烯基-2-吡咯烷酮)-己烷、或可商购的双丙烯酰胺如亚甲基双丙烯酰胺或亚乙基双丙烯酰胺、以及双(甲基)丙烯酰胺如N,N'-二乙基-1,3-双(丙烯酰胺基)丙烷、1,3-双(甲基丙烯酰胺基)丙烷、1,4-双(丙烯酰胺基)丁烷或1,4-双(丙烯酰基)哌嗪,它们可由相应的二胺与(甲基)丙烯酰氯的反应合成。N,N'-二乙基-1,3-双(丙烯酰胺基)丙烷(V-392)是特别优选的。这些单体的特征在于高水解稳定性。

[0026] 含酸基团的单体和低聚物

[0027] 根据本发明的组合物含有至少一种酸性可自由基聚合的单体。酸性可自由基聚合的单体是除了含有至少一个可自由基聚合基团外,还含有至少一个酸基团,优选磷酸酯基团、磷酸基团或羧基基团,特别优选至少一个磷酸酯基团的单体。酸性单体在此也被称为粘合物或粘合物。优选的是含有至少一个(甲基)丙烯酸酯,特别是甲基丙烯酸酯基团作为可自由基聚合基团的粘合物。

[0028] 优选的含有至少一个酸基团的单体是磷酸酯单体和磷酸单体。特别优选的是2-甲基丙烯酰氧基乙基苯基磷酸氢酯、10-甲基丙烯酰氧基癸基磷酸二氢酯(MDP)、甘油二甲基丙烯酸酯磷酸二氢酯或二季戊四醇五甲基丙烯酰氧基磷酸酯、4-乙烯基苄基磷酸、2-[4-(二羟基磷酰基)-2-氧杂-丁基]-丙烯酸或水解稳定酯如2-[4-(二羟基磷酰基)-2-氧杂-丁基]-丙烯酸-2,4,6-三甲基苯基酯。特别优选MDP、2-甲基丙烯酰氧基乙基苯基磷酸氢酯和甘油二甲基丙烯酸酯磷酸二氢酯。

[0029] 其他含有酸基团的优选单体是含有至少一个COOH基团的可聚合单体。特别优选的是4-(甲基)丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酐、10-甲基丙烯酰氧基癸基丙二酸、N-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基)-N-苯基甘氨酸和4-乙烯基苯甲酸。

[0030] 根据另一个优选的实施方案,根据本发明的组合物另外含有至少一种酸性可自由基聚合的低聚物。低聚物理解为聚合度P<sub>n</sub>为2至100的聚合物(P<sub>n</sub>=M<sub>n</sub>/M<sub>u</sub>;M<sub>n</sub>:数均聚合物摩尔质量,M<sub>u</sub>:单体单元的摩尔质量)。酸性可自由基聚合的低聚物具有至少一个酸基团,优选羧基基团,以及至少一个可自由基聚合基团,优选(甲基)丙烯酸酯基团,特别是甲基丙烯酸酯基团。

[0031] 根据本发明优选的含有酸基团的低聚物为低聚羧酸如聚丙烯酸,优选地其数均分子量M<sub>n</sub>小于7200g/mol,优选小于7000g/mol,特别优选小于6800g/mol,其中M<sub>n</sub>优选范围为

800至7200g/mol,更优选500至7000g/mol,更特别优选500至6800g/mol。含有(甲基)丙烯酸酯基团的低聚羧酸是特别优选的。这些可以例如通过使低聚聚丙烯酸与缩水甘油甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯反应得到。

[0032] 除非另有说明,本文中低聚物和聚合物的摩尔质量是数均摩尔质量,其绝对值可通过已知的冰点降低(冰点降低测定法)、沸点升高(沸点升高测定法)或通过蒸气压降低(蒸气压渗透法)的方法来测定。优选地,低聚物和聚合物的数均分子量是通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的。这是一种相对的方法,在这种方法中,分子根据其大小被分离,更准确地说,根据其流体力学体积被分离。绝对摩尔质量是通过用已知标准进行校准来测定的。

