



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101808981 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 200880109036. 6

(22) 申请日 2008. 09. 23

(30) 优先权数据

07117211. 8 2007. 09. 26 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 03. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/077346 2008. 09. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/042574 EN 2009. 04. 02

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 彼得·比辛格尔 卡斯滕·德德

亚德里恩·S·埃克特

马里恩·克斯特尔

克里斯托夫·塔拉赫尔

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

(51) Int. Cl.

C07C 271/16(2006. 01)

A61C 5/04(2006. 01)

A61K 6/083(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1099042 A, 1995. 02. 22, 说明书全文.

EP 2042486 A1, 2009. 01. 04, 说明书全文.

Tulay Yı

Imaz Inan, et al.. "Preparation and

Characterization of Novel UV-Curable

Urethane Methacrylate Difunctional

Monomers and Their Structure-Property

Relationships, 1". 《Macromol. chem.

phys. 》. 2001, 第 202 卷 (第 4 期), 第 532-540

页.

审查员 王维佳

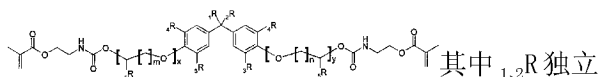
权利要求书3页 说明书27页

(54) 发明名称

包含氨基甲酸酯键的甲基丙烯酸酯基单体制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及包含由以下结构所表示的单体或单体的混合物的牙科用组合物



(1)

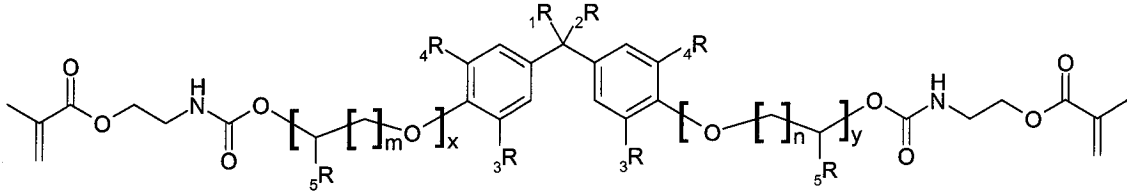
地选自 H、烷基 (例如 CH_3 、 C_2H_5) 以及苯基; $_{3,4}R$ 独立地选自 H、烷基 (例如 CH_3) 以及卤素 (Cl、Br、F);

$_{5}R$ 独立地选自 H、烷基 (例如 CH_3); m 、 $n = 1, 2$ 并且 $x+y = 2$ 至 10, 前提条件是如果 $m = n = 2$, 则

$x+y = 2$ 并且如果 $m = n = 1$, 则 $x+y = 4$ 至 10。

本发明还涉及制备所述单体或单体的混合物的方法以及其用途特别是作为牙科用组合物。

1. 一种牙科用组合物,其包含由以下结构所表示的单体或单体的混合物



(1)

其中

$_{1,2}R$ 独立地选自 H、 C_1-C_4 烷基,

$_{3,4}R$ 独立地选自 H 和 C_1-C_4 烷基以及卤素,

$_{5}R$ 独立地选自 H 和 C_1-C_4 烷基,

m 、 $n=1,2$ 并且

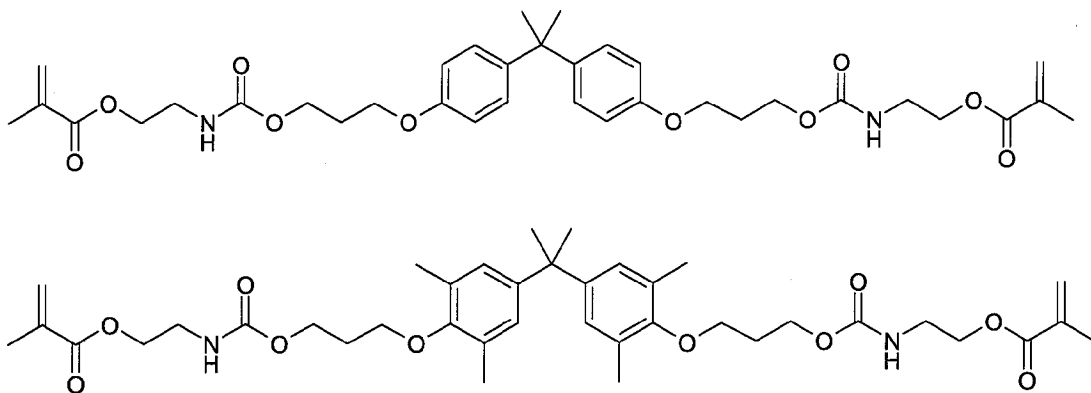
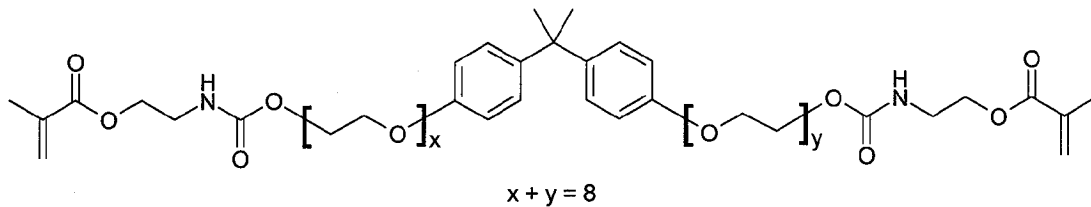
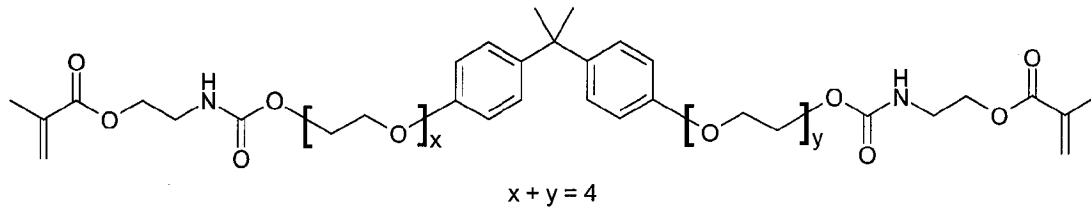
$x+y=2$ 至 10

前提条件是如果 $m=n=2$, 则 $x+y=2$ 并且如果 $m=n=1$, 则 $x+y=4$ 至 10。

2. 根据权利要求 1 所述的牙科用组合物,其中所述单体或单体组合物满足至少以下参数之一:

- 折射率:在 1.51 到 1.54 的范围内,
- 分子量:600 以上,
- 粘度:23°C时在 500Pa*s 以下。

3. 根据前述任一项权利要求所述的牙科用组合物,其中所述单体选自:



以及它们的混合物。

4. 一种制备根据权利要求 1 或权利要求 2 所述牙科用组合物的方法,该方法包括使甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯与二羟基官能化双酚衍生物反应的步骤。

5. 一种牙科用组合物,其包含

- a) 包含可硬化组分的树脂基质,所述树脂基质具有整个组合物的至少 10 重量% ;
- b) 填料基质,所述填料基质具有整个组合物的至少 30 重量% ;
- c) 引发剂,所述引发剂能够启动存在于所述树脂基质中的可硬化组分的硬化过程 ;
- d) 任选的其它添加剂,所述其它添加剂选自着色剂、稳定剂、缓聚剂、增塑剂、香料、抗菌剂、芳香剂、赋予荧光和 / 或乳光的试剂和氟化物释放材料,以及它们的混合物,

其中所述树脂基质包含根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的单体或单体的混合物。

6. 根据权利要求 5 所述的牙科用组合物,其中所述着色剂是颜料。

7. 根据权利要求 5 所述的牙科用组合物,其在硬化后满足以下参数中的至少一个 :

- 压缩强度 :至少 320MPa,根据 ISO9917 使用立方体样品测定,
- 弯曲强度 :至少 120MPa,根据 ISO4049 测定,
- 弹性模量 :至少 9GPa,根据 ISO4049 测定,和 / 或
- 粘接盘收缩变形 :小于或等于 1.6 体积%,根据 Watts 方法测定。

8. 根据权利要求 5 所述的牙科用组合物,其中所述填料基质包含平均粒径小于 200nm 的填料以及它们的混合物。

9. 根据权利要求 5 所述的牙科用组合物,其中所述树脂基质包含至少一种可硬化组

分,所述可硬化组分不同于根据权利要求 1 至 3 任一项所述的单体或单体混合物并且具有自由基活性官能基团。

10. 根据权利要求 5 所述的牙科用组合物,其中所述引发剂选自通过辐射、加热或氧化还原反应而引发聚合的体系或这些体系的混合物。

11. 根据权利要求 5 所述的牙科用组合物,其包含:

- 量为 10 至 50 重量%的所述树脂基质,
- 量为 30 至 85 重量%的所述填料基质,
- 量为 0.1 至 3 重量%的所述引发剂,
- 量为 0 至 25 重量%的任选的添加剂,重量%是相对于整个组合物而言。

包含氨基甲酸酯键的甲基丙烯酸酯基单体制备方法及其用途

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求于 2007 年 9 月 26 日提交的欧洲专利申请 No. 07117211.8 的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及具有某化学式的单体或者含有该单体的混合物,在牙科领域制备和使用该单体或单体混合物的方法以及含有该单体或单体混合物的牙科用组合物。

背景技术

[0004] 在几种市售的牙科用材料中使用了(甲基)丙烯酸酯基单体。

[0005] 有时在具有较高分子量的双官能的(甲基)丙烯酸酯基单体像例如双-GMA 中,混合具有较低分子量的(甲基)丙烯酸酯基共聚单体,像例如还具有较低粘度的三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)。

[0006] 特别是较高分子量单体有时在单体中心显示具有较刚性烃主链的结构原理,例如双酚 A 或三环癸烷部分。(甲基)丙烯酸酯官能基团通过可以包含例如氧等杂原子的脂肪族链以(甲基)丙烯酸酯附接到这样的主链上。这些材料在固化期间通常显示约 2.0 至约 3.5 体积%的平均体积收缩,这根据阿基米德浮力原理和与倾角仪测量相关的 DIN 13907 来确定测定。(参考 Am. J. Dent. 2000,13(special issue),82D-84D and Dent. Mater. 1993, 9,11-14(美国牙科杂志 2000 年 13(特刊),82D-84D 和牙科材料杂志 1993 年 9 月 11-14 日))。

[0007] 固化期间高体积收缩可能引起不需要的和/或有害的副作用例如牙釉质断裂,牙尖破碎和牙尖移动以及复合材料-牙齿接合失败,因此应该减少。另一方面,牙科用组合物应该具有足够的机械性能。

[0008] 为了保持高水平的固化组合物机械性能也为了减少固化期间的体积收缩,已经建议了不同的方法。

[0009] 一个通常的方法是提高无机填料的量。然而这会因为存在的有机树脂量减少而引起(甲基)丙烯酸酯基团固化期间转化程度较低。

[0010] 另一个方法是增加单体的分子量。在这方面,已经建议使用基于双酚衍生物的预聚(甲基)丙烯酸酯官能的聚氨酯。

[0011] 还有一个方法是使用特定比率的不同双官能的(甲基)丙烯酸酯单体的混合物或者特定单官能和双官能的(甲基)丙烯酸酯单体的混合物。

[0012] 然而,由于多组分组合物的复杂反应行为,如果要保持机械性能在一个足够的水平,有时仅仅实现体积收缩的边际改善就需要大量努力。

[0013] US 4,744,827 描述了三环癸烷的(甲基)丙烯酸酯衍生物及其用途。

[0014] US 2004/0209990 涉及包括有机或无机填料混合物的低收缩率可聚合牙科用材料和具有小于 2 体积%体积聚合收缩率的可聚合树脂基质。

[0015] WO 2005/107626 涉及二聚体酸衍生的二甲基丙烯酸酯类及其在牙科修复组合物中的用途。

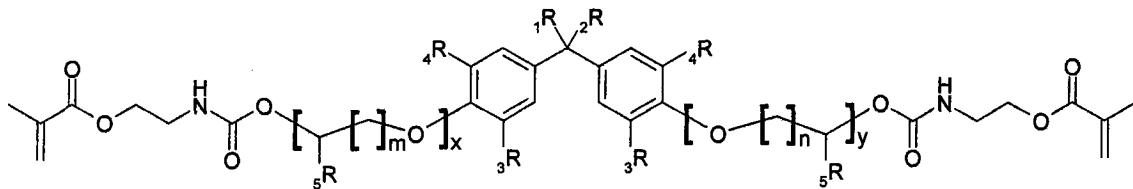
[0016] JP 2306955 重点描述了 2,2-双(4'-羟基苯基)六氟丙烷和/或其聚亚烷基二醇酯。一般认为,这些分子在涂料、粘接剂、油墨、电绝缘体、光学材料、摄影材料、印刷、牙科黏固粉、纤维、光刻胶和医药产品等中可作为交联剂使用。然而,已经发现的是包含 CF_3 部分的双酚 A 衍生物有时显示较低的折射指数并且不总适于在牙科领域使用。

