



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013110557/04, 19.08.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.08.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
15.09.2010 US 61/383,080

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2014 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 20.12.2016 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 115410 A2, 08.08.1984; WO 9964563 A1, 16.12.1999; EP 383023 A2, 22.08.1990; EP 650974 A1, 03.05.1995; EP 0709402 A1, 01.05.1996; US 2776951 A, 08.01.1957; GB 2306473 A, 07.05.1997; RU 2006133997 A, 10.04.2008; База данных CAPLUS ON LINE 2004 г. (RN178261-62-6, RN201482-01-1, RN178261-63-7, RN201482-02-2) База данных CAPLUS ON LINE 1991 г., (RN 138217-15-9).

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 15.04.2013

(86) Заявка РСТ:
US 2011/048383 (19.08.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/036838 (22.03.2012)Адрес для переписки:
105215, Москва, а/я 26, Рыбиной Н.А.

(72) Автор(ы):

ЯН Джи (US),
МИТРА Сумита Б. (US),
ХЕ Йи (US),
ШУКЛА Брайан А. (US),
КАРИМ Наимюл (US),
ФАЛСАФИ Афшин (US),
РОСС Ричард Б. (US),
КЛАИБЕР Поль Р. (US),
ГРИЕСГРАБЕР Джордж В. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЗМ ИННОВЕЙТИВ ПРОПЕРТИЗ
КОМПАНИ (US)

(54) СОЕДИНЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ САХАРИДОВ И СТОМАТОЛОГИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к соединениям, применимым в полимеризуемых стоматологических композициях для применения в качестве герметика, адгезива, цемента, текучей композитной пломбы или пломбировочного материала, формулы



где R₁ представляет собой неразветвленную,

разветвленную или циклическую алкильную группу, содержащую от 4 до 26 атомов углерода, так что соединение замещенного сахара характеризуется снижением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), составляющим по меньшей мере 2; R₂ представляет собой этилен-ненасыщенную свободно-радикально полимеризуемую группу, включающую (мет) акрилатную, винильную или стирильную группу; R₃ независимо представляет собой водород или

кислотную группу, причем по меньшей мере одна из групп R_3 представляет собой кислотную группу, причем кислотная группа выбрана из фосфорной, фосфоновой, серной и карбоксильной

кислотных групп; и n означает целое число в диапазоне от 1 до 4. Предложены новые соединения, эффективные для использования в широком ряду стоматологических композиций. 4 н. и 16 з.п. ф-лы, 15 табл., 15 пр.

R U 2 6 0 5 0 9 7 C 2

R U 2 6 0 5 0 9 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07H 13/00 (2006.01)*A61K* 6/00 (2006.01)*A61K* 6/083 (2006.01)*A61P* 43/00 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013110557/04, 19.08.2011**(24) Effective date for property rights:
19.08.2011

Priority:

(30) Convention priority:
15.09.2010 US 61/383,080(43) Application published: **20.10.2014** Bull. № 29(45) Date of publication: **20.12.2016** Bull. № 35(85) Commencement of national phase: **15.04.2013**(86) PCT application:
US 2011/048383 (19.08.2011)(87) PCT publication:
WO 2012/036838 (22.03.2012)

Mail address:

105215, Moskva, a/ja 26, Rybinoj N.A.

(72) Inventor(s):

YANG Jie (US),
MITRA Sumita B. (US),
HE Yi (US),
SHUKLA Brian A. (US),
KARIM Naimul (US),
FALSAFI Afshin (US),
ROSS Richard B. (US),
KLAIBER Paul R. (US),
GRIESGRABER George W. (US)

(73) Proprietor(s):

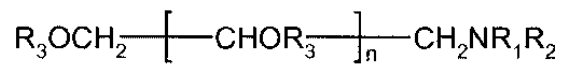
3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(US)

(54) **SUBSTITUTED SACCHARIDE COMPOUNDS AND DENTAL COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

FIELD: medicine.

SUBSTANCE: present invention relates to compounds used in polymerized dental compositions for use as a sealant, adhesive, cement, fluid composite filling or filling material of the formula



where R_1 represents a straight, branchiate or cyclic alkyl group containing from 4 to 26 carbon atoms, so that the substituted saccharide compound is characterized by reduction of hydrophilic-lipophilic balance (HLB)

equalling at least 2; R_2 represents an ethylene-unsaturated free-radically polymerizable group containing (meth)acrylate, vinyl or styryl group; R_3 independently represents hydrogen or an acidic group, wherein at least one of the R_3 groups represents an acidic group, at that, the acidic group is selected from phosphoric, phosphonic, sulfuric, or carboxylic acidic groups; and n is an integer ranging from 1 to 4.

EFFECT: there are presented new compounds effective for use in a wide range of dental compositions.

20 cl, 15 tbl, 15 ex

Уровень техники

WO 2008/033911 описывает стоматологическую композицию, содержащую органогелеобразующие агенты, продукт и способы. Приемлемым и предпочтительным классом органогелеобразующих агентов является класс аминсахаров, включая

линейные аминные сахара и циклические аминсахара.

EP 2108663 относится к гидрофильному полимеризуемому мономеру, который используют в основном для стоматологического материала и который имеет множество полимеризуемых групп; к полимеризуемой композиции, содержащей полимеризуемый мономер; и к стоматологическому материалу, использующему композицию, такую как

стоматологические грунтовочные покрытия, связывающие материалы, цементы и композитные смолы.

EP 2112177 относится к композиции, приемлемой для стоматологической композиции, содержащей полимеризуемый мономер, имеющий по меньшей мере две полимеризуемые группы и по меньшей мере две гидроксильные группы и воду.

Сущность изобретения

В данной заявке описаны соединения замещенных сахаридов, стоматологические композиции, содержащие соединения замещенных сахаридов, и способы использования стоматологических композиций.

В одном осуществлении, описано соединение замещенного сахаридного амида.

Соединение замещенного сахаридного амида содержит гидрофобную группу и по меньшей мере одну свободно-радикально полимеризуемую группу, при условии, что гидрофобная группа не связана с этилен-ненасыщенным атомом углерода свободно-радикально полимеризуемой группы. Гидрофобная группа типично связана с атомом азота остатка сахаридного амина или карбонильным фрагментом остатка сахаридного

амида.

В других осуществлениях, описаны стоматологические композиции. В одном предпочтительном осуществлении, стоматологическая композиция является высококислотной и приемлемой для использования в качестве (например, самопротравливающего) адгезива, цемента, пломбы или текучего композитного

пломбировочного материала. Стоматологическая композиция содержит от 35 до 75

мас.% этилен-ненасыщенных соединений с кислотной функциональной группой и по

меньшей мере одним свободно-радикально полимеризуемым соединением замещенного

сахарида, таким как соединения сахаридных амидов, описанные ранее.

Стоматологическая композиция может быть нанесена на (например, твердую)

поверхность дентинной ткани без предварительной обработки поверхности травильным

агентом или грунтовочным покрытием.

В других осуществлениях, описана стоматологическая композиция, приемлемая для использования в качестве пломбировочного материала, содержащая по меньшей мере одно свободно-радикально полимеризуемое соединение замещенного сахара и

существенные количества наполнителя на основе неорганического оксида (например, нанокластерного).

Подробное описание изобретения

Как используют в данной заявке, «стоматологическая композиция» относится к материалу, необязательно содержащему наполнитель, способный прилипнуть или

связанный с поверхностью полости рта. Отверждаемая стоматологическая композиция может быть использована для связывания стоматологического изделия со структурой зубов, образования покрытия (например, пломбы) на зубной поверхности, или может быть использована для изготовления предварительно сформированного (например,

коронки или моста) пломбировочного материала. Отверждаемые стоматологические композиции включают, например, адгезивы (например, стоматологические и/или ортодонтические адгезивы), цементы (например, модифицированные смолой стеклянные иономерные цементы, и/или ортодонтические цементы), грунтовочные покрытия (например, ортодонтические грунтовочные покрытия), защитные зубные прокладки (которые наносят на основу полости для уменьшения чувствительности зубов), покрытия, такие, как пломбы (например, ортодонтические пломбы) и лаки.

Отверждаемая стоматологическая композиция может также быть композитом (также имеет название пломбировочных материалов), таким как зубные пломбы, а также стоматологические изделия, такие как коронки, мосты и изделия для стоматологических имплантов. Высоконаполненные стоматологические композиции также используют для заготовок из размолотых материалов, из которых может быть сформирована коронка. Композит представляет собой высоконаполненную пасту, разработанную для того, чтобы подходить для заполнения существенных пустот в структуре зубов.

Стоматологические цементы немного менее заполнены и являются менее вязкими материалами, чем композиты, и типично действуют в качестве агента связывания для дополнительных материалов, таких, как вкладки, накладки и т.п., или действуют в качестве самого пломбировочного материала при послойном наложении и отверждении. Стоматологические цементы также используют для постоянного связывания стоматологической пломбы, такой, как коронка, мост или имплант.

Как используют в данной заявке, «адгезив» или «стоматологический адгезив» относится к композиции, которую используют в качестве предварительной обработки на стоматологической структуре (например, зубе) для приклеивания стоматологического материала (например, пломбы), стоматологического изделия (например, коронки), или ортодонтического аппарата (например, брекета)) к стоматологической структуре.

В некоторых осуществлениях, поверхность стоматологической структуры может быть предварительно обработана, например, травлением, грунтованием и/или нанесением адгезива для повышения адгезии стоматологического материала.

Как используют в данной заявке, «травильный агент» относится к кислотной композиции, которая способна полностью или частично солубилизовать (т.е. протравливать) поверхность стоматологической структуры. Эффект травления может быть виден невооруженным человеческим глазом и/или инструментально обнаружен (например, с помощью световой микроскопии). Типично, травильный агент наносят на поверхность стоматологической структуры в течение периода приблизительно от 10 до 30 секунд.

Как используют в данной заявке, «самопротравливающая» композиция относится к композиции, связывающей поверхность стоматологической структуры без предварительной обработки поверхности стоматологической структуры травильным агентом. Предпочтительно, самопротравливающая композиция может также функционировать как само-грунтовка без использования грунтовочного покрытия.

Как используют в данной заявке, «поверхность твердой ткани» относится к зубным структурам (например, эмали, дентину и костной ткани) и кости.

Как используют в данной заявке, «стоматологическое изделие» относится к изделию, которое может быть приклеено (например, связано) к зубной структуре или стоматологическому импланту. Стоматологические изделия включают, например, коронки, мосты, виниры, вкладки, накладки, пломбы, ортодонтические аппараты и устройства.

Как используют в данной заявке, «ортодонтический аппарат» относится к любому

устройству, предназначенному для связыванию с зубной структурой, включая, но не ограничиваясь приведенным, ортодонтические брекеты, ортодонтические щечные направляющие трубки, языковые фиксаторы, ортодонтические ленты, устройства исправления прикуса, штифты и зажимы. Устройство имеет основу для получения адгезива и может быть ободком, выполненным из металла, пластика, керамики или их комбинаций. Альтернативно, основа может быть обычной основой, образованной из отвержденного адгезивного слоя(слоев) (т.е. однослойных или многослойных адгезивов).

Как используют в данной заявке, «поверхность полости рта» относится к мягкой или твердой поверхности в полости рта. Твердые поверхности типично включают зубную структуру, включая, например, поверхности природных и искусственных зубов, кость и т.п.

Как используют в данной заявке, «отверждающийся» является описательным для материала или композиции, которые могут быть отверждены (например, полимеризованы или поперечно сшиты) путем нагревания для вызова полимеризации и/или поперечной сшивки; облучения актиническим излучением для вызова полимеризации и/или поперечной сшивки; и/или путем смешивания одного или более компонентов для вызова полимеризации и/или поперечной сшивки. «Смешивание» может быть выполнено, например, путем комбинирования двух или более частей и смешивания с образованием гомогенной композиции. Альтернативно, две или более части могут быть обеспечены как отдельные слои, которые взаимно смешиваются (например, спонтанно или после приложения тангенциального напряжения) на поверхности раздела фаз для инициирования полимеризации.

Как используют в данной заявке, «отвержденный» относится к материалу или композиции, которые отвердели (например, полимеризованным или поперечно сшитым).

Как используют в данной заявке, «отверждающий агент» относится к чему-то, что иницирует отверждение смолы. Отверждающий агент может включать, например, систему инициаторов полимеризации, систему фотоинициаторов, систему термоинициаторов и/или систему редокс-инициаторов.

Если соединение замещенного сахара используют в стоматологических композициях, которые отверждают при воздействии (ультрафиолетового) излучения, полимеризуемая группа представляет собой свободно-радикально полимеризуемую группу, например (мет)акрилат, акрилат, винил, стирол. Термин «(мет)акрилат» представляет собой быструю ссылку на акрилат, метакрилат или их комбинации; «(мет)акриловый» представляет собой быструю ссылку на акриловый, метакриловый или их комбинации; и «(мет)акрил» представляет собой быструю ссылку на акрил, метакрил или их комбинации.

Как используют в данной заявке, единственное число, «по меньшей мере один» и «один или более» используют взаимозаменяемо.

Также в данной заявке, ссылки на численные диапазоны по предельным значениям включают все числа, включенные в данный диапазон (например, от 1 до 5 включает 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5 и т.д.).

Как используют в данной заявке, «соединение замещенного сахаридного амида» относится ко всем соединениям, полученным из соединения сахара.

Углевод представляет собой органическое соединение с общей формулой $C_m(H_2O)_n$. Термин углевод является термином, который обычно используется в биохимии и является синонимом термина сахарид. Углеводы (сахариды) делятся на четыре химические группы: моносахариды, дисахариды, олигосахариды и полисахариды.

Моносахариды являются простейшими углеводами, в том, что они не могут быть

гидролизрованы в меньшие углеводы. Моносахариды являются альдегидами или кетонами с двумя или более гидроксильными группами. Общая химическая формула немодифицированного моносахарида представляет собой $(C \cdot H_2O)_n$. Наименьшие моносахариды, для которых $n=3$, представляют собой дигидроксиацетон и D- и L-глицеральдегид.

Моносахариды классифицируют по трем различным характеристикам, т.е. расположению карбонильной группы, количеству атомов углерода и стереохимии. Если карбонильная группа представляет собой альдегид, моносахарид является альдозой, а если карбонильная группа представляет собой кетон, моносахарид является кетозой. Моносахарид с тремя атомами углерода называют триозы, с четырьмя атомами углерода называют тетразы, с пятью атомами углерода называют пентозы, с шестью атомами углерода называют гексозы и т.д. Эти две системы классификации часто сочетаются. Например, глюкоза является альдогексозой (шестиуглеродный альдегид), рибоза является альдопентозой (пятиуглеродный альдегид) и фруктоза является кетогексозой (шестиуглеродный кетон). Каждый атом углерода, имеющий гидроксильную группу (-ОН), за исключением первого и последнего атомов углерода, является асимметричным, делая их стереоцентрами с двумя возможными конфигурациями каждого (R или S). Ввиду ассиметрии, количество изомеров может существовать для любой данной моносахаридной формулы.

Два соединенных моносахарида являются дисахаридами, простейшим полисахаридом. Два моносахаридных звена связаны между собой ковалентной связью, известной как гликозидная связь, образованная с помощью реакции дегидратации, в результате чего происходит потеря атома водорода от одного моносахарида и гидроксильной группы от другого. Незамещенные дисахариды имеют общую формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$. Хотя существует множество видов дисахаридов, сахароза является наиболее распространенным дисахаридом. Она состоит из одной молекулы D-глюкозы и одной молекулы D-фруктозы. Другим распространенным дисахаридом является лактоза, состоящая из одной молекулы D-галактозы и одной молекулы D-глюкозы.

В некоторых осуществлениях, соединение замещенного сахаридного амида, описанное в данной заявке, получают из сахарного спирта, поэтому оно содержит остаток сахарного спирта. Сахарный спирт (также известный как полиол, многоатомный спирт или полиспирт) является гидрированной формой углевода, где карбонильная группа (альдегид или кетон) была восстановлена до первичного или вторичного спирта. Поэтому, сахарный спирт является остатком соединения сахара.

В общем, моносахариды, дисахариды и сахарные спирты имеют меньшую молекулярную массу, чем углеводы. Поэтому соединения замещенных сахаридов, полученные из них, также имеют относительно низкую молекулярную массу. Молекулярная масса составляет типично по меньшей мере 250 или 300 г/моль и не более чем 1200 г/моль. В некоторых осуществлениях, молекулярная масса составляет не более чем 1000 или 800 г/моль.

