(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108601710 B
(45)授权公告日 2024.06.04

(21)申请号 201780009888.7
(22)申请日 2017.02.01
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108601710 A
(43)申请公布日 2018.09.28
(30)优先权数据
62/291,661 2016.02.05 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.08.03
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/015928 2017.02.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/136374 EN 2017.08.10
(73)专利权人 舒万诺知识产权公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 B·D·克雷格 T·D·邓巴
K·德德 A·S·埃克特
A·S·阿比尔雅曼 G·A·科布森
C·H·撒拉克 P·J·霍姆尼克
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 李勇 徐一琨
(51)Int.Cl.
A61K 6/887(2020.01)
A61K 6/818(2020.01)
A61K 6/76(2020.01)
A61K 6/71(2020.01)
A61K 6/78(2020.01)
A61K 6/16(2020.01)
A61K 6/17(2020.01)
(56)对比文件
US 6730156 B1,2004.05.04
US 2014099271 A1,2014.04.10
US 2005252413 A1,2005.11.17
贾荣宝等.二氧化锆.《精细化工产品生产工艺精选》.1998,
审查员 齐悦如
权利要求书3页 说明书26页

(54)发明名称

包含提供在可聚合树脂和填料之间的折射率差的纳米粒子的牙科用组合物

(57)摘要

本发明描述了牙科用组合物和配制牙科用组合物的方法。在一个实施方案中,所述牙科用组合物包含可聚合树脂,所述可聚合树脂包含一种或多种烯键式不饱和单体或低聚物以及纳米粒子。所述纳米粒子具有至少1.600的折射率和不大于100nm的平均离散的或聚集体的粒子尺寸。所述牙科用组合物还包含无机金属氧化物填料,所述无机金属氧化物填料具有至少200nm的离散的或聚集体的平均粒子尺寸。所述纳米粒子以一定浓度存在以提供在固化的可聚合树脂和无机金属氧化物填料之间的折射率差使得所述牙科用组合物的对比率为至少40。

CN 108601710 B

1.一种牙科用组合物,所述牙科用组合物包含:

有机相,所述有机相包含:

可聚合树脂,所述可聚合树脂包含:

一种或多种烯键式不饱和可聚合单体或低聚物,其中有机相是均匀的,以及

纳米粒子,所述纳米粒子具有至少1.600的折射率和不大于100nm的平均离散的或聚集体的粒子尺寸;以及

无机金属氧化物填料,所述无机金属氧化物填料具有至少200nm的离散的或聚集体的平均粒子尺寸,

其中所述纳米粒子以一定浓度存在以有效提供处于固化状态的可聚合树脂和无机金属氧化物填料之间的折射率差值至少为0.005,并且在所述可聚合树脂包含双酚单体的情况下有效提供处于固化状态的可聚合树脂和无机金属氧化物填料之间的折射率差值至少为0.010,从而使得所述牙科用组合物的对比率为至少40且不超过70,以及

其中所述牙科用组合物为单组分体系,所述单组分体系包含在相同容器中预混的所述可聚合树脂和无机金属氧化物填料。

2.根据权利要求1所述的牙科用组合物,其中所述牙科用组合物在以1000mW/cm^2的强度光固化20秒后具有至少3.5mm的固化深度。

3.根据权利要求1所述的牙科用组合物,其中所述无机金属氧化物填料具有大于所述一种或多种烯键式不饱和单体或低聚物的折射率的折射率。

4.根据权利要求1所述的牙科用组合物,其中所述填料具有至少1.520的折射率。

5.根据权利要求1所述的牙科用组合物,其中所述填料包含纳米团簇填料。

6.根据权利要求5所述的牙科用组合物,其中所述纳米团簇填料包含二氧化硅纳米粒子的聚集的粒子和具有至少1.600的折射率的重金属氧化物。

7.根据权利要求5所述的牙科用组合物,其中所述牙科用组合物包含至少60重量%的纳米团簇填料。

8.根据权利要求1所述的牙科用组合物,其中所述牙科用组合物包含至少2重量%的所述纳米粒子,所述纳米粒子具有至少1.600的折射率。

9.根据权利要求1所述的牙科用组合物,其中所述纳米粒子包含无机金属氧化物。

10.根据权利要求1所述的牙科用组合物,其中所述牙科用组合物包含至少70重量%的无机金属氧化物含量。

11.根据权利要求9或10所述的牙科用组合物,其中所述牙科用组合物还包含二氧化硅纳米粒子并且具有至少1.600的折射率的纳米粒子的所述重量大于二氧化硅纳米粒子的所述重量。

12.根据权利要求1所述的牙科用组合物,其中所述可聚合树脂包含至少一种单体,所述单体包含至少两个(甲基)丙烯酸酯基团。

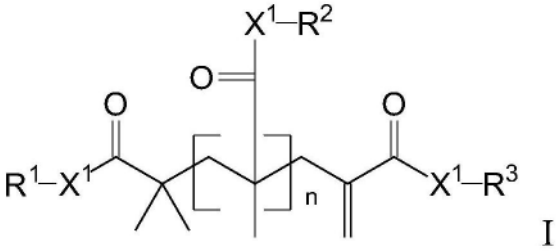
13.根据权利要求12所述的牙科用组合物,其中所述单体为芳族单体,所述芳族单体具有至少1.50的折射率。

14.根据权利要求13所述的牙科用组合物,其中所述单体为低体积收缩单体。

15.根据权利要求12所述的牙科用组合物,其中所述单体包含芳族或脂肪族环状部分,并且不含双酚部分。

16.根据权利要求1所述的牙科用组合物,其中所述可聚合树脂还包含可自由基裂解的加成-断裂剂。

17.根据权利要求16所述的牙科用组合物,其中所述加成-断裂剂具有下式:



I

其中

R^1、R^2和R^3各自独立地为Z_m-Q-、杂烷基基团或杂芳基基团,前提条件是R^1、R^2和R^3中的至少一个为Z_m-Q-;

Q为具有m+1化合价的连接基团;

Z为烯键式不饱和可聚合基团;

m为1至6;

每个X^1独立地为-O-或-NR^4-,其中R^4为H或C_1-C_4烷基;并且

n为0或1。

18.根据权利要求17所述的牙科用组合物,其中Z选自乙烯基、乙烯氧基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰氨基、苯乙烯系和炔官能团。

19.根据权利要求1所述的牙科用组合物,其中所述可聚合树脂不含双酚单体。

20.根据权利要求19所述的牙科用组合物,其中所述组合物包含不大于0.05重量%的颜料粒子,所述颜料粒子具有至少150nm的离散的或聚集体的粒子尺寸。

21.根据权利要求1所述的牙科用组合物,其中所述可聚合树脂包含至少一种双酚单体。

22.根据权利要求21所述的牙科用组合物,其中所述组合物包含:

不大于0.06重量%的颜料粒子,所述颜料粒子具有至少150nm的离散的或聚集体的粒子尺寸。

23.根据权利要求1所述的牙科用组合物,其中所述牙科用组合物在硬化后表现出以下特性中的任一种或组合:

i)小于2%的沃茨收缩;

ii)至少120MPa的弯曲强度;

iii)至少8GPa的弯曲模量;以及

v)至少3mm铝厚度的不透射线性。

24.根据权利要求1所述的牙科用组合物,

所述可聚合树脂不含双酚单体。

25.根据权利要求1所述的牙科用组合物,其包含:

所述可聚合树脂,其包含至少一种双酚单体,

以及

其特征在于具有至少0.015的折射率差。

26.一种用于制备处理牙齿表面的方法中的药物的牙科用组合物,所述方法包括:

提供根据权利要求1所述的牙科用组合物;

将所述牙科用组合物放置在受试者口中的牙齿表面上;并且

固化所述可聚合树脂,由此硬化所述牙科用组合物。

27.一种牙科用制品,所述牙科用制品包含至少部分地硬化的根据权利要求1所述的牙科用组合物。

28.一种配制根据权利要求1所述的牙科用组合物的方法,所述方法包括:

提供可聚合树脂的一种或多种烯键式不饱和单体的折射率;

提供至少一种填料的折射率;

计算所述可聚合树脂和填料的折射率;

调节具有纳米粒子的所述可聚合树脂的折射率以获得足够的折射率差使得固化的牙科用组合物具有至少40的对比率。

29.根据权利要求28所述的方法,还包括固化所述牙科用组合物。

包含提供在可聚合树脂和填料之间的折射率差的纳米粒子的牙科用组合物

发明内容

[0001] 牙科用组合物通常包含颜料以获得期望的不透明度(例如,对比率)和美学色调。已经发现包含颜料,尤其是二氧化钛,可阻碍固化深度。尽管已经描述了各种可硬化牙科用组合物,但行业内可发现具有改善的特性诸如(高固化深度与高对比率的组合)的组合物的优点。

[0002] 在一个实施方案中,描述了一种牙科用组合物,该牙科用组合物包含可聚合树脂,所述可聚合树脂包含一种或多种烯键式不饱和单体或低聚物以及纳米粒子。所述纳米粒子具有至少1.600的折射率和不大于100nm的平均离散的或聚集体的粒子尺寸。所述牙科用组合物还包含无机金属氧化物填料,该无机金属氧化物填料具有至少200nm的离散的或聚集体的平均粒子尺寸。所述纳米粒子以一定浓度存在以提供在包含纳米粒子的固化的可聚合树脂和无机金属氧化物填料之间的折射率差使得所述牙科用组合物的对比率为至少40。

[0003] 在受到喜爱的实施方案中,平衡折射率差以最大化对比率,从而提供至少3.5mm的固化深度。

[0004] 在另一个实施方案中,描述了一种牙科用组合物,该牙科用组合物包含可聚合树脂,所述可聚合树脂包含一种或多种烯键式不饱和单体或低聚物,其中所述可聚合树脂基本上不含双酚衍生的单体。可聚合树脂还包含如前所述的高折射率纳米粒子。选择可聚合树脂和纳米粒子的组分的浓度使得包含纳米粒子的固化的可聚合树脂具有与(例如无机金属氧化物)填料相差至少0.005、0.006、0.007、0.008、0.009或0.010的折射率。

[0005] 在另一个实施方案中,描述了一种牙科用组合物,该牙科用组合物包含可聚合树脂,所述可聚合树脂包含至少一种双酚衍生的单体和高折射率纳米粒子(如前所述)。选择可聚合树脂和纳米粒子的组分的浓度使得包含纳米粒子的固化的可聚合树脂具有与(例如无机金属氧化物)填料相差至少0.010、0.011、0.012、0.013、0.014或0.015的折射率。