[0017] 由以上可以清楚得知,特别是在满足关于现代牙科用材料的要求方面,仍然有改善的空间。

发明内容

[0018] 在一个方面,本发明涉及牙科用组合物,所述牙科用组合物包含由下式 (1) 表示的单体、或单体的混合物和含有这种单体的混合物:

[0019]



(1)

[0020] 其中

[0021] $_{1,2}\text{R}$ 独立地选自 H、烷基 (例如 C1 至 C4, 包括 CH_3 和 C_2H_5) 以及苯基,

[0022] $_{3,4}\text{R}$ 独立地选自 H 和烷基 (例如 C1 至 C4, 包括 CH_3 和 C_2H_5) 以及卤素 (包括 Cl、Br、F),

[0023] $_{5}\text{R}$ 独立地选自 H、烷基 (例如 C1 至 C4, 包括 CH_3 和 C_2H_5)

[0024] $m, n = 1, 2$ 并且

[0025] $x+y = 2$ 至 10 或者 2 至 9 或者 2 至 8, 包括 4、6.5 和 8.5,

[0026] 特别地,前提条件为如果 $m = n = 2$, 则 $x+y = 2$; 和如果 $m = n = 1$, 则 $x+y = 4$ 至 10。

[0027] 在另一个方面,本发明涉及制备这样的单体或单体混合物的方法,该方法包括使甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯与二羟基官能的双酚衍生物反应的步骤。

[0028] 在另一方面,本发明涉及使用这样的单体或单体混合物制备牙科用材料的方法。

[0029] 本发明还涉及包括下述组分的牙科用组合物:

[0030] a) 树脂基质,所述树脂基质具有整个组合物的至少约 10 重量%,以及

[0031] b) 填料基质,所述填料基质具有整个组合物的至少约 40 重量%,

[0032] c) 引发剂,所述引发剂能够启动存在于所述树脂基质中的可硬化组分的硬化过程,

[0033] d) 任选的其它添加剂,所述其它添加剂选自:颜料、着色剂、稳定剂、缓聚剂、增塑剂、香料、抗菌剂、芳香剂、赋予荧光和/或乳光的试剂和氟化物释放材料,以及它们的混合物,

[0034] 其中所述树脂基质包括可总结为上文所给出的式 (1) 的单体或单体混合物。

[0035] 在本发明的某些实施例中,牙科用组合物的树脂具有本发明单体的至少约 10、20、30、40 或 50 重量%。

[0036] 另外,本发明涉及一种使用如本发明正文中所描述的牙科用组合物作为或者用于制备以下制品的方法:人造牙冠、前牙或后牙填充物、造模材料、腔体衬、黏固粉、涂层组合物、研磨坯、牙齿矫治装置、修复剂、假牙或密封剂。

[0037] 令人吃惊的是已经发现由上面的式 (1) 所表征的单体或单体的混合物显示关于粘度、折射率、分子量和收缩值的良好平衡特性,特别是在其它组分存在下固化的时候。

[0038] 足够低的粘度可以有利于处理工序以及单体和组合物中其它组分的混合。

[0039] 折射率与其它组分(例如填料)的折射率匹配可以帮助提供满足执业者对于审美特性的需求的组合物。已经发现的是有时带有某些含卤素基团(例如 CF_3) 的单体与不带有这种含卤素基团的单体相比具有更低的折射率。

[0040] 足够高的单体分子量可以有助于满足毒理学要求,如果物质用在医疗/牙科领域,毒理学要求是必须满足的。足够高的分子量也可以有助于减少在固化过程中或固化过程后单体的收缩。

[0041] 在某些实施例中,本发明中使用的单体或单体的混合物显示出下列特征:

[0042] • 单体是甲基丙烯酸酯官能的并且具有与下列市售的单体相当的分子量:例如双-GMA、氧杂环丁烷基化 (2) 双酚 A 二甲基丙烯酸酯、乙氧基化 (4) 双酚 A 二甲基丙烯酸酯、乙氧基化 (6) 双酚 A 二甲基丙烯酸酯、乙氧基化 (10) 双酚 A 二甲基丙烯酸酯、三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}] 癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}] 癸烷二甲醇二丙烯酸酯。

[0043] • 单体关于甲基丙烯酸酯基团是双官能的。

[0044] • 单体的主链基于烷氧基化的双酚(包括双酚 F, 双酚 A, 双酚 AP, 每个都在酚羟基上烷氧基化以形成二羟基官能的双酚衍生的醚类,像例如乙氧基化和/或丙氧基化和/或氧杂环丁烷基化双酚 A)。

[0045] • 甲基丙烯酸酯基团通过氨基甲酸酯链接附接到中心主链上。不希望被限定于某些理论,据信这有助于改善高耐久性和/或低聚合收缩方面的性质。

[0046] • 单体通过使用例如 2-异氰基乙基甲基丙烯酸酯(IEM; 2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯, CAS no. 30674-80-7) 作为异氰酸根官能化构建块而获得,其也可以作为构建块与二羟基官能的中心主链反应。

[0047] 根据本发明包括这样的单体或这些单体混合物的牙科用组合物的某些实施例显示出改善的机械性能。已经发现的是这种性能改善有时是可以不用增加无机填料的量来获得的(与市售的复合材料相比)。

[0048] 此外,已经发现的是,对于本发明的组合物的某些实施例,为了减少聚合收缩和/或保持或者甚至改善耐久性(与市售材料相比),既不需要添加具有高分子量(M_w 高于约 1500) 的预聚化合物也不需使用特定比率的特定单体的某些混合物。

[0049] 这样,本发明的牙科用组合物的某些实施例示出了包括降低的聚合收缩与提高的耐久性组合的独特特征组合。

[0050] 在一定程度上,牙科用组合物这些特征通过使用具有较高分子量(例如高于约 600) 结合可接受的粘度(例如在 23°C 低于约 500Pa*s) 以及在一个例如 1.51 至 1.54(nD)

的范围内的可接受折射率的本发明的单体或单体的混合物来影响。

[0051] 为确定某组合物有用与否,通常需要测量固化组合物的机械性能,如压缩强度(CS),弯曲强度(FS),以及弹性模量。除了这些,固化复合材料的耐磨性(例如根据 ACTA 测量的双体耐磨性)以及固化组合物在相关条件下(例如在水中体温)的耐久性(即长期性能)可能很重要。

[0052] 为预测固化复合材料在患者口中经过某段时间的足够耐久性,提出了各种各样的测试。例如固化复合材料初始机械性能的足够水平与在相关条件下经过某段时间初始机械性能的这个水平仅仅有平稳的下降的组合,有时被认为是个有用的概念。

[0053] 这个评估可以通过例如在体温(37°C)下在水中储存固化组合物一定的时间,并同时测量来进行。但是应力测试如加速老化研究(例如在水中加热固化组合物 10 小时至温度为约 93°C)可能是得到固化复合材料潜在耐久性的更快预测的有用概念,特别是在将初始数据与加应力后测量的数据进行比较时。这些测量的更详细说明可见于实例部分。

[0054] 定义

[0055] 在本发明中“牙科用组合物”的含义是可以用在牙科领域的任何组合物。在这个方面,组合物应该对患者健康是无害的并且不含能从组合物移出的危险的和有毒的成分。牙科用组合物的实例包括永久和临时牙冠和齿桥材料、人造牙冠、前牙或后牙填充材料、粘接剂、研磨坯、实验室材料以及牙齿矫治装置。

[0056] 在本发明中“单体”的含义是可以由化学式表征的带有能聚合成低聚物或聚合物以增加分子量的可聚合基团(包括(甲基)丙烯酸酯基团)的任何化学物质。单体的分子量通常可以简单地根据给出的化学式计算出。

[0057] 在本发明中“可硬化的化合物”的含义是可以由例如加热引起聚合、化学交联、辐射诱导聚合或交联、或者使用氧化还原引发剂来固化或硬化的任何化合物。可硬化的化合物可以包含仅一个、两个、三个或更多可聚合基团。可聚合基团典型的例子是不饱和碳基团,例如(甲基)丙烯酸酯基团中存在的乙烯基。

[0058] 在本发明中“树脂基质”的含义包含存在于可硬化的组合物中的所有可硬化的化合物(单体,低聚物和/或聚合物)。树脂基质可以包含仅一种可硬化的化合物或不同可硬化的化合物的混合物。本发明单体或单体的混合物也包含在树脂基质中。

[0059] 在本发明中“填料基质”的含义包含可硬化的组合物中存在的所有填料。填料基质可以包含仅一种填料或不同填料的混合物。

[0060] “分散在树脂中”是指填料颗粒在树脂中以不连续无缔合的(即非凝聚的且非聚集的)颗粒形式存在。

[0061] 本发明中“纳米填料”的含义是一种填料,其单个颗粒具有纳米级的尺寸,例如平均粒径小于约 200nm。US 6,899,948 和 US 6,572,693 给出了可用的例子,特别是关于纳米二氧化硅颗粒的内容以引用方式并入本文。

[0062] 在本发明中“引发剂或引发剂体系”的含义是能够启动可硬化的化合物固化过程的物质。

[0063] 在本发明中“固化、硬化或定形反应”的含义是可互换使用的并且是指其中组合物的物理特性例如粘度和硬度由于不同组分之间的化学反应经过一定时间发生改变的反应。

[0064] 在本发明中“衍生物”的含义是显示与对应基准化合物密切相关化学结构的化合

物,该化合物包含以对应基准化合物的所有特征结构要素但相比较对应基准化合物具有小的改变,如另外带有较小的额外化学基团,如 CH_3 、Br、Cl 或 F 或不带有较小的化学基团,例如 CH_3 。以下实例可示出:相对于基准化合物双酚 A 带有四个额外的甲基基团的四甲基双酚 A,和相对于基准化合物双酚 A 不带有两个附加的甲基基团的双酚 F 均是本定义含义中的双酚 A 的衍生物。

[0065] “环境条件”意思是本发明的组合物在储存和处理过程中惯常经受的条件。环境条件可以是例如约 900 至约 1100 毫巴的压力、约 -10 至约 60°C 的温度和约 10% 至约 100% 的相对湿度。在实验室中将环境条件调节至约 23°C 和约 1013 毫巴。

[0066] 如本文所用,“一种”、“所述”、“至少一种”和“一种或多种”可互换使用。术语“包括”或“包含”及其变型形式在说明书和权利要求书中出现时并没有限制意义。另外在本文中,通过端点列举的数字范围包括在所述范围内包含的所有数字(例如,1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等)。

[0067] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中所用的表示成分的量、例如对比度等性质的量度等的所有数字在所有情况下均应理解为被术语“约”所修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和附加权利要求中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可以随本领域的技术人员使用本发明的教导内容寻求获得的特性而变化。在最低程度上,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,至少应该根据所报告的有效数位的数并通过惯常的舍入技术来解释每一个数值参数。虽然在本发明的广泛范围内所示的数字范围和参数为近似值,但具体例子中所示的数值会尽可能准确地报告。然而,任何数值都固有地含有一定的误差,这些误差是由它们各自的试验测定中存在的标准偏差必然引起的。