Соединения замещенных сахаридных амидов, описанные в данной заявке, содержат гидрофобную группу и по меньшей мере одну свободно-радикально полимеризуемую группу. Гидрофобная группа не связана с этилен-ненасыщенным атомом углерода свободно-радикально полимеризуемой группы. Поэтому, гидрофобная группа не является остатком или не получена из длинноцепочечного алкил (мет)акрилата. Соединение замещенного сахаридного амида, описанное в данной заявке, может быть описано как амфифильные свободно-радикально полимеризуемые мономеры. Такие мономеры содержат гидрофильные группы, включающие гидроксильные группы и/

или кислотные группы и гидрофобную группу в той же самой молекуле.

Амфифильные соединения могут быть охарактеризованы различными методологиями. Один из распространенных методов характеристики, как известно из уровня техники, представляет собой гидрофильно-липофильный баланс («ГЛБ»). Хотя различные методы были описаны для определения ГЛБ соединения, как используют в данной заявке, ГЛБ относится к значению, полученному методом Гриффин (См. Griffin WC: «Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants», Journal of the Society of Cosmetic Chemists 5 (1954): 259). Расчеты были проведены с использованием программного обеспечения Molecular Modeling Pro Plus от Norgwyn Montgomery Software, Inc. (North Wales, PA).

В соответствии с методом Гриффин:

$$\text{ГЛБ} = 20 \cdot \text{Mh} / \text{M}$$

где Mh является молекулярной массой гидрофильной части молекулы, а M представляет собой молекулярную массу всей молекулы. Этот расчет дает численный результат по шкале от 0 до 20, где «0» является в высокой степени липофильным.

В следующей таблице показаны ГЛБ значения различных соединений замещенных сахаридов, описанных в данной заявке, вместе с ГЛБ значением того же соединения без учета гидрофобной группы.

Гидрофильно-липофильный баланс полимеризуемых соединений сахаридов

	Мол. масса ГЛБ	Молекулярная масса (г/моль)
N-метил-N-октаноил глюкоамид диметакрилат	11,9	631,7
N-метил-N-октаноил глюкоамид диметакрилат без (CH ₂) ₆ CH ₃ гидрофобной группы	15,3	533,5
Изменение ГЛБ/молекулярной массы путем включения гидрофобной группы	-3,4	+98,2
N-октил акрилоил глюкоамид	11,6	347,5
N-октил акрилоил глюкоамид без (CH ₂) ₇ CH ₃ гидрофобной группы	18,6	235,3
Изменение ГЛБ/молекулярной массы путем включения гидрофобной группы	-7	+112,2
N-октил акрилоил глюкоамид фосфат	13,6	507,4
N-октил акрилоил глюкоамид фосфат без (CH ₂) ₇ CH ₃ гидрофобной группы	19,5	395,2
Изменение ГЛБ/молекулярной массы путем включения гидрофобной группы	-5,9	+112,2
N-додеканоил циклический глюкоамид диметакрилат	10,9	671,8
N-додеканоил циклический глюкоамид диметакрилат без (CH ₂) ₁₀ CH ₃ гидрофобной группы	16,2	517,5
Изменение ГЛБ/молекулярной массы путем включения гидрофобной группы	-5,3	+154,4

Как очевидно из приведенной выше таблицы, включение гидрофобной группы делает соединение замещенного сахара достаточно липофильным, таким образом, что соединение замещенного сахаридного амида характеризуется снижением ГЛБ, составляющим по меньшей мере 2 или 3. В некоторых осуществлениях, ГЛБ уменьшается по меньшей мере на 4 или на 5. В еще одних осуществлениях, ГЛБ уменьшается более чем на 5. Например, снижение ГЛБ может быть 6, 7 или 8. Такое снижение ГЛБ сравнимо с тем же соединением в отсутствие такой гидрофобной группы.

Также очевидно из приведенной выше таблицы, включение гидрофобной группы увеличивает молекулярную массу на по меньшей мере 50 или 75 г/моль. В некоторых осуществлениях, увеличение молекулярной массы составляет по меньшей мере 100 г/моль или 150 г/моль. При возрастании длины цепи гидрофобной группы, увеличение молекулярной массы может составлять по меньшей мере 200 г/моль, или 250 г/моль, или 300 г/моль.

В некоторых осуществлениях, ГЛБ соединений замещенных сахаридов составляет по меньшей мере 10, или 11, или 12, или 13, или 14. В некоторых осуществлениях, ГЛБ

составляет по меньшей мере 15 или 16. Дополнительно в некоторых осуществлениях ГЛБ составляет по меньшей мере 17, или 18, или 19. Однако, поскольку длина цепи (например, алкильной) гидрофобной группы увеличивается, ГЛБ уменьшается. Поэтому, поскольку длина цепи достигает 26 атомов углерода, ГЛБ может составлять менее 9, или 8, или 7, или 6, или 5.

Гидрофобная группа соединения сахаридного амида представляет собой типично алкильную группу. Если не указано иное, «алкил» включает неразветвленную, разветвленную и циклическую алкильные группы и включает как незамещенные так и замещенные алкильные группы. Алкильная группа в общем содержит по меньшей мере четыре атома углерода и предпочтительно по меньшей мере пять атомов углерода. Поскольку длина цепи алкильной группы увеличивается, гидрофобность возрастает, при условии, что алкильная группа не содержит гидрофильных заместителей. В некоторых осуществлениях, алкильная группа содержит по меньшей мере 6, 7 или 8 атомов углерода. Алкильная группа типично содержит не более чем двадцать шесть атомов углерода. В некоторых осуществлениях, алкильная группа содержит неразветвленную алкильную группу. В других осуществлениях, алкильная группа содержит разветвленную алкильную группу. В еще одних осуществлениях, алкильная группа содержит циклическую алкильную группу. Неограничивающие примеры алкильных групп включают бутил, изо-бутил, втор-бутил, пентил, изо-пентил, нео-пентил, гексил, 2-этилгексил, октил, децил, ундецил, додецил, тетрадецил, пентадецил, октадецил, циклогексил, 4-метилциклогексил, циклогексилметил, циклопентил и циклооктил.

Алкильная группа может необязательно содержать другие заместители. В некоторых осуществлениях, такие заместители могут быть гидрофобными заместителями. Однако, гидрофильные заместители могут необязательно присутствовать, при условии, что замещенная алкильная группа является достаточно гидрофобной таким образом, что соединение сахаридного амида имеет снижение ГЛБ, составляющее по меньшей мере 2, как описано ранее.

Описанные полимеризуемые соединения замещенных сахаридов могут быть получены из исходного соединения сахара, которое содержит сахаридную группу и гидрофобную группу в той же самой молекуле. Полимеризуемые соединения сахаридов, описанные в данной заявке, типично получают из соединения сахаридного амина или соединения сахаридного амида. Гидрофобная (например, алкильная) группа типично связана с атомом азота остатка сахаридного амина или карбонильным фрагментом остатка сахаридного амида.

В некотором осуществлении, полимеризуемое соединение сахара содержит гидрофобную группу, связанную с атомом азота остатка сахаридного амина.

Такое соединение сахара может иметь общую формулу



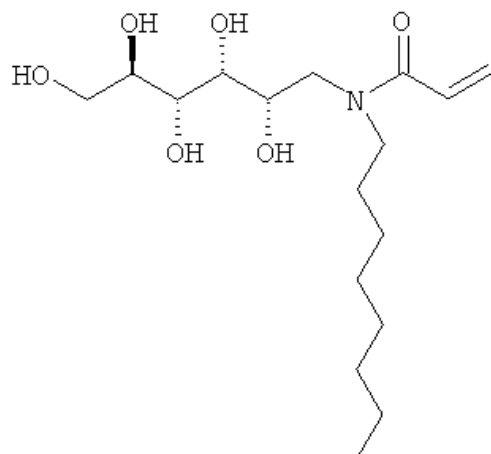
В данной общей формуле, R_1 представляет собой гидрофобную группу. R_2 представляет собой свободно-радикально полимеризуемую группу. R_3 независимо представляет собой водород или кислотную группу. В некотором осуществлении, n означает целое число в диапазоне от 1 до 4.

В некоторых осуществлениях, каждый R_3 представляет собой водород. Такие соединения сахаридов содержат гидроксильные группы, хотя и не содержат кислотные группы. В других осуществлениях по меньшей мере одна из R_3 групп представляет

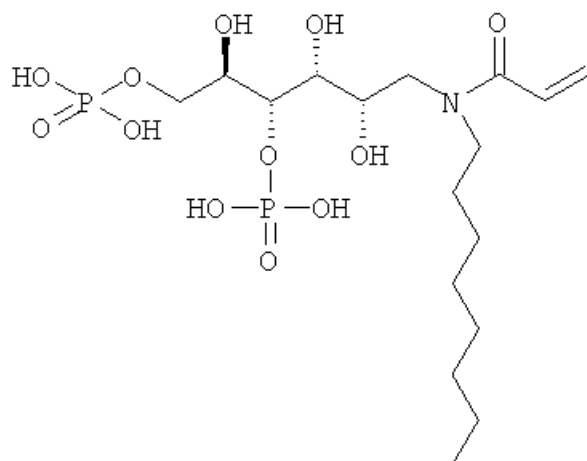
собой кислотную группу. Поэтому, в данном осуществлении, соединение типично содержит комбинацию как гидроксильной, так и кислотной гидрофильной групп. В еще одних осуществлениях, каждый R_3 представляет собой кислотную группу. В данном осуществлении, все гидроксильные группы сахаридного фрагмента были замещены

Различные алкил сахаридные амины могут быть использованы для получения соединения сахаридного амида. Полимеризуемое соединение сахара может быть получено из и поэтому содержит остаток алкилглюкамина, включая например N-метил-N-октаноил-D-глюкамин, N-метил-N-нонаноил-D-глюкамин, N-метил-N-деcanoил-D-глюкамин, N-октил-D-глюкамин и N-метил-N-октил-D-глюкамин. Алкильные сахаридные амины могут реагировать с акрилоил хлоридом, таким образом образуя (мет) акрилатную группу, связанную с атомом азота аминного остатка.

Иллюстративные соединения представлены следующим образом:

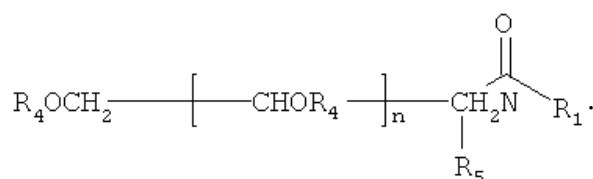


, и



В других осуществлениях, соединение сахаридного амида содержит гидрофобную группу, связанную с карбонильным фрагментом остатка сахаридного амида.

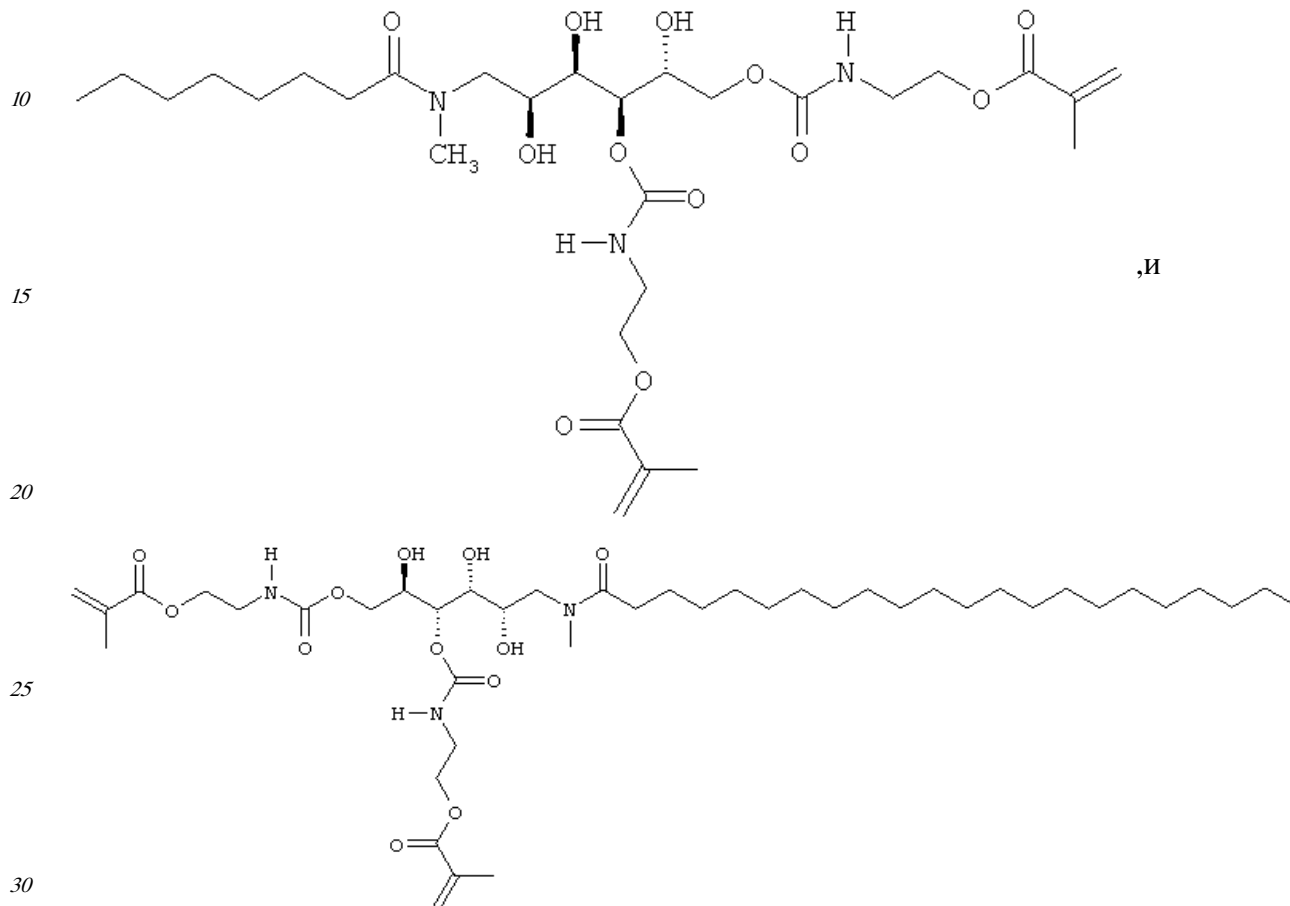
Такое соединение сахара может иметь общую формулу



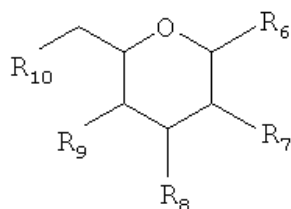
В данной общей формуле, R_1 представляет собой гидрофобную группу. R_4 независимо представляет собой водород, кислотную группу или $-L-R_2$, где L представляет собой

связывающую группу и R_2 представляет собой свободно-радикально полимеризуемую группу при условии, что по меньшей мере одна R_4 представляет собой $-L-R_2$. R_5 представляет собой водород или C_1 - C_4 алкильную группу. В некоторых осуществлениях, n означает целое число в диапазоне от 1 до 4. В некоторых осуществлениях по меньшей мере две R_4 группы представляют собой $-L-R_2$.