[0006] 还描述了处理牙齿表面的方法、牙科用制品、和制备牙科用组合物的方法。

具体实施方式

[0007] 本文所述的(可硬化)牙科用组合物包含可聚合树脂和(例如无机金属氧化物)填料。

[0008] 可聚合树脂通常可通过暴露于光化学辐射(例如光)固化,并且因此包含至少一种烯键式不饱和单体或低聚物。在典型的实施方案中,诸如牙科用复合材料,可聚合树脂包含至少一种多官能烯键式不饱和单体。短语“多官能烯键式不饱和”意指单体各自包含至少两个烯键式不饱和(例如,自由基)可聚合基团。烯键式不饱和基团通常为(例如末端)自由基可聚合基团,其包括(甲基)丙烯酰基,诸如(甲基)丙烯酰胺基($H_2C=CHCON-$和$H_2C=CH(CH_3)CON-$)和(甲基)丙烯酸酯基($CH_2CHCOO-$和$CH_2C(CH_3)COO-$)。其它烯键式不饱和可聚合基团包括乙烯基($H_2C=C-$),其包括乙烯基醚($H_2C=CHO-$)。一种或多种烯键式不饱和末端可聚合基团优选为(甲基)丙烯酸酯基团,特别地对于通过暴露于光化学(例如,紫外线或蓝光)辐射

来硬化的组合物。此外,在可固化牙科用组合物中甲基丙烯酸酯官能团通常优于丙烯酸酯官能团。

[0009] 用于牙科用组合物的各种烯键式不饱和(例如,(甲基)丙烯酸酯)单体为本领域已知的,其中若干种将随后描述。

[0010] 可聚合树脂还包含(例如,无机金属氧化物)纳米粒子。此类纳米粒子,或换句话讲"纳米填料"可用作粘度和触变性改性剂。此类纳米粒子还可部分地有助于可硬化牙科用组合物的机械特性。由于其尺寸,此类纳米粒子还有助于可聚合树脂的折射率。

[0011] 在一些实施方案中,无机氧化物纳米粒子具有不大于100nm的原生粒子尺寸。原生粒子尺寸通常为指离散的、未聚集的粒子的尺寸。在其它较不常见的实施方案中,纳米粒子可以为两个或更多个(例如,熔融或共价地)结合的粒子的聚集体,其中所述聚集体具有不大于100nm的粒子尺寸。平均粒子尺寸可通过切取硬化的牙科用组合物的薄样本,并且使用放大倍数300000的透射电子显微照片测量约50个至100个粒子的粒径并计算平均值来测定。纳米粒子可具有单峰或多峰(例如双峰)的粒子尺寸分布。在一些实施方案中,(例如氧化锆)纳米粒子具有至少约2纳米、3纳米、4纳米或5纳米(nm)的平均粒子尺寸。在一些实施方案中,(例如氧化锆)纳米粒子具有不大于50纳米、40纳米、30纳米、25纳米、15纳米、或10纳米(nm)的平均粒子尺寸。

[0012] 在受到喜爱的实施方案中,牙科用组合物包含具有相对高折射率的纳米粒子(例如,无机金属氧化物)。纳米粒子的折射率通常大于独立的有机组分(例如,(甲基)丙烯酸酯单体等)以及可聚合树脂的有机组分的混合物的折射率。因此,包含高折射率纳米粒子可升高可聚合树脂的折射率。在典型的实施方案中,高折射率纳米粒子具有至少1.60、1.65、1.70、1.75、1.80、1.85、1.80、1.85或2.00的折射率。典型的高折射率无机金属氧化物纳米粒子包括具有1.766的折射率的氧化铝、具有2.208的折射率的氧化锆、以及具有2.614的折射率的二氧化钛。在一些实施方案中,纳米粒子可包含单一无机氧化物,其还包含少量其它材料诸如其它金属氧化物。例如,在一些实施方案中,纳米粒子包含氧化锆和不大于约5重量%的其它金属氧化物,诸如氧化钇。在其它实施方案中,纳米粒子包含可测量的量的多于一种金属氧化物,诸如氧化锆和二氧化硅的混合金属氧化物。在一些实施方案中,无机金属氧化物纳米粒子具有不大于2.4或2.3的折射率,诸如在氧化锆的情况下。

[0013] 牙科用组合物任选地还包含具有相对低折射率的纳米粒子(例如,无机金属氧化物),诸如二氧化硅。包含低折射率纳米粒子可降低可聚合树脂的折射率。适宜的二氧化硅纳米粒子可以商品名NALCO COLLOIDAL SILICAS从明尼苏达州圣保罗市的亿康公司商购获得(Ecolab,St.Paul,MN)。例如,优选的二氧化硅粒子可由使用NALCO产品1034A、1040、1042、1050、1060、2327和2329获得。

[0014] 二氧化硅纳米粒子优选由二氧化硅的水性胶态分散体(即溶胶或水溶胶)制成。胶态二氧化硅在二氧化硅溶胶中的浓度通常为约1重量%至50重量%。可使用的胶态二氧化硅溶胶为商购可得,其具有不同的胶体尺寸,参见Surface&Colloid Science,Vol.6,ed.Matijevic,E.,Wiley Interscience,1973(《表面与胶体科学》,第6卷,Matijevic,E.,威利国际科学,1973年)。用于制备填料的优选的二氧化硅溶胶作为无定形二氧化硅在水性介质中的分散体(诸如由亿康公司(Ecolab)制成的Nalco胶态二氧化硅)和那些钠浓度较低并且可通过与合适的酸混合而酸化的溶胶(例如,由杜邦公司(E.I.Dupont de Nemours&

Co.)制成的Ludox胶态二氧化硅或得自亿康公司(Ecolab)的Nalco 2326)。

[0015] 在一些实施方案中,牙科用组合物包含至少0.5重量%、1重量%、1.5重量%、或2重量%的低折射率(例如二氧化硅)纳米粒子。低折射率(例如二氧化硅)纳米粒子的量通常不大于牙科用组合物的30重量%、25重量%、20重量%、15重量%、或5重量%。在其它实施方案中,牙科用组合物包含小于1重量%、0.5重量%、0.25重量%、0.1重量%或0.005重量%的低折射率(例如二氧化硅)纳米粒子,或基本上不含低折射率(例如二氧化硅)纳米粒子。

[0016] 当低折射率(例如二氧化硅)纳米粒子包含于牙科用组合物中时,低折射率(例如二氧化硅)纳米粒子的浓度一般小于高折射率(例如氧化锆)纳米粒子的浓度。因此,高折射率(例如氧化锆)纳米粒子的重量或体积浓度通常大于低折射率(例如二氧化硅)纳米粒子的重量或体积浓度。在一些实施方案中,高折射率(例如氧化锆)纳米粒子与低折射率(例如二氧化硅)纳米粒子的重量或体积比为至少1.1比1、1.2比1、1.3比1、1.4比1、1.5比1、1.6比1、1.7比1、1.8比1、1.9比1、或2比1。在一些实施方案中,高折射率(例如氧化锆)纳米粒子与低折射率(例如二氧化硅)纳米粒子的重量或体积比为至少2.1比1、2.2比1、2.3比1、或2.4比1。在一些实施方案中,高折射率(例如氧化锆)纳米粒子与低折射率(例如二氧化硅)纳米粒子的重量或体积比不大于100比1、75比1、50比1、25比1、10比1、或5比1。

[0017] 一些适宜的低折射率(例如二氧化硅)纳米粒子和高折射率(例如氧化锆)纳米粒子在下列中公开:美国专利6,387,981(Zhang等人)和6,572,693(Wu等人)以及PCT国际公布WO 01/30304(Zhang等人)、WO 01/30305(Zhang等人)、WO 01/30307(Zhang等人)、WO 03/063804(Wu等人)、美国专利公布7,090,721(Craig等人)、7,090,722(Budd等人)、7,156,911(Kangas等人)、美国专利7,241,437(Davidson等人)和美国专利7,649,029(Kolb等人)。

[0018] 本文所述的牙科用组合物优选包含可测量的量的无机金属氧化物填料。牙科应用中所用的填料通常在性质上为陶瓷。

[0019] 填料可选自很多种适于掺入用于牙科应用的组合物中的材料中的一种或多种,所述材料诸如目前用于牙科用复合材料和牙科(例如,牙冠)制品等的填料等。所述填料通常为无毒的并且适合在口中使用。填料可以为射线不可透的、射线可透的、或非射线不可透的。在一些实施方案中,所述填料通常具有至少1.500、1.510、1.520、1.530或1.540的折射率。

[0020] 通常包含最多至约5重量%的组分诸如YbF_3以增加不透射线性。在一些实施方案中,固化的牙科用组合物的不透射线性为至少3mm的铝厚度。

[0021] 填料可以在本质上为颗粒或纤维。颗粒填料通常可被限定为具有20:1或更小、更常见为10:1或更小的长宽比或纵横比。纤维可被限定为具有大于20:1、或更常见为大于100:1的纵横比。粒子的形状可在球形至椭球形的范围内变化,或者更平面,诸如薄片或盘。宏观特性可高度依赖于填料粒子的形状,特别是形状的均匀度。

[0022] 本文所述的牙科用组合物包含无机金属氧化物填料材料,其尺寸大于纳米粒子。如前所述,纳米粒子通常为粒子尺寸不大于100nm的离散的、未聚集的粒子。相比之下,无机金属氧化物填料为至少一个尺寸大于100nm,诸如至少150nm或至少200nm的颗粒或纤维材料。在颗粒填料的情况下,离散的未聚集的粒子或聚集的粒子的平均粒子尺寸为至少200nm。无机金属氧化物填料粒子对于改善固化后的磨损特性为非常有效的。

[0023] 在一些实施方案中,固化的牙科用组合物表现出至少120MPa、130MPa、或140MPa且通常不大于200MPa或250MPa的弯曲强度。在一些实施方案中,固化的牙科用组合物表现出至少3GPa、4GPa、5GPa、6GPa、7GPa、8GPa、9GPa、或10GPa且通常不大于15GPa或20GPa的弯曲模量。

[0024] 在一些实施方案中,填料可包含不溶于可聚合树脂的交联的有机材料,并且可任选地填充有无机填料。合适的有机填料粒子的示例包括填充或未填充的粉状聚碳酸酯、聚环氧化合物、聚(甲基)丙烯酸酯等。