[0033] 根据本发明的组合物还优选含有水。已经发现,在每种情况下都基于组合物的总质量,水含量为1至7重量%,特别优选1至5重量%,带来对牙本质和牙釉质的粘结效果的改善。

[0034] 根据本发明的组合物进一步包含至少一种用于引发自由基聚合的引发剂,优选光引发剂。优选的光引发剂是二苯甲酮、苯偶姻及其衍生物、 $\alpha$ -二酮或其衍生物如9,10-菲醌、1-苯基-丙烷-1,2-二酮、丁二酮和4,4'-二氯苯偶酰。特别优选地,使用樟脑醌(CQ)和2,2-二甲氧基-2-苯基-苯乙酮,最优选地,将 $\alpha$ -二酮与作为还原剂的胺组合使用,作为还原剂的胺如4-(二甲基氨基)苯甲酸乙酯(EDMAB)、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、N,N-二甲基-对称-二甲苯胺或三乙醇胺。进一步优选的是Norrish I型光引发剂,特别是酰基磷氧化物或双酰基磷氧化物,最优选地,单酰基三烷基锗、二酰基二烷基锗和四酰基锗化合物如苯甲酰基三甲基锗、二苯甲酰基二乙基锗、双(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基锗(Ivocerin<sup>®</sup>)、四苯甲酰基锗或四(邻甲基苯甲酰基)锗。也可以使用各种光引发剂的混合物,例如双(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基锗或四(邻甲基苯甲酰基)锗与樟脑醌和4-二甲基氨基苯甲酸乙酯组合。

[0035] 进一步优选的是含有用于引发自由基聚合的氧化还原引发剂的组合物,优选基于氧化剂和还原剂的氧化还原引发剂。优选的氧化剂是过氧化物,特别是氢过氧化物。特别优选的过氧化物是过氧化苯甲酰。优选的氢过氧化物是EP 3692976 A1中公开的低气味氢过氧化枯烯衍生物,EP 21315089.9中公开的低聚CHP衍生物,特别是4-(2-氢过氧丙烷-2-基)苯基丙酸酯和氢过氧化枯烯(CHP)。

[0036] 优选的用于与过氧化物组合的还原剂是叔胺如N,N-二甲基对甲苯胺、N,N-二羟乙基对甲苯胺、对二甲氨基苯甲酸乙酯或其他芳族二烷基胺、抗坏血酸、亚磺酸、硫醇和/或氢硅烷。

[0037] 优选的用于与氢过氧化物组合的还原剂是硫脲衍生物,特别是EP1754465A1的第[0009]段中所列的化合物。特别优选的是甲基硫脲、乙基硫脲、烯丙基硫脲、丁基硫脲、己基硫脲、辛基硫脲、苄基硫脲、1,1,3-三甲基硫脲、1,1-二烯丙基硫脲、1,3-二烯丙基硫脲、1-(2-吡啶基)-2-硫脲、乙酰基硫脲、丙酰基硫脲、丁酰基硫脲、戊酰基硫脲、己酰基硫脲、庚酰基硫脲、辛酰基硫脲、壬酰基硫脲、癸酰基硫脲、苯甲酰基硫脲及其混合物。非常特别优选的是乙酰基硫脲、烯丙基硫脲、吡啶基硫脲和苄基硫脲以及己酰基硫脲及其混合物,以及可聚合的硫脲衍生物如N-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基琥珀酰基)-硫脲和N-(4-乙烯基苯甲酰基)-硫脲。此外,可以有利地使用一种或多种所述硫脲衍生物与一种或多种咪唑的组合。优选的咪唑是2-巯基-1-甲基咪唑或2-巯基苯并咪唑。