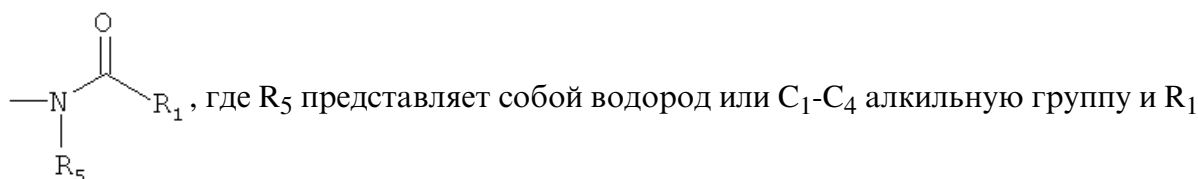
Иллюстративные соединения представлены следующим образом:



В еще одном осуществлении, полимеризуемое соединение замещенного сахаридного амида имеет циклическую структуру. Такой замещенный сахаридный амид может иметь общую формулу



В данной общей формуле по меньшей мере один из R_6 - R_{10} представляет собой

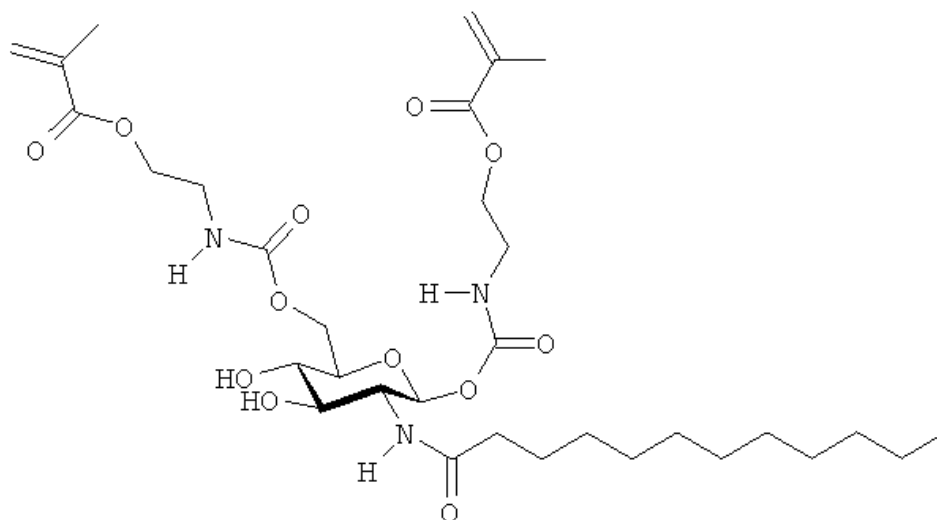


представляет собой гидрофобную группу. Дополнительно по меньшей мере один из

R_6-R_{10} представляет собой $O-L-R_2$, где O представляет собой кислород и L представляет собой связывающую группу. R_2 представляет собой свободно-радикально полимеризуемую группу. Оставшиеся R_6-R_{10} заместители представляют собой OH или кислотную группу.

В некоторых осуществлениях по меньшей мере два из R_6-R_{10} заместителей представляют собой $O-L-R_2$. В некоторых осуществлениях, оставшиеся R_6-R_{10} заместители представляют собой OH и таким образом соединения замещенных сахаридов не имеют кислотных групп.

Иллюстративное соединение представлено следующим образом:



Соединения замещенных сахаридных амидов, которые содержат гидрофобную группу, связанную с карбонильным фрагментом остатка сахаридного амида, могут быть получены путем реакции алкилоил сахаридного амида с соединением, имеющим как изоцианатную функциональную группу, так и (мет)акрилатную функциональную группу, например 2-изоцианатоэтил метакрилат. Изоцианатная функциональная группа вступает в реакцию с одной или более гидроксильными группами в остатке сахара в результате приводя к получению сахаридного амида, содержащего одну или более (мет)акрилатных концевых групп, связанных с сахаридным каркасом посредством уретановых связей.

В каждой из формул замещенных сахаридных амидов, описанных в данной заявке, гидрофобная группа представляет собой типично C_5-C_{26} алкильную группу. В некоторых осуществлениях, алкильная группа содержит по меньшей мере 6, 7 или 9 атомов углерода. Дополнительно в некоторых осуществлениях, алкильная группа содержит не более чем 20, или 18, или 16, или 14, или 12 атомов углерода. Алкильная группа может содержать необязательные заместители, как описано ранее.

В некоторых осуществлениях, соединение замещенного сахара (например, амида) содержит (например, свободно-радикально) полимеризуемую группу, остаток сахара, гидрофобную группу, и одну или более кислотных групп в той же самой молекуле. Такие соединения могут быть синтезированы дополнительной реакцией части или всех гидроксильных групп сахаридного фрагмента с кислотным хлоридным соединением. Гидроксильные группы предпочтительно замещены фосфорной, фосфоновой, серной или карбоксильной кислотной группой. В некоторых осуществлениях, кислотная группа является фосфорной или фосфоновой кислотной группой.

Полимеризуемые стоматологические композиции, описанные в данной заявке,

содержат одно или более свободно-радикально полимеризуемых соединений замещенных сахаридов, таких как сахаридные (например, амидные) соединения, содержащие гидрофобную группу и необязательно кислотные группы, как описано в данной заявке.

Полимеризуемое соединение сахараида может присутствовать в отверждаемой стоматологической композиции в концентрации от 1 до 99,95 мас.% стоматологической композиции.

В некоторых осуществлениях, полимеризуемое соединение сахараида, описанное в данной заявке, обеспечивает улучшенную адгезию к поверхностям тканей (например, твердых) полости рта, в частности дентину. В зависимости от желательного усовершенствования адгезива, концентрация полимеризуемого соединения сахараида может варьироваться. В некоторых осуществлениях, концентрация полимеризуемого соединения сахараида (например, амида) составляет по меньшей мере 2 мас.%, или 3 мас.%, или 4 мас.% стоматологической композиции. Для уменьшения стоимости, можно применять такие низкие концентрации, как необходимо для получения целевого (например, повышенной адгезии) эффекта. Однако, полимеризуемое соединение сахараида (например, амида) может быть использовано при более высоких концентрациях. Концентрация полимеризуемого сахараида (например, амида) может составлять по меньшей мере 6 мас.%, или 7 мас.%, или 8 мас.% стоматологической композиции. Концентрация полимеризуемого соединения сахараида (например, амида) составляет типично не более чем 40 мас.% или 50 мас.% стоматологической композиции. В некоторых предпочтительных осуществлениях (например, самопротравливающего) адгезива, концентрация (например, полифункционального) соединения сахараида (например, амида) типично находится в диапазоне от приблизительно 5 мас.% до 15 мас.% или 20 мас.% стоматологической композиции.

В некоторых осуществлениях, полимеризуемые соединения сахаридов, описанные в данной заявке, имеющие кислотные группы, в особенности моно(мет)акрилатные виды, могут быть использованы в качестве грунтовочного покрытия в отсутствие дополнительного содержания других этилен-ненасыщенных (например, (мет)акрилатных) мономеров. В других осуществлениях, стоматологические адгезивные композиции могут быть получены из поли(мет)акрилатных соединений сахараида, имеющих кислотные группы в отсутствие дополнительного содержания других этилен-ненасыщенных (например, (мет)акрилатных) мономеров. В данных осуществлениях, стоматологическая композиция не содержит других этилен-ненасыщенных соединений. Как используют в данной заявке «другие этилен-ненасыщенные соединения» относится ко всем этилен-насыщенным соединениям, которые не замещены полимеризуемыми соединениями сахараида. Поэтому сорбитал диметакрилат рассматривают как «другое этилен-ненасыщенное соединение», поскольку хотя сорбитал диметакрилат является полимеризуемым соединением сахараида, такое соединение не содержит (например, гидрофобного или кислотного) заместителя.

Альтернативно или в комбинации с обеспечением улучшенной адгезии, полимеризуемое соединение сахараида (например, амида) может быть использовано вместо обычного (мет)акрилатного мономера, который обычно используют в отверждаемых стоматологических композициях. Например, полимеризуемое соединение сахараида (например, амида) может быть использовано вместо отверждающихся компонентов, содержащих гидроксильную группу(ы) и этилен-ненасыщенную (например, (мет)акрилатную) группу(ы) в одной молекуле, например 2-гидроксиэтил метакрилат (HEMA) и 2,2-бис[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилокси-пропокси)фенил]пропан (BisGMA). В качестве еще одного примера, стоматологическая композиция может содержать один

или более полимеризуемых соединений сахаридов (например, амидов), содержащих кислотные группы вместо других этилен-ненасыщенных мономеров, содержащих кислотную функциональную группу.

В некоторых осуществлениях, стоматологическая композиция содержит один или более моно(мет)акрилатных соединений сахаридов (например, амидов), имеющих одну свободно-радикально полимеризуемую группу вместо других моно(мет)акрилатных мономеров, например НЕМА.

В еще одних осуществлениях, стоматологическая композиция может содержать одно или более соединений сахаридов (например, амидов), содержащих по меньшей мере две свободно-радикально полимеризуемых группы. Ввиду полифункциональности таких соединений, такие соединения сахаридов могут замещать (по меньшей мере значительную часть) других полифункциональных (мет)акрилатных мономеров, которые типично будут присутствовать в стоматологической композиции, например (BisGMA).

В дополнение к полимеризуемому соединению сахара, описанному в данной заявке, отверждаемый компонент полимеризуемой стоматологической композиции может включать широкое разнообразие других этилен-незамещенных соединений (с или без кислотной функциональной группы), эпокси-функциональные (мет)акрилат смолы, виниловые эфиры, стеклянные иономерные цементы и т.п.

Стоматологические композиции (например, фотополимеризуемые) могут содержать соединения, имеющие свободно-радикально реакционноспособные функциональные группы, которые могут включать мономеры, олигомеры и полимеры, имеющие одну или более этилен-ненасыщенные группы. Примеры полезных этилен-ненасыщенных соединений включают сложные эфиры акриловой кислоты, сложные эфиры метакриловой кислоты, гидрокси-функциональные сложные эфиры акриловой кислоты, гидрокси-функциональные сложные эфиры метакриловой кислоты и их комбинации.

В некоторых осуществлениях, стоматологическая (например, композит) композиция содержит большее количество другого этилен-ненасыщенного соединения(й). Например, массовое соотношение всего количества полимеризуемого замещенного соединения(й) сахара и других этилен-ненасыщенных соединений может находиться в диапазоне от приблизительно 1:5 до приблизительно 1:25.

В другом осуществлении, стоматологическая (например, композит) композиция содержит большее или равное количество полимеризуемого замещенного соединения(й) сахара. Например, массовое соотношение всего количества полимеризуемого замещенного соединения(й) сахара и других этилен-ненасыщенных соединений может находиться в диапазоне от приблизительно 5:1 до приблизительно 1:1.

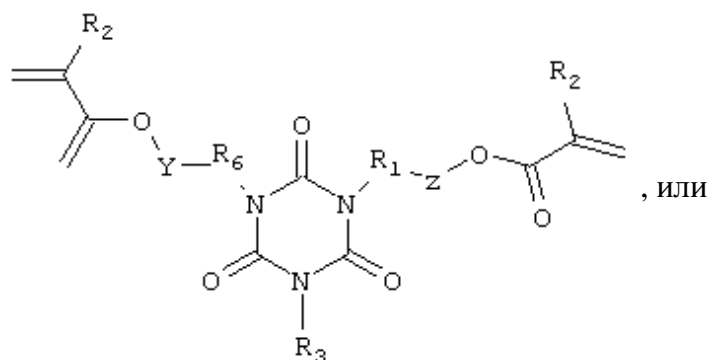
В некоторых осуществлениях, стоматологические (например, пломбировочные) композиции, описанные в данной заявке, содержат один или более отверждающихся компонентов в виде этилен-ненасыщенных соединений без кислотной функциональной группы.

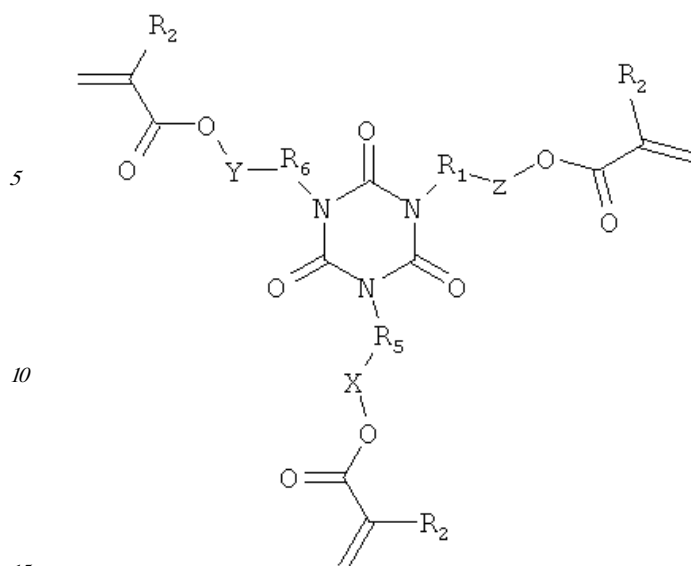
В некоторых осуществлениях, стоматологическая композиция является водным стоматологическим адгезивом, содержащим способствующее адгезии полимеризуемое соединение сахаридного амида и другой полимеризуемый органический компонент и диспергируемый в воде и со-растворитель, например, этанол или изопропиловый спирт. В таких осуществлениях, другой полимеризуемый органический компонент содержит диспергируемые в воде полимерные шаблоны пленок. Некоторые соединения сахаридов, например, поли(мет)акрилатные соединения (например Примера 1) проявляют пленкообразующие свойства и таким образом могут заменять пленкообразующие компоненты в водных стоматологических (например, адгезивных) композициях.

В другом осуществлении, стоматологическая адгезивная композиция является неводной, содержащей менее чем 1%, более предпочтительно менее чем 0,5% и наиболее предпочтительно менее чем 0,1% по массе воды. В данном осуществлении, полимеризуемые компоненты адгезивной композиции не должны быть диспергируемыми в воде.

Такие свободно-радикально полимеризуемые соединения включают моно-, ди- или поли-(мет)акрилаты (т.е. акрилаты и метакрилаты) такие, как метил (мет)акрилат, этил акрилат, изопропил метакрилат, н-гексил акрилат, стеарил акрилат, аллил акрилат, глицерин триакрилат, этиленгликоль диакрилат, диэтиленгликоль диакрилат, триэтиленгликоль диметакрилат (TEGDMA), 1,3-пропандиол ди(мет)акрилат, триметтилолпропан три(мет)акрилат (например, ТМРТМА), 1,2,4-бутантриол триметакрилат, 1,4-циклогександиол диакрилат, пентаэритритол тетра(мет)акрилат, сорбитол гексакрилат, тетрагидрофурфурил (мет)акрилат, бис[1-(2-акрилокси)]-п-этоксифенилдиметилметан, бис[1-(3-акрилокси-2-гидрокси)]-п-пропоксифенилдиметилметан, этоксилированный бисфенол А ди(мет)акрилат, и трисгидроксиэтил-изоцианурат триметакрилат; (мет)акриламида (т.е. акриламида и метакриламида), например (мет)акриламид, метилен бис-(мет)акриламид и диацетон (мет)акриламид; уретан (мет)акрилаты (например, UDMA); бис-(мет)акрилаты полиэтилен гликолей (предпочтительно с молекулярной массой 200-500), сополимеризуемые смеси акрированных мономеров, например, как в патенте США №4652274 (Boettcher et al.), акрированных олигомеров, например, как в патенте США №4642126 (Zador et al.). Другие приемлемые свободно-радикально полимеризуемые соединения включают силоксан-функциональные (мет)акрилаты, как описано, например, в WO-00/38619 (Guggenberger et al.), WO-01/92271 (Weinmann et al.), WO-01/07444 (Guggenberger et al.), WO-00/42092 (Guggenberger et al.). Смеси двух или более свободно-радикально полимеризуемых соединений могут быть использованы при желании. Приемлемые этилен-ненасыщенные соединения также доступны из широкого многообразия коммерческих источников, например Sigma-Aldrich, St. Louis, Mo.

В некоторых осуществлениях, полимеризуемая стоматологическая композиция содержит три-(мет)акрилат изоциануратный мономер, как описано в предварительной заявке США серийный номер 61/319534, поданной 31 марта 2010 г. Такие (мет) акрилатные мономеры могут иметь общую структуру





где R_1 , R_5 и R_6 независимо представляют собой алкилен, арилен или алкарилен, необязательно включая гетероатом (например, кислород, азот или серу);

R_2 представляет собой водород или метил; X , Y и Z независимо представляют собой алкиленовые, ариленовые или алкариленовые связывающие группы, содержащие гетероатом;

R_3 независимо представляет собой водород, алкил, арил или алкарил, необязательно включая гетероатом; и R_2 представляет собой водород или метил;

R_1 представляет собой типично алкилен, необязательно включая гетероатом, имея не более чем 12 атомов углерода. В некоторых предпочтительных осуществлениях, R_1 имеет не более чем 8, 6 или 4 атомов углерода. В некоторых предпочтительных осуществлениях, R_1 , R_5 , R_6 содержат гидроксильный фрагмент.

В некоторых осуществлениях, Z содержит алифатическую или ароматическую сложнодиэфирную связь.

В некотором осуществлении, Z дополнительно содержит один или более эфирных фрагментов. Поэтому, связывающая группа может содержать комбинацию сложноэфирных или сложнодиэфирных фрагментов и один или более эфирных фрагментов.

R_1 в общем получают из исходного (например, с гидроксильным концом) изоциануратного предшественника. Различные изоциануратные вещества предшественника коммерчески доступны от TCI America, Portland, OR.

Полимеризуемая стоматологическая композиция (например, самопротравливающий адгезив) предпочтительно содержит отверждающийся компонент, содержащий гидроксильную группу(ы) и этилен-ненасыщенную группу(ы) в одной молекуле.