[0025] 在一些实施方案中,本文所述的牙科用组合物包含酸反应性填料,前提条件是牙科用组合物不包含与酸反应性填料在可测量的程度上反应的组分诸如羧酸盐。酸反应性金属氧化物填料包括例如,氧化钡、氧化钙、氧化镁和氧化锌。酸反应性的玻璃包括硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃和氟铝硅酸盐("FAS")玻璃。然而,在典型的实施方案中,牙科用组合物包含非酸反应性填料并且牙科用组合物基本上不含(小于1重量%、0.5重量%、0.25重量%、0.1重量%或0.005重量%)的酸反应性填料。

[0026] 在一些实施方案中,本文所述的牙科用组合物包含非酸反应性填料,诸如美国专利4,503,169(Randklev)中所述类型的石英、煅制二氧化硅、非玻化微粒,以及纳米团簇填料,诸如美国专利6,730,156(Windisch等人)、美国专利6,572,693(Wu等人)和美国专利8,722,759(Craig)中所述的。

[0027] 在一些实施方案中,所述填料包含呈纳米团簇形式的纳米粒子,即两个或更多个粒子通过相对较弱但足够的分子间力缔合所成的群集,所述分子间力使粒子堆积在一起,甚至当分散于可硬化树脂中时也是如此。优选的纳米团簇可包括非重金属氧化物(例如二氧化硅)粒子和重金属氧化物(即具有大于28的原子数)诸如氧化锆的松散聚集的基本上无定形的团簇。氧化锆可为结晶的或无定形的。在一些实施方案中,氧化锆可以粒子形式存在。形成纳米团簇的粒子优选具有小于约100nm的平均直径。然而,松散聚集的纳米团簇的平均粒子尺寸通常为相当大的。

[0028] 还可使用填料的混合物。当使用填料的混合物时,足量填料具有与固化的可聚合树脂不同的折射率,其包含纳米粒子以提供如本文所述的对比率。在一些实施方案中,总混合物的至少40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%或更大的填料为具有与包含纳米粒子的固化的可聚合树脂不同的折射率的填料。因此,填料的一部分可以为与固化的可聚合树脂具有相同或更相似折射率的填料。

[0029] 在一些实施方案中,本文所述的牙科用组合物包含基于所述组合物的总重量,至少60重量%、61重量%、62重量%、63重量%、64重量%或65重量%的纳米团簇填料。纳米团簇填料的最大量通常不大于75%或80%。在一些实施方案中,无机金属氧化物材料(即,纳米粒子和填料)的总量为至少70重量%、71重量%、72重量%、73重量%、74重量%或75重量%。无机金属氧化物材料(即,纳米粒子和填料)的最大量通常不大于80%或85%。

[0030] 在一些实施方案中,(例如,纳米团簇)填料粒子具有比可聚合树脂的有机相更高的折射率。例如,(例如,纳米团簇)填料粒子可具有至少1.530、1.535或1.540的折射率;然而,可聚合树脂的有机相(即,在不存在纳米粒子的情况下)具有1.500、1.505、1.510、1.515、1.520、1.525的折射率。

[0031] 由于填料的尺寸,所述填料不升高可聚合树脂的折射率。相反,关于折射率,填料

充当分离相。

[0032] 在一些实施方方案中,牙科用组合物包含足够量的高折射率(例如,氧化锆)纳米粒子以提供在固化的可聚合树脂(即,包括纳米粒子)与无机金属氧化物填料之间的折射率差,使得对比率为至少40、41、42、43、44或45。

[0033] 随着高折射率(例如,氧化锆)纳米粒子的浓度增加,包含纳米粒子的固化的可聚合树脂与填料之间的折射率差可增加,由此提供增加的对比率(不透明度)。然而,即使在不存在(例如,二氧化钛)颜料粒子的情况下,固化深度也随增加的对比率(例如,不透明度)减小。因此,选择可聚合树脂和纳米粒子的组分浓度以提供对比率和固化深度的协同平衡。在一些实施方案中,使折射率差和对比率最大化达至少3.5mm或4mm的固化深度。

[0034] 可提供至少40的对比率的折射率差可根据可聚合树脂组成而变化。在典型的实施方案中,折射率差为至少0.005、0.006、0.007、0.008、0.009,并且在一些实施方案中,即使在不存在(例如二氧化钛)颜料的情况下,为至少0.010、0.011、0.012或0.013。

[0035] 在一些实施方案中,诸如在包含很少或不包含双酚衍生的单体的牙科用组合物的情况下,折射率差可以不大于0.025、0.024、0.023、0.021或0.020。在其它实施方案中,诸如在包含可测量的量双酚衍生的单体的牙科用组合物的情况下,折射率差可不大于0.055、0.054、0.053、0.052、0.051、0.050、0.049、0.048、0.047、0.046或0.045。当差异太高时,即使在不存在(例如二氧化钛)颜料的情况下,固化深度也可不利地小于3.5mm(或换句话讲,根据ISO 4049标准,4mm)。

[0036] 在一些实施方案中,包含纳米粒子的未固化的可聚合树脂的折射率小于填料的折射率。在其它实施方案中,包含纳米粒子的未固化的可聚合树脂的折射率等于或大于填料的折射率。在典型的实施方案中,包含纳米粒子的固化的可聚合树脂的折射率大于填料的折射率。在一些实施方案中,填料的折射率在包含纳米粒子的未固化的可聚合树脂和包含纳米粒子的固化的可聚合树脂之间(诸如中点)。

[0037] 因为对比率由在固化的可聚合树脂(即,包含纳米粒子)和无机金属氧化物填料之间的折射率差提供,所以此类对比率可在不存在颜料的情况下并在较低颜料浓度下提供。颜料浓度也可根据可聚合树脂组成而变化。颜料粒子通常具有至少150nm的离散的或聚集体的粒子尺寸。

[0038] 在一些实施方案中,诸如在包含很少或不包含基于双酚衍生的单体的牙科用组合物的情况下,所述牙科用组合物可包含不大于0.05重量%、0.04重量%或0.03重量%的颜料粒子,诸如高折射率(例如,二氧化钛)颜料粒子。在其它实施方案中,诸如在包含可测量的量的基于双酚衍生的单体的牙科用组合物的情况下,所述牙科用组合物可包含不大于0.07重量%、0.06重量%或0.05重量%的颜料粒子,诸如高折射率(例如,二氧化钛)颜料粒子。

[0039] 在一些实施方案中,诸如在包含很少或不包含基于双酚衍生的单体的牙科用组合物的情况下,对比率(甚至在不存在(例如,二氧化钛)颜料的情况下)通常不大于60、59、58、57、56、55。在其它实施方案中,诸如在包含可测量的量的基于双酚衍生的单体的牙科用组合物的情况下,对比率(甚至在不存在(例如,二氧化钛)颜料的情况下)通常不大于70、69、68、67、66、65、64、63、62、61、60、59、58、57、56或55。

[0040] 在一些实施方案中,诸如在包含很少或不包含基于双酚衍生的单体的牙科用组合

物的情况下,所述牙科用组合物通常包含至少2重量%、2.5重量%、3重量%、3.5重量%或4重量%的高折射率(例如,氧化锆)纳米粒子。高折射率(例如氧化锆)纳米粒子的量通常不大于牙科用组合物的20重量%、19重量%、18重量%、17重量%、16重量%、15重量%、14重量%、13重量%、12重量%、11重量%、或10重量%。

[0041] 在其它实施方案中,诸如在包含可测量的量的基于双酚衍生的单体的牙科用组合物的情况下,所述牙科用组合物通常包含至少4.5重量%、5重量%、5.5重量%、6重量%、6.5重量%、7重量%、7.5重量%、8重量%、8.5重量%、9重量%、9.5重量%、或10重量%的高折射率(例如,氧化锆)纳米粒子。高折射率(例如氧化锆)纳米粒子的量通常不大于牙科用组合物的20重量%、19重量%、18重量%、17重量%、16重量%、15重量%、14重量%、13重量%、12重量%、11重量%、或10重量%。

[0042] 高折射率纳米粒子的浓度如优选对于氧化锆所述的。当高折射率纳米粒子具有比氧化锆更高的折射率时,诸如在二氧化钛的情况下,可采用较低浓度的纳米粒子。此外,当高折射率纳米粒子具有比氧化锆更低的折射率时,诸如在氧化铝的情况下,可采用较高浓度的纳米粒子。

[0043] 在典型的实施方案中,(例如,高折射率)无机金属氧化物纳米粒子和无机氧化物填料包含表面处理以增强在纳米粒子和无机氧化物填料以及树脂之间的结合。本领域中已经描述了各种表面处理,包括例如有机金属偶联剂和羧酸,诸如美国专利8,647,510(Davidson等人)中所述的。

[0044] 适宜的可共聚有机金属化合物可具有通式:$CH_2=C(CH_3)_mSi(OR)_n$或$CH_2=C(CH_3)_mC=OOASi(OR)_n$;其中m为0或1,R为具有1个至4个碳原子的烷基基团,A为二价有机连接基团,并且n为1至3。有机金属化合物偶联剂可以用反应性固化基团诸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基基团等进行官能化。优选的偶联剂包括γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三乙氧基硅烷、γ-氨丙基三甲氧基硅烷等。

[0045] 在一些实施方案中,表面改性剂的组合可能为可用的,其中所述试剂中的至少一种具有可与可硬化树脂共聚的官能团。可包含一般不与可硬化树脂反应的其它表面改性剂以增强分散度或流变特性。这个类型的硅烷的例子包括(例如)芳基聚醚,烷基、羟基烷基、羟基芳基或氨基烷基官能化硅烷。

[0046] 表面改性可在与单体混合之后进行或在混合完成后进行。通常优选将有机硅烷表面处理化合物与纳米粒子混合,然后再掺入到树脂中。所需的表面改性剂的量取决于若干因素,诸如粒子尺寸、粒子类型、改性剂的分子量及改性剂的类型。一般来讲,优选将近似单层的改性剂附接到粒子的表面。

[0047] 已知组分的混合物的折射率可通过确定各组分的折射率乘以此类组分在混合物中的体积分数的总和来计算。公式如下:

[0048] $$N_{材料}=\sum_{i=1}^{n}N_iV_i$$

[0049] 其中N_i为给定组分i的折射率;V_i为给定组分i的体积分数;并且n为为组分数。

[0050] 如本领域普通技术人员所理解的,尽管所有组分均可用于计算,但一般来讲利用所有可聚合(例如单体和低聚物)组分和纳米粒子为足够的。材料的体积可由材料的已知的质量和密度来计算。此外,如果混合物的折射率为已知的并且组分的体积为已知的,则可以