[0038] 根据一个优选的实施方案,根据本发明的组合物除了包含至少一种氢过氧化物和

至少一种硫脲衍生物外,还可以进一步包含至少一种用于加速固化的过渡金属化合物。根据本发明优选的过渡金属化合物是衍生自具有至少两种稳定氧化态的过渡金属的化合物。特别优选的是元素铜的化合物、铁的化合物、钴的化合物、镍的化合物和锰的化合物。这些金属具有以下稳定的氧化态:Cu(I)/Cu(II)、Fe(II)/Fe(III)、Co(II)/Co(III)、Ni(II)/Ni(III)、Mn(II)/Mn(III)。特别优选含有至少一种铜化合物的组合物。过渡金属化合物优选以催化量使用,特别优选以10至200ppm的量使用。这些量不导致牙科材料的变色。由于过渡金属的良好单体溶解性,因此优选以其乙酰丙酮化物、2-乙基己酸盐或四氢吡喃加合物的形式使用这些过渡金属。进一步优选的是它们与多齿配体如2-(2-氨基乙基氨基)乙醇、三亚乙基四胺、丁二酮肟、8-羟基喹啉、2,2'-联吡啶或1,10-菲咯啉的络合物。根据本发明特别优选的引发剂是氢过氧化枯烯(CHP)与上述硫脲衍生物和乙酰丙酮化铜(II)中的至少一种的混合物。

[0039] 根据本发明的组合物优选不含巴比妥酸或巴比妥酸衍生物如1,3,5-三甲基巴比妥酸、1-苄基-5-苯基巴比妥酸、5-丁基巴比妥酸或1-环己基-5-乙基巴比妥酸。含有巴比妥酸盐的组合物具有不令人满意的储存稳定性,因为巴比妥酸盐通过用大气氧的氧化形成引发聚合的自由基。此外,巴比妥酸盐具有不良的生理影响如心动过缓、低血压或血液紊乱。

[0040] 根据本发明的组合物含有至少一种无机填料。含有填料的组合物被称为复合材料。优选的是含有至少一种氟铝硅酸盐玻璃填料(FAS填料)和/或不透射线的玻璃填料的组合物。

[0041] 优选的不透射线的玻璃填料具有以下组成(重量%): $\text{SiO}_2$ :20-80; $\text{B}_2\text{O}_3$ :2-15; $\text{BaO}$ 或 $\text{SrO}$ :0-40; $\text{Al}_2\text{O}_3$ :2-20; $\text{CaO}$ 和/或 $\text{MgO}$ :0-20; $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ :各0-10; $\text{WO}_3$ :0-20; $\text{ZnO}$ :0-20; $\text{La}_2\text{O}_3$ :0-10; $\text{ZrO}_2$ :0-15; $\text{P}_2\text{O}_5$ :0-30; $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 或 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ :0-5;和 $\text{CaF}_2$ 和/或 $\text{SrF}_2$ :0-10。特别优选的是具有以下组成的不透射线的玻璃填料(重量%): $\text{SiO}_2$ :50-75; $\text{B}_2\text{O}_3$ :2-15; $\text{BaO}$ 或 $\text{SrO}$ :2-35; $\text{Al}_2\text{O}_3$ :2-15; $\text{CaO}$ 和/或 $\text{MgO}$ :0-10;和 $\text{Na}_2\text{O}$ :0-10。

[0042] 特别优选的FAS填料具有以下组成(重量%): $\text{SiO}_2$ :20-35; $\text{Al}_2\text{O}_3$ :15-35; $\text{BaO}$ 或 $\text{SrO}$ :10-25; $\text{CaO}$ :0-20; $\text{ZnO}$ :0-15; $\text{P}_2\text{O}_5$ :5-20; $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ :各0-10;和 $\text{CaF}_2$ :0.5-20。特别优选的是具有以下组成的FAS填料(重量%): $\text{SiO}_2$ :20-30; $\text{Al}_2\text{O}_3$ :20-30; $\text{BaO}$ 或 $\text{SrO}$ :10-25; $\text{CaO}$ :5-20; $\text{P}_2\text{O}_5$ :5-20; $\text{Na}_2\text{O}$ :0-10;和 $\text{CaF}_2$ :5-20。