Примеры таких веществ включают гидроксиалкил (мет)акрилаты, такие как 2-гидроксиэтил (мет)акрилат (HEMA) и 2-гидроксипропил (мет)акрилат; глицерин моно- или ди-(мет)акрилат (например, GDMA); триметтилолпропан моно- или ди-(мет)акрилат; пентаэритритол моно-, ди- и три-(мет)акрилат; сорбитол моно-, ди-, три-, тетра- или пента-(мет)акрилат (например, сорбитал DMA) и 2,2-бис[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилокси-пропокси)фенил]пропан (BisGMA).

Полимеризуемые стоматологические композиции, описанные в данной заявке, предпочтительно содержат один или более отверждающихся компонентов в виде этилен-ненасыщенных соединений с кислотной функциональной группой и/или функциональной

группой предшественника кислоты. Функциональная группа предшественника кислоты включает, например, ангидриды, галиды кислот и пирофосфаты. Кислотная функциональная группа может включать функциональную группу карбоновой кислоты, функциональную группу фосфорной кислоты, функциональную группу фосфоновой

кислоты, функциональную группу сульфоновой кислоты или их комбинации.

Этилен-ненасыщенные соединения с кислотной функциональной группой включают, например, альфа, бета-ненасыщенные кислотные соединения, такие, как глицерин фосфат моно(мет)акрилаты, глицерин фосфат ди(мет)акрилаты, гидроксипропил (мет)акрилат фосфаты (т.е. НЕМА-фосфат), бис((мет)акрилоксиэтил) фосфат, ((мет)акрилоксипропил) фосфат, бис((мет)акрилоксипропил) фосфат, бис((мет)акрилокси)пропилокси фосфат, (мет)акрилоксигексил фосфат, бис((мет)акрилоксигексил) фосфат (МНР), (мет)акрилоксиоктил фосфат, бис((мет)акрилоксиоктил) фосфат, (мет)акрилоксидецил фосфат, бис((мет)акрилоксидецил) фосфат, капролактон метакрилат фосфат, ди- или три-метакрилаты лимонной кислоты, поли(мет)акрированную олигоmaleиновую кислоту, поли(мет)акрированную полиmaleиновую кислоту, поли(мет)акрированную поликарбоксил-полифосфоновую кислоту, поли(мет)акрированную полихлорфосфорную кислоту, поли(мет)акрированный полисульфонат, поли(мет)акрированную полиборную кислоту и т.п., могут быть использованы в качестве

компонентов в системе отверждающихся компонентов. Также могут быть использованы мономеры, олигомеры и полимеры ненасыщенных карбоновых кислот, такие, как (мет)акриловые кислоты, ароматические (мет)акрированные кислоты (например, метакрированные тримеллитовые кислоты) и их ангидриды. Другие этилен-ненасыщенные соединения с кислотной функциональной группой известны из уровня

техники, например, описанные в ранее процитированной US 2006/0204452.

Стоматологические композиции типично содержат по меньшей мере 35 мас.%, или 36 мас.%, или 37 мас.%, или 38 мас.%, или 39 мас.%, или 40 мас.% и не более чем 75 мас.%) этилен-ненасыщенных соединений с кислотной функциональной группой исходя из общей массы стоматологической композиции. В некоторых осуществлениях, концентрация этилен-ненасыщенных соединений с кислотной функциональной группой составляет по меньшей мере 45 мас.% или 50 мас.%. В некоторых осуществлениях, концентрация этилен-ненасыщенных соединений с кислотной функциональной группой составляет по меньшей мере 55 мас.% или 60 мас.%. Этилен-ненасыщенные соединения с кислотной функциональной группой, имеющие по меньшей мере один Р-ОН фрагмент, например НЕМА-фосфат, МНР и их комбинации, типично предпочтительны.

Включение высокой концентрации этилен-ненасыщенных соединений с кислотной функциональной группой придает стоматологической композиции высокую кислотность. рН композиции составляет типично менее чем 3 или 2. В некоторых предпочтительных осуществлениях, рН составляет менее чем 1.

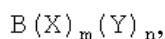
Кислотные стоматологические композиции используют в качестве (например, самоотверждающихся) пломб, адгезивов, цементов или текучей композитной пломбы.

Кислотные стоматологические композиции могут дополнительно содержать по меньшей мере от 5 мас.% до приблизительно 55 мас.% других этилен-ненасыщенных соединений без кислотной функциональной группы. В некоторых осуществлениях, количество других этилен-ненасыщенных соединений без кислотной функциональной группы составляет не более чем 25 мас.%.

В некоторых осуществлениях, адгезивная композиция дополнительно содержит фотоотверждаемый иономер, т.е. полимер, имеющий подвешенные ионные группы,

способные отверждать реакционную смесь, и подвешенные свободно-радикально полимеризуемые группы, чтобы позволить полимеризацию полученной в результате смеси, т.е. ее отверждение, при воздействии светового излучения. В некоторых осуществлениях, (например, адгезивная) композиция не содержит фотоотверждаемые иономеры. В других осуществлениях, (например, адгезивная) композиция содержит небольшую концентрацию фотоотверждаемого иономера для повышения адгезии дентина. Концентрация фотоотверждаемого иономера типично находится в диапазоне по меньшей мере от 0,1 мас.% или 0,2 мас.% до 2 мас.%, 3 мас.%, 4 мас.% или 5 мас.%.

Как описано, например, в патенте США №5130347, фотоотверждаемые иономеры имеют общую формулу



где В представляет собой органический каркас,
каждый Х независимо представляет собой ионную группу,
каждый Y независимо представляет собой фотоотверждаемую группу,
m означает число, имеющее среднее значение 2 или более, и
n означает число, имеющее среднее значение 1 или более.

Предпочтительно каркас В представляет собой олигомерный или полимерный каркас из углерод-углеродных связей, необязательно содержащий не препятствующие друг другу заместители, такие, как гетероатомы кислорода, азота или серы. Термин «не препятствующий», как используют в данной заявке, относится к заместителям или связывающим группам, которые не препятствуют друг другу ненадлежащим образом в любой реакции фотоотверждения фотоотверждаемого иономера.

Предпочтительные Х группы представляют собой кислотные группы, с карбоксильными группами, которые являются особо предпочтительными.

Приемлемые Y группы включают, но не ограничиваясь приведенным, полимеризуемые этилен-ненасыщенные группы и полимеризуемые эпокси группы. Этилен-ненасыщенные группы являются предпочтительными, в особенности те, которые могут быть полимеризованы посредством свободнорадикального механизма, примерами которых являются замещенные и незамещенные акрилаты, метакрилаты, алкены и акриламиды.

Х и Y группы могут быть связаны с каркасом В непосредственно или посредством любой не препятствующей органической связывающей группы, например замещенных или незамещенных алкильной, алкоксиалкильной, арильной, арилоксиалкильной, алкоксиарильной, аралкильной или алкарильной групп.

Предпочтительными фотоотверждаемыми иономерами являются те иономеры, в которых каждая Х представляет собой карбоксильную группу и каждая Y представляет собой этилен-ненасыщенную группу, например (мет)акрилатную группу, которая может быть полимеризована по свободно-радикальному механизму. Такие иономеры обычно получают путем реакции полиалкеноевой кислоты (например, полимера формулы $B(X)_{m+n}$, где каждая Х представляет собой карбоксильную группу) со связывающим соединением, содержащим как этилен-ненасыщенную группу, так и группу, способную реагировать с группой карбоновой кислоты, например NCO группу. Полученный в результате фотоотверждаемый иономер предпочтительно имеет по меньшей мере одну из свободно-радикально полимеризуемых (например, (мет)акрилатных групп), связанных с указанным иономером посредством амидной связи. Молекулярная масса полученных в результате фотоотверждаемых иономеров составляет типично от приблизительно 1000 до приблизительно 100000 г/моль.

В определенных осуществлениях, композиции являются фотополимеризуемыми, т.е.

композиции содержат фотоинициатор (т.е. систему фотоинициаторов), который после облучения актиничным излучением инициирует полимеризацию (или отверждение) композиции. Такие фотополимеризуемые композиции могут быть свободно-радикально полимеризуемыми или катионно полимеризуемыми. В других осуществлениях, композиции являются химически отверждаемыми, т.е. композиции содержат химический инициатор (т.е. систему инициаторов), который может полимеризоваться, вулканизироваться или другим способом отверждать композицию независимо от облучения актиничным излучением. Такие химически отверждаемые композиции иногда имеют название «самоотверждаемых» композиций и могут включать стеклянные иономерные цементы (например, традиционные и модифицированные смолой стеклянные иономерные цементы), окислительно-восстановительные отверждающие системы и их комбинации.

Приемлемые фотоинициаторы (т.е. системы фотоинициаторов, включающие одно или более соединений) для полимеризации свободно-радикально фотополимеризуемых композиций включают бинарные и третичные системы. Типичные третичные фотоинициаторы включают соль йодония, фотосенсибилизатор и электронодонорное соединение, как описано в патенте США №5545676 (Palazzotto et al.). Соли йодония включают диарильные соли йодония, например, дифенилйодоний хлорид, дифенилйодоний гексафторфосфат и дифенилйодоний тетрафтороборат. Некоторые предпочтительные фотосенсибилизаторы могут включать монокетоны и дикетоны (например, альфа дикетоны), которые поглощают некоторое количество света в диапазоне от приблизительно 300 нм до приблизительно 800 нм (предпочтительно, от приблизительно 400 нм до приблизительно 500 нм), например, камфорхинон, бензил, фурил, 3,3,6,6-тетраметилциклогександион, фенантрахинон и другие циклические альфа дикетоны. Из них камфорхинон типично предпочтителен. Предпочтительные электронодонорные соединения включают замещенные амины, например, этил 4-(N,N-диметиламино)бензоат.

Другие приемлемые фотоинициаторы для полимеризации свободно-радикально фотополимеризуемых композиций включают класс фосфиноксидов, которые типично имеют функциональный диапазон длин волн от приблизительно 380 нм до приблизительно 1200 нм. Предпочтительные фосфиноксидные свободнорадикальные инициаторы имеют функциональный диапазон длин волн от приблизительно 380 нм до приблизительно 450 нм и представляют собой ацил и бисацил фосфиноксиды.

Коммерчески доступные фотоинициаторы на основе фосфиноксида, способные к свободно-радикальному инициированию при облучении при диапазоне длин волн более чем от приблизительно 380 нм до приблизительно 450 нм, включают бис(2,4,6-триметилбензоил)фенил фосфиноксид (IRGACURE 819, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, N.Y.), бис(2,6-диметоксибензоил)-(2,4,4-триметилпентил) фосфиноксид (CGI 403, Ciba Specialty Chemicals), 25:75 смесь, по массе, бис(2,6-диметоксибензоил)-2,4,4-триметилпентил фосфиноксида и 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-она (IRGACURE 1700, Ciba Specialty Chemicals), 1:1 смесь, по массе, бис(2,4,6-триметилбензоил)фенил фосфиноксида и 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-она (DAROCUR 4265, Ciba Specialty Chemicals), и этил 2,4,6-триметилбензилфенил фосфинат (LUCIRIN LR8893X, BASF Corp., Charlotte, N.C.).

Восстанавливающие агенты на основе третичных аминов могут быть использованы с ацилфосфиноксидом. Иллюстративные третичные амины включают этил 4-(N,N-диметиламино)бензоат и N,N-диметиламиноэтил метакрилат. Если присутствует, аминный восстанавливающий агент присутствует в фотополимеризуемой композиции

в количестве от приблизительно 0,1 массовых процентов до приблизительно 5,0 массовых процентов исходя из общей массы композиции. В некоторых осуществлениях, отверждаемая стоматологическая композиция может быть облучена ультрафиолетовыми (УФ) лучами. Для данного осуществления, приемлемые фотоинициаторы включают доступные под торговыми наименованиями IRGACURE и DAROCUR от Ciba Speciality Chemical Corp., Tarrytown, N.Y. и включают 1-гидроксикиклогексилфенилкетон (IRGACURE 184), 2,2-диметокси-1,2-дифенилэтан-1-он (IRGACURE 651), бис(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксид (IRGACURE 819), 1-[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]-2-гидрокси-2-метил-1-пропан-1-он (IRGACURE 2959), 2-бензил-2-диметиламино-1-(4-морфолинофенил)бутанон (IRGACURE 369), 2-метил-1-[4-(метилтио)фенил]-2-морфолинопропан-1-он (IRGACURE 907) и 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-он (DAROCUR 1173).

Отверждение зависит от воздействия на композицию источника излучения, предпочтительно источника видимого света. Удобно использовать источники света, которые испускают актиническое световое излучение от 250 нм до 800 нм (особенно синий свет с длиной волны 380-520 нм) такие, как кварцевые галогенные лампы, галогенные лампы накаливания с вольфрамовой нитью, ртутные дуги, углеродные дуги, ртутные лампы низкого, среднего и высокого давления, плазменные дуги, светоизлучающие диоды и лазеры. В общем, полезные источники света имеют интенсивность в диапазоне 0,200-1000 Вт/см². Может быть использовано множество традиционных источников света для отверждения таких композиций.

Воздействие может быть достигнуто несколькими способами. Например, полимеризуемая композиция может постоянно подвергаться воздействию излучения на протяжении всего процесса отверждения (например, от приблизительно 2 секунд до приблизительно 60 секунд). Также возможно подвергнуть композицию воздействию одной дозы излучения, а затем удалить источник излучения, тем самым позволяя полимеризацию. В некоторых случаях материалы могут быть подвергнуты воздействию источников света, которые быстро линейно возрастают от низкой интенсивности до высокой интенсивности. При применении двойного воздействия, интенсивность каждой дозы может быть одинаковой или различной. Аналогично, общая энергия каждого воздействия может быть одинаковой или различной.

В некоторых осуществлениях, например, если стоматологическая композиция применяется как стоматологический пломбировочный (например, стоматологическая пломба или коронка) или ортодонтический адгезив, стоматологическая композиция типично содержит значительные количества наполнителя (например, наночастиц). Такие композиции предпочтительно содержат по меньшей мере 40 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 45 мас.%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 50 мас.% наполнителя, из общей массы композиции. В некоторых осуществлениях общее количество наполнителя составляет самое большее 90 мас.%, предпочтительно самое большее 80 мас.%, и более предпочтительно самое большее 75 мас.% наполнителя.

Стоматологические композиции приемлемые для использования в качестве стоматологических адгезивов, могут также содержать наполнитель в количестве по меньшей мере 1 мас.%, 2 мас.%, 3 мас.%, 4 мас.% или 5 мас.% исходя из общей массы композиции. Для таких осуществлений, общая концентрация наполнителя составляет самое большее 40 мас.%, предпочтительно самое большее 20 мас.%, и более предпочтительно самое большее 15 мас.% наполнителя исходя из общей массы композиции.

Наполнители могут быть выбраны из одного или более из широкого разнообразия

материалов, приемлемых для включения в композиции, используемые для стоматологических применений, например, наполнители, которые в данное время используют в стоматологических пломбировочных композициях, и т.п.

Наполнитель может быть неорганическим материалом. Он также может быть поперечно сшитым органическим материалом, нерастворимым в полимеризуемой смоле, и необязательно наполнен неорганическим наполнителем. Наполнитель является в общем нетоксичным и приемлемым для применения в ротовой полости. Наполнитель может быть непрозрачным для радиоактивного излучения, прозрачным для излучения, или неконтрастным веществом. Наполнители, которые используют в стоматологии, являются типично керамическими по природе.

Не-кислотно-реакционноспособные неорганические частицы наполнителей включают кварц (т.е. кремнезем), субмикронный кремнезем, диоксид циркония, субмикронный диоксид циркония, и не-стекловидные микрочастицы типа, описанного в патенте США №4503169 (Randklev).

Наполнитель может быть также кислотно-реакционноспособным наполнителем. Приемлемые кислотно-реакционноспособные наполнители включают оксиды металлов, стекла и соли металлов. Типичные оксиды металлов включают оксид бария, оксид кальция, оксид магния и оксид цинка. Типичные стекла включают боратные стекла, фосфатные стекла и фторалюминосиликатные («FAS») стекла. FAS стекло типично содержит достаточное количество вытесняемых катионов таким образом, что отвержденная стоматологическая композиция будет образовываться при смешивании стекла с компонентами отверждающейся композиции. Стекло также типично содержит достаточное количество вытесняемых фторидных ионов таким образом, что отвержденная композиция будет иметь кариостатические свойства. Стекло может быть выполнено из расплава, содержащего фторид, глинозем и другие стеклообразующие ингредиенты при помощи методов, известных специалистам в FAS стекловарении. FAS стекло типично находится в виде частиц, которые достаточным образом тонкораздроблены таким образом, что они могут удобным образом смешаны с другими цементными компонентами и будут хорошо функционировать при использовании полученной в результате смеси в полости рта.