通过相同的公式计算混合物中已知体积的材料的未知折射率,前体条件是其它组分的折射率为已知的。

[0051] 相对于填料的总体积的表面处理量通常相对较小,使得表面处理的存在对填料的折射率具有忽略不计的影响。通常具有忽略不计的影响的其它组分包括引发剂和添加剂。然而,在纳米粒子的情况下,相对于无机金属氧化物纳米粒子的总体积的表面处理量具有重要性并且包括在计算中。

[0052] 通常用于可硬化牙科用组合物中的各种组分的折射率和密度在文献中记录或由此类材料的供应商提供。对于未在文献中记录的组分而言,密度和折射率值可使用已知和确定的技术来测量。例如,压汞法可用于测定密度,并且折射率可根据在下面的实施例中所述的方法来测量。一些代表性组分的折射率和密度如下:

[0053] 表A

[0054]

材料	折射率	密度(g/cm^3)
BisGMA	1.55	1.161
ERGP-IEM	1.541	1.21
TEGDMA	1.461	1.072(文献)
UDMA	1.483	1.129
DDDMA	1.455	0.95
AFM-1	1.4868	1.16
表面处理的纳米氧化锆	1.689(计算的)	3.371
GF-31	1.431(文献)	1.045(文献)
表面处理的二氧化硅/氧化锆团簇	1.538(计算的)	未测试
表面处理的20nm二氧化硅	1.454(计算的)	2.091

[0055] 因此,可以计算包含纳米粒子的未固化的可聚合树脂的计算的折射率。

[0056] 在一些实施方案中,包含表面改性的纳米粒子的未固化的可聚合树脂的折射率与无机氧化物填料的折射率相差大于0.020的量。例如,差值可以为至少0.021、0.022或0.023。在其它实施方案中,包含(例如,表面改性的纳米粒子)的未固化的可聚合树脂的折射率与无机氧化物填料的折射率相差不大于0.020的量。在一些实施方案中,包含表面改性的纳米粒子的未固化的可聚合树脂的折射率与无机氧化物填料的折射率相差至少0.015、0.016、0.017、0.018、0.019。

[0057] 如可由本领域技术人员所测定的,取决于可聚合单体的致密化(收缩),未固化的可聚合树脂的折射率通常增加约0.030至约0.040的量级。因此,固化的可聚合树脂的折射率可由计算的未固化的可聚合树脂近似,并且反之亦然。

[0058] 在一个实施方案中,描述了一种配制牙科用组合物的方法,所述方法包括提供可聚合树脂的一种或多种烯键式不饱和单体的折射率;提供至少一种填料的折射率;计算可聚合树脂和填料的折射率;调节具有纳米粒子的可聚合树脂的折射率以获得足够的折射率差(如前所述)使得固化的牙科用组合物具有至少40的对比率。因此,本方法可用于“设计”具有期望的折射率特性并且因此具有期望的对比率的牙科用组合物。

[0059] 在一个实施方案中,设计(包含表面改性的纳米粒子)的可聚合树脂,使得在固化之前,折射率小于填料并且在固化之后,大于填料的折射率。尽管无意于受理论的束缚,据

推测,此类可聚合树脂(包括表面改性的纳米粒子)在固化时随着折射率接近填料的折射率而增加透明度。这有助于高固化深度。此外,在固化期间,随着可聚合树脂(包含纳米粒子)的折射率超过填料的折射率,相同的可聚合树脂(包含表面改性的纳米粒子)的透明度减小并且对比率增加。在一些实施方案中,设计可聚合树脂(包含表面改性的纳米粒子),使得填料的折射率接近在可聚合树脂(包括纳米粒子)的未固化的和固化的折射率之间的中点。

[0060] 各种烯键式不饱和单体可用于牙科用组合物中。该牙科用组合物的烯键式不饱和单体通常在约25℃下为稳定的液体,这意味着当在室温下储存(约25℃)至少30天、60天或90天的典型储存寿命时,该单体基本不聚合、结晶或以其它方式固化。单体的粘度通常变化(例如,增加)不多于初始粘度的10%。

[0061] 特别是对于牙科用修复物组合物,所述烯键式不饱和单体一般具有至少1.50的折射率。在一些实施方案中,折射率为至少1.51、1.52、1.53或更高。硫原子的包含和/或一种或多种芳族部分的存在可提高折射率(相对于缺少这类取代基的相同分子量单体)。

[0062] 在典型的实施方案中,可聚合树脂包含至少一种包含至少两个烯键式不饱和(例如,(甲基)丙烯酸酯)基团的单体,诸如双酚衍生的单体、(例如,芳族)低体积收缩树脂、或它们的组合。

[0063] 本文所述的优选的牙科用组合物包含一种或多种低体积收缩单体,使得组合物表现出小于约2%的沃茨收缩。在一些实施方案中,沃茨收缩不大于1.90%,或不大于1.80%,或不大于1.70%,或不大于1.60%。

[0064] 低体积收缩单体包括US 8,710,113中所述的化合物;异氰脲酸酯单体,诸如WO2011/126647中所述的;三环癸烷单体,诸如在2010年7月2日提交的EP申请10168240.9中所描述;具有至少一个环烯丙基硫化物部分的可聚合化合物,诸如在US2008/0194722中所描述;亚甲基二硫杂环庚烷硅烷,如US 6,794,520中所描述;氧杂环丁烷硅烷,诸如US 6,284,898中所描述;以及包含双、三、和/或四-(甲基)丙烯酰的物质,诸如WO2008/082881中所述的;所述文献中的每一个均以引用方式并入本文。

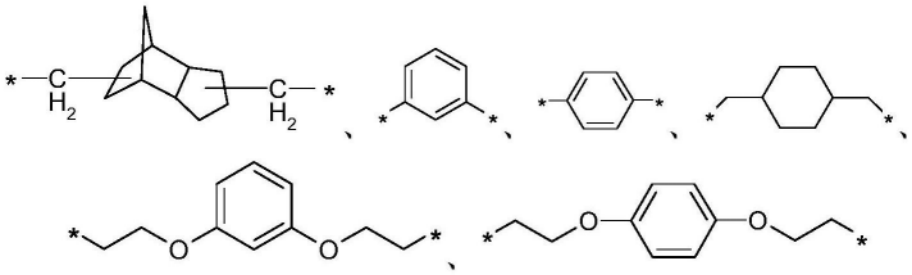
[0065] 在一些受到喜爱的实施方案中,大部分(例如,未填充)可聚合树脂组合物包含一种或多种低体积收缩单体。例如,至少50%、60%、70%、80%、90%或更多的(例如,未填充的)可聚合树脂可包含一种或多种低体积收缩单体。

[0066] 在一个实施方案中,所述的牙科用组合物包含低体积收缩单体,如在US 8,710,113中所述的。此类单体包含具有6个至20个碳原子的单个主链单元(U),其至少6个碳原子形成芳族环状部分或脂肪族环状部分,其余碳原子或为所述环状部分侧位取代基的部分或为至间隔单元的桥接基团的部分,其中所述其余碳原子的一个或多个可由氧原子取代。所述主链单元通常不包含双酚结构并且优选不包含卤原子(例如,F、Cl、Br)。

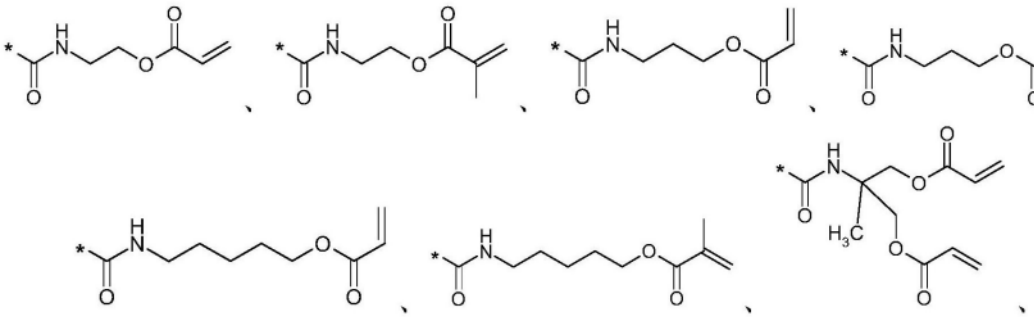
[0067] 所述单体还包括一个或两个经由醚键连接至主链单元(U)的单元(S),至少一个间隔单元(S)包含-CH2-CH2-CH2-CH2-O-CH2-CH(Q)-OG链或-CH2-CH(OG)-CH2-OM残基或一个间隔单元内至少两种类型的间隔基的混合物,其中G经由聚氨基甲酸酯部分键合至一个或多个间隔单元(S),每个基团G包含至少一个可聚合部分,M包含至少一个选自丙烯酰、甲基丙烯酰、芳基、它们的混合物和组合的基团,并且Q包含至少一个选自氢、甲基、苯基、苯氧基甲基、它们的混合物和组合的基团。至少两个G基团存在于此类化合物中。此外,在仅存在一个单元(S)的情况下,并非所述单元(S)的部分的G基团位于单元(U)的侧位取代基,该单元

(U)具有两个取代基,每个取代基包含基团G。

[0068] 在一些实施方案中,主链单元(U)可包含一个部分,该部分选自

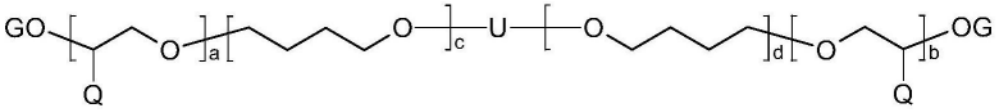
[0069] 

[0070] 可聚合部分G可包含一个部分,该部分选自

[0071] 

[0072] 以及它们的组合。

[0073] 各种代表性结构在US 8,870,113中有所描述。此类化合物中的一种如下:

[0074] 

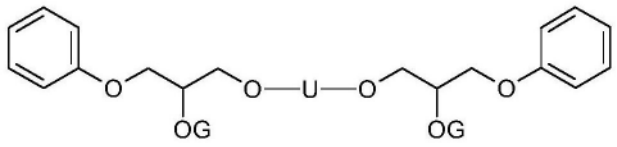
[0075] 其中,Q=氢、甲基、苯基或苯氧基甲基,

[0076] a、b、c和d=0至3,

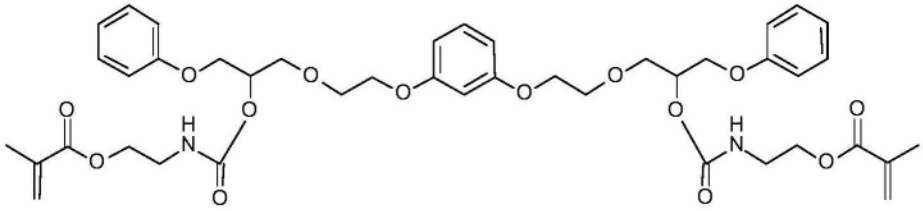
[0077] (a+b)=1至6,并且

[0078] (c+d)=1至6。

[0079] 另一化合物如下,其中U和G如上定义。

[0080] 