[0043] 所有的数据都是指玻璃的总质量,除氟以外的所有组分都以氧化物计算,这对于玻璃和玻璃陶瓷是通常计法。

[0044] FAS填料和不透射线的玻璃填料的平均粒度优选为0.2至20 $\mu\text{m}$ ,特别优选为0.4至5 $\mu\text{m}$ 。

[0045] 在每种情况下都基于组合物的总质量,根据本发明的组合物优选含有25至80重量%,更优选30至75重量%,最优选40至70重量%的FAS填料和/或不透射线的玻璃填料。

[0046] 除了上述FAS和不透射线的玻璃填料外,根据本发明的组合物还可以含有其他填料。

[0047] 优选的其他填料是金属氧化物,特别优选混合氧化物,其含有60至80重量%的 $\text{SiO}_2$ 和至少一种金属氧化物 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和/或 $\text{La}_2\text{O}_3$ ,使得总量合计达100%。混合氧化物如 $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 可例如通过金属醇盐的水解共缩合获得。金属氧化物优选具有0.05至10 $\mu\text{m}$ ,特别优选0.1至5 $\mu\text{m}$ 的平均粒度。

[0048] 其他优选的另外的填料是初级粒度为0.01-0.15 $\mu\text{m}$ 的气相二氧化硅或沉淀二氧化硅,以及粒度为0.1至15 $\mu\text{m}$ ,优选0.2至5 $\mu\text{m}$ 的石英或玻璃陶瓷粉末,以及三氟化镱。三氟化镱优选具有80至900nm,特别优选100至300nm的粒度。在每种情况下都基于组合物的总质量,这些填料优选以0.1至40重量%,更优选0.2至35重量%的量,非常特别优选地以0.3至25重量%的量使用。

[0049] 此外,所谓的复合填料优选作为其他填料。这些填料也被称为异填料(isofiller)。这些是碎片状聚合物,其又含有填料,优选热解 $\text{SiO}_2$ 和/或三氟化镱。优选的是基于二甲基丙烯酸酯的聚合物。为了制造异填料,一种或多种填料被掺入到例如二甲基丙烯酸酯树脂基体中,随后将得到的复合糊剂进行热聚合,然后进行研磨。

[0050] 根据本发明优选的复合填料可以例如通过以下制备:热固化双GMA(8.80重量%)、UDMA(6.60重量%)、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯(5.93重量%)、过氧化二苯甲酰+2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(合计0.67重量%)、玻璃填料(平均粒度0.4 $\mu\text{m}$ ;53.0重量%) and  $\text{YbF}_3$ (25.0重量%)的混合物,然后将固化的材料研磨到期望的粒度。所有的百分比是指复合填料的总质量。

[0051] 所谓的惰性化填料也可以用作其他填料。这些是其表面涂覆有扩散阻挡层如基于溶胶-凝胶的扩散阻挡层或涂覆有聚合物层如PVC的玻璃填料。优选的填料是EP 2103296A1中描述的那些。

[0052] 为了改善填料和基体之间的结合,填料优选用甲基丙烯酸酯官能化的硅烷如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷进行表面改性。

[0053] 在每种情况下都基于组合物的总质量,根据本发明的组合物优选含有1至50重量%,更优选1.5至40重量%,最优选2至30重量%的一种或多种其他填料,优选一种或多种金属氧化物、热解二氧化硅和/或沉淀二氧化硅。

[0054] 除非另有说明,本文的所有粒度都是体积平均的粒度(D50值),即所有颗粒共有的总体积的50%包含在直径小于所述值的颗粒中。D10值相应地是总填料体积的10%小于规定值的体积直径。

[0055] 在0.1 $\mu\text{m}$ 到1000 $\mu\text{m}$ 范围的粒度测定优选通过静态光散射(SLS)进行,例如使用LA-960静态激光散射粒度分析仪(Horiba,日本)或使用Microtrac S100粒度分析仪(Microtrac,美国)进行。在这里,波长为655nm的激光二极管和波长为405nm的LED被用作光源。使用两种具有不同波长的光源使能够在仅一次测量运行中测量样品的整个粒度分布,由此测量是以湿法进行的。为此目的,制备填料的水性分散体,在流动池中测量其散射光。用于计算粒度和粒度分布的散射光分析是根据根据DIN/ISO 13320的米氏理论进行的。优选通过水性颗粒分散体的动态光散射(DLS),优选使用波长为633nm的He-Ne激光,在90°的散射角和在25°C下,例如使用Malvern Zetasizer Nano ZS(Malvern Instruments, Malvern UK)进行1nm至0.1 $\mu\text{m}$ 范围的粒度测量。