В общем, средний размер частиц (типично, диаметр) для FAS стекла составляет не более чем 12 микрометров, типично не более чем 10 микрометров, и более типично не более чем 5 микрометров согласно измерений при помощи, например, седиментационного анализатора размеров частиц. Приемлемые FAS стекла будут известны специалистам в данной области техники и доступны из широкого разнообразия коммерческих источников, и многие из них находятся в доступных в данное время стеклянных иономерных цементах, таких, как коммерчески доступные под торговыми наименованиями VITREMER, VITREBOND, RELY X LUTING CEMENT, RELY X LUTING PLUS CEMENT, PHOTAC-FIL QUICK, KETAC-MOLAR и KETAC-FIL PLUS (3M ESPE Dental Products, St. Paul, MN), FUJI II LC и FUJI IX (G-C Dental Industrial Corp., Tokyo, Japan) и CHEMFIL Superior (Dentsply International, York, PA). Смеси наполнителей могут быть использованы при желании.

Другие приемлемые наполнители описаны в патентах США №№6387981 (Zhang et al.) и 6572693 (Wu et al.), а также международных публикациях PCT №№ WO 01/30305 (Zhang et al.), WO 01/30306 (Windisch et al.), WO 01/30307 (Zhang et al.) и WO 03/063804 (Wu et al.). Компоненты наполнителей, описанные в данных ссылках, включают наноразмерные частицы кремнезема, наноразмерные частицы оксидов металлов и их комбинации. Нанонаполнители также описаны в патентах США №№709721 (Craig et

al.), 7090722 (Budd et al.), 7156911 (Kangas et al.) и 7649029 (Kolb et al.).

Примеры приемлемых органических частиц наполнителей включают наполненные или ненаполненные измельченные в порошок поликарбонаты, полиэпоксиды, поли (мет)акрилаты и т.п. Традиционно используемые частицы стоматологических наполнителей представляют собой кварц, субмикронный кремнезем и не-стекловидные микрочастицы типа, описанного в патенте США №4,503,169 (Randklev).

Смеси таких наполнителей могут быть также использованы, а также комбинация наполнителей, полученных из органических и неорганических материалов.

Наполнители могут быть в виде частиц или волокнистыми по природе. Наполнители в виде частиц могут в общем быть определены как имеющие соотношение длины к ширине, или пропорции, 20:1 или менее, и более традиционно 10:1 или менее. Волокна могут быть определены как имеющие пропорции более чем 20:1, или более обычно более чем 100:1. Форма частиц может варьироваться, начиная от сферической до эллипсоидальной или более плоской, такой, как хлопья или диски. Макроскопические свойства могут в значительной степени зависеть от формы частиц наполнителя, в частности однородности формы.

Частицы микронного размера являются очень эффективными для улучшения свойств износа после отверждения. Наоборот, наноразмерные наполнители обычно используют в качестве модификаторов вязкости и тиксотропии. Ввиду их малого размера, большой площади поверхности и ассоциированной водородной связи, такие вещества известны как собирающиеся в агрегированные сети.

В некоторых осуществлениях, стоматологическая композиция предпочтительно содержит наполнитель на основе наноразмерных частиц (т.е. наполнитель, который содержит наночастицы), имеющий средний размер первичных частиц менее чем приблизительно 0,100 микрон (т.е. микрон), и более предпочтительно менее чем 0,075 микрон. Как используют в данной заявке, термин «размер первичных частиц» относится к размеру неассоциированной одной частицы. Средний размер первичных частиц может быть определен путем разрезания тонкой пробы отвержденной стоматологической композиции и измерения диаметра частиц приблизительно 50-100 частиц при помощи микроизображения в просвечивающем микроскопе при увеличении 300000 и расчета среднего значения. Наполнитель может иметь унимодальное или полимодальное (например, бимодальное) распределение размеров частиц. Наноразмерный материал в виде частиц типично имеет средний размер первичных частиц по меньшей мере приблизительно 2 нанометра (нм), и предпочтительно по меньшей мере приблизительно 7 нм. Предпочтительно, наноразмерный материал в виде частиц имеет средний размер первичных частиц не более чем приблизительно 50 нм, и более предпочтительно не более чем приблизительно 20 нм по размеру. Средняя площадь поверхности такого наполнителя составляет предпочтительно по меньшей мере приблизительно 20 квадратных метров на грамм ($\text{м}^2/\text{г}$), более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 50 $\text{м}^2/\text{г}$, и наиболее предпочтительно по меньшей мере приблизительно 100 $\text{м}^2/\text{г}$.

В некоторых предпочтительных осуществлениях, стоматологическая композиция содержит частицы кремнезема. Приемлемые наноразмерные кремнеземы коммерчески доступны от Nalco Chemical Co. (Naperville, IL) под наименованием продукта NALCO COLLOIDAL SILICAS. Например, предпочтительные частицы кремнезема могут быть полученными путем использования NALCO продуктов 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 и 2329.

Частицы кремнезема предпочтительно получают из водной коллоидной дисперсии кремнезема (т.е. золя или аквазоля). Коллоидный кремнезем имеет типично концентрацию приблизительно 1-50 массовых процентов золя кремнезема. Коллоидные кремнеземные золи, которые могут быть использованы, доступны коммерчески и имеют различные коллоидные размеры, см. Surface & Colloid Science, Vol.6, ed. Matijevic, E., Wiley Interscience, 1973. Предпочтительные кремнеземные золи для использования для получения наполнителей поставляют как дисперсию аморфного кремнезема в водной среде (например, как Nalco коллоидные кремнеземы от Nalco Chemical Company) и те, которые имеют низкие концентрации натрия и могут быть подкислены путем смешивании с приемлемой кислотой (например, Ludox коллоидный кремнезем от E.I. Dupont de Nemours & Co. или Nalco 2326 от Nalco Chemical Co.).

Предпочтительно, кремнеземные частицы в золе имеют средний диаметр частиц приблизительно 5-100 нм, более предпочтительно 10-50 нм и наиболее предпочтительно 12-40 нм. Особо предпочтительным кремнеземным золем является NALCO 1041.

В некоторых осуществлениях, стоматологическая композиция содержит наночастицы диоксида циркония. Приемлемые наноразмерные наночастицы диоксида циркония могут быть получены при помощи гидротермальной технологии, как описано в патенте США №7241437 (Davidson et al.).

В некоторых осуществлениях, более низкий коэффициент преломления (например, кремнеземных) наночастиц используют в комбинации с высоким коэффициентом преломления (например, диоксида циркония) наночастиц для того, чтобы коэффициент наполнителя соответствовал (коэффициент преломления в пределах 0,02) коэффициенту преломления полимеризуемой смолы.

В некоторых предпочтительных осуществлениях, наночастицы находятся в виде нанокластеров, т.е. группы из двух или более частиц, связанных относительно слабыми межмолекулярными силами, что приводит к тому, что частицы собираются в кластеры, даже при диспергировании в отверждающуюся смолу.

Предпочтительные нанокластеры могут содержать, по существу, аморфный кластер нетяжелых (например, кремнеземных) частиц, и частицы аморфного оксида тяжелого металла (т.е. имеющие атомный номер более 28), такого как диоксид циркония. Частицы нанокластера предпочтительно имеют средний диаметр менее чем приблизительно 100 нм. Приемлемые нанокластерные наполнители описаны в патенте США №6730156 (Windisch et al.; который включен в данную заявку путем ссылки).

В некоторых предпочтительных осуществлениях, стоматологическая композиция содержит поверхность наночастиц и/или нанокластеров, обработанную органометаллическим агентом связывания для усиления связи между наполнителем и смолой. Органометаллический агент связывания может быть функционализирован с реакционноспособными отверждающими группами, например акрилатными, метакрилатными, виниловыми группами и т.п.

Приемлемые сополимеризуемые органометаллические соединения могут иметь общие формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_m\text{Si}(\text{OR})_n$ или $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_m\text{C}=\text{OOASi}(\text{OR})_n$; где m означает 0 или 1, R представляет собой алкильную группу, содержащую 1-4 атомов углерода, A представляет собой дивалентную органическую связывающую группу, и n составляет 1-3. Предпочтительные агенты связывания включают гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан, гамма-меркаптопропилтриэтоксисилан, гамма-аминопропилтриметоксисилан и т.п.

В некоторых осуществлениях, комбинация поверхностно модифицирующих агентов может быть полезной, где по меньшей мере один из агентов содержит функциональную

группу, со-полимеризуемую с отверждающейся смолой. Другие поверхностно-модифицирующие агенты, которые в общем не реагируют с отверждающимися смолами, могут быть включены для повышения дисперсности или реологических свойств.

Примеры силанов данного типа включают, например, арильные полиэфирные, алкильные, гидроксид алкильные, гидроксид арильные или аминоксид алкильные функциональные силаны.

Модификация поверхности может быть выполнена либо после смешивания с мономерами, или после смешивания. Типично предпочтительно комбинировать соединения обработки поверхности органосилана с наночастицами перед включением в смолу. Необходимое количество модификатора поверхности зависит от нескольких факторов, таких, как размер частиц, тип частиц, молекулярная масса модификатора и тип модификатора. В общем является предпочтительным, чтобы предпочтительно монослой модификатора присоединен к поверхности частицы.

Поверхностно-модифицированные наночастицы могут, по существу, быть полностью конденсированными. Полностью конденсированные наночастицы (за исключением кремнезема) типично имеют степень кристалличности (которую измеряют как выделенные частицы оксида металла) более чем 55%, предпочтительно более чем 60% и более предпочтительно более чем 70%. Например, степень кристалличности может находиться в диапазоне до приблизительно 86% или более. Степень кристалличности может быть определена при помощи методов рентгеновской дифракции. Конденсированные кристаллические (например, диоксида циркония) наночастицы имеют высокий коэффициент преломления, в то время как аморфные наночастицы типично имеют более низкий коэффициент преломления.

Необязательно, композиции могут содержать растворители (например, спирты (например, пропанол, этанол), кетоны (например, ацетон, метил этил кетон), сложные эфиры (например, этил ацетат), другие неводные растворители (например, диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, 1-метил-2-пирролидинон)) и воду.

При желании, композиции могут содержать добавки, такие как индикаторы (например, фотоотбеливающие или термохромные) красители, пигменты, ингибиторы, ускорители, модификаторы вязкости, увлажняющие агенты, буферные агенты, радикальные и катионные стабилизаторы (например, ВНТ,) и другие подобные ингредиенты, которые будут очевидными специалистам в данной области техники.

Дополнительно, лекарственные средства или другие терапевтические вещества могут быть необязательно добавлены в стоматологические композиции. Примеры включают, но не ограничиваясь приведенным, источники фторидов, отбеливающие агенты, противокариесные агенты (например, ксилит), источники кальция, источники фосфора, агенты реминерализации (например, кальций фосфатные соединения), ферменты, освежители дыхания, анестетики, агенты свертывания, нейтрализаторы кислот, химиотерапевтические агенты, модификаторы иммунного ответа, тиксотропы, полиолы, противовоспалительные средства, антимикробные агенты (в дополнение к антимикробному липидному компоненту), противогрибковые средства, средства для лечения сухости во рту, десенсибилизаторы, и т.п. типа, который часто используют в стоматологических композициях. Также могут быть использованы комбинации любых из вышеперечисленных добавок. Выбор и количество любых таких добавок может быть выбран специалистом в данной области техники для достижения желаемых результатов без излишнего экспериментирования.

Отверждаемая стоматологическая композиция может быть использована для

обработки поверхности полости рта, например, зубов, как известно из уровня техники. В некоторых осуществлениях, композиции могут быть отвержденными вулканизацией после нанесения стоматологической композиции. Например, если отверждаемые стоматологические композиции используют в качестве пломб таких, как

5 стоматологическая пломба, способ в общем включает нанесение отверждаемой композиции на поверхность полости рта (например, полость); и отверждение композиции. Стоматологические адгезивы также отверждают путем вулканизации после нанесения стоматологической композиции на зуб. Способ обработки поверхности полости рта может включать обеспечение стоматологического изделия и приклеивание

10 стоматологического изделия к поверхности полости рта (например, зубам).

Стоматологическое изделие может содержать отвержденную композицию, содержащую полимеризуемое соединение замещенного сахара, как описано в данной заявке.

Альтернативно, стоматологическое изделие может быть обычным стоматологическим изделием (без полимеризуемого соединения замещенного сахара), приклеенным

15 адгезивом, содержащим полимеризуемое соединение замещенного сахара.

Дополнительно, как стоматологическое изделие, так и адгезив, могут оба содержать соединение замещенного сахара.

В других осуществлениях, композиции могут быть отвержденными (например, полимеризованными) в стоматологические изделия перед нанесением. Например,

20 стоматологическое изделие, такое, как коронка, может быть предварительно сформировано из отверждающейся стоматологической композиции, описанной в данной заявке. Изделия из стоматологического композита (например, коронки) могут быть выполнены из отверждаемой композиции, описанной в данной заявке, путем отливания отверждаемой композиции в контакте с заготовкой и отверждения композиции.

25 Альтернативно, изделие из стоматологического композита (например, коронка) может быть выполнено путем изначального отверждения композиции, формируя заготовку из размеленного материала с последующим механическим размалыванием композиции в целевое изделие.

Другой способ обработки поверхности зубов включает обеспечение

30 стоматологической композиции, как описано в данной заявке, при этом композиция находится в виде (частично отвержденной) отверждающейся, самоподдерживающей, деформируемой в холодном состоянии, конструкции, имеющей изначальную полуобработанную форму; размещение отверждающейся стоматологической композиции на поверхность зубов во рту субъекта; адаптирования формы

35 отверждающейся стоматологической композиции; и отверждение отверждающейся стоматологической композиции. Адаптация происходит во рту пациента или на модели вне рта пациента, например, как описано в патенте США №7674850 (Karim et al.); который включен в данную заявку путем ссылки.

Способы настоящего изобретения обеспечивают обработку твердых тканей, в том числе ткани человека и животных. Твердые ткани включают, например, кости, зубы и составные части зубов (например, эмаль, дентин и костная ткань).

Если стоматологические адгезивные композиции в соответствии с настоящим изобретением содержат две или более части, две или более части предпочтительно смешивают непосредственно до или во время процесса нанесения. Приемлемые

45 устройства для смешивания включают, например, устройства для статического смешивания.

В некоторых осуществлениях, адгезивная композиция может способствовать адгезии как к эмали, так и к дентину. Дополнительно, композиция может быть составлена для

функционирования в качестве травильного агента, грунтовочного покрытия и адгезива как к эмали, так и к дентину.

После того, как адгезивная композиция в соответствии с настоящим изобретением была отверждена, композиция в общем удаляется не легко. Способы связывания стоматологического материала к поверхности стоматологической конструкции предпочтительно приводят к связыванию с эмалью или дентином (или предпочтительно обоими) по меньшей мере 10 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 15 МПа и наиболее предпочтительно по меньшей мере 20 МПа при испытании в соответствии с тестовым способом адгезии зубчатой кромки, описанного в примерах. Прочность связи при сдвиге составляет типично не более чем 60 МПа.

Стоматологический пломбировочный материал, описанный в данной заявке, типично проявляет предел прочности при изгибе по меньшей мере 80 МПа, 90 МПа или 100 МПа при тестировании в соответствии с тестовым методом, описанным в примерах. Предел прочности при изгибе составляет типично не более чем 200 МПа.

Объекты и преимущества дополнительно проиллюстрированы следующими примерами, но конкретные материалы и их количества, указанные в данных примерах, а также другие условия и детали, не должны быть истолкованы как ненадлежащим образом ограничивающие настоящее изобретение. Если не указано иное, все части и процентные содержания приведены по массе.