具体实施方式

[0068] 本发明涉及包括根据上面的式 (1) 表示的可硬化的单体或单体混合物的牙科用组合物。本发明的正文中,这些单体也可称为单体 (A1)。在可硬化的组合物中可存在的其它可硬化的单体称为可硬化组分 (A2)。可硬化组分 (A2) 可以与本发明的单体 (A1) 一起使用。

[0069] 在具体实施例中,本发明的单体或单体的混合物至少满足以下参数之一:

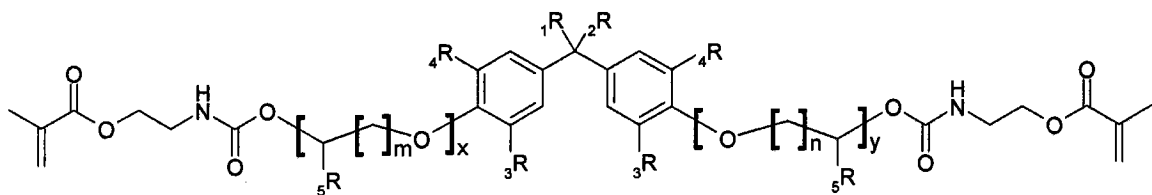
[0070] 折射率:从约 1.51 或约 1.52 或约 1.53 至约 1.54 (nD),

[0071] 分子量:高于约 600 或在约 600 至约 1000 的范围,和 / 或

[0072] 粘度:在 23°C 下低于约 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$;或在 23°C 下在约 10 到约 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的范围内。

[0073] 本发明的单体或单体混合物的一个优选实施例的例子由下式 (2) 给出:

[0074]



(2)

[0075] 其中

[0076] $_{1,2}R$ 独立地选自 H、 CH_3 和苯基，

[0077] $_{3,4}R$ 独立地选自 H 和 CH_3 、Br 和 Cl，

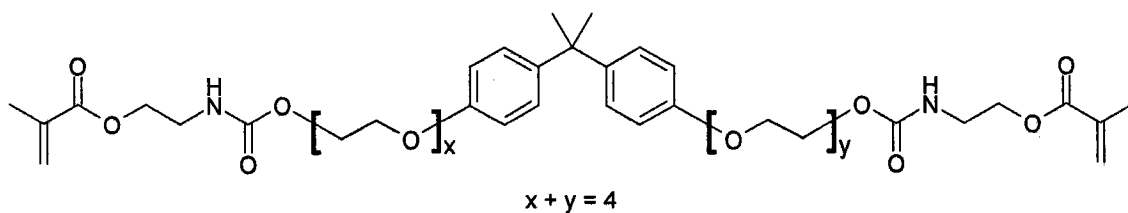
[0078] $_{5}R$ 独立地选自 H 和 CH_3 ，

[0079] $m, n = 1, 2$ 并且

[0080] $x + y = 2$ 至 10 或 2 至 9 或 2 至 8, 包括 4、6.5 和 8.5。

[0081] 本发明的单体或单体的混合物的另一个优选实施例的例子由下式 (3) 给出：

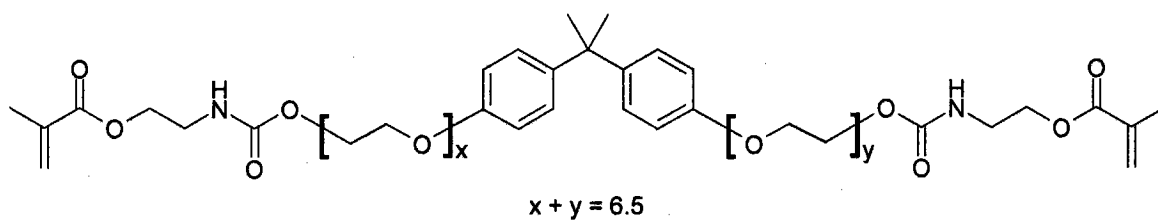
[0082]



(3)

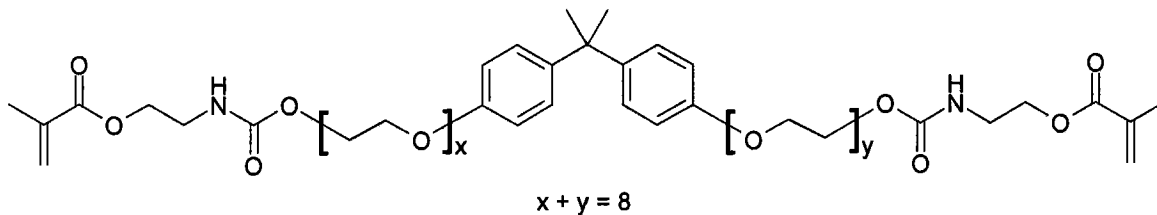
[0083] 可以用于本发明的其它单体或单体的混合物的例子包括：

[0084]

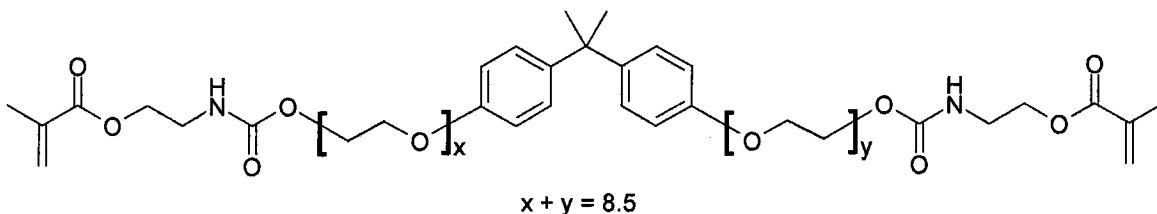


[0085]

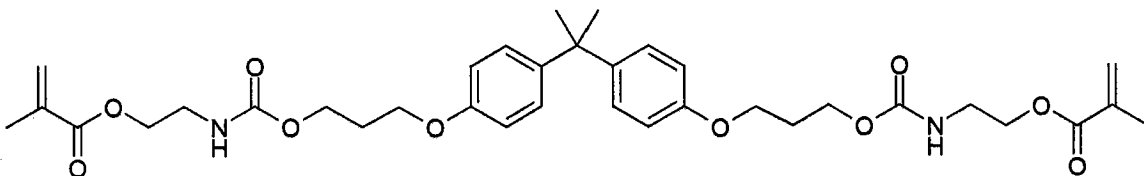
(4)



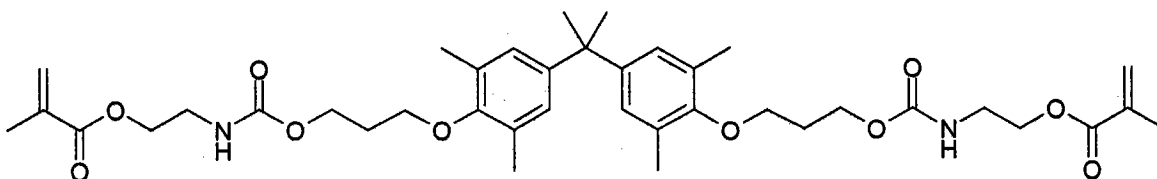
(5)



(6)



(7)



(8)

[0086] 如果选择了正确的反应组分,式(1)至(8)之一所表示的单体或单体的混合物是可获得的或可以根据很简单的方法制备的,优选一步一锅加成反应。

[0087] 根据一个实施例,该方法包括使甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯(IEM)与二羟基官能的双酚衍生物(例如 Seppic Dianol 220(CAS no. 901-44-0)、Seppic Dianol 240(CAS no. 32492-61-8)、Seppic Dianol 265(CAS no. 32492-61-8)、Seppic Dianol 285(CAS no. 32492-61-8)、Seppic Simulsol BPJE(CAS no. 32492-61-8)、Seppic Simulsol BPJE/AP(CAS no. 32492-61-8)、Seppic Dianol 320(CAS no. 37353-75-6)、Seppic Dianol 340、

Seppic Simulsol BPPE、Seppic Simulsol BPPE/A、Cognis PHOTONOL PHO-7028 (CAS no. 32492-61-8)、Sigma-Aldrich 双酚 A 乙氧基化物 (EO/Phenol 2, CAS no. 32492-61-8)、EO/Phenol 3 (CAS no. 32492-61-8)、Sigma-Aldrich 双酚 A 丙氧基化物 (PO/Phenol1, CAS no. 37353-75-6)、单体-聚合物 & Dajac 实验室乙氧基化双酚 A (CAS no. 32492-61-8) 反应的步骤。

[0088] 可以使用 (但非强制) 适当量 (例如 500ppm) 的催化剂, 例如二丁基二月桂酸锡 (DBTDL) 或新癸酸铋 (例如 Shepherd Bicat 8108M, ABCR 新癸酸铋 (III), 约 60% 在新癸酸中 (15-20% Bi), 超导级; 或 Strem Chemicals 新癸酸铋 (III), 约 60% 在新癸酸中 (15-20% Bi), 超导级)。

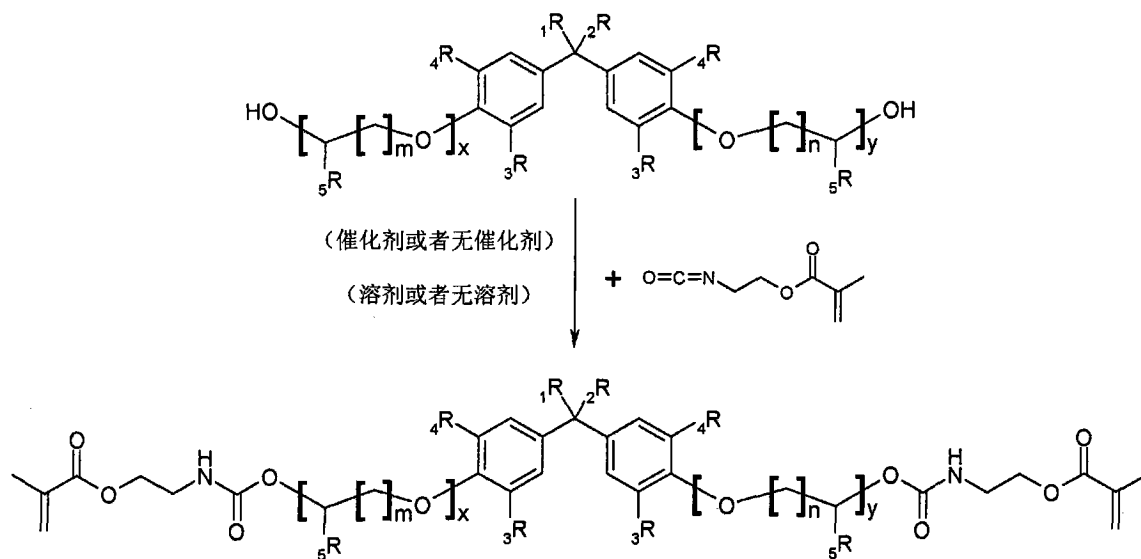
[0089] 反应通常可以在约 40°C 至约 70°C 的温度范围内, 优选在干燥条件下 (例如干燥空气) 进行。反应可以在普通溶剂 (包括环己烷、甲苯、乙酸乙酯、二乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃) 或没有溶剂下进行。

[0090] 为了在合成期间抑制不需要的自由基聚合, 可以使用 (但非强制) 适当量 (例如 50 至 500ppm) 的稳定剂例, 如 3,5-二-叔-丁基-4-羟基-甲苯 (BHT)、4-甲氧基苯酚 (MOP)、或对苯二酚 (HQ)。

[0091] 反应的完成可以由红外光谱确定, 特别关注在约 2273cm^{-1} 处显示吸收的 NCO 牙带。

[0092] 一个典型的方法可以总结如下:

[0093]



[0094] 其中的符号具有上文中式 (1) 定义的含意。

[0095] 单体或单体混合物可以用来制备牙科用组合物。在一个优选的实施例中, 单体或单体的混合物可以在反应容器外直接使用而不进行进一步的纯化步骤。

[0096] 本发明还涉及无填料基质的包含这种单体或单体的混合物的牙科用组合物。

[0097] 在某些实施例中, 不含填料基质的本发明的组合物硬化后满足以下参数中的至少一个:

[0098] • 弯曲强度 (MPa): 至少约 90 或至少约 100 或至少约 110, 根据 ISO 4049 确定,

[0099] • 弹性模量 (GPa): 至少约 1.9 或至少约 2.1 或至少约 2.3, 根据 ISO 4049 确定,

和 / 或

[0100] • 体积收缩 (体积%) : 小于或等于约 5.5 或小于或等于约 5.3 或小于或等于约 5.1, 使用氦比重瓶 Micrometritics AccuPyc 1330 测定。

[0101] 本发明还涉及包含本发明单体或单体的混合物以及填料基质的牙科用组合物。

[0102] 在某些实施例中, 包含填料基质的本发明组合物硬化后满足以下参数中的至少一个:

[0103] • 压缩强度 (MPa) : 至少约 320 或至少约 340 或至少约 350, 根据 ISO 9917 使用立方体样品 (尺寸 3mm×3mm×5mm) 确定,

[0104] • 弯曲强度 (MPa) : 至少约 120 或至少约 130 或至少约 140, 根据 ISO 4049 确定,

[0105] • 弹性模量 (GPa) : 至少约 9 或至少约 10 或至少约 11, 根据 ISO 4049 确定, 和 / 或

[0106] • 粘接盘收缩变形 (体积%) : 小于或等于约 1.6 或小于或等于约 1.5 或小于或等于约 1.4, 根据 Watts 方案 (Watts protocol) 确定。

[0107] 对于某些实施例, (例如牙科用复合材料), 以下参数的组合是优选的 : 压缩强度 (例如至少约 350MPa) 以及弯曲强度 (例如至少约 140MPa)。对于某些实施例, 粘接盘收缩变形 (Watts 方案) 低于约 1.50 体积% 可以是优选的。

[0108] 本发明的牙科用组合物包括树脂基质。树脂基质具有整个组合物的至少约 10 重量% 或至少约 15 重量% 或至少约 16 重量%。树脂基质可以由一种可硬化组分或不同可硬化组分构成。

[0109] 总结在上文式 (1) 中的组分 (一种或多种) 可构成树脂基质的至少约 10、20、30、40、50 或 60 重量%。

[0110] 根据本发明, 树脂基质可以由以下组分构成

[0111] • 仅作为可硬化的化合物的本发明的单体 (A1) 或其混合物,

[0112] • 本发明的单体 (A1) 的混合物或其与不同于单体 (A1) 的另一种可硬化组分 (A2) 的混合物或,

[0113] • 本发明的单体 (A1) 的混合物或其与不同于单体 (A1) 的其它可硬化组分 (A2) 的混合物的混合物。

[0114] 即, 树脂基质可以只由 1、2、3 或 4 种可硬化组分构成, 其中至少一种可以总结为上文式 (1)。

[0115] 在本发明的另一个实施例中, 树脂基质不包含大于约 4 种或大于约 3 种带有一个或两个可聚合基团的不同可硬化组分。

[0116] 在本发明的另一个实施例中, 树脂基质只包含具有两个可聚合基团的可硬化组分, 但没有只具有一个可聚合基团的可硬化组分。

[0117] 在本发明的又一个实施例中, 树脂基质中可以存在与本发明的单体或单体的混合物组合的其它或另外的可硬化组分 (A2), 其包括具有一个或多个可聚合 (例如烯键式不饱和的) 基团的单体、低聚物以及聚合物。

[0118] 具有自由基活性官能团的可硬化的树脂的种类中, 用于本发明的合适的材料包含至少一个烯键式不饱和键, 并且能进行加成聚合。这样的可自由基聚合材料包括单 -、二 - 或聚 - 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯异丙酸酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸烯丙酯、丙三醇二丙烯酸酯、丙三醇三丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3- 丙二醇二丙

烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、双酚 A 甲基丙烯酸二缩水甘油酯 (“双-GMA”)、双[1-2-(丙烯酰氧基)]-对-乙氧基苯基二甲基甲烷、双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-对-丙氧基苯基二甲基甲烷、以及三羟乙基-异氰脲酸三甲基丙烯酸酯；分子量 200-500 的聚乙二醇的双-丙烯酸酯和双-甲基丙烯酸酯；丙烯酸酯化单体的可共聚混合物，例如在 US4,652,274 中所述的那些；以及丙烯酸酯化低聚物，例如在 US 4,642,126 中所述的那些；以及乙烯基化合物，例如苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯，琥珀酸二乙烯酯，己二酸二乙烯酯和邻苯二甲酸二乙烯酯。如果需要可以使用这些可自由基聚合材料的两种或更多种的混合物。

[0119] 优选的烯键式不饱和的单体是甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯单体，例如（甲基）丙烯酸甲酯；（甲基）丙烯酸正-或异-丙酯；（甲基）丙烯酸正-、异-或叔-丁酯以及（甲基）丙烯酸 2-羟酯；2-（甲基）丙烯酰氧基四氢呋喃；（甲基）丙烯酸 2-(((烷胺基)羰基)氧代)乙酯；丙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇酯或二十烷二醇的二（甲基）丙烯酸酯；（甲基）丙烯酸四氢呋喃酯；乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇的二（甲基）丙烯酸酯；乙氧基双-苯酚 A 的二（甲基）丙烯酸酯，例如 2,2'-双(4-(甲基)丙烯酰氧基)丙烷；（甲基）丙烯酰氨基甲酸酯和（甲基）丙烯酰胺。使用的单体还可以为 α -氰基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸和山梨酸的酯。

[0120] 也可以使用 EP 0235826 提到的甲基丙烯酸酯，例如双[3[4]-甲基丙烯酰基-羟甲基-8(9)-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基甲基三乙二醇酯。合适的化合物也可以是 2,2-双-4(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基丙烷(双-GMA)、2,2-双-4(3-甲基丙烯酰氧基)丙氧基)苯基丙烷、二甲基丙烯酸三乙二醇酯(TEGDMA)、7,7,9-三甲基-4,13-二氧代-3,14-二氧杂-5,12-二氮杂十六烷-1,16-二氧二甲基丙烯酸酯(UDMA)、（甲基）丙烯酸氨基甲酸酯和双羟基甲基三环-(5.2.1.0^{2,6})癸烷的二（甲基）丙烯酸酯。

[0121] 可以在本发明的牙科用组合物中单独采用这些烯键式不饱和单体或者与其它烯键式不饱和单体组合来使用。

[0122] 可添加的其它可硬化组分包括甲基丙烯酸氨基甲酸酯，包括低分子量化合物，例如 7,7,9-三甲基-4,13-二氧代-3,14-二氧杂-5,12-二氮杂十六烷-1,16-二氧二甲基丙烯酸酯和/或低聚或聚合化合物，例如（甲基）丙烯酸氨基甲酸酯聚酯、（甲基）丙烯酸氨基甲酸酯聚醚、（甲基）丙烯酸氨基甲酸酯聚碳酸酯和聚（甲基）丙烯酸（甲基）丙烯酸氨基甲酸酯。这些化合物的分子量优选小于 20,000g/mol，特别是小于 15,000g/mol 并且特别是小于 10,000g/mol。

[0123] 可硬化组分 (A2) 可以以相对于整个组合物至少约 5 重量%或至少约 10 重量%或至少约 15 重量%的量存在。

[0124] 可硬化组分 (A2) 可以以相对于整个组合物高达约 40 重量%或高达约 35 重量%或高达约 30 重量%的量存在。

[0125] 本发明的牙科用组合物包括填料基质。填料基质可以由一种填料或不同填料的混合物组成。

[0126] 本发明的组合物填料的性质没有特别地限定。填料颗粒的尺寸应使得可以得到具

氧化锆、氧化铈以及它们的组合。重金属氧化物颗粒可以聚集。假如这样的话,优选聚集颗粒的平均直径小于约 200nm,更优选小于约 90nm。

[0137] 在一个优选的实施例中,填料基质包括含有纳米二氧化硅的纳米填料。

[0138] 优选的纳米二氧化硅可以商品名纳尔科胶状二氧化硅 (NALCOCOLLOIDAL SILICAS) 从纳尔科化工公司 (Nalco Chemical Co., Naperville, Ill.) 商购获得。例如,优选的二氧化硅颗粒可由纳尔科 (NALCO) 产品 1040、1042、1050、1060、327 和 2329 的使用获得。在可硬化树脂采用阳离子引发体系的一个优选的实施例中,初始二氧化硅优选酸性的(例如 Nalco 1042)。

[0139] 在填充入牙科用材料之前,表面处理纳米二氧化硅颗粒可以提供在树脂中的稳定分散体。如本文所用,“稳定的”意思是牙科材料中的颗粒在标准环境条件下(例如室温(约 20 至约 22°C),大气压,以及无极端电磁力)静置一段时间(例如约 24 小时)后不凝聚。优选地,表面处理稳定纳米颗粒使得颗粒会很好地分散在可硬化的树脂中并且得到实质上均匀的组合物。此外,优选二氧化硅可以在至少一部分其表面上用表面处理剂修饰使得稳定的颗粒可以共聚,或者在固化期间与可硬化树脂反应。

[0140] 二氧化硅颗粒可以用树脂相容表面处理剂处理。特别优选的表面处理剂或表面修饰剂包括能够与树脂聚合的硅烷处理试剂。优选的硅烷处理试剂包括 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,以商品名 A-174 从 Witco OSi Specialties 公司 (Danbury, Conn.) 购得,以及 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷,以商品名 G6720 从 United Chemical Technologies 公司 (Bristol, Pa.) 购得。

[0141] 可选地,可以使用表面修饰剂的组合,其中至少一种试剂具有可以与可硬化树脂共聚合的官能团。例如,所述聚合基团可以是烯键式不饱和官能团或易于开环聚合的环状官能团。烯键式不饱和聚合基团可以是(例如)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯或乙烯基基团。易于开环聚合的环状官能团一般包含杂原子,例如氧、硫或氮,优选包含氧的 3 元环,例如环氧化物。可以包括一般不与可硬化树脂反应的其它表面修饰剂以提高分散度或流变性。这种类型的硅烷的实例包括,例如烷基或芳基聚醚、烷基、羟基烷基、羟基芳基或氨基烷基官能的硅烷。

[0142] 处理二氧化硅颗粒表面后,它们可以和合适的可硬化的树脂组合用于形成本发明的牙科用组合物。

[0143] 可以使用的一种或多种填料的性质和量不仅对组合物粘度起作用还会影响审美外观(例如高光泽度、高抛光保持度)和包括硬度的机械性能。

[0144] 填料基质可以具有整个组合物的至少约 25 重量%或至少约 30 重量%或至少约 40 重量%或至少约 50 重量%。

[0145] 填料基质可以具有整个组合物的高达约 90 重量%或高达约 85 重量%或高达约 80 重量%。

[0146] 用在填料基质中的填料量通常取决于牙科用组合物的使用目的。

[0147] 临时牙冠和齿桥材料通常不含大量的填料。相对于这些组合物,填料含量通常在相对于整个组合物约 30 至约 60 重量%的范围内。

[0148] 在通常包含与临时牙冠和齿桥材料相比更大量的填料的牙科填充材料中,填料含量通常在相对于整个组合物约 60 至约 85 重量%的范围内。

[0149] 本发明的牙科用组合物也包括能够启动存在于树脂基质中的可硬化组分的硬化过程的引发剂或引发剂体系。

[0150] 本发明的牙科用材料可以是化学固化、加热固化或光固化组合物。光固化材料应该有适合的引发剂体系。化学固化材料可以自固化（例如通过氧化还原引发剂）。可选地，本发明的材料可以通过自固化和光固化的组合而硬化。