[0056] 在聚集和结块的颗粒的情况下,可以从TEM图像中确定初级粒度。透射电子显微术(TEM)优选使用Philips CM30 TEM以300kV的加速电压进行。对于样品制备,将颗粒分散体的小滴沉积在涂覆有碳的50Å厚的铜格栅(筛孔尺寸为300目)上,然后蒸发溶剂。对颗粒进行计数并计算算术平均值。

[0057] 根据本发明的组合物还可以含有另外的添加剂,特别是稳定剂、着色剂、相转移催

化剂、杀微生物剂、氟离子供给添加剂如氟化物盐,特别是NaF或氟化铵,或氟硅烷、光学增白剂、增塑剂和/或紫外线吸收剂。

[0058] 优选地,根据本发明的组合物包含:

[0059] -5至60重量%,优选8至45重量%,特别优选10至35重量%的至少一种不含酸基团的自由基聚合的单体,

[0060] -1至15重量%,优选2至12重量%,特别优选3至10重量%的至少一种含酸基团的自由基聚合的单体,

[0061] -25至80重量%,优选30至75重量%,特别优选40至70重量%的至少一种FAS填料和/或不透射线的玻璃填料,

[0062] -0.1至8重量%,优选0.5至6重量%,特别优选1至5重量%的至少一种用于自由基聚合的引发剂,和

[0063] -0.3至9重量%,优选0.4至6重量%,特别优选0.7至4.0重量%的至少一种水溶性硫酸盐和/或磷酸盐。

[0064] 除非另有说明,本文的所有百分比都是基于组合物的总质量。所有用于自由基聚合的单体(多官能和单官能)的量仅指不含酸基团的单体,且不包括含有酸基团的单体。

[0065] 引发剂可以是氧化还原引发剂、光引发剂,或用于双重固化的引发剂。所提到的量包括所有的引发剂组分,即这些引发剂本身,必要时还包括还原剂、过渡金属化合物等。根据本发明,优选含有至少一种氧化还原引发剂的组合物或含有至少一种氧化还原引发剂和至少一种光引发剂的组合物。

[0066] 根据本发明,特别优选包含在每种情况下都基于组合物的总质量的以下成分的那些组合物:

[0067] a) 0.3至9重量%,优选0.4至6重量%,特别优选0.7至4.0重量%的至少一种水溶性硫酸盐和/或磷酸盐,

[0068] b) 5至40重量%,优选8至35重量%,特别优选10至30重量%的至少一种不含酸基团的多官能单体,

[0069] c) 1至15重量%,优选2至12重量%,特别优选3至10重量%的至少一种含酸基团的自由基聚合的单体,

[0070] d) 0至10重量%,优选0至8重量%,特别优选0至5重量%的一种或多种低聚羧酸,

[0071] e) 任选地0.1至20重量%,优选0.5至15重量%,特别优选1至10重量%的一种或多种不含酸基团的单官能单体,

[0072] f) 25至80重量%,优选30至75重量%,特别优选40至70重量%的至少一种FAS填料和/或不透射线的玻璃填料,

[0073] g) 任选地1至50重量%,优选1.5至40重量%,特别优选2至30重量%的一种或多种另外的填料,

[0074] h) 0.1至8重量%,优选0.5至6%,特别优选1至5重量%的至少一种用于自由基聚合的引发剂,

[0075] i) 0至20重量%,优选0.2至10重量%,特别优选1至7重量%的水,和

[0076] j) 0.01至5重量%,优选0.1至3重量%,特别优选0.1至2重量%的一种或多种添加剂。

[0077] 含有氧化还原引发剂的组合物也被称为自固化。它们优选以两个空间上分离的组分的形式使用,即作为双组分体系(2C体系)使用。氧化剂和还原剂被加入组合物的分开的组分中。一种组分,即所谓的催化剂糊剂,含有氧化剂,优选过氧化物或氢过氧化物,而第二组分,即所谓的基础糊剂,含有相应的还原剂和任选的光引发剂以及任选地催化量的过渡金属化合物。聚合是通过混合各组分引发的。含有氧化还原引发剂和光引发剂两者的组合物被称为双固化。