Исходные материалы для синтеза соединения сахара		
	CAS#	Производитель
N-метил-N-октаноил глюкоамид	85316-98-9	Calbiochem, La Jolla, CA
N-октил глюкоамин		Carbocynth Limited, Compton Berkshire, UK
ИЕМ (2-изоцианатэтил метакрилат)	30674-80-7	Showa Denko, Japan
Триэтиламин	121-44-8	EMD Chemicals Inc., Gibbston, NJ
Дибутилолово дилаурат	77-58-7	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
МЕК (метилэтилкетон)	78-93-3	Sigma-Aldrich
МЕНQ (4-метоксифенол)	150-76-5	Sigma-Aldrich, St. Louis, MO
POCl ₃ (фосфор(V) оксихлорид) 99%	10025-87-3	Alfa Aesar
Метанол	67-56-1	Alfa Aesar
Акрилоил хлорид 96%	814-68-6	Alfa Aesar
THF (тетрагидрофуран, безводный)	109-99-9	Alfa Aesar
Этилацетат	141-78-6	Alfa Aesar
DMF (диметилформамид)	68-12-2	Sigma-Aldrich
Компоненты отверждающейся стоматологической композиции		
Этилен-ненасыщенные свободно-радикально полимеризуемые мономеры с кислотной функциональной группой		
НЕМА-Фосфат (смесь моно-, ди-, три-НЕМА фосфата и тетраНЕМА пирофосфата)		Получено как описано для НЕМА-Р в колонках 24-25 US 7632098
МНР (6-метакрилоксигексил фосфат)		Получено как описано для МНР-В в колонке 24 US 7632098
Этилен-ненасыщенные свободно-радикально полимеризуемые мономеры		
Сорбитол DMA (сорбитол диметакрилат)		ABCR, Germany
BisGMA (бисфенол А метакрилат диглицидилового эфира)	1565-94-2	
Bis-EMA-6 (этоксифирированный бисфенол А метакрилат, как дополнительно описано в патенте США №6,030,606)		Доступный от Sartomer как «CD541»
TEGDMA (триэтиленгликоль диметакрилат)		
TMPTMA (триметилпропан триметакрилат)	3290-92-4	Sigma-Aldrich
UDMA (диуретан диметакрилат)	72869-86-4	Dajac Laboratories, Trevose, PA
НЕМА (2-гидроксиэтил метакрилат)		Sigma-Aldrich
DMAEMA (диметиламино этил метакрилат)	2867-47-2	TCI America
VCP - полимер, полученный реакцией AA:ITA сополимера с достаточным количеством ИЕМ с превращением 16 молярных процентов кислотных групп сополимера в подвешенные метакрилатные группы в соответствии с получением сухого полимера, Пример 11 патента США №5130347.		
ВНТ (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол)	128-37-0	Sigma-Aldrich or PMC Specialties, Inc.

Компоненты фотоинициаторной упаковки		
CPQ (камфорхинон)		Sigma-Aldrich
EDMAВ (этил 4-(N,N-диметиламино)бензоат)		Sigma-Aldrich
DPHFP (дифенил йодоний (гексафторфосфат)		Alpha Aesar
EDMOA (2-этил 9,10-ди-метокси антрацен)	26708-04-3	Sigma-Aldrich
5 фенилбис (2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксид, доступный под торговым наименованием «Irgacure 819»	162881-26-7	Ciba Specialty Chemicals Corp.
Неорганические наполнители		
Zr/Si нанокластер - Относится к силан-обработанному наполнителю на основе нанокластера диоксида циркония/кремнезема, полученному существенным образом так, как описано в патенте США 6730156 (Препараторный пример А (строка 51-64) и Пример В (колонка 25 строка 65 - колонка 26 строка 40)).		
10 20 нм Si наномер - Относится к силан-обработанному наноразмерному кремнезему, имеющему номинальный размер частиц приблизительно 20 нанометров, полученному существенным образом так, как описано в патенте США 6572693 В1, (колонка 21, строки 63-67 для наполнителя на основе наноразмерных частиц, тип #2.		

Тестовые методы:

1. Измерения масс-спектрометрии проводили при помощи Bruker Ultraflex II MALDI-TOF/TOF прибора с положительной ионизацией и отражательным режимом. Напряжение ионного источника (1) составляло 25 кВ. Весь изученный диапазон масс составлял m/z 80 - 6000 Дальтон. MALDI-MS/MS эксперименты проводили в режиме LIFT. Данные обрабатывали при помощи программного обеспечения Bruker FlexAnalysis 2.4.

Пробы растворяли в метаноле перед проведением анализов. MALDI матричный раствор представлял собой 2,5-дигидроксibenзойную кислоту (DHB) в ТГФ при 25 мг/мл. 0,3 мкл аликвоты раствора проб, с последующим добавлением 0,3 мкл аликвоты матричного раствора наносили на MALDI планшету. 0,3 мкл метанола и 0,3 мкл MALDI матрицы наносили для измерений фоновых спектров.

2. Тестовый метод адгезии сдвига зубчатой кромки (срезанная эмаль и дентин)

Подготовка тестовых зубов - Бычьи резцы получали на местной бойне, корни срезали и пульпу удаляли. Зубы, свободные от мягких тканей, заключали в циркулярные акриловые диски таким образом, что губные поверхности зубов были незащищены. Заключенные в оболочку зубы хранили в деионизированной воде в холодильнике перед использованием.

Для тестирования на разрезе эмали или дентина, заключенные в оболочку зубы шлифовали, чтобы обнажить плоскую поверхность эмали или дентина с помощью 120-наждачной бумаги, установленной на гранильных колесах. Дополнительную шлифовку и полировку поверхности зубов выполняли с использованием 320-наждачной бумаги на гранильных колесах. Зубы непрерывно промывали водой во время процесса шлифовки.

Адгезивную тестовую пробу наносили кистью стоматологического аппликатора над открытыми губными поверхностями зубов и отверждали светом в течение 10 секунд при помощи XL 3000 стоматологического отверждающего света (3M Company, St. Paul, Minn.). Тефлоновую заготовку 2 мм толщиной с отверстием приблизительно 2,38 мм в диаметре прикрепляли к заключенным в оболочку зубам таким образом, что отверстие в заготовке обнажало наиболее плоскую доступную площадь адгезивно подготовленной зубной поверхности. Композитный материал, FILTEK Z250 Universal Restorative (3M Company), заполняли в отверстие таким образом, что отверстие было полностью заполнено, но не переполнено, и отверждали светом в соответствии с инструкциями производителя с образованием «штифта», который адгезивно присоединяли к зубу.

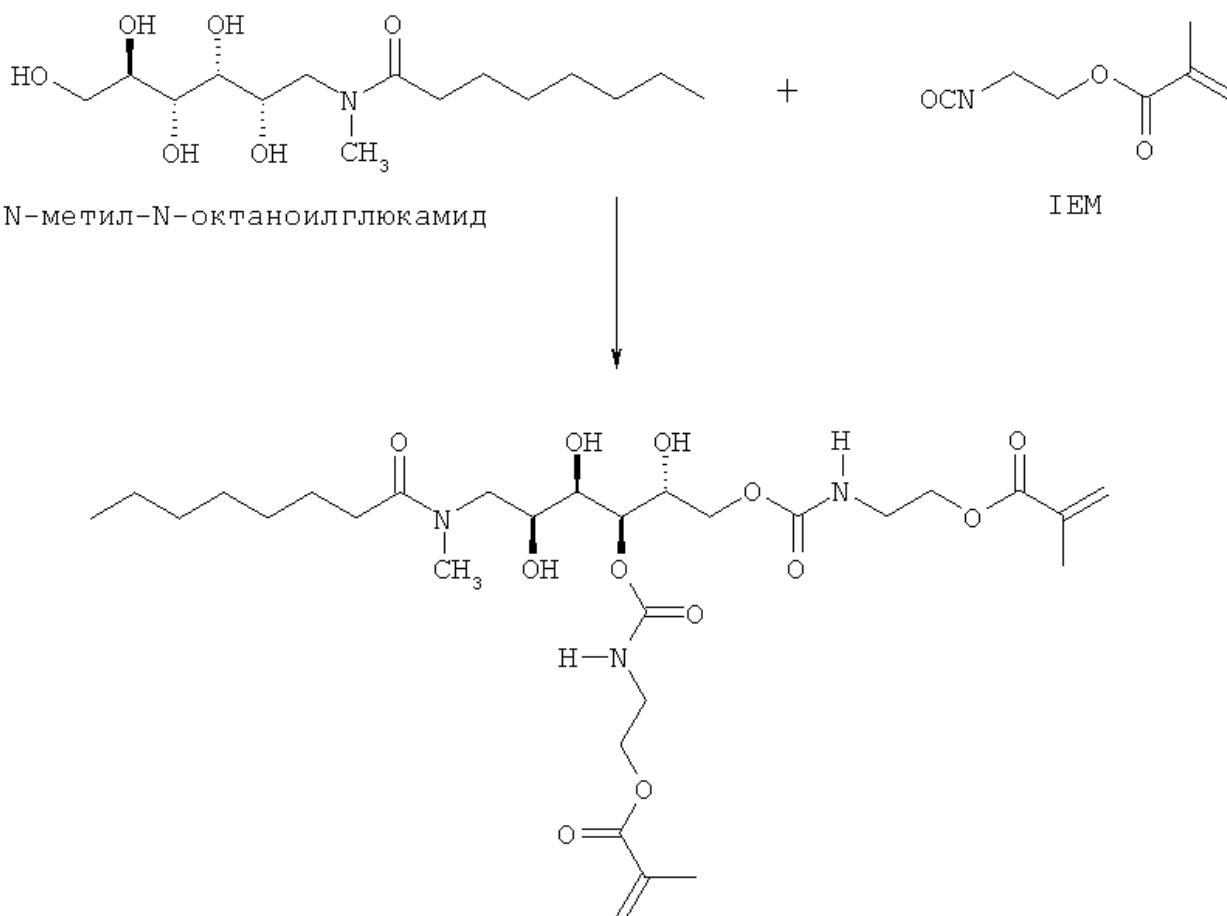
Готовые тестовые пробы хранили в деионизированной воде при 37 градусах С в течение приблизительно 24 часов перед тестированием.

Тестирование проб - тестовые пробы были установлены в держателе Instron™. (Instron 4505, Instron Corp. Canton, Mass.) с поверхностью зубов, ориентированной параллельно

направлению нажатия усилия сдвига. Металлический крепеж с полукруглой зубчатой кромкой был присоединен к Instron и зубчатая кромка была осторожно зафиксирована на штифте, на одном уровне с поверхностью зуба. Нажатие усилия сдвига было начато с поперечной скоростью 1 мм/мин. Силу в килограммах (кг), при которой связь не образовалась, зарегистрировали, и это число было преобразовано в силу на единицу площади (единиц кг/см² или МПа) с использованием известной площади поверхности штифта. Каждое сообщенное значение адгезии к эмали или адгезии к дентину представляло собой среднее из 5 повторов.

3. Тест предела прочности при изгибе (FS) - Предел прочности при изгибе измеряли в соответствии со следующей тестовой процедурой. Пробу композиции сжимали при 65°C в предварительно нагретой заготовке с образованием 2-мм × 2-мм × 25-мм образца для испытания. Образец состаривали при комнатной температуре в течение 24 часов и отверждали светом в течение 90 секунд путем подвергания двум расположенным напротив VISILUX Model 2500 прожекторам синего света (3M Co.). Образец затем еще раз отверждали в течение 180 секунд в световом коробе Dentacolor XS (Kulzer, Inc., Germany), и слегка шлифовали 600-зернистой наждачной бумагой для удаления заусениц из процесса отливки. После хранения в дистиллированной воде при 37°C в течение 24 часов, предел прочности при изгибе и модуль упругости при изгибе образца измеряли на тестере Instron (Instron 4505, Instron Corp., Canton, MA) в соответствии с ANSI/ADA (American National Standard/American Dental Association) спецификация №27 (1993) при поперечной скорости 0,75 мм/мин. Восемь образцов отвержденного композита получали и измеряли, а результаты сообщали в мегапаскалях (МПа) как среднее значение восьми измерений.

Пример 1 - Синтез N-метил N-октаноил глюкоид диметакрилата



В 250 мл круглодонную колбу добавляли N-метил-N-октаноил глюкоамид (5,000 г, 15,57 ммоль), МЕК (80 мл), МЕНQ (5 мг) и нагревали до 60°C до растворения всех твердых веществ. ИЕМ (4,8257 г, 31,13 ммоль) добавляли по каплям, с последующим добавлением дибутилолова дилаурата (1 мл 1% раствор в МЕК). Температуру реакции поддерживали при 60°C в течение 8 часов. Реакционную смесь затем анализировали инфракрасным анализом (ИК) и тонкослойной хроматографией (ТСХ). ИК не показал изоцианатного сигнала (отсутствие оставшегося ИЕМ). ТСХ (15% метанол/85% этилацетат) показала отсутствие исходного N-метил-N-октаноил глюкоамида. Вакуумное испарение растворителя МЕК привело к образованию прозрачной жидкости полимеризуемой смолы (9,9 г), которую использовали в следующих стоматологических композициях без дополнительной очистки. NMR подтвердило получение структуры, представленной выше.

Адгезивные композиции и результаты тестов

Композиции стоматологических адгезивов получали путем комбинирования и смешивания компонентов до однородности. Во всех случаях, вода была конечным добавленным компонентом. Все единицы приведены в граммах, если не указано иное.

Пример 2 - Стоматологический адгезив

Материал	Масса (г)	Мас.%
HEMA-фосфат	2,3625	40,61%
MHP	0,7875	13,54%
Пример 1	1,5	25,79%
TEGDMA	0,175	3,01%
CPQ	0,0925	1,59%
EDMAV	0,062	1,07%
EDMOA	0,0095	0,16%
DFINFP	0,0245	0,42%
HEMA	0,175	3,01%
VCP	0,0519	0,89%
Деионизированная вода	0,5765	9,91%

Прочность связи при сдвиге зубчатой кромки Примера 2

Дентин (МПа)	Ст. отклонение (МПа)	Срезанная эмаль (МПа)	Ст. отклонение (МПа)
22,47	4,35	23,22	5,70

Примеры 3-4 - Стоматологические адгезивы

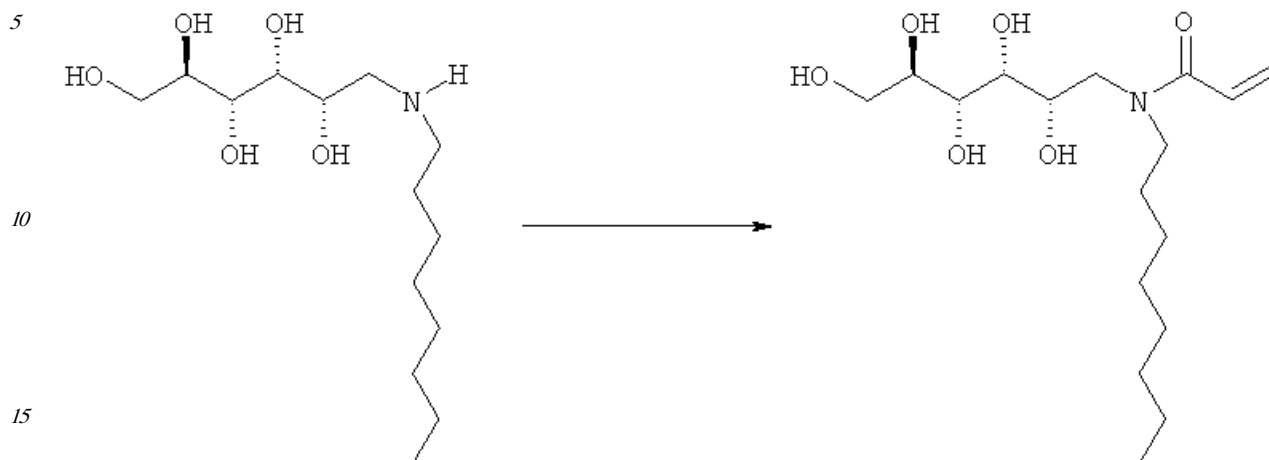
	Пр. 3	Пр. 3	Пр. 3	Пр. 3	Пр. 4	Пр. 4
Материал	Мас. (г)	Мас.%	Мас. (г)	Мас.%	Мас. (г)	Мас.%
HEMA-фосфат	6,88	60,47%	6,88	60,47%	6,88	60,47%
MHP	1,12	9,84%	1,12	9,84%	1,12	9,84%
Пример 1	0	0%	0,5	4,39%	1,32	11,60%
TMPTMA	0,68	5,98%	0,68	5,98%	0,68	5,98%
HEMA	0,48	4,22%	0,2982	2,62%	0	0%
UDMA	0,48	4,22%	0,2982	2,62%	0	0%
Сорбитол DMA	0,36	3,16%	0,2236	1,97%	0	0%
CPQ	0,1856	1,63%	0,1856	1,63%	0,1856	1,63%
EDMAV	0,1238	1,09%	0,1238	1,09%	0,1238	1,09%
EDMOA	0,0186	0,16%	0,0186	0,16%	0,0186	0,16%
DFINFP	0,0496	0,44%	0,0496	0,44%	0,0496	0,44%
Деионизированная вода	1,00	8,79%	1,00	8,79%	1,00	8,79%

Прочность связи при сдвиге зубчатой кромки Примеров 3 и 4

	Дентин (МПа)	Ст. отклонение (МПа)	Мас.% Пример 1
--	--------------	----------------------	----------------

Контроль	7,52	5,73	0
Пр.3	20,18	3,45	5
Пр.4	20,32	2,64	13,2

Пример 5 - Синтез N-октил акрилоил глюкоида



N-октил глюкоамин

В 500 мл круглодонную колбу добавляли N-октил глюкоамин (5,00 г), МЕНQ (10 мг), метанол (120 мл) и триэтиламин (3,80 г). Смесь нагревали до 60°C в атмосфере азота при перемешивании на магнитной мешалке. После растворения всех твердых веществ, температуру понижали до 50°C. Добавляли акрилоил хлорид (3,08 г) в ТГФ (20 мл) по каплям. Через 5 часов реакции при 50°C, ТСХ (15% метанол/85% этилацетат) показывала отсутствие оставшегося исходного N-октил глюкоамина. После вакуумного испарения растворителей, 10 г твердых веществ получали; дополнительную очистку проводили при помощи колоночной хроматографии (силикагель 60 (40-63 микрон от EM Sciences, Gibbstown, NJ); 15% метанол/85% этилацетат), и получали N-октил акрилоил глюкоамид (4,65 г белого твердого вещества, 78,6% выход). ¹H ЯМР подтверждала получение структуры, приведенной выше.