[0151] 对于自由基聚合（硬化），引发剂体系可以选自通过辐射，加热或氧化还原 / 自固化化学反应而引发聚合的体系。能够引发自由基活性官能团聚合的引发剂种类包括产自由基光引发剂，可任选地与光稳定剂或加速剂组合。这样的引发剂在暴露于波长在约 200 到约 800nm 之间的光能时通常能够产生用于加成聚合的自由基。

[0152] 多种可见或近红外光引发剂体系可以用于本发明可自由基聚合材料的光聚合。例如，在自由基聚合（硬化）中，光引发体系可以选自如 US 4,071,424 所述通过胺和 α -二酮的双组分体系引发聚合的体系，该专利以引用方式并入本文。可选地，树脂可以与三组分或三元光引发剂体系组合，例如 US 5,545,676 所述，该专利以引用方式并入本文。

[0153] 在三元光引发剂体系中，第一组分是碘鎓盐，即二芳基碘鎓盐。当在敏化剂和供体存在情况下溶解时，碘鎓盐优选可溶解在单体中且是架藏稳定的（即，不会自发促进聚合）。因此，特定碘鎓盐的选择可以某些程度上取决于所选的特定单体、聚合物或低聚物、敏化剂和供体。US 3,729,313、US 3,741,769、US 3,808,006、US 4,250,053 和 US4,394,403 描述了合适的碘鎓盐，这些专利公开的碘鎓盐以引用方式并入本文中。碘鎓盐可以是简单盐（例如，包含阴离子，如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 或 $\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ）或金属络合盐（例如，包含 SbF_5OH^- 或 AsF_6^- ）。如果需要，可使用碘鎓盐的混合物。优选的碘鎓盐包括二苯基碘鎓盐，例如氯代二苯基碘鎓、六氟磷酸二苯基碘鎓和四氟磷酸二苯基碘鎓。

[0154] 三元光引发剂体系中的第二组分是敏化剂。理想的敏化剂溶于单体并且能够在如下的波长范围内有光吸收：大于 400 至 1200 纳米，更优选大于 400 至 700 纳米，且最优选大于 400 至约 600 纳米。敏化剂也能够使用 US 3,729,313 所述测试工序敏化 2-甲基-4,6-双（三氯甲基）-s-三嗪，该专利以引用方式并入本文。优选地，除了通过这个测试，敏化剂也可部分基于架藏稳定性考虑选择。因此，特定敏化剂的选择可以在某种程度上取决于所选的特定单体、低聚物或聚合物、碘鎓盐和供体。

[0155] 适合的敏化剂包括下述类别的化合物：酮、香豆素染料（例如：香豆素酮）、氧杂蒽染料、吡啶橙染料、三唑类染料、噻唑类染料、噻嗪类染料、噁嗪类染料、吡嗪类染料、氨基酮染料、卟啉、芳香多环芳烃、对位-取代的氨基苯乙烯基酮化合物、氨基三芳基甲烷、部花青、方酸染料和吡啶染料。酮（例如单酮或 α -二酮）、香豆素酮、氨基芳香酮类和对位-取代的氨基苯乙烯基酮化合物是优选的敏化剂。对需要高敏度的应用而言，优选采用含有久洛尼定基（julolidinyl）部分的敏化剂。对于要求深度固化的应用（例如，高度填充的复合材料），优选采用具有在光聚合所需的照射波长处消光系数低于约 1000 的敏化剂，更优选低于约 100 的敏化剂。可选地，可以使用展示在照射激发波长处光吸收减小的染料。

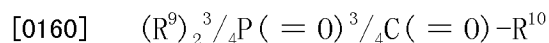
[0156] 例如，酮敏化剂的优选种类具有下式： $\text{ACO}(\text{X})_b\text{B}$ ，其中 X 是 CO 或 CR^5R^6 ，其中 R^5 和 R^6 可以相同或不同并且可以是氢、烷基、烷芳基或芳烷基，b 是 0 或 1，并且 A 和 B 不同并且可以被取代（具有一个或多个互不干扰的取代基）可以是相同的或未取代的芳基、烷基、烷芳基、或芳烷基基团，或 A 和 B 一起可以形成环状结构，其可以是取代或未取代的环脂族，芳香

族,杂芳族或稠芳环。

[0157] 上述]式中适合的酮包括单酮 ($b = 0$),例如 2,2-,4,4- 或 2,4- 二羟基二苯甲酮、双-2-吡啶酮、双-2-呋喃酮、双-2-硫苯基酮、安息香、茚酮、查尔酮、Michler's 酮、2-氟-9-茚酮、2-氯硫杂蒽酮、苯乙酮、二苯甲酮、1- 或 2- 萘乙酮、9-乙酰基蒽、2-,3- 或 9-乙酰基菲、4-乙酰基二苯基、苯丙酮、正丁酰苯、苯戊酮、2-,3- 或 4-乙酰基吡啶、3-乙酰基香豆素等等。适合的二酮类包括芳烷基二酮,例如蒽醌、菲醌、邻-,间- 和对- 二乙酰基苯、1,3-,1,4-,1,5-,1,6-,1,7- 和 1,8- 二乙酰基萘、1,5-,1,8- 和 9,10- 二乙酰基蒽等等。适合的 α -二酮类化合物 ($b = 1$ 且 $X = CO$) 包括 2,3- 丁二酮、2,3- 戊二酮、2,3- 己二酮、3,4- 己二酮、2,3- 庚二酮、3,4- 庚二酮、2,3- 辛二酮、4,5- 辛二酮、联苯酰、2,2'-、3,3'- 和 4,4'- 二羟基联苯酰、糠偶酰、二-3,3'- 吡啶乙基二酮、2,3- 蒎烷二酮 (樟脑醌)、二乙酰基、1,2- 环己基二酮、1,2- 萘醌、乙酰萘醌等等。

[0158] 三元引发剂体系的第三种组分是供体。优选的供体包括,例如,胺 (包括氨基醛和氨基硅烷)、酰胺 (包括磷酰胺)、醚 (包括硫醚)、脲 (包括硫脲)、二茂铁、亚磺酸及其盐类、氰亚铁酸盐、抗坏血酸及其盐类、二硫代甲酸及其盐、黄源酸盐、乙二胺四乙酸盐和四苯基硼酸盐。供体可以是未取代的或由一个或多个互不干扰的取代基取代的。特别优选的供体包含电子供体原子,例如氮、氧、磷或硫原子,以及粘合在电子供体原子的 α 位碳或硅原子的可吸取氢原子。US5,545,676 公开了多种供体,该专利以引用的方式并入本文。

[0159] 或者,可用于本发明的自由基引发剂包括酰基氧化膦类,如 US4,737,593 所述。这样的酰基氧化膦具有通式



[0161] 其中每个 R^9 可以单独地是烃基基团例如烷基、环烷基、芳基和芳烷基,其中任何基团均可以被卤素、烷基或烷氧基基团取代,或两个 R^9 基团可以接合与磷原子形成环,并且其中 R^{10} 是烃基基团、包含 S-、O-、或 N- 的五元-或六元杂环基团、或 $-Z-C(=O)-P(=O)-(R^9)_2$ 基团,其中 Z 代表二价烃基基团例如具有 2 至 6 个碳原子的亚烷基或苯撑。

[0162] 可用于本发明的优选酰基氧化膦是其中 R^9 和 R^{10} 基团是苯基或低级烷基-或低级烷氧基-取代的苯基的那些。“低级烷基”和“低级烷氧基”意指具有从 1 至 4 个碳原子的这类基团。最优选地,酰基氧化膦是双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基酰基氧化膦 (IRGACURE™ 819,汽巴精化公司 (Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY))。

[0163] 叔胺还原剂可以与酰基氧化膦组合使用。可用于本发明的示例性叔胺包括 4-(N,N-二甲氨基)苯甲酸乙酯和甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯。

[0164] 当在大于 400nm 至 1200nm 的波长处照射时能够发生自由基引发的市售的酰基氧化膦光引发剂包括重量比 25 : 75 的双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基酰基氧化膦与 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮 (IRGACURE™ 1700,汽巴精化公司)、2-苄基-2-(N,N-二甲氨基)-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮 (IRGACURE™ 369,汽巴精化公司)、双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛 (IRGACURE™ 784DC,汽巴精化公司)的混合物,重量比 1 : 1 的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦和 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮 (DAROCUR™ 4265,汽巴精化公司)与乙基-2,4,6-三甲基苄基苯基次膦酸盐 (LUCIRIN™ LR8893X, BASF 公司, Charlotte, NC) 的混合物。

[0165] 或者用于本发明的牙科用材料的另一个自由基引发剂体系包括离子染料抗衡离子络合物引发剂的种类, 此类引发剂包含硼酸盐阴离子和互补阳离子染料。

[0166] 硼酸盐光引发剂在例如 US 4, 772, 530、US 4, 954, 414、US 4, 874, 450、US 5, 055, 372、以及 US 5, 057, 393 中有所描述, 这些专利所揭示的内容以引用方式并入本文中。

[0167] 在这些光引发剂中可用的硼酸盐阴离子一般可以由式 $R^1R^2R^3R^4B^-$ 来表示, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 以及 R^4 可以独立地为烷基、芳基、烷芳基、烯丙基、芳烷基、烯基、炔基、脂环基和饱和或不饱和杂环基团。优选地, R^2 、 R^3 以及 R^4 是芳基并且更优选苯基, 并且 R^1 是烷基且更优选是仲烷基。

[0168] 阳离子抗衡离子可以是阳离子染料、季铵基团、过渡金属配位络合物等等。作为抗衡离子的阳离子染料可以是阳离子次甲基、聚次甲基、三芳甲烷、二氢吡啶、噻嗪、氧杂蒽、噻嗪或吡啶染料。更具体地讲, 染料可以是阳离子花菁、碳菁、半花菁、罗丹明以及甲亚胺染料。可用的阳离子染料的具体实例包括亚甲蓝、番红 O 和孔雀石绿。可作为抗衡离子使用的季铵基团可以是三甲基十六烷基铵、十六烷基吡啶和四甲基铵。其它亲有机物质的阳离子可以包括吡啶鎓、磷鎓和铈。

[0169] 可以使用光敏过渡金属配位络合物, 包括钴、钒、钼、锌、铁和铈与如下等配体的络合物: 例如吡啶、2, 2' - 二吡啶、4, 4' - 二甲基 - 2, 2' - 二吡啶、1, 10- 邻菲咯啉、3, 4, 7, 8- 四甲基邻菲咯啉、2, 4, 6- 三(2- 吡啶基 -s- 三嗪) 以及相关配体。

[0170] 能够引发自由基活性官能团聚合的引发剂的再一个替代种类包括常规的化学引发剂体系, 例如过氧化物和胺的组合。这些依赖热氧化还原反应的引发剂常称为“自固化催化剂”。它们通常作为两部分体系供应, 在两部分体系中反应物彼此分开储存然后在即将使用之前混合。

[0171] 在进一步的替代形式中, 可以利用热来引发自由基活性基团的硬化或聚合。适合于本发明的牙科材料的热源的例子包括感应、对流和辐射。热源应该能够在正常条件或高压下产生至少 40°C 至 15°C 的温度。这一工序对于在口腔环境以外进行材料聚合的引发是优选的。

[0172] 有机过氧化物化合物与所谓的激活剂一起也适合用作氧化还原引发剂体系。特别地, 化合物例如过氧化十二酰, 过氧化苯甲酰和过氧化对 - 氯苯甲酰和过氧化对 - 甲基苯甲酰可以被认为是有有机过氧化物化合物。

[0173] 适合作为激活剂的是: 例如芳叔胺, 例如从 US 3, 541, 068 所知的 N, N- 双-(羟烷基)-3, 5- 二甲基苯胺和 N, N- 双-(羟烷基)-3, 5- 二-叔-丁基苯胺, 尤其是 N, N- 双-([β]-氧丁基)-3, 5- 二-叔-丁基苯胺和 N, N- 双-(羟烷基)-3, 4, 5- 三甲基苯胺。