[0081] 一种代表性化合物如下:

[0082] 

[0083] 低收缩单体的连接基团通常在分子量上低到足以使该单体在25℃下为稳定液体。但是,该连接基团通常在分子量上高于,例如,2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷(“BisGMA”)(其为牙科用组合物中使用的常见单体)中将(甲基)丙烯酸酯基

团与芳族环连接的氧原子。所述单体的连接基团的分子量通常为至少50g/摩尔或100g/摩尔。在一些实施方案中,该连接基团的分子量为至少150g/摩尔。该连接基团的分子量通常不大于约500g/摩尔。在一些实施方案中,该连接基团的分子量不大于400g/摩尔或300g/摩尔。

[0084] 在一些实施方案中,低级单体的所述(即,计算的)分子量通常不大于2000g/摩尔。在一些实施方案中,所述单体的分子量不大于约1500g/摩尔或1200g/摩尔或1000g/摩尔。所述单体的分子量通常为至少600g/摩尔。

[0085] 通过多种合成方式,可实现增加分子量而在25℃下不形成固体。在一些实施方案中,所述单体具有一个或多个侧(例如,可聚合)取代基。在其它实施方案中,单体包含至少一个脂肪族环状部分和/或包含一个或多个芳族部分。

[0086] 该多官能低收缩单体在约25℃下为(例如,高度)粘稠的液体,但仍然可流动。可通过Haake RotoVisco RV1设备测量的粘度(如在2010年7月2日提交的EP申请No.10168240.9中所描述)通常为至少300Pa*s或400Pa*s或500Pa*s,并且不大于10,000Pa*s。在一些实施方案中,粘度不大于5000Pa*s或2500Pa*s。

[0087] 在一些实施方案中,牙科用组合物包含至少5重量%、10重量%、或15重量%并且通常不大于30重量%、25重量%、或20重量%的低体积收缩单体。低体积收缩单体的混合物可被改善,其中一些在WO 2012/112350中例示;这些专利以引用方式并入本文。

[0088] 在其它实施方案中,可聚合树脂包含双酚衍生的单体,诸如乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯(BisEMA6)、双酚A二甲基丙烯酸二缩水甘油酯(bisGMA)、以及它们的混合物。在该实施方案中,牙科用组合物包含至少5重量%、10重量%、或15重量%并且通常不大于30重量%、25重量%、或20重量%的双酚衍生的单体。

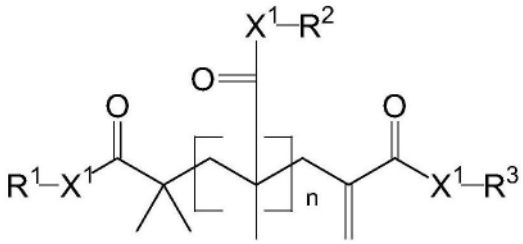
[0089] 在一些实施方案中,该牙科用组合物还包含低粘度反应性(即,可聚合的)稀释剂。反应性稀释剂通常具有可通过Haake RotoVisco RV1装置测量的粘度(如在2010年7月02日提交的欧洲专利申请10168240.9中所述的),其不大于300Pa*s并且优选不大于100Pa*s、或50Pa*s、或10Pa*s。在一些实施方案中,该反应性稀释剂具有不大于1Pa*s或0.5Pa*s的粘度。反应性稀释剂的分子量通常相对低,其具有小于600g/摩尔、或550g/摩尔、或500g/摩尔的分子量。反应性稀释剂通常包含一种或两种烯键式不饱和基团,诸如在单(甲基)丙烯酸酯或双(甲基)丙烯酸酯单体的情况下。

[0090] 一些代表性反应性稀释剂包括1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯(DDDMA)、聚氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯(UDMA)、二甲基丙烯酸三甘醇酯(TEGDMA)、二甲基丙烯酸甘油酯(GDMA)、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯(NPGDMA)、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯(PEGDMA)。

[0091] 可利用反应性稀释剂的各种混合物。在一些实施方案中,牙科用组合物包含至少0.5重量%、1重量%、或2重量%的一种或多种反应性稀释剂。通常一种或多种反应性稀释剂的浓度不大于总牙科用组合物的10重量%、9重量%、8重量%或7重量%。

[0092] 在一些实施方案中,所述牙科用组合物包含至少一种加成-断裂剂。该加成-断裂剂包含至少一种烯键式不饱和端基基团和包含α,β-不饱和羰基的主链单元。该加成-断裂剂为可自由基裂解的。

[0093] 该加成-断裂剂优选为下式:

[0094] 

式 I

[0095] 其中

[0096] R^1、R^2和R^3各自独立地为Z_m-Q-、(杂)烷基基团或(杂)芳基基团,前提条件是R^1、R^2和R^3中的至少一个为Z_m-Q-,

[0097] Q为具有m+1化合价的连接基团;

[0098] Z为烯键式不饱和可聚合基团;

[0099] m为1至6,优选1至2;

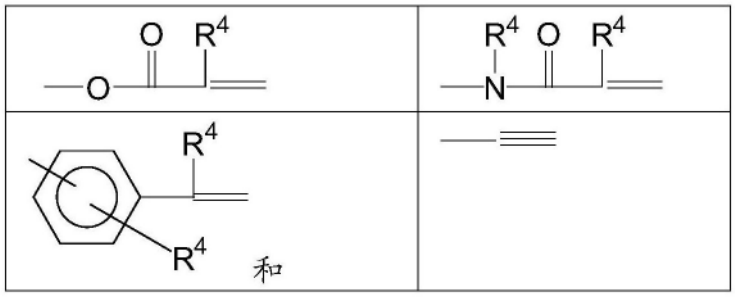
[0100] 每个X^1独立地为-O-或-NR^4-,其中R^4为H或C_1-C_4烷基,并且

[0101] n为0或1。

[0102] 根据式I的加成-断裂剂在US 9,056,043中有所描述;这些专利以引用方式并入本文。

[0103] 在一个受到喜爱的实施方案中,将所述加成-断裂物质("AFM")添加到牙科用组合物中,所述牙科用组合物包含至少一种烯键式不饱和单体或低聚物。尽管无意于受理论的束缚,据推测此类加成-断裂物质的添加降低了聚合所诱导的应力,诸如通过描述于PCT公布WO 2012/112304中的机制。对于其中AFM为多官能的,包含至少两个烯键式不饱和基团(例如,在式I中Z≥2)的实施方案中,所述物质可用作交联剂,其中交联为不稳定的。

[0104] 所述单体的烯键式不饱和部分Z可包括但不限于以下结构,包括(甲基)丙烯酰、乙烯基、苯乙烯系和乙炔基,其在下文关于化合物的制备进行了更为全面的描述。

[0105] 

[0106] 其中R^4为H或C_1-C_4烷基。

[0107] 在一些实施方案中,Q选自-O-、-S-、-NR^4-、-SO_2-、-PO_2-、-CO-、-OCO-、-R^6-、-NR^4-CO-NR^4-、NR^4-CO-O-、NR^4-CO-NR^4--CO-O-R^6-、-CO-NR^4-R^6-、-R^6-CO-O-R^6-、-O-R^6-。-S-R^6--、-NR^4-R^6-、-SO_2-R^6-、-PO_2-R^6-、-CO-R^6-、-OCO-R^6-、-NR^4-CO-R^6-、NR^4-R^6-CO-O-和NR^4-CO-NR^4-,其中每个R^4为氢、C_1至C_4烷基基团、或芳基基团,每个R^6为具有1个至6个碳原子的亚烷基基团、具有5个至10个碳原子的5元或6元环亚烷基基团,或具有6个至16个碳原子的二价亚芳基基团,前提条件是Q至Z不包含过氧键。

[0108] 在一些实施方案中,Q为亚烷基,诸如由式-C_rH_{2r}-表示的,其中r为1至10。在其它实施方案中,Q为羟基取代的亚烷基,诸如-CH_2-CH(OH)-CH_2-。在一些实施方案中,Q为芳氧基取

代的亚烷基。在一些实施方案中，R^5为烷氧基取代的亚烷基。

[0109] R^1-X^1-基团(并且任选地R^2-X^2-基团)通常选自：$H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$、$H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C(CH_3)=CH_2)-CH_2-O-$、$H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-O-$、$H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2CH_2-N(H)-C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-O-$、$H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-O-$、$H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$、$H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-O-$、$CH_3-(CH_2)_7-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-O-$、$H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(-O-(O)C(H)=CH_2)-CH_2-O-$和$H_2C=C(H)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$、$H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(-O-(O)C(H)=CH_2)-CH_2-O-$和$CH_3-(CH_2)_7-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-O-$。

[0110] 该加成-断裂剂可包含单一单体或两种或更多种加成-断裂剂的共混物。填充的可硬化(即，可聚合)牙科用组合物中的加成-断裂剂总量通常不大于5重量％、或4重量％、或3重量％，或2重量％。随着所述加成-断裂单体的浓度增加，应力屈挠和沃茨收缩通常减小。在一些实施方案中，本文所述的牙科用组合物通常表现出不大于15微米、14微米、13微米、12微米、11微米、或10微米或更低的(例如，尖端)应力屈挠。然而，当加成-断裂剂的量超过最佳量时，机械性能或者固化深度可能会不足。

[0111] 所述加成-断裂剂一般为可自由基裂解的。虽然光聚合为产生自由基的一种机制，但是其它固化机制也产生自由基。因此，该加成-断裂剂并不需要使用光化辐射(例如，光固化)进行辐照以在固化期间提供应力的降低。

[0112] 虽然优选低收缩单体，但如本文所述的折射率差也可用于改善具有较高收缩的其它牙科用组合物。因此，可固化牙科用组合物的可固化组分可包括多种其它烯键式不饱和化合物(含或不含酸官能团)、环氧官能(甲基)丙烯酸酯树脂、乙烯基醚等。