[0078] 在双组分组合物中,水溶性硫酸盐和/或磷酸盐优选被添加到含有强酸性粘合剂单体、FAS填料和/或不透射线的玻璃填料的组分中。

[0079] 根据本发明,优选双组份体系。它们优选是自固化的或双固化的。糊剂在使用前不久被混合在一起,优选用双推式注射器混合在一起。

[0080] 催化剂糊剂优选具有在每种情况下都基于催化剂糊剂的总质量的以下组成:

[0081] a) 0.3至9重量%,优选0.4至6重量%,特别优选0.7至4.0重量%的至少一种水溶性硫酸盐和/或磷酸盐,

[0082] b) 5至40重量%,优选8至35重量%,特别优选10至30重量%的至少一种多官能单体,

[0083] c) 2至30重量%,优选4至24重量%,特别优选6至20重量%的至少一种含酸基团的单体,

[0084] d) 0至20重量%,优选0至16重量%,特别优选0至10重量%的一种或多种低聚羧酸,

[0085] e) 任选地0.1至20重量%,优选0.5至15重量%,特别优选1至10重量%的一种或多种单官能单体,

[0086] f) 25至80重量%,优选30至75重量%,特别优选40至70重量%的至少一种FAS和/或玻璃填料,

[0087] g) 任选地1至50重量%,优选1.5至40重量%,特别优选2至30重量%的一种或多种另外的填料,

[0088] h) 0.01至16重量%,优选0.02至12重量%,特别优选0.03至10重量%的至少一种过氧化物和/或氢过氧化物以及任选地至少一种光引发剂,

[0089] i) 0至20重量%,优选0.2至10重量%,特别优选1至7重量%的水,和

[0090] j) 0.001至5重量%,优选0.03至3重量%,特别优选0.05至2重量%的一种或多种添加剂。

[0091] 基础糊剂优选具有在每种情况下都基于基础糊剂的总质量的以下组成:

[0092] a) 不适用,

[0093] b) 5至40重量%,优选8至35重量%,特别优选10至30重量%的至少一种多官能单体,

[0094] c) 不适用,

[0095] d) 不适用,

[0096] e) 任选地0.1至20重量%,优选0.5至15重量%,特别优选1至10重量%的一种或多种单官能单体,

[0097] f) 25至80重量%,优选30至75重量%,特别优选40至70重量%的至少一种FAS和/

或玻璃填料，

[0098] g) 任选地1至50重量%，优选1.5至40重量%，特别优选2至30重量%的一种或多种另外的填料，

[0099] h) 0.01至16重量%，优选0.02至12重量%，特别优选0.03至10重量%的至少一种合适的还原剂和任选地光引发剂，

[0100] i) 0至20重量%，优选0.2至10重量%，特别优选1至7重量%的水，和

[0101] j) 0.001至5重量%，优选0.03至3重量%，特别优选0.05至2重量%的一种或多种添加剂。

[0102] 对于施加，优选地将催化剂糊剂和基础糊剂以大致相等的比例混合在一起。因此，它们特别适用双推式注射器施加。

[0103] 双推式注射器具有两个分开的用于容纳基础糊剂和催化剂糊剂的圆柱形腔室。组分被两个相互连接的活塞同时压出腔室，优选地被强制通过混合插管并在其中混合在一起。为了压出糊剂，注射器可被插入所谓的手动分配器中，这改善注射器的操作。