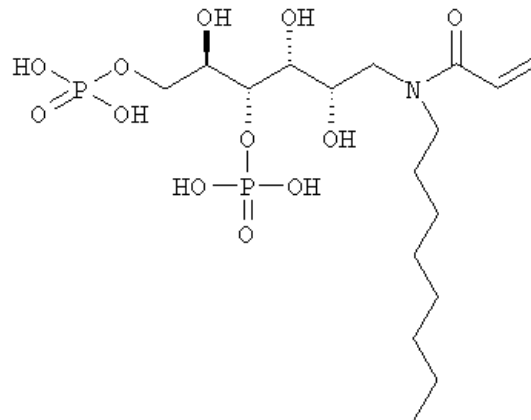
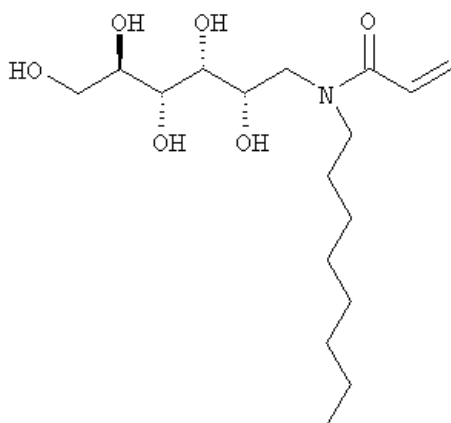
Пример 6 - Стоматологический адгезив

Материал	Масса (г)	Мас.%
HEMA-фосфат	2,3625	40,61%
MHP	0,7875	13,54%
Пример 1	1,0	17,19%
Пример 5	0,5	8,60%
TEGDMA	0,175	3,01%
CPQ	0,0925	1,59%
EDMAB	0,062	1,07%
EDMOA	0,0095	0,16%
DFHFP	0,0245	0,42%
HEMA	0,175	3,01%
VCP	0,0519	0,89%
Деионизированная вода	0,5765	9,91%

Прочность связи при сдвиге зубчатой кромки Примера 6

Дентин (МПа)	Ст. откл. (МПа)	Срезанная эмаль (МПа)	Ст. откл. (МПа)
16,52	1,77	23,76	1,43

Пример 7 - Синтез N-октил акрилоил глюкоамид фосфатов



В 250 мл 3-горлую круглодонную колбу добавляли ТГФ (безводный, 40 мл), POCl_3 (2,2094 г), и данную смесь охлаждали до -50°C в бане ИРА-сухой лед при перемешивании на магнитной мешалке в атмосфере азота.

В капельную воронку добавляли N-октил акрилоил глюкамид Примера 5 (1,0000 г), ТГФ (безводный, 50 мл) и триэтиламин (1,4581 г); данный раствор по каплям добавляли в 250 мл круглодонную колбу в течение 1 часа при поддержании температуры бани ИРА-сухой лед при -40°C . После добавления, температуру бани ИРА-сухой лед поддерживали при от -40°C до -30°C в течение еще 2 часов. Баню ИРА-сухой лед затем оставляли нагреваться до 0°C , и добавляли деионизированную воду (0,5187 г) вместе с триэтил амином (2,9161 г) в реакционную смесь. Данную баню ИРА-сухой лед затем удаляли, позволяя реакции продолжаться в течение 12 часов при комнатной температуре. ТСХ анализ (15% метанол/85% этилацетат) реакционной смеси продемонстрировал отсутствие оставшегося исходного N-октил акрилоил глюкамида. Белые кристаллы (триэтиламин- HCl соль), образованные в реакционной смеси, отфильтровывали. Полученный в результате раствор постепенно концентрировали (Rotary Evaporator водный аспиратор), и дополнительные образованные белые кристаллы отфильтровывали. Получали целевую прозрачную вязкую жидкость (1,50 г). Масс-спектрометрия указала на получение указанной выше структуры.

Пример 8 - Стоматологический адгезив

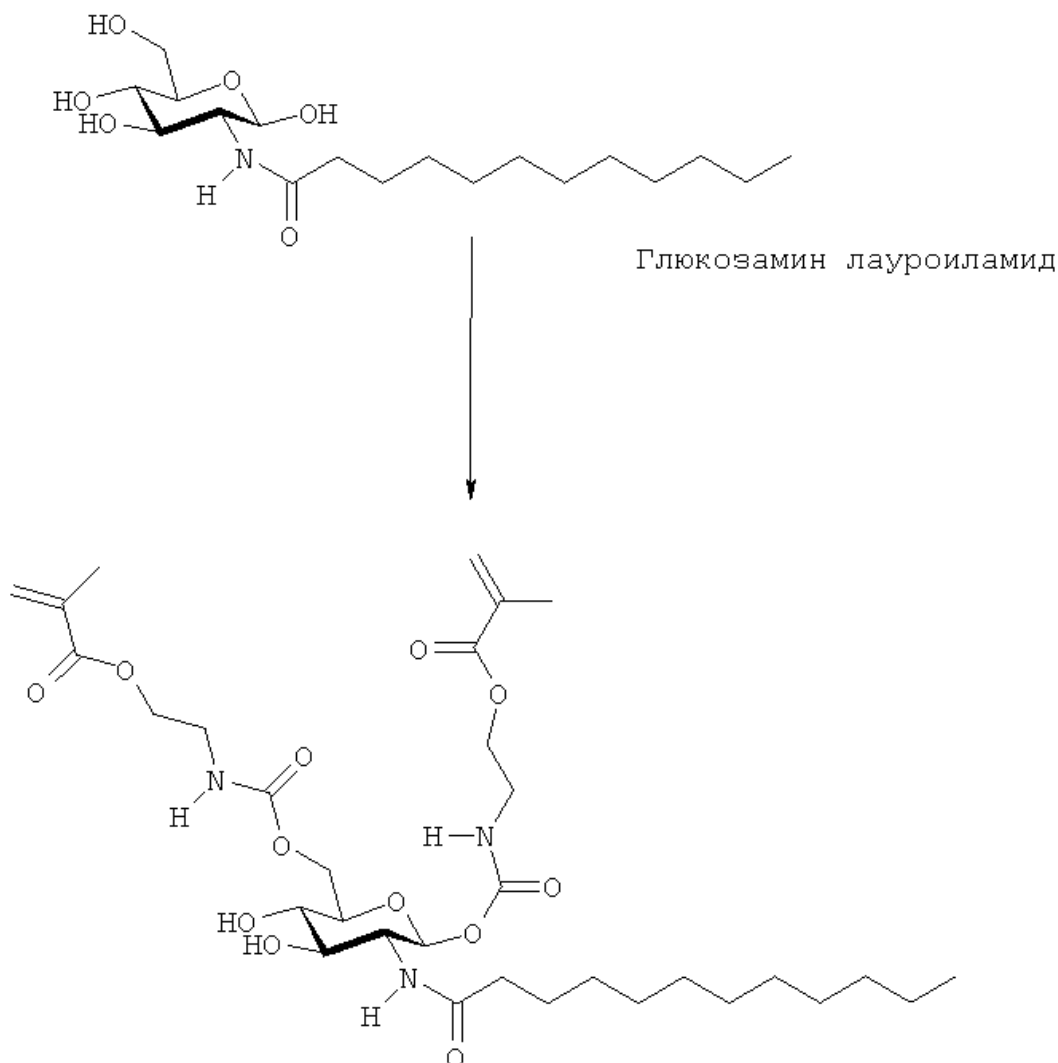
Материал	Масса (г)	Мас. %
HEMA-фосфат	2,3625	40,61%
Пример 7	0,7875	13,54%
Пример 1	1,5	25,79%
TEGDMA	0,175	3,01%
CPQ	0,0925	1,59%
EDMAV	0,062	1,07%

EDMOA	0,0095	0,16%
DFHFP	0,0245	0,42%
HEMA	0,175	3,01%
VCP	0,0519	0,89%
Деионизированная вода	0,5765	9,91%

Прочность связи при сдвиге зубчатой кромки Примера 8

Дентин (МПа)	Ст. откл. (МПа)	Срезанная эмаль (МПа)	Ст. откл. (МПа)
17,17	0,98	21,39	2,90

Пример 9 - Синтез ди-метакрилата



В 500 мл 3-горлую круглодонную колбу добавляли глюкозамин лауроиламид (5,00 г), полученный по реперной процедуре [1] указанной ниже; ДМФ (200 мл), НЕМQ (10 мг), и нагревали до 70°C в атмосфере азота. После растворения всех твердых веществ, добавляли ИЕМ (4,2936 г) и дибутилового дилаурат (2 мл 1% МЕК раствора), и температуру реакции поддерживали при 70°C в течение 7 часов. Реакционную смесь затем анализировали при помощи ИК и ТСХ. ТСХ (15% метанол, 85% этилацетат) продемонстрировала отсутствие оставшегося исходного материала глюкозамин лауроиламида. ИК продемонстрировал отсутствие оставшихся -NCO групп. Масс-спектрометрия указала на получение указанной выше структуры. После вакуумного испарения растворителей, белый твердый продукт был получен, который использовали

без дополнительной очистки.

[1] Inouye et al., JACS, 1956, V78, pp.4722-4724.

Стоматологический адгезив Пример 10

5	Материал	Масса (г)	Мас. %
	HEMA-фосфат	2,3625	40,61%
	MHP	0,7875	13,54%
	Пример 1	1,35	23,21%
	Пример 9	0,15	2,58%
	TEGDMA	0,175	3,01%
10	CPQ	0,0925	1,59%
	EDMAB	0,062	1,07%
	EDMOA	0,0095	0,16%
	DFHFP	0,0245	0,42%
	HEMA	0,175	3,01%
	VCP	0,0519	0,89%
15	Деионизированная вода	0,5765	9,91%

Прочность связи при сдвиге зубчатой кромки стоматологического адгезива Примера 10

20	Дентин (МПа)	Ст. откл. (МПа)	Срезанная эмаль (МПа)	Ст. откл. (МПа)
	18,07	0,64	24,01	3,39

Пример 11 - Стоматологический композит

25	Материал	Масса (г)	Мас. %
	Пример 1	0,3450	2,28%
	BisGMA	0,7938	5,25%
	TEGDMA	0,0882	0,58%
	UDMA	1,1115	7,35%
	Bis-EMA6	1,1115	7,35%
	CPQ	0,0060	0,04%
	DFHFP	0,0177	0,12%
	EDMAB	0,0355	0,23%
30	BHT	0,0053	0,04%
	TINUVIN	0,0532	0,35%
	Zr/Si нанокластер	10,3950	68,76%
	20 нм Si наномер	1,1550	7,64%

Предел прочности при изгибе

35		Предел прочности при изгибе (МПа)	Модуль упругости при изгибе (МПа)
	Пример 11	119±23	12717±643

Пример 12 - Стоматологический адгезив

40	Материал	Контроль	Пр. 12
	HEMA-фосфат	68,39 мас. %	68,39 мас. %
	BisGMA	9,77%	0,00%
	Пример 1	0,00%	9,77%
	CPQ	0,96%	0,96%
	EDMAB	0,72%	0,72%
	Irgacure 819	0,08%	0,08%
45	BHT	0,08%	0,08%
	Деионизированная вода	14,84%	14,84%
	HEMA	4,95%	4,95%
	VCP	0,20%	0,20%
	МЕНQ	0,01%	0,01%

pH данной композиции измеряли и определяли как 0.

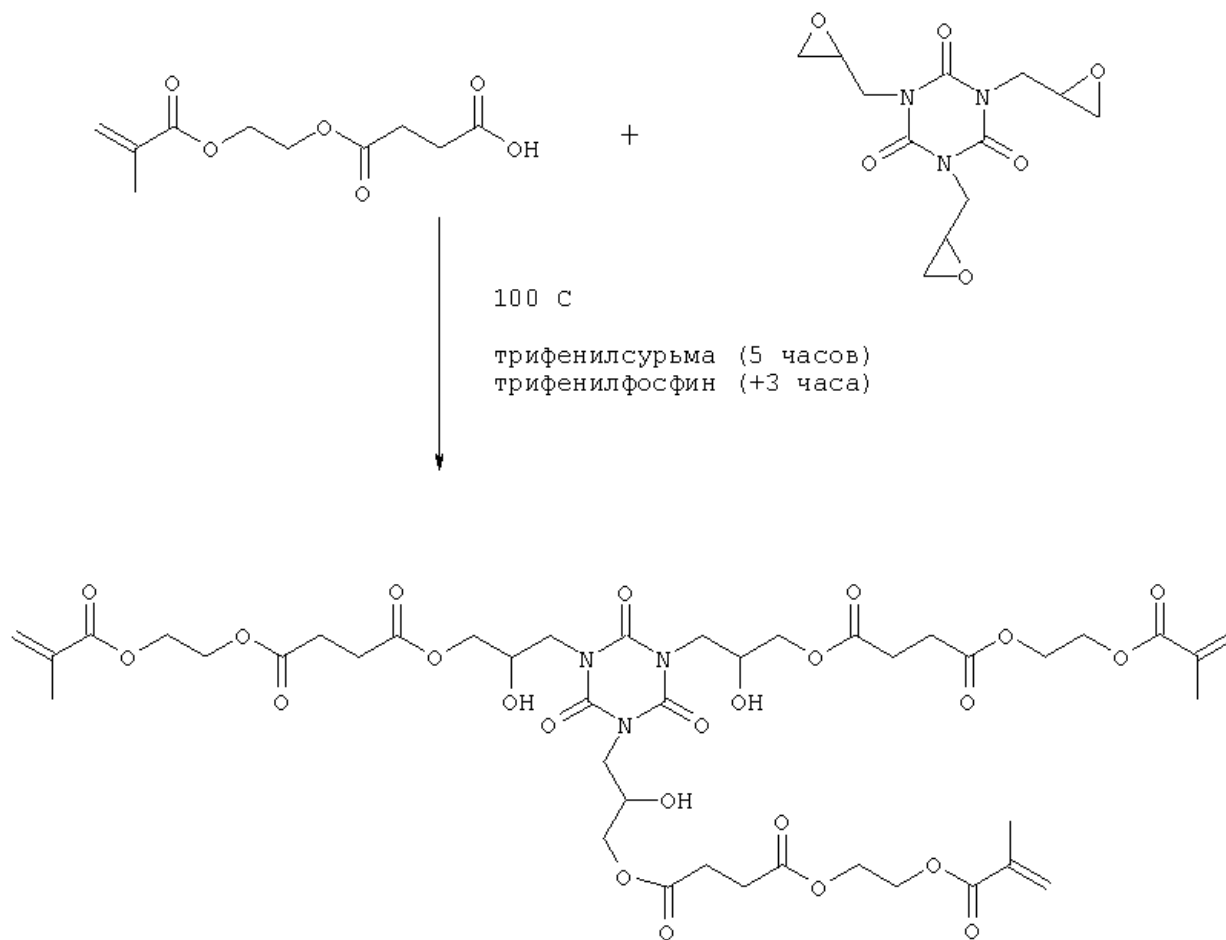
Прочность связи при сдвиге адгезива Примера 12

	Дентин (МПа)	Ст. откл. (МПа)
Контроль	12,00	11,76
Пример 12	22,18	10,71

Пример 13 - Стоматологический адгезив

Получение THPICTHS

THPICTHS получали из триглицидил изоцианурата и моно-(2-метакрилоксиэтил) сукцината, как описано в предварительной заявке США, серийный номер 61/319,534, поданной 31 марта 2010 года; включенной в данную заявку путем ссылки.