[0113] (例如可光聚合的)牙科用组合物可包含可自由基聚合单体、低聚物和具有一个或多个烯键式不饱和基团的聚合物。合适的化合物包含至少一个烯键式不饱和键，并且能够发生加成聚合。可用的烯键式不饱和化合物的示例包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、羟基官能化丙烯酸酯、羟基官能化甲基丙烯酸酯、以及它们的组合。此类可自由基聚合的化合物包括单-、双-或聚(甲基)丙烯酸酯(即，丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯)，诸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、双[1-(2-丙烯酰氧基)]-对-乙氧基苯基二甲基甲烷、双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-对-丙氧基苯基二甲基甲烷、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯和三羟乙基-异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酰胺(即丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺)诸如(甲基)丙烯酰胺、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺和双丙酮(甲基)丙烯酰胺；聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯；聚乙二醇类的双(甲基)丙烯酸酯(优选分子量为200至500)；以及乙烯基化合物，诸如苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、琥珀酸二乙烯酯、己二酸二乙烯酯和邻苯二甲酸二乙烯酯。其它合适的可自由基聚合的化合物包括硅氧烷官能(甲基)丙烯酸酯。根据需要，可以使用两种或更多种可自由基聚合的

化合物的混合物。

[0114] 可固化牙科用组合物还可包含在单个分子中具有羟基基团和烯键式不饱和基团的单体。此类材料的示例包括(甲基)丙烯酸羟烷酯,诸如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯和(甲基)丙烯酸2-羟丙酯;甘油单或二(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯或三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、和季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯;山梨醇单(甲基)丙烯酸酯、山梨醇二(甲基)丙烯酸酯、山梨醇三(甲基)丙烯酸酯、山梨醇四(甲基)丙烯酸酯、或山梨醇五(甲基)丙烯酸酯;和2,2-双[4-(2-羟基-3-乙基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷(bisGMA)。合适的烯键式不饱和化合物可购自多种商业来源,诸如圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich,St.Louis)。然而,在一些实施方案中,牙科用组合物基本上不含(小于1重量%、0.5重量%、0.25重量%、0.1重量%或0.005重量%)在单个分子中具有羟基基团和烯键式不饱和基团的单体。

[0115] 本文所述的牙科用组合物可包含具有酸官能团的呈烯键式不饱和化合物形式的一种或多种可固化组分。此类组分在单一分子中包含酸基团和烯键式不饱和基团。当存在时,该可聚合组分任选地包含具有酸官能团的烯键式不饱和化合物。优选地,该酸官能团包括碳、硫、磷或硼的含氧酸(即,包含氧的酸)。然而,在一些实施方案中,牙科用组合物基本上不含(小于1重量%、0.5重量%、0.25重量%、0.1重量%或0.005重量%)具有酸官能团的烯键式不饱和化合物。

[0116] 如本文所用,具有酸官能团的烯键式不饱和化合物意指包括具有烯键不饱和基团以及酸和/或酸前体官能团的单体、低聚物和聚合物。酸前体官能团包括例如酸酐、酰基卤和焦磷酸盐。酸官能团可以包括羧酸官能团、磷酸官能团、膦酸官能团、磺酸官能团、或它们的组合。

[0117] 具有酸官能团的烯键式不饱和化合物包括(例如)α,β-不饱和酸性化合物,诸如甘油磷酸单(甲基)丙烯酸酯、甘油磷酸二(甲基)丙烯酸酯(GDMA-P)、(甲基)丙烯酸羟乙酯(例如HEMA)磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸、((甲基)丙烯酰氧基丙基)磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基丙基)磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基)丙氧基磷酸、(甲基)丙烯酰氧基己基磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基己基)磷酸、(甲基)丙烯酰氧基辛基磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基辛基)磷酸、(甲基)丙烯酰氧基癸基磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基癸基)磷酸、磷酸己内酯甲基丙烯酸酯、柠檬酸二-或三-甲基丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯化的低聚马来酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚马来酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚羧基-聚膦酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚氯磷酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚磺酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚硼酸等,可用作组分。也可使用不饱和碳酸诸如(甲基)丙烯酸、芳族的(甲基)丙烯酸(例如偏苯三甲酸甲基丙烯酸)以及它们的酸酐的单体、低聚物和聚合物。

[0118] 牙科用组合物可包含具有含至少一个P-OH部分的酸官能团的烯键式不饱和化合物。此类组合物为自粘合的并且为非水的。例如,此类组合物可包括:包含至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团和至少一个-O-P(O)(OH)x基团的第一化合物,其中x=1或2,并且其中所述至少一个-O-P(O)(OH)x基团和所述至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团通过C1-C4烃基基团连接在一起;包含至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团和至少一个-O-P(O)(OH)x基团的第二化合物,其中x=1或2,并且其中所述至少一个-O-P(O)(OH)x基团和所述至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团通过C5-C12烃基基团连接在一起;不含酸官能团的烯键式不饱和化合物;引发剂

体系;和填料。

[0119] 通常向可聚合成分的混合物中添加引发剂。引发剂可与树脂体系充分地混溶,以允许它们易溶于可聚合组合物(并阻止与可聚合组合物分离)。通常,基于组合物的总重量,引发剂以有效的量存在于组合物中,诸如约0.1重量%至约5.0重量%。

[0120] 在一些实施方案中,单体的混合物为光致聚合型的并且该组合物包含用光化辐射辐照时将引发组合物的聚合(或硬化)的光引发剂(即光引发剂体系)。此类光致聚合型组合物可以为可自由基聚合的。光引发剂的功能波长通常在约250nm至约800nm的范围内。用于使自由基光致聚合型组合物聚合的合适的光引发剂(即包含一种或多种化合物的光引发剂体系)包括二元体系和三元体系。典型的三元光引发剂包含碘鎓盐、光敏剂和电子给体化合物,如美国专利5,545,676(Palazzotto等人)中所述。碘鎓盐包括二芳基碘鎓盐,例如二苯基碘鎓氯化物、二苯基碘鎓六氟磷酸盐和二苯基碘鎓四氟硼酸盐。一些优选的光敏剂可包括在约300nm至约800nm(优选约400nm至约500nm)的范围内吸收一些光的单酮和二酮(例如α二酮),诸如樟脑醌、苄基、呋喃基、3,3,6,6-四甲基环己二酮、菲醌和其它环状α二酮。其中,通常优选樟脑醌。优选的电子供体化合物包括取代胺,例如4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯。

[0121] 其它适于使可自由基式光聚合的组合物发生聚合的光引发剂包括氧化膦类别,它们的功能波长通常在约380nm至约1200nm的范围内。优选的功能波长在约380nm至约450nm的范围内的氧化膦自由基引发剂为酰基氧化膦和双酰基氧化膦。

[0122] 当以大于约380nm至约450nm波长的范围辐照时能够进行自由基引发的可商购获得的氧化膦光引发剂包括双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE 819,纽约州塔里敦的汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals,Tarrytown,N.Y.))、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦(CGI 403,汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals))、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的按重量计25:75混合物(IRGACURE 1700,汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals))、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦与2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮的按重量计1:1混合物(DAROCUR 4265,汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals))、和2,4,6-三甲基苄基苯基次膦酸乙酯(LUCIRIN LR8893X,北卡罗来纳州夏洛特的巴斯夫公司(BASF Corp.,Charlotte,N.C.))。

[0123] 叔胺可以与酰基氧化膦组合使用。示例性的叔胺包括4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯和N,N-二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯。基于所述组合物的总重量,胺还原剂当存在时在光致聚合型组合物中的存在量为约0.1重量%至约5.0重量%。在一些实施方案中,可固化牙科用组合物可用紫外(UV)线或利用蓝光辐照。对于该实施方案,合适的光引发剂包括以商品名IRGACURE和DAROCUR购自纽约州塔里敦的汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemical Corp.,Tarrytown,N.Y.)的那些,并且包括1-羟基环己基苯基酮(IRGACURE 184)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮(IRGACURE 651)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE 819)、1-[4-(2-羟乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(IRGACURE 2959)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮(IRGACURE 369)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮(IRGACURE 907)和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(DAROCUR 1173)。

[0124] 光致聚合型组合物通常通过混合组合物的各种组分制备。对于其中光致聚合型组合物在不存在空气的情况下固化的实施方案,光引发剂在“安全光”条件(即不引起组合物的过早硬化的条件)下合并。如果需要,当制备混合物时,可采用合适的惰性溶剂。合适的溶剂的示例包括丙酮和二氯甲烷。

[0125] 硬化通过使组合物暴露于辐射源、优选可见光源实现。可方便地采用发出介于250nm和800nm之间的光化辐射光(特别是波长380至520nm的蓝光)的光源诸如石英卤素灯、钨-卤素灯、汞弧、碳弧、低-、中-和高-压汞灯、等离子弧、发光二极管、和激光器。通常,可用光源的强度在0.200至6000mW/cm^{2}的范围内。1000mW/cm^{2}强度持续20秒一般可提供期望的固化。可使用多种常规的光来硬化此类组合物。

[0126] 在典型的实施方案中,牙科用组合物基本上不含氧化还原固化体系,并且因此基本上不含(小于1重量%、0.5重量%、0.25重量%、0.1重量%或0.005重量%)多元酸和氧化剂。在一些实施方案中,牙科用组合物也基本上不含还原剂,如本领域所已知的。

[0127] 任选地,组合物可包含溶剂(例如,醇(例如,丙醇、乙醇)、酮(例如,丙酮、甲基乙基酮)、酯(例如,乙酸乙酯)、其它非水溶剂(例如,二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、1-甲基-2-吡咯烷酮))和水。在一些实施方案中,(例如,单组分)牙科用组合物包含水,其含量通常不大于所述总牙科用组合物的5重量%。

[0128] 如果需要,组合物可包含添加剂,诸如指示剂、包括可光漂白的染料在内的染料、颜料、抑制剂、促进剂、粘度调节剂、润湿剂、缓冲剂、自由基和阳离子稳定剂(例如BHT)、以及对本领域技术人员而言显而易见的其它类似成分。

[0129] 另外,还可任选地向牙科用组合物中添加药剂或其它治疗性物质。示例包括但不限于,氟化物源、增白剂、防龋剂(例如,木糖醇)、钙源、磷源、再矿化剂(例如,磷酸钙化合物)、酶、口气清新剂、麻醉剂、凝血剂、酸中和剂、化学治疗剂、免疫响应调节剂、触变胶、多元醇、抗炎剂、抗微生物剂(除抗微生物类脂组分之外)、抗真菌剂、治疗口腔干燥的试剂、脱敏剂等通常用于牙科用组合物中的类型。也可采用上述添加剂的任何组合。任何一种此类添加剂的选择及用量都由本领域的技术人员加以选择,以实现所期望的结果而不用进行过度实验。