[0104] 根据本发明的组合物的特征在于高储存稳定性和优选大于10%的改善的透明度，以及对牙釉质/牙本质的良好自粘性。它们特别适合作为由牙医用于修复受损牙齿的口内使用的牙科材料(治疗用途)，特别是作为牙科粘固剂、涂层材料或饰面材料、填充复合材料，特别是作为泥封粘固剂。透明度以实施例描述的方式确定。

[0105] 对于受损牙齿的治疗，优选地由牙医在第一步中制备这些组合物。随后，将根据本发明的至少一种组合物施加到准备好的牙齿上或施加到准备好的牙齿中。此后，例如在修复洞时，该组合物可以直接固化，优选地通过用适当波长的光辐射直接固化。供选择地，将牙科修复体，例如嵌体、高嵌体、饰面、牙冠、牙桥、框架或牙科陶瓷，置于或施加到准备好的牙齿中。随后的组合物的固化优选通过光和/或自固化完成。在此过程中，牙科修复体被连接到牙齿上。

[0106] 根据本发明的组合物也可用作口外材料(非治疗性)，例如用于制作或修复牙科修复体。它们也适合作为用于制作和修复嵌体、高嵌体、牙冠或牙桥的材料。

[0107] 为了制造牙科修复体如嵌体、高嵌体、牙冠或牙桥，根据本发明的至少一种组合物以本身已知的方式形成期望的牙科修复体，然后进行固化。固化可以通过光、通过自固化或者优选地通过热来完成。

[0108] 在修复牙科修复体时，根据本发明的组合物被放置在待修复的修复体上，例如以修复空隙或以粘结碎片，然后固化。

[0109] 附图简述

[0110] 下面将参照图和实施方案的实施例对本发明进行更详细的解释。

[0111] 图1显示了酸性单体MDP的浓度随含(--▲--; --◆--)和不含(--■--)硫酸铵的复合糊剂的储存时间的减少。具体地，通过NMR光谱研究了复合材料C-1(●:不含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )、C-2(▲:1.41重量%的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )和C-3(◆:0.456重量%的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )的储存稳定性。

## 具体实施方式

[0112] 实施例1

[0113] 调查含和不含硫酸铵的自粘性复合材料的储存稳定性。

[0114] 由以下组分制备了具有表1中给出的组成的复合糊剂C-1至C-3(所有数据均为重量%):玻璃填料GM 27884,硅烷化的(Schott AG;平均粒度 $1\mu\text{m}$ ;比表面积(BET DIN ISO 9277)  $3.9\text{m}^2/\text{g}$ );组成(重量%): $\text{Al}_2\text{O}_3$ :10、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :10、 $\text{BaO}$ :25和 $\text{SiO}_2$ :55)、热解二氧化硅HDK 2000(Wacker Chemie AG;BET表面积 $120\text{m}^2/\text{g}$ )、10-甲基丙烯酰氧基癸基磷酸二氢酯(MDP, Orgentis)、三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、NK酯9G(聚乙二醇-400二甲基丙烯酸酯, Kowa Europa GmbH)、V-392(N,N'-二乙基-1,3-双(丙烯酰胺基)丙烷,Ivoclar Vivadent AG)、BHT(2,6-二叔丁基对甲酚)和硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Aldrich)。

[0115] 表1:复合糊剂的组成

	<b>C-1*) (不含<math>(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4</math>)</b>	<b>C-2</b>	<b>C-3</b>
TEGDMA	10.96	10.62	10.66
NK 酯 9G	2.34	2.36	2.37
V-392	14.39	14.55	14.60
MDP	3.29	3.44	3.34
BHT	0.05	0.03	0.034
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0	1.41	0.456
HDK 2000	4.00	4.00	4.00
GM 27884	65.00	63.59	64.54