[0174] 合适的激活剂也可以是如 US 2003/008967, 和 DE 14 95 520 所述的巴比妥酸和巴比妥酸衍生物以及如 US 4, 544, 742(对应 EP 0 059451) 所述的丙二酰磺酰胺。优选的丙二酰磺酰胺是 2, 6- 二甲基-4- 异丁基丙二酰磺酰胺、2, 6- 二异丁基-4- 丙基丙二酰磺酰胺、2, 6- 二丁基-4- 丙基丙二酰磺酰胺、2, 6- 二甲基-4- 乙基丙二酰磺酰胺和 2, 6- 二辛基-4- 异丁基丙二酰磺酰胺。

[0175] 为进一步加速, 聚合在这种情况下优选在重金属化合物和离子化卤素或拟卤素存

在下进行。重金属适合以可溶性有机化合物的形式使用。同样,卤素离子和拟卤素离子适合以可溶性盐的形式使用,如实例中可以命名为可溶性氯化铵以及氯化季铵化合物。合适的激活剂尤其是金属,从铁到铜基团,优选铜和铁的络合物并且尤其是铜的络合物。重金属优选采用可溶性有机化合物的形式。合适的是例如,羧酸铁、羧酸铜、铁蛋白盐、铜蛋白盐、环烷酸铜、醋酸铜和环烷酸铁。

[0176] 如果本发明的牙科用组合物包含含有有机过氧化物和激活剂的氧化还原引发剂体系,过氧化物和激活剂优选以一些部分彼此物理分离的形式存在并且在几件使用之前均匀混合在一起。如果有机过氧化物、铜化合物、卤素离子和丙二酰磺酰胺和 / 或巴比妥酸彼此紧邻存在,有机过氧化物、丙二酰磺酰胺和 / 或巴比妥酸,以及铜化合物 / 卤素离子的组合以三组分彼此物理分离的形式存在时特别有用的。例如,铜化合物 / 卤素离子的组合,可聚合单体和填料可以揉捏成糊剂并且其它组分揉捏成两种分离的糊剂,各自具有少量填料或尤其是触变助剂,例如硅烷化硅酸以及增塑剂,例如邻苯二甲酸酯。另一方面,可聚合单体还可以与有机过氧化物和填料一起存在。或者,有机过氧化物、铜化合物、卤素离子和丙二酰磺酰胺和 / 或巴比妥酸的分布可以根据 US6,852,775(对应 DE 199 28 238) 实现。

[0177] 引发剂或引发剂体系通常在本发明的牙科用组合物以有效引发或提高树脂体系的固化率或硬化的量提供。

[0178] 引发剂可以以相对于整个组合物至少约 0.1 重量%或至少约 0.2 重量%或至少约 0.3 重量%的量存在。引发剂可以以相对于含填料基质的整个组合物的高达约 3 重量%或高达约 2 重量%或高达约 1.8 重量%的量存在。

[0179] 本发明的组合物可任选地包含其它添加剂。

[0180] 典型的添加剂包括颜料和着色剂。实例包括二氧化钛或硫化锌(锌钡白)、氧化铁红 3395、拜耳乐 (Bayferrox)920Z 黄、Neazopon 蓝 807(酞菁铜基染料)或永固黄 (Helio Fast Yellow)ER。这些添加剂可以用于牙科用组合物单独染色。

[0181] 可以加入的其它添加剂包括稳定剂,特别是自由基清除剂,例如取代和 / 或未取代的羟基芳族化合物(例如丁基化羟基甲苯 (BHT)、对苯二酚、对苯二酚单甲醚 (MEHQ)、3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲醚(2,6-二-叔丁基-4-乙氧基苯酚)、2,6-二-叔丁基-4-(二甲氨基)-甲基苯酚或 2,5-二-叔丁基-对苯二酚或 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔-辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-羟基-4-甲氧二苯甲酮 (UV-9)、2-(2'-羟基-4',6'-二-叔-戊基苯基)-2H-苯并三唑、2-羟基-4-正-辛氧基二苯甲酮、2-(2'-羟基-5'-甲丙烯酰氧乙基苯基)-2H-苯并三唑、吩噻嗪和 HALS(受阻胺型光稳定剂)。这样的助剂可任选地包含反应官能度使得它们能够与树脂共聚。

[0182] 可以加入的添加剂也包括缓聚剂(例如 1,2-二苯基乙烯)、增塑剂(包括聚乙二醇衍生物、聚二醇、低分子量聚酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二苯酯、二(己二酸异壬酯)、磷酸三苯酚酯、石蜡油、三醋酸甘油酯、二醋酸双苯酚 A 酯、二醋酸乙氧基双苯酚 A 酯和硅油)、香料、抗菌剂、芳香剂、施加荧光试剂和 / 或乳光和氟化物释放材料。

[0183] 为了增加牙科用材料的柔韧性,可以加入包括聚醋酸乙烯酯的可溶性有机聚合物和它们的共聚物。

[0184] 这些添加剂的存在没有绝对的需要,所以添加剂可以不存在。然而,如果它们存

在,它们通常以相对于整个组合物的至少约 0.01 重量%或至少约 0.5 重量%或至少约 1 重量%的量存在。

[0185] 添加剂可以以相对于整个组合物高达约 25 重量%或高达约 20 重量%或高达约 15 重量%的量存在。

[0186] 在进一步的实施例中,本发明的牙科用组合物包含:

[0187] •填料基质,其量为约 35 至约 90 重量%或约 40 至约 85 重量%或约 45 至约 82 重量%;

[0188] •树脂基质,其量为约 10 至约 65 重量%或约 15 至约 60 重量%或约 18 至约 50 重量%;

[0189] •引发剂,其量为约 0.1 至约 3 重量%或约 0.2 至约 2 重量%或约 0.3 至约 1.8 重量%;

[0190] •可任选添加剂,其量为约 0 至约 25 重量%或约 0.1 至约 15 重量%或约 0.2 至约 5 重量%;

[0191] 重量%是相对于整个组合物而言。

[0192] 在本发明的一个具体的实施例中,组合物不必要包含 W001/95862 中为了减少聚合收缩而使用的可聚合的二-或聚(甲基)丙烯酸酯,其可以通过例如二异氰酸酯与二醇的反应得到。

[0193] 本发明的某些实施例基本没有低沸点溶剂(例如在环境压力下沸点在约 150°C 以下)。在本文中“基本没有”意思是相对于整个组合物含量通常低于约 1 重量%或低于约 0.5 重量%或低于约 0.1 重量%。

[0194] 在另一个实施例中,本发明的包含在树脂基质中的单体或可硬化化合物没有在 W005/107626 为了减少聚合收缩而使用的卷绕的或大体积的残基(例如直链或支链的 C₄ 至 C₂₅ 烷基基团)。

[0195] 本发明的牙科用组合物可以被用作例如人造牙冠、前牙或后牙填充物、造模材料、腔体衬、黏固粉、涂层组合物、研磨坯、牙齿矫治装置、修复剂、假牙和密封剂。

[0196] 在优选的方面,牙科用材料是牙科用填充材料。本发明的牙科用填充材料可以直接放置在口中并且原位固化(硬化)或者,可以制作成口外假牙并且随后粘附在口内位置。

[0197] 本发明也涉及使用本发明的单体或单体的混合物来制备牙科用组合物的用途,使用方法包括以下步骤:

[0198] a) 放置包含根据式 (1) 的单体或单体的混合物的牙科用组合物,使之与牙齿接触,

[0199] b) 硬化所述组合物。

[0200] 本发明的牙科用组合物通常储存在容器中直到使用。依据所选择的引发剂体系,多种容器可以是合适的。

[0201] 如果牙科用组合物作为单组份体系提供,它可以储存在具有一个室的容器中,例如分配器。分配器通常有着带有前面和后部和喷嘴的圆柱形外壳。外壳的后部通常用可移动的活塞密封。通常,牙科用组合物通过使用具有可移动的活塞的填充器(例如具填缝枪形状的施用设备)在分配器或容器外分配。US 5,624,260、EP1 340 472 A1、US2007/0172789 A1、US 5,893,714 和 US 5,865,803 描述了合适的分配器或容器的实例,

这些专利关于分配器或容器描述的内容以引用方式并入本文。

[0202] 或者,如果牙科用组合物作为二组分体系提供,它可以储存在双室容器或药筒中而且在使用前混合。

[0203] 在例如 US 2007/0090079 或 US 5,918,772 中描述了可以使用的药筒,这些专利的公开内容以引用方式并入本文。可以使用的药筒可从苏尔寿化工公司 (SulzerMixpac AG, 瑞士) 商购获得。

[0204] 在例如 US 2006/0187752 或 US 5,944,419 中描述了可以使用的静态混合头,这些专利的公开内容以引用方式并入本文。可以使用的混合头可从苏尔寿化工公司 (SulzerMixpac AG, 瑞士) 商购获得。

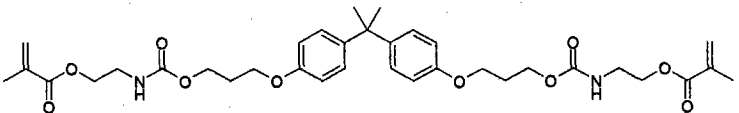
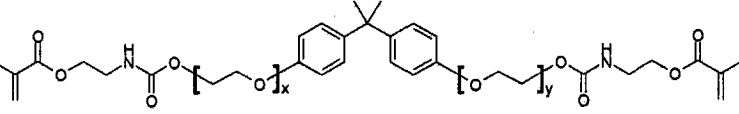
[0205] 本发明在下文中用实例进行描述。给出的实例仅为了说明的目的并非意在限制本发明的范围。

[0206] 实例

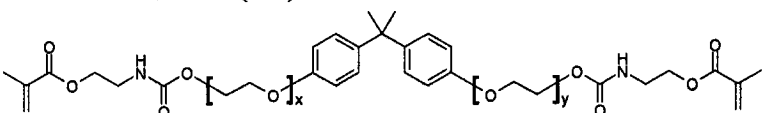
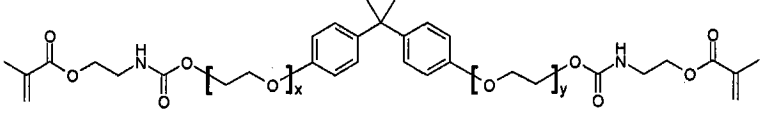
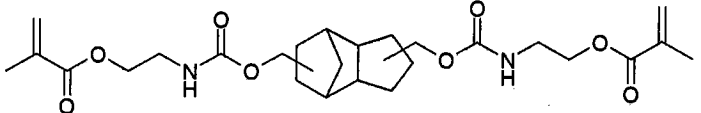
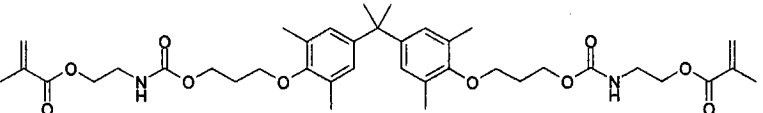
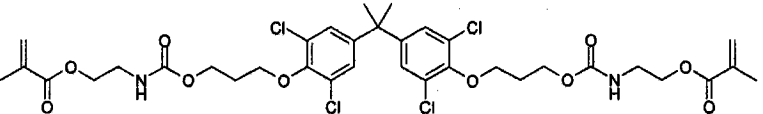
[0207] 如果不是另外指明,所有百分比均以重量百分比给出并且所有方法均在环境条件下进行。