[0130] 如本领域中已知,可固化牙科用组合物可用于处理口腔表面,诸如牙齿。在一些实施方案中,该组合物可通过在施加牙科用组合物之后固化来硬化。例如,当将可固化牙科用组合物用作修复剂诸如牙齿填充物时,该方法一般包括将可固化组合物施加到口腔表面(例如,龋齿);并且固化所述组合物。在一些实施方案中,可在施用本文所述的可固化牙科用修复材料之前施加牙科用粘合剂。牙科用粘合剂通常也通过在固化高度填充的牙科用修复组合物的同时进行固化来硬化。处理口腔表面的方法可包括提供牙科用制品并将牙科用制品粘附到口腔(例如牙齿)表面。

[0131] 在其它实施方案中,组合物在施加之前可硬化(例如,聚合)成牙科用制品。例如,可由本文所述的可硬化牙科用组合物预成形牙科用制品诸如牙冠。牙科用复合材料(例如,牙冠)制品可通过浇注与模具接触的可固化组合物并固化该组合物从而由本文所述的可固化组合物制成。另选地,牙科用复合材料(例如,牙冠)制品可以通过首先使组合物固化形成研磨坯并接着将组合物机械研磨成所需制品来制成。

[0132] 处理牙齿表面的另一种方法包括提供本文所述的牙科用组合物,其中所述组合物

呈具有第一半成品形状的(部分地硬化)可硬化、自支撑、可延展的结构形式;将所述可硬化牙科用组合物放置在受试者口中的牙齿表面上;定制所述可硬化牙科用组合物的形状;以及硬化可硬化牙科用组合物。定制可在患者的口中进行或者在患者口外面的模型上进行,诸如在US 7,674,850(Karim等人)中所述;这些专利以引用方式并入本文。

[0133] 如本文所用,“牙科用组合物”是指包含填料、能够粘附或粘结到口腔表面的材料。可固化牙科用组合物可用于将牙科用制品粘结到牙齿结构、在牙齿表面上形成涂层(例如,密封剂或清漆)、用作直接置于口中并进行原位固化的修复剂、或者另选地用于在口外制造假体,该假体随后粘附在口内。可固化牙科用组合物包括例如粘合剂(例如牙科用和/或正畸用粘合剂)、粘固剂(例如单组分粘固剂)、底涂剂(例如正畸用底涂剂)、衬料(施加于腔体基部以降低牙齿敏感性)、涂料诸如密封剂(例如窝沟封闭)和清漆;以及树脂修复剂(亦称为直接复合材料),诸如牙科用填料、以及牙冠、牙桥和用于牙科用植入物的制品。高度填充的牙科用组合物还用于研磨坯,可以从研磨坯研磨出牙冠。复合材料为高度填充的糊剂,该糊剂被设计成适用于填充牙齿结构中的大量缺损。牙科用粘固剂与复合材料相比为在一定程度上填充较少并且粘性较小的材料,并且通常充当粘结剂用于额外材料,诸如镶嵌物、高嵌体等,或如果施加到层中并固化那么自身充当填充材料。牙科用粘固剂还用于将牙科用修复物诸如牙冠或牙桥永久性地粘结到牙齿表面或植入物支座。

[0134] 如本文所用,“牙科用制品”是指可粘附(例如粘结)到牙结构或牙科用植入物上的制品。牙科用制品包括例如牙冠、牙桥、饰面、镶嵌物、高嵌体、填充物、正畸器具和装置。

[0135] “正畸器具”是指任何旨在粘结到牙齿结构的装置,包括但不限于正畸托槽、颊面管、舌面保持器、正畸牙带、咬合打开器、牙扣和牙楔。该器具具有用于接纳粘合剂的基部,并且它可以为由金属、塑料、陶瓷、或者它们的组合制成的凸缘。另选地,该基部可为由固化的粘结剂层(即单层或多层粘结剂)形成的定制基部。

[0136] “口腔表面”是指口腔环境中的柔软或硬质表面。硬质表面通常包括牙齿结构,所述牙齿结构包括例如天然和人造牙表面、骨骼等等。

[0137] “可硬化”和“可固化”描述的是可通过加热引发聚合和/或交联;用光化辐照进行辐照引发聚合和/或交联;和/或通过混合一种或多种组分引发聚合和/或交联的方式被固化(例如,聚合或交联)的材料或组合物。“混合”可例如通过合并两个或更多个部分并混合以形成均匀的组合物来实现。另选地,两个或更多个部分可以作为单独层来提供,所述单独层在界面处相互混合(例如自发地或在施加剪切应力时)以引发聚合。

[0138] “硬化的”是指已被固化(例如聚合或交联)的材料或组合物。

[0139] “硬化剂”是指引发树脂硬化的某物。硬化剂可包括例如聚合引发剂体系、光引发剂体系、热引发剂和/或氧化还原引发剂体系。

[0140] “(甲基)丙烯酸酯”为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或它们的组合的缩略表示;“(甲基)丙烯酸”为丙烯酸、甲基丙烯酸、或它们的组合的缩略表示;并且“(甲基)丙烯酰基”为丙烯酰基、甲基丙烯酰基、或它们的组合的缩略表示。

[0141] 如本文所用,“一个”、“一种”、“所述”、“至少一个”和“一个或多个”可互换使用。

[0142] 另外,在本文中,通过端点表述的数值范围包含该范围内所含的所有数值(例如,1至5包含1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0143] 下面的实施例进一步说明了目的和优点,但这些实施例中列举的特定物质及其量

以及其它条件和细节不应解释为是对本发明的不当限定。除非另外指明,否则所有的份数和百分比均以重量计。

[0144] 实施例

[0145] 以下的实施例用来说明本发明,而非限制本发明的范围。如本文所用,除非另外指明,所有份数和百分比都是按重量计,所有水均为去离子水,并且所有分子量均为重均分子量。除非另外指明,否则材料可购自威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich,Milwaukee,WI)。

[0146] 测试方法

[0147] 固化深度(DOC)测试方法

[0148] 如ISO 4049中所述,使用圆柱形不锈钢固化模具作为测试固定装置来测定固化的深度(即,固化深度),不同的是圆柱形腔体尺寸为4mm直径和20mm深度(以适应更大的固化深度)。特别地,将测试固定装置置于平坦表面上的聚酯膜上,并且圆柱形腔体填充有待光固化的样品。将第二聚酯膜置于固定装置顶上,并且压制填充的测试固定装置以提供水平样品表面。将经填充的测试固定装置放在白色背景表面上,并使用牙科用固化灯(例如,ELIPAR FREELIGHT 2、ELIPAR S-10或ELIPAR DEEP CURE,购自明尼苏达州圣保罗的3M口腔护理公司(3M Oral Care,St.Paul,MN))辐照组合物20秒。辐照后,将样品从测试固定装置移除,并且在辐照约1分钟内移除任何未固化的样品(例如,通过从与用固化光辐照的侧面相对的样品底部刮掉未固化的材料)。测量剩余的固化的材料的厚度。除非另有说明,否则记录的固化的深度为实际固化的样品厚度(以毫米为单位)除以2,并且来自单次测量。

[0149] 对比率(CR)测试方法和颜色测试方法

[0150] 使用不锈钢模具和Carver压机(10,000psi至15,000psi)将未固化的样品形成为1mm厚乘以30mm直径的盘。通过在盘的一侧上将所述盘暴露于来自LED阵列(455nm波长,850mW/cm^{2}强度)的照射并持续20秒来固化所述盘。改进ASTM-D2805-95(通过反射法测定涂料的遮盖力(Hiding Power of Paints by Reflectometry))以测量盘的对比率(或不透明度)。使用单独的白色和黑色背景,在具有25mm光圈的Color i7分光光度计(美国密歇根州大急流市的爱色丽公司(X-Rite,Grand Rapids,MI,USA))上测量固化的复合材料盘的Y-三刺激值。所有测量均在反射模式下利用不具有滤光片的D65光源进行。使用10度视角。对比率计算为固化的样品通过黑色基底的Y-三刺激值与相同样品在白色基底上的Y-三刺激值的比率(CR=$R_B/R_W\times100$),其以反射形式(即,反射率定义为等于Y-三刺激值)。除非另有说明,否则记录的对比率值来自单次测量,其中较低的值指示较大的半透明度(即,透光性)。在固化后2分钟至10分钟,在相同分光光度计上(25mm光圈,针对白色背景,以反射模式,利用不具有滤光片的D65光源,10度视角,不包括镜面反射)收集颜色数据(L*a*b*)。

[0151] 折射率测定

[0152] 对于未固化的样品,折射率使用钠“D”线(~589nm)利用Bausch&Lomb折射计在25℃下测量。

[0153] 对于固化的样品,折射率如下测量。每个样品的背面利用1200目砂纸打磨,然后用双面胶带安装在显微镜载片上。利用RC-2椭圆计采集反射椭圆偏振光谱(RSE)数据,例如,角度θ=55°→75°,Δ=10°,λ=193nm→1000nm。对于θ=55°→75°,Δ=10°,λ=350nm→1000nm分析数据。样品作为整体Cauchy材料建模。

[0154] 弯曲强度和弯曲模量测试方法

[0155] 将未固化的样品挤入2mm×2mm×25mm的石英玻璃模具中以形成测试条。然后使用2个标准牙科用固化3M ELIPAR S-10通过该模具固化所述样品。通过将一个灯置于样品条中央固化20秒,然后同时固化该条的末端20秒,翻转并重复,从而对该样品进行了固化。

[0156] 在测试前将该样品在37℃下浸没于去离子水储存(16小时至24小时)。根据ANSI/ADA(美国国家标准/美国牙科协会)规范第27项(1993年)以0.75mm/分钟的夹头速度在Instron试验仪(Instron 4505或Instron 1123,马萨诸塞州坎顿英斯特朗公司(Instron Corp.,Canton,Mass.))上测量该条的弯曲强度和弯曲模量。弯曲强度的结果以兆帕斯卡(MPG)为单位记录,并且弯曲模量的结果以GPa为单位记录。

[0157] 应力测试方法

[0158] 为测量在固化期间的应力演变,在矩形15×8×10mm的铝块中加工出狭槽。所述狭槽长8mm,深4mm并且跨度4mm,并且位于距边缘2mm处,从而形成了与包含待测牙科用组合物的4mm宽的腔相邻的2mm宽的铝尖端。如所示出定位线性可变位移换能器(型号GT 1000,与E309模拟放大器配合使用,两者均来自英国的RDP电子公司(RDP Electronics,United Kingdom))以随着所述牙科用组合物在室温下光致固化来测量所述牙尖端的位移。在测试之前,对铝块中的狭槽使用Rocatec Plus特殊表面涂层喷砂材料(3M口腔护理公司(3M Oral Care))来进行喷砂处理,使用RelyX陶瓷底漆(3M口腔护理公司(3M Oral Care))进行处理并且使用牙科用粘合剂(例如,Adper Easy Bond或Scotchbond Universal,各自均购自3M口腔护理公司(3M Oral Care))进行最终处理。基本上类似的加工铝块和测试设备描述于美国专利9,056,043的图1和2中。