[0117] \*)比较例

[0118] 将糊剂C-1(不含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )、C-2(1.41%的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )和C-3(0.456%的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) 在室温下储存16周的时间,并通过 $^{31}\text{P}$ -NMR光谱法重复测定MDP的含量。对于 $^{31}\text{P}$ -NMR测量,称取1.5g的每个待分析样品至离心管中,并与作为内标的1.5ml的0.1g三苯基膦在10ml氘代丙酮(丙酮- $\text{d}_6$ )中的溶液混合。使用平台振动器(Vibramax,Heidolph Instruments GmbH& Co.KG,Schwabach,Germany)将得到的悬浮液振动至少5分钟,然后以3500rpm离心15分钟。使用一次性吸管将上清液转移到NMR样品管中。使用Avance DPX 400(Bruker Spectrospin)400MHz-核磁共振谱仪进行测量。由峰面积相对于内标的比率计算出MDP浓度。图1显示含和不含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的复合糊剂中MDP的含量随时间的变化。

[0119] 图1所示的结果表明,含有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的复合材料C-2和C-3的储存稳定性显著提高。不含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的复合材料C-1在仅10周后显示可用的MDP的几乎完全减少,而在含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的复合材料C-2和C-3中,16周后MDP的相关含量仍可检测。



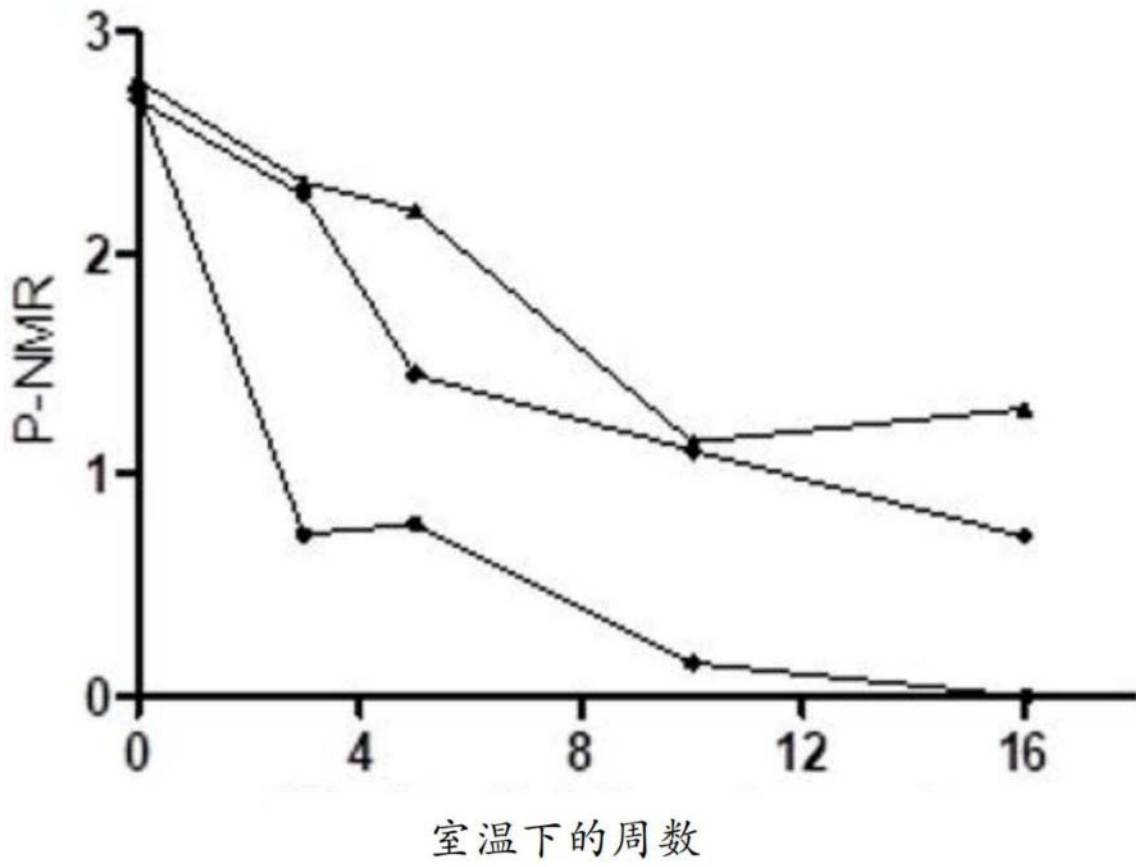


图1