[0208] 表 1:缩写

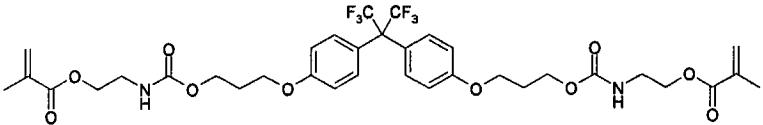
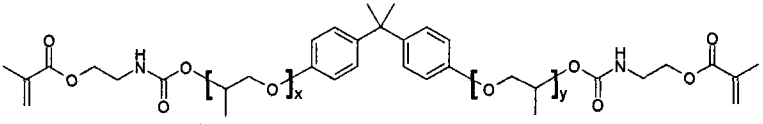
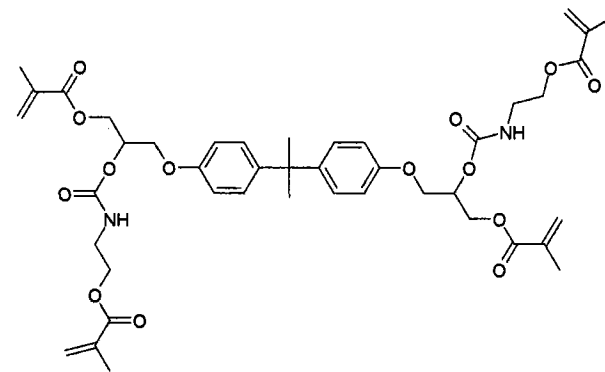
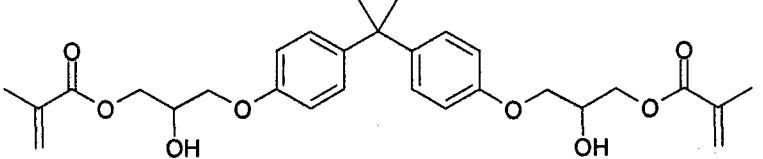
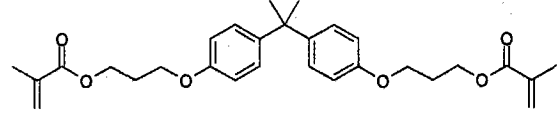
[0209]

缩写	说明	来源	组分
P-IEM	<p>2,2-双{4-[3-(N-2-甲基丙烯酰氧乙基)-氨基甲酰氧丙氧基]-苯基}丙烷, 氧杂环丁烷基化(2)双酚 A (P-醇)和 IEM 的反应产物</p>  <p>M = 654.8 nD = 1.5356 $\eta = 460 \text{ Pa}\cdot\text{s}$</p>	实例 1	a)
D-IEM	<p>2,2-双{4-(2-[2-(N-2-甲基丙烯酰氧乙基)-氨基甲酰氧乙氧基]-乙氧基)-苯基}丙烷, 乙氧基化(4)双酚 A (P-醇)和 IEM 的反应产物</p>  <p>$x+y=4$ M = 714.8 nD = 1.5323 $\eta = 165 \text{ Pa}\cdot\text{s}$</p>	实例 2、6、10、11	b)

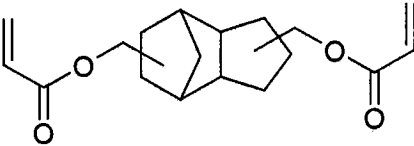
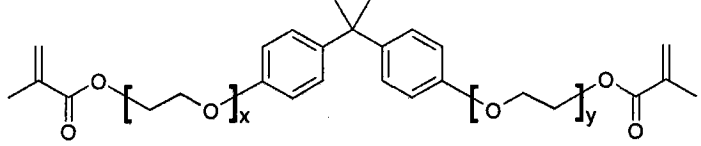
[0210]

D2-IEM	<p>乙氧基化(6.5)双酚 A 和 IEM 的反应产物</p>  <p>$x+y=6.5$ $M = 820.3$ $nD = 1.5257$ $\eta = 36 \text{ Pa}\cdot\text{s}$</p>	实例 7	c)
D3-IEM	<p>乙氧基化(8.5)双酚 A 和 IEM 的反应产物</p>  <p>$x+y=8.5$ $M = 907.1$ $nD = 1.5197$ $\eta = 15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$</p>	实例 8、 10	d)
T-IEM	<p>TCD-醇-IEM, 三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷二甲醇 (TCD-醇 DM) 和 IEM 的反应产物</p>  <p>$M = 505$ $nD = 1.5099$ $\eta = 390 \text{ Pa}\cdot\text{s}$</p>	比较例 2	e)
CPQ	樟脑醌 (CAS no. 10373-78-1)		f)
EDMAB	4-二甲基氨基苯甲酸乙酯 (CAS no. 10287-53-3)		g)
DPIPF6	六氟磷酸二苯碘鎓 (CAS no. 58109-40-3)		h)
TMP-IEM	<p>2,2-双{3,5-二甲基-4-[3-(N-2-甲基丙烯酰氧乙基)-氨基甲酰氧丙氧基]-苯基}丙烷, 氧杂环丁烷基化(2)四甲基双酚 A (TMP-醇) 和 IEM 的反应产物</p>  <p>$M = 792.8$ $nD = 1.5302$ $\eta = > 750 \text{ Pa}\cdot\text{s}$</p>	实例 3	i)
TCP-IEM	<p>2,2-双{3,5-二氯-4-[3-(N-2-甲基丙烯酰氧乙基)-氨基甲酰氧丙氧基]-苯基}丙烷, 氧杂环丁烷基化(2)四氯双酚 A (TCP-醇) 和 IEM 的反应产物</p>  <p>$M = 710.9$ $nD = 1.5391$ $\eta = 400 \text{ Pa}\cdot\text{s}$</p>	实例 4	j)

[0211]

HFP-IEM	<p>1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-双{4-[3-(N-2-甲基丙烯酰氧乙基)-氨基甲酰氧丙氧基]-苯基}丙烷, 氧杂环丁烷基化(2)六氟双酚 A (HFP-醇) 和 IEM 的反应产物</p>  <p>$M = 762.7$ $n_D = 1.5095$ $\eta = > 750 \text{ Pa}\cdot\text{s}$</p>	比较例 3	k)
D5-IEM	<p>丙氧基化(4)双酚 A 和 IEM 的反应产物</p>  <p>$x+y=4$ $M = 752$ $n_D = 1.5214$ $\eta = 750 \text{ Pa}\cdot\text{s}$</p>	实例 9	l)
BUM	<p>双-GMA 二甲基丙烯酸二氨基甲酸酯, $\eta = 1060 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 双-GMA 和 IEM 的反应产物</p>  <p>$M = 822.9$ $n_D = 1.5267$ $\eta = 1060 \text{ Pa}\cdot\text{s}$</p>	比较例 1	m)
双-GMA	<p>双-GMA</p>  <p>$M = 512.6$ (CAS no. 1565-94-2) $n_D = 1.551$ $\eta = 690 \text{ Pa}\cdot\text{s}$</p>	比较例 4	n)
	<p>氧杂环丁烷基化(2)双酚 A 二甲基丙烯酸酯</p>  <p>$M = 480$ $n_D = 1.5375$ $\eta = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$</p>	比较例 5	o)

[0212]

	三环[5.2.1.0 ^{2,6}]癸烷二甲醇二丙烯酸酯  $M = 304.4$ (CAS no. 42594-17-2) $n_D = 1.505$ $\eta = 0.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	比较例 6	p)
TEGDMA	三乙二醇二甲基丙烯酸酯 $M = 286.33$ (CAS no. 109-16-0) $n_D = 1.4621$ $\eta = 0.03 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	比较例 7	q)
	乙氧基化(4)双酚 A 二甲基丙烯酸酯  $M = 540.7$ (CAS no. 41637-38-1) $x + y = 4$ $n_D = 1.5330$ $\eta = 0.6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$	比较例 8	r)
填充剂	喷雾干燥的氧化锆二氧化硅填料, $1 \mu\text{m}$, 表面处理		s)
IEM	2-甲基丙烯酸酰氧乙基异氰酸酯 (CAS no. 30674-80-7)		
BHT	3,5-二-叔-丁基-4-羟基-甲苯 (CAS no. 128-37-0)		
DBTDL	二丁基二月桂酸锡 (CAS no. 77-58-7)		
新癸酸铋	新癸酸铋 (III) 超导级, ~ 60%在新癸酸中 (CAS no. 26896-20-8), 15-20% Bi (CAS no. 34364-26-6)		
TCD-醇 DM	三环[5.2.1.0 ^{2,6}]癸烷二甲醇 (CAS no. 26160-83-8)		
P-醇	2,2-双[4-(3-羟基丙氧基)-苯基]丙烷		
TMP-醇	2,2-双[3,5-二甲基-4-(3-羟基丙氧基)-苯基]丙烷		
TCP-醇	2,2-双[3,5-二氯-4-(3-羟基丙氧基)-苯基]丙烷		
HFP-醇	1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-双[4-(3-羟基丙氧基)-苯基]丙烷		

[0213] 测量

[0214] 压缩强度 (CS)

[0215] 对于压缩强度的测量, 每种材料制备 6 个样品, 测量是根据 ISO9917 使用通用测试机器 (Zwick Z 010) 进行的, 前提条件是具有尺寸 $3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的测试样品与夹头速度 $4\text{mm}/\text{min}$ 联合使用。压缩强度以 MPa 为单位给出。

[0216] 弯曲强度 (I)

[0217] 弯曲强度的测量是根据 ISO 4049 使用通用测试机器 (Zwick Z010, 以夹头速度 $1\text{mm}/\text{min}$) 来进行的弯曲强度以 MPa 为单位给出。

[0218] 弯曲强度 (II)

[0219] FS(II) 以 MPa 为单位给出, 根据 ISO 4049 测定, 但是在 93°C 下在水中 10 小时的附加应力后进行。

[0220] 弹性模量 (I)

[0221] E-M(I) 以 MPa 为单位给出,根据 ISO 4049 测定。

[0222] 弹性模量 (II)

[0223] E-M(II) 以 MPa 为单位给出,根据 ISO 4049 测定,但是在 93°C 下在水中 10 小时的附加应力后进行。

[0224] 双体耐磨件 (TBWR)

[0225] 双体耐磨性是根据 ACTA 相对于选择为基准值 1.00 的 3M ESPE 市售的填充材料 Filtek™ Z250 (色调 A3) 测定。更详细的描述见 Pallav P., Occlusal Wear Dentistry—Fundamental Mechanism, Clinical Implications, and Laboratory Assessment, 1996, p. 63–76, (牙科基础机制、临床意义和实验室评估,阿姆斯特丹: 论文出版社 1996 年出版第 63–76 页)。

[0226] 粘接盘收缩变形 (SHR)

[0227] 粘接盘收缩变形以 % 给出,根据 Watts 方法测定,对于 Watts 方法更详细的描述见 Dent. Mater (牙科材料). 1991, 7, 281–287。

[0228] 体积收缩 (VC)

[0229] 体积收缩以 % 给出,使用氦比重瓶 Micrometricitics AccuPyc 1330 和对应的方法测定。更详细的描述见 Dent. Mater. 1999, 15, 447–449)。

[0230] 折射率 (n_D^{20})

[0231] 折射率使用 Kruess AR 4D 设备 (折射计根据阿贝测量原理) 测量。折射率在 20.0°C 波长 589nm 下测量。

[0232] 粘度 (η)

[0233] 粘度使用 Haake RotoVisco RV1 设备 (转子 C60/1 用于高达 8000mPas 的粘度或转子 C20/1 与定子 P61 一起用于高于 8000mPas 的粘度) 测量。粘度在 23.0°C 两个平面和平行板之间测量 (即定子和转子)。体系启动和校正后,安装适当的转子。然后降低转子,调节定子和转子之间的距离至 0.052mm (使用软件 RheoWin Pro Job Manager Software 2.94 版) 来进行粘度测量。然后升高转子,要测量的材料被送到定子上 (1.0mL, 转子 C60/1 或 0.04mL, 转子 C20/1)。没有不适当的延迟,降低转子到初步调节测量位置。将要测量的材料调到 23.0°C。测量的剪切速率要调整到一个使扭矩为至少 5000 μ Nm 的值 (因此通常 100、200、500 或 1000s⁻¹ 的剪切速率的使用取决于要测材料的粘度)。开始测量,运行 60 秒。测量开始后的前 20 秒记录粘度值 (Pas), 记录值的平均值作为粘度给出。