Материал	Контроль
HEMA-фосфат	68,39 мас. %
BisGMA	9,77%
CPQ	0,96%
EDMAB	0,72%
Irgacure 819	0,08%
BHT	0,08%
Деионизированная вода	14,84%
HEMA	4,95%
VCP	0,20%
МЕНQ	0,01%
Материал	Пример 13
HEMA-фосфат	40,52%

Пример 1	11,30%
THPCTHS	11,30%
TEGDMA	2,64%
CPQ	1,59%
EDMAB	1,06%
EDMOA	0,16%
DPIHFP	0,42%
Деионизированная вода	10,00%
HEMA	3,00%
VCP	1,00%
MHP	13,50%
DMAEMA	3,50%

рН данной композиции измеряли и определяли как составляющее менее чем 1.
Прочность связи при сдвиге адгезива Примера 13

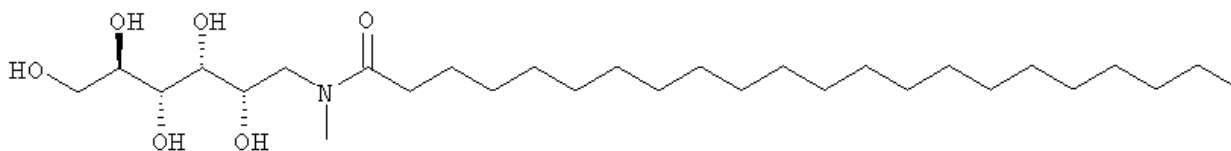
	Дентин (МПа)	Ст. откл. (МПа)
Контроль	6,93	10,88
Пример 13	15,46	7,63

Пример 14 - Синтез бис-2-(2-метакрилоилокси)-этиламинокарбонильного аддукта N-метил-N-[(2S,3R,4R,5R)-2,3,4,5,6-пентагидроксигексил]докозанамида

Синтез N-метил-N-[(2S,3R,4R,5R)-2,3,4,5,6-пентагидроксигексил]докозанамида

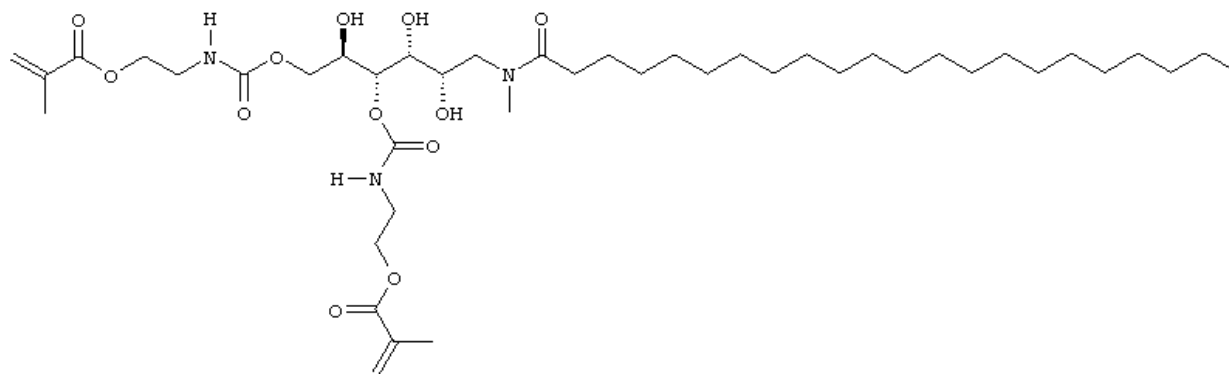
Промежуточное соединение - N-Метил глюкамин (1,95 г, 10,0 ммоль) растворяли в 10 мл 1,00 N растворе гидроксида натрия и 10 мл тетрагидрофурана. Докозаноил хлорид (3,58 г, 10,0 ммоль) затем добавляли в быстро перемешивающийся раствор с последующим добавлением еще одной 20 мл порции тетрагидрофурана. После смешивания в течение 60 минут, густую реакционную смесь помещали в роторный испаритель и тетрагидрофуран удаляли при сниженном давлении. Полученную в результате густую суспензию фильтровали, промывали водой и высушивали при отсасывании с получением воскообразного белого твердого вещества.

Хроматография (SiO_2 , 15%-30% $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$) привела к получению 1,52 г следующего соединения в виде воскообразного твердого вещества.



Бис-2-(2-метакрилоилокси)-этиламинокарбонильный аддукт N-метил-N-[(2S,3R,4R,5R)-2,3,4,5,6-пентагидроксигексил]докозанамида.

N-метил-N-[(2S,3R,4R,5R)-2,3,4,5,6-пентагидроксигексил]докозанамида (200 мг, 0,387 ммоль) растворяли в 10 мл тетрагидрофурана при 50°C. Добавляли 2-изоцианозтил метакрилат (ИЕМ, 109 мл, 0,772 ммоль) с последующим добавлением каталитического количества дибутилового дилаурата. После перемешивания в течение 3 дней при температуре окружающей среды, реакционную смесь концентрировали при сниженном давлении. Хроматография (SiO_2 , 2%-10% $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$) привела к получению 86 мг следующего соединения.



Пример 15 - Стоматологический композит

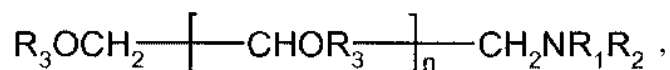
Материал	Масса (г)	Мас. %
MEGA22DIEM	0,3450	2,28%
BisGMA	0,7938	5,25%
TEGDMA	0,0882	0,58%
UDMA	1,1115	7,35%
Bis-EMA6	1,1115	7,35%
CPQ	0,0060	0,04%
DFIHP	0,0177	0,12%
EDMAB	0,0355	0,23%
BHT	0,0053	0,04%
TINUVIN	0,0532	0,35%
Zr/Si нанокластер	10,3950	68,76%
20 нм Si наномер	1,1550	7,64%

Предел прочности при изгибе

	Предел прочности при изгибе (МПа)	Модуль упругости при изгибе (МПа)
Пример 15	120±14	8963±972

Формула изобретения

1. Соединение замещенного сахаридного амида, характеризующееся формулой



где R_1 представляет собой гидрофобную неразветвленную, разветвленную или циклическую алкильную группу, содержащую от 4 до 26 атомов углерода, так что соединение замещенного сахара характеризуется снижением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), составляющим по меньшей мере 2;

R_2 представляет собой этилен-ненасыщенную свободно-радикально полимеризуемую группу, включающую (мет)акрилатную, винильную или стирильную группу;

R_3 независимо представляет собой водород или кислотную группу, причем по меньшей мере одна из групп R_3 представляет собой кислотную группу, причем кислотная группа выбрана из фосфорной, фосфоновой, серной и карбоксильной кислотных групп; и

n означает целое число в диапазоне от 1 до 4.

2. Соединение замещенного сахаридного амида по п. 1, отличающееся тем, что гидрофобная алкильная группа представляет собой C_5 - C_{26} алкильную группу.

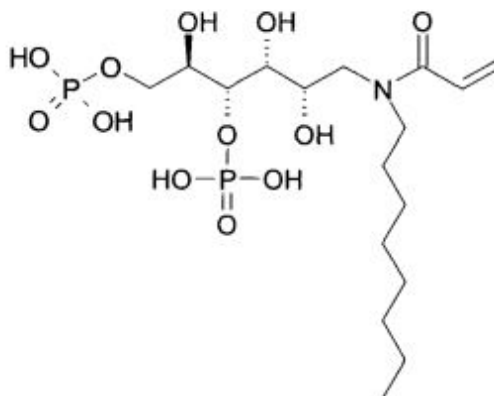
3. Соединение замещенного сахаридного амида по п. 2, отличающееся тем, что

гидрофобная алкильная группа является алкильной группой, содержащей по меньшей мере 6, 7 или 8 атомов углерода.

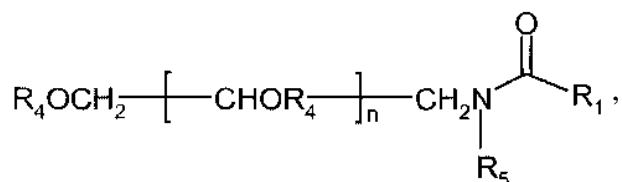
4. Соединение замещенного сахаридного амида по п. 1, отличающееся тем, что этилен-ненасыщенная свободно-радикально полимеризуемая группа представляет собой (мет)акрилатную группу.

5. Соединение замещенного сахара по п. 1, отличающееся тем, что соединение

характеризуется формулой



6. Соединение замещенного сахара, характеризующееся общей формулой



где R_1 представляет собой гидрофобную неразветвленную, разветвленную или циклическую алкильную группу, содержащую от 4 до 26 атомов углерода, так что соединение замещенного сахара характеризуется снижением ГЛБ, составляющим по меньшей мере 2;

R_4 независимо представляет собой водород, кислотную группу, причем кислотная группа выбрана из фосфорной, фосфоновой, серной и карбоксильной кислотных групп, или $-L-R_2$, где L представляет собой связывающую группу, содержащую уретановый остаток, и R_2 вместе с атомом O представляет собой (мет)акрилатную группу, при условии, что по меньшей мере один R_4 представляет собой $-L-R_2$;

R_5 представляет собой водород или C_1-C_4 алкильную группу; и

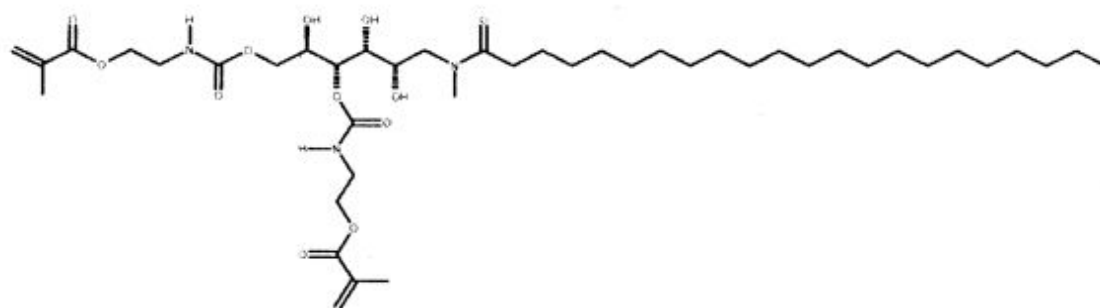
n означает целое число в диапазоне от 1 до 4.

7. Соединение замещенного сахара по п. 6, отличающееся тем, что по меньшей мере две R_4 группы представляют собой $-L-R_2$.

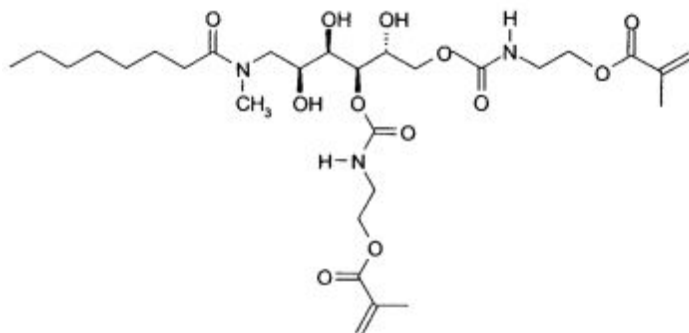
8. Соединение замещенного сахара по любому из пп. 6-7, отличающееся тем, что гидрофобная алкильная группа представляет собой C_5-C_{26} алкильную группу.

9. Соединение замещенного сахара по п. 8, отличающееся тем, что алкильная гидрофобная группа является алкильной группой, содержащей по меньшей мере 6, 7 или 8 атомов углерода.

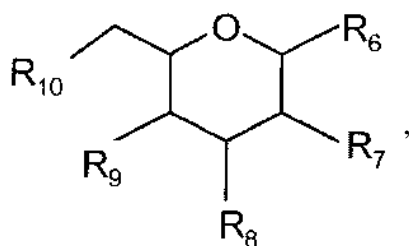
10. Соединение замещенного сахара по п. 6, отличающееся тем, что соединение представляет собой



, или



11. Соединение замещенного сахара, характеризующееся общей формулой



где один из R_6 - R_{10} представляет собой $\text{—N(R}_5\text{)C(=O)R}_1$, где R_5 представляет собой водород

или C_1 - C_4 алкильную группу и R_1 представляет собой гидрофобную неразветвленную, разветвленную или циклическую алкильную группу, содержащую от 4 до 26 атомов углерода, так что соединение замещенного сахара характеризуется снижением ГЛБ, составляющим по меньшей мере 2;

по меньшей мере один из R_6 - R_{10} представляет собой O - L - R_2 , где O представляет собой кислород, L представляет собой связывающую группу, содержащую уретановый остаток, и R_2 вместе с атомом O представляет собой (мет)акрилатную группу; и

остальные R_6 - R_{10} представляют собой OH или кислотную группу, причем кислотная группа выбрана из фосфорной, фосфоновой, серной и карбоксильной кислотных групп.

12. Соединение замещенного сахара по п. 11, отличающееся тем, что по меньшей мере два из R_6 - R_{10} представляют собой O - L - R_2 .

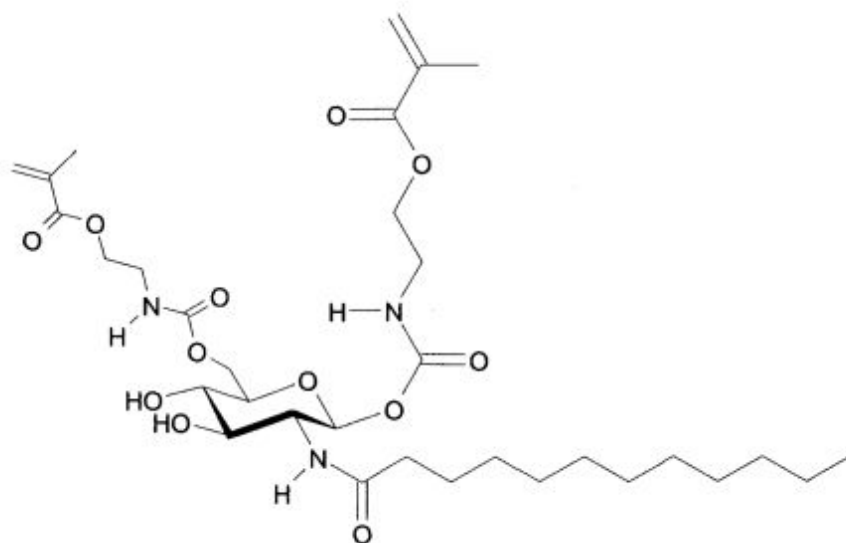
13. Соединение замещенного сахара по п. 11, отличающееся тем, что остальные R_6 - R_{10} представляют собой OH .

14. Соединение замещенного сахара по любому из пп. 11-13, отличающееся тем, что гидрофобная алкильная группа представляет собой C_5 - C_{26} алкильную группу.

15. Соединение замещенного сахара по п. 14, отличающееся тем, что гидрофобная алкильная группа является алкильной группой, содержащей по меньшей мере 8 атомов

углерода.

16. Соединение замещенного сахара по п. 11, отличающееся тем, что соединение характеризуется формулой



17. Полимеризуемая стоматологическая композиция, содержащая фотоинициатор и соединение по п. 1, соединение по любому из пп. 6-7, или соединение по любому из пп. 11-13.

18. Полимеризуемая стоматологическая композиция по п. 17, отличающаяся тем, что стоматологическая композиция дополнительно содержит по меньшей мере один другой этилен-ненасыщенный мономер, выбранный из этилен-ненасыщенных соединений с кислотной группой, выбранной из фосфорной, фосфоновой, серной и карбоксильной кислотных групп, этилен-ненасыщенных соединений без кислотной функциональной группы и их комбинаций.

19. Полимеризуемая стоматологическая композиция по п. 17, отличающаяся тем, что композиция является приемлемой для применения в качестве герметика, адгезива, цемента, текучей композитной пломбы или стоматологического пломбировочного материала.

20. Полимеризуемая стоматологическая композиция по п. 19, отличающаяся тем, что композиция является приемлемой для применения в качестве стоматологического пломбировочного материала и при этом дополнительно содержит по меньшей мере 40 мас.% нанокластерного наполнителя.