[0234] 通用工序 A:

[0235] 在 50–55°C 的温度下,在干燥空气气氛中边机械搅拌边将 IEM 加入包含适当量的使用过的催化剂 (如果催化剂被完全使用) 和 200ppm 的 BHT (相对于析出物总量) 的二羟基官能的中心主链中。在 50°C 的温度下继续搅拌直到没有可检测到的残余异氰酸酯 (通过傅立叶红外变换确定,由 2273cm⁻¹ NCO 牙带的信号高度,残余 NCO 限度是小于 0.05)。除非另外指明,反应通常在约 50°C 的温度下搅拌 16 至 24 小时后完成。产物可以不进一步纯化而使用。

[0236] 通过 Sn-催化的 IEM 的异氰酸酯基的羟基加成进行的单体合成

[0237] 实例 1

[0238] 根据通用工序 A,将 44.6g IEM 添加到含有 500ppm 二丁基二月桂酸锡 (DBTDL, 相

对于析出物总量)的 50.0g 2,2-双[4-(3-羟基丙氧基)-苯基]丙烷中。分离出 94.8g 为粘性油的 2,2-双{4-[3-(N-2-甲基丙烯酰氧乙基)-氨基甲酰氧丙氧基]-苯基}丙烷 (P-IEM) ($\eta = 460\text{Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1.5356$)。

[0239] 实例 2

[0240] 根据通用工序 A, 将 46.1g IEM 添加到含有 500ppm DBTDL 的 60.7g 乙氧基化双酚 A (每个苯酚约 2EO, Seppic Dianol 240) 中。分离出 107g (理想的) 为粘性油的 2,2-双{4-(2-[2-(N-2-甲基丙烯酰氧乙基)-氨基甲酰氧乙氧基]-乙氧基)-苯基}丙烷 (D-IEM) ($\eta = 165\text{Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1.5323$)。

[0241] 实例 3

[0242] 根据通用工序 A, 将 35.3g IEM 添加到含有 500ppm DBTDL 的 46.0g 2,2-双[3,5-二甲基-4-(3-羟基丙氧基)-苯基]丙烷 (TMP 醇) 中。分离出 81.6g 为粘性油的 2,2-双{3,5-二甲基-4-[3-(N-2-甲基丙烯酰氧乙基)-氨基甲酰氧丙氧基]-苯基}丙烷 (TMP-IEM) ($\eta > 750\text{Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1.5302$)。

[0243] 实例 4

[0244] 根据通用工序 A, 将 29.8g IEM 添加到含有 500ppm DBTDL 的 46.8g 2,2-双[3,5-二氯-4-(3-羟基丙氧基)-苯基]丙烷 (TCP 醇) 中。分离出 76.9g 为粘性油的 2,2-双{3,5-二氯-4-[3-(N-2-甲基丙烯酰氧乙基)-氨基甲酰氧丙氧基]-苯基}丙烷 (TCP-IEM) ($\eta = 400\text{Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1.5391$)。

[0245] 实例 5

[0246] 根据通用工序 A, 将 34.8g IEM 添加到包含 500ppm DBTDL 的 51.3g 1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-双[4-(3-羟基丙氧基)-苯基]丙烷 (HFP 醇) 中。分离出 86.4g 为粘性油的 1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-双{4-[3-(N-2-甲基丙烯酰氧乙基)-氨基甲酰氧丙氧基]-苯基}丙烷 (HFP-IEM) ($\eta > 750\text{Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1.5095$)。

[0247] 比较例 1

[0248] 根据通用工序 A, 将 31.0g IEM 添加到包含 500ppm DBTDL 的 51.3g 双-GMA 中。分离出 82.3g 为粘性油的双-GMA 二甲基丙烯酰二氨基甲酸酯 (BUM) ($\eta = 1060\text{Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1.5267$)。

[0249] 通过 Bi-催化的 IEM 的异氰酸酯基团上的羟基加成进行的单体合成

[0250] 实施例 6

[0251] 根据通用工序 A, 将 46.1g IEM 添加到包含相对于析出物 (新癸酸铋 20 重量%) 总量为 100ppm Bi 的 60.7g 乙氧基化双酚 A (每个苯酚约 2 个乙氧基 (EO) 基, Seppic Dianol 240)。分离出 107g 为粘性油的 (理想的) 2,2-双{4-(2-[2-(N-2-甲基丙烯酰氧乙基)-氨基甲酰氧乙氧基]-乙氧基)-苯基}丙烷 (D-IEM) ($\eta = 165\text{Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1.5326$)。

[0252] 实例 7

[0253] 根据通用工序 A, 将 46.1g IEM 添加到包含 100ppm Bi 的 76.5g 乙氧基化双酚 A (每个苯酚约 3.25 个 EO, Seppic Dianol 265) 中。分离出 123g 为粘性油的对应的二甲基丙烯酰酯化合物 (D2-IEM) ($\eta = 36\text{Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1.5257$)。

[0254] 实例 8

[0255] 根据通用工序 A, 将 39.9g IEM 添加到包含 100ppm Bi 的 77.6g 乙氧基化双酚 A (每

个苯酚约 4.25 个 EO 基团, Seppic Dianol 285) 中。分离出 118g 为粘性油的对应的二甲基丙烯酸酯化合物 (D3-IEM) ($\eta = 15\text{Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1.5197$)。

[0256] 实例 9

[0257] 根据通用工序 A, 将 46.1l EM 添加到包含 100ppm Bi 的 66.3g 丙氧基化双酚 A (每个苯酚约 2 个丙氧基 (PO) 基团, Seppic Dianol 340) 中。分离出 113g 为粘性油的对应的二甲基丙烯酸酯化合物 (D5-IEM) ($\eta = 750\text{Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1.5214$)。

[0258] 实例 10

[0259] 根据通用工序 A, 将 71.1g IEM 添加到 80.0g 乙氧基化双酚 A (每个苯酚约 2EO 基团, Seppic Dianol 240) 和包含 100ppm Bi 的 20.0g 乙氧基化双酚 A (每个苯酚约 4.25 个 EO 基团, Seppic Dianol 285) 中。分离出 170g 为粘性油的对应的二甲基丙烯酸酯化合物 (D-IEM : D3-IEM = 80 : 20 以重量计) 的混合物 ($\eta = 119\text{Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1.5309$)。

[0260] 通过无催化的 IEM 的异氰酸酯基上的羟基加成进行的单体合成

[0261] 实例 11

[0262] 根据通用工序 A, 将 46.1g IEM 添加到 60.7g 乙氧基化的双酚 A (每个苯酚约 2 个 EO 基团, Seppic Dianol 240) 中。在 60°C 下搅拌 96 小时后, 分离出 107g (理想的) 为粘性油的 2,2-双 {4-(2-[2-(N-2-甲基丙烯酰氧乙基)-氨基甲酰氧乙氧基]-乙氧基)-苯基} 丙烷 (D-IEM) ($\eta = 183\text{Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1.5330$)。

[0263] 比较例 2

[0264] 根据通用工序 A, 将 78.0g IEM 添加到 51.0g 三环癸烷二甲醇 (TCD 醇 DM) 中。分离出 129g 为粘性油的 TCD 醇-IEM (T-IEM) ($\eta = 390\text{Pa}\cdot\text{s}$, $n_D^{20} = 1.5099$)。

[0265] 以下表 2 所列的牙科用组合物根据通用工序 B 制备。

[0266] 通用工序 B:

[0267] 在磁力搅拌和避光条件下, 在不高于 50°C 的温度下 (取决于所使用单体的固有粘度) 将引发剂体系成分溶解在单体中。然后使用 800mW 卤素固化光 (3M ESPE Elipar™ Trilight) 光固化所得的牙科用组合物并且根据上文所列的对应测量方法进行测试。

[0268] 测试一些单体的机械性能和收缩行为。被测组合物的含量和测试结果在表 2 给出。

[0269] 表 2

[0270]

	牙科用组合物				
	I	II	III	IV	V
a	98.2				
b		98.2	49.1	78.6	
c			49.1		
d				19.6	
e					98.2
f	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
g	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
h	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
FS (I)	102±3.00	106±4.00	101±2.00	103±6.00	97.0±5.00
E-M (I)	1.99±0.10	2.12±0.10	2.14±0.06	2.23±0.16	1.83±0.05
VC	4.82±0.06	5.16±0.06	4.97±0.04	5.20±0.07	5.98±0.05

[0271] 以下表 3 和 4 所列的牙科用组合物根据通用工序 C 制备。

[0272] 通用工序 C

[0273] 根据通用工序 B, 将引发剂体系组分溶解在单体中。在避光条件下使用双臂揉捏机, 填料与引发这种剂体系和单体的混合物部分混合。填料的量根据牙科用组合物所需处理特性手动地确定。然后使用 800mW 卤素固化光 (3M ESPE Elipar™ Trilight) 光固化牙科用组合物并且根据上文所列的对应测量方法进行测试。各自的值在表 3 和 4 中给出。

[0274] 表 3: 包含发明的组合物和比较例和固化组合物的数据

[0275]

	牙科用组合物							
	A	B	C	D	E	F	G	H
a	7.22	6.43		14.2				
b							18.3	14.6
c					18.3			
d						18.4		3.69
e								
f	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
g	0.18	0.17	0.18	0.17	0.19	0.19	0.19	0.19
h	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
i	7.83							
j		7.78						
k			15.1					
m								
n								
o								
p								
q	2.65	2.50	2.60	2.51				
r								
s	82.0	83.0	82.0	83.0	81.4	81.3	81.4	81.4
Cs	393±26.0	333±94.0	403±58.0	404±26.0	343±40.0	353±38.0	368±25.0	406±14.0
FS (I)	157±9.00	162±13.0	156±16.0	168±19.0	112±12.0	69.0±5.00	162±12.0	147±24.0
FS (II)				138±22				113±5.00
E-M (I)	12.8±0.50	14.6±0.70	14.1±0.70	13.2±0.40	7.10±0.40	2.20±0.10	12.1±0.40	11.3±0.60
E-M (II)				13.3±0.70				10.1±0.30
TBWR	1.01±0.12	1.11±0.14	1.06±0.10	0.87±0.11	1.48±0.22		1.00±0.12	1.15±0.13
SHR	1.50±0.01	1.50±0.02	1.47±0.02	1.51±0.01	1.51±0.03	1.53±0.02	1.36±0.03	1.36±0.03

[0276] 表4

[0277]

	牙科用组合物							
	I	J	K	L	M	N	O	P
a			12.8					
b	14.6	14.6						
c								
d								
e				12.8				
f	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
g	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18	0.18
h	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
i								
j								
k								
l								
m					12.8			
n							9.15	
o	3.69					9.15		
p						9.15		
Q					5.49		9.15	
R		3.69	5.49	5.49				17.7
S	81.4	81.4	81.4	81.4	81.4	81.4	81.4	82.0
Cs	397±25.0	423±22.0	412±12.0	378±68.0	489±39.0	424±71.0	461±56.0	424±9.00
FS (I)	167±20.0	168±10.0	164±12.0	170±15.0	143±25.0	153±26.0	141±17.0	137±18.0
FS (II)	142±20.0	118±14.0	172±36.0			144±20.0	111±8	
E-M (I)	12.0±0.30	11.7±0.20	11.9±0.50	12.2±0.40	12.8±0.80	13.5±0.60	14.5±0.40	11.7±0.20
E-M (II)	11.5±0.40	11.6±0.40	12.5			13.5±0.20	14.1±0.20	
TBWR		0.98±0.12				0.78±0.08	0.81±0.08	
SHR	1.48±0.01	1.47±0.03	1.44±0.03	1.54±0.02	1.93±0.01	2.04±0.09	2.31±0.01	1.82±0.03