[0159] 使用表中示出的混合物填满狭槽。使用牙科用固化灯(Elipar S-10,3M口腔护理公司(3M Oral Care))辐照所述物质1分钟,所述牙科用固化灯设置为几乎接触(<1mm)所述狭槽中的物质,随后在该灯熄灭后9分钟以微米为单位记录尖端的位移。

[0160] 沃茨收缩应变测试方法

[0161] 沃茨收缩应变(Watts)测试方法测定测试样品在固化后体积变化方面的收缩。样品制备(90mg未固化的复合材料测试样品)和测试程序按照以下参考文献中所述进行:测定经可见光固化的材料中的聚合收缩动力学:方法开发,牙科用材料,1991年10月,第281-286页(Determination of Polymerization Shrinkage Kinetics in Visible-Light-Cured Materials:Methods Development,Dental Materials,October 1991,pages 281-286)结果记录为收缩%,或者换句话讲,体积减小的绝对值。(固化后5分钟)

[0162] ACTA 3人体磨损测试方法

[0163] 与FILTEK Z250通用修复剂(3M口腔护理公司(3M Oral Care))相比,测试样品的ACTA 3人体磨损测试基本上如美国专利7,156,911中所述进行,不同的是轮为10个狭槽,其中样品尺寸为长15mm,宽10mm并且深5mm。关于该方法的其它细节可见于以下参考文件:食品的剪切作用对应力承载复合材料接触应力和后续磨损的影响,P.Pallav等人,牙科研究期刊,1993年1月(Influence of Shearing Action of Food on Contact Stress and Subsequent Wear of Stress-bearing Composites,P.Pallav,et al.,Journal of Dental Research,Jan.1993)。

[0164] 不透射线性测试方法

[0165] 不透射线性使用Heliodent Plus牙科用X射线装置测量(西诺德公司(Sirona),X射线管电压:60kV,暴露时间:0.06秒)。不透射线性测量值为当量的铝的毫米数(mm)。

[0166] 材料

[0167] 可聚合树脂的单体

[0168] “AFM-1”为加成-断裂单体,其可如美国专利9,056,043第46栏第58行至第47栏第27行(“AFM-1的制备”)所述制备。

[0169] “BisGMA”是指2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷(也称为双酚A二缩水甘油基醚甲基丙烯酸酯),其购自密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp.,St.Louis,MO);

[0170] “DDDMA”是指1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯,其可以商品名“SR-262”购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Co.,Exton,PA);

[0171] “ERGP-IEM”是指2-丙烯酸、2-甲基-,1,1’-[1,3-亚苯基双[氧-2,1-亚乙基氧基[1-(苯氧基甲基)-2,1-亚乙基]氧羰基亚氨基-2,1-亚乙基]]酯,其可如美国专利8,710,113第77栏第33-40行所述制备(“合成ERGP-IEM”);

[0172] “TEGDMA”是指二甲基丙烯酸三乙二醇酯,购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Co.,Inc.(Exton,PA));

[0173] “UDMA”是指二聚氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯,其以商品名“ROHAMERE 6661-0”购自新泽西州皮斯卡塔韦的罗门哈斯公司(Rohm America LLC,Piscataway,NJ);也购自宾夕法尼亚州特里沃斯的Dajac实验室(Dajac Laboratories,Trevose,PA)。

[0174] 填料粒子

[0175] 红色、黄色和黑色氧化铁颜料可购自伊利诺斯州东圣路易斯的元素颜料公司(Elementis Pigments Inc.,East St.Louis,IL)。二氧化钛(R690TiO_2)颜料(白色)可购自杜邦公司(DuPont),并且在近似214nm下测量平均粒子尺寸。

[0176] “AEROSIL R972”是指疏水性煅制二氧化硅,其购自德国赢创公司(Evonik,Germany);

[0177] “S/T二氧化硅/氧化锆团簇”是指经硅烷处理的二氧化硅-氧化锆纳米团簇填料,其通常如美国专利号6,730,156第25栏第50-63行(制备例A)和第25栏第64行至第26栏第40行(制备例B)所述,在微小修改的情况下制备,包括在1-甲氧基-2-丙醇(而不是水)中进行硅烷化,用NH_4OH水溶液调节至pH～8.8(而不是利用三氟乙酸调节至pH 3-3.3),并通过间隙干燥(而不是喷雾干燥)获得纳米团簇填料。

[0178] 纳米粒子

[0179] “S/T 20nm二氧化硅”是指具有近似约20纳米的标称粒子尺寸的经硅烷处理的二氧化硅纳米粒子填料,其基本上如美国专利6,572,693第21栏第63至67行(“纳米尺寸的粒子填料,#2型”)来制备。

[0180] “S/T纳米氧化锆”是指经硅烷处理的氧化锆填料,其基本上如美国专利8,647,510在第36栏第61行至第37栏第16行(实施例11A至IER)中所述由氧化锆溶胶制备。将氧化锆溶胶添加到包含GF-31(每克待表面处理的纳米氧化锆1.1mmol的GF-31)的当量重量的1-甲氧基-2-丙醇中。在搅拌下将混合物加热至～85℃并持续3小时。将该混合物冷却至35℃,用NH_4OH水溶液调节至pH～9.5,并在搅拌下将该混合物再加热至～85℃并持续4小时。所得物

质用过量的水洗涤,并经由间隙干燥将tS/T纳米氧化锆以干粉形式分离以移除溶剂。如本文所用,“S/T纳米氧化锆”也是指在不分离呈干粉形式的S/T纳米氧化锆的情况下,溶剂交换到树脂(和糊剂)中的经硅烷处理的氧化锆填料(例如通过将S/T纳米氧化锆溶胶添加到含甲基丙烯酸酯的树脂中,之后在降低的压力下浓缩和/或加热以移除与溶胶相关的挥发物,如本文实施例中进一步详述的)

[0181] 偶联剂/表面处理

[0182] “GF-31”指3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,购自德国慕尼黑的威凯化学品公司(Wacker Chemie AG,Munich,Germany)。

[0183] 其它组分

[0184] “YbF_3”是指氟化镱,粒子尺寸近似100nm至105nm,折射率1.52,购自韩国的Sukgyung AT股份有限公司(Sukgyung AT Co.Ltd.,Korea);

[0185] “BHT”是指丁基化羟基甲苯(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚),购自密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp.,St.Louis,MO)。

[0186] “BZT”是指2-(2’-羟基-5’-甲基丙烯酰氧基乙基苯基)-2H-苯并三唑,其以商品名“TINUVIN R 796”购自纽约州塔里敦的汽巴公司(Ciba,Inc.,Tarrytown,NY),也购自密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp.,St.Louis,MO);

[0187] “CPQ”指的是樟脑醌;

[0188] “DFIHFP”或“DPIPF6”指二苯基碘鎓六氟磷酸盐,购自马塞诸塞州沃德山的庄信万丰,阿法埃莎子公司(Johnson Matthey,Alpha Aesar Division,Ward Hill,MA);

[0189] “EDMAB”是指4-(二甲基氨基)苯甲酸乙酯,购自密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Corp.,St.Louis,MO);

[0190] 浓缩物A(BisGMA/TEGDMA中的S/T纳米氧化锆)

[0191] 将乙酸稳定的纳米氧化锆水溶胶(99.9992g,32.68重量%的纳米氧化锆,其中以氧化钇计4重量%氧化锆用于相稳定,如通常在美国专利8,647,510的实施例11A至IER中所述制备)与1-甲氧基-2-丙醇(200.003g)和GF-31(8.741g)混合。在80℃下加热混合物6小时后,添加BisGMA/TEGDMA(48g)的50/50重量混合物。所得混合物通过在~60至85℃下在降低的压力下旋转蒸发浓缩以移除挥发物(例如水、乙酸、1-甲氧基-2-丙醇),从而提供浓缩物A(即,BisGMA/TEGMA树脂中的S/T纳米氧化锆),其为澄清的略乳白色的液体。浓缩物A包含近似44.68重量%的S/T纳米氧化锆。

[0192] 颜料分散体

[0193] 白色、红色、黑色和黄色液体颜料分散体通过标准涂料研磨和混合程序通过辊磨机制备。表1为用于遮蔽和不透明研究的颜料分散体的总结。

[0194] 表1

[0195]

颜料分散体	颜料(重量%)	AESROSIL R972(重量%)	UDMA(重量%)
白色颜料分散体(“WPD”)	15(TiO_2)	10	75
红色颜料分散体(“RPD”)	5(氧化铁)	10	85
黑色颜料分散体(“BPD”)	5(氧化铁)	10	85
黄色颜料(“YPD”)	5(氧化铁)	10	85

[0196] 树脂1至4

[0197] 通过添加50/50BisGMA/TEGDMA和光引发剂包(CPQ、EDMAB和DPIHFP)的混合物稀释浓缩物A以提供树脂1至4。光引发树脂1至4的组成汇总于表2a和2b中。

[0198] 表2a

[0199]

树脂 ID	S/T 纳米氧化锆 (g)	BisGMA (g)	TEGDMA (g)	CPQ (g)	EDMAB (g)	DPIHFP (g)
1(比较)	0.000	4.998	4.998	0.022	0.101	0.031
2	1.990	4.005	4.005	0.018	0.080	0.024
3	3.459	3.342	3.342	0.015	0.067	0.020
4	3.997	3.000	3.000	0.013	0.061	0.018

[0200] 表2b

[0201]

树脂 ID	S/T 纳米氧化锆(重量%)	以氧化物计的 ZrO2 有效重量%	BisGMA (重量%)	TEGDMA (重量%)	CPQ (重量%)	EDMAB (重量%)	DPIHFP (重量%)
1	0.000	0	49.241	49.241	0.220	0.994	0.303
2	19.660	16.560	39.565	39.565	0.176	0.794	0.240
3	33.769	28.443	32.622	32.622	0.144	0.652	0.191
4	39.620	33.372	29.734	29.734	0.131	0.603	0.179

[0202] 低应力树脂A

[0203] 低树脂A由68.83重量%ERGP-IEM、18.77%UDMA、8.66%DDDMA、1.50%AFM-1、0.30%DPIHFP、1.1%EDMAB、0.28%CPQ、0.05%BHT、0.50%BZT制成。这是用于制造糊剂12至17的基础树脂,并且预计这些糊剂在固化时的折射率变化与基础树脂类似。

[0204] 在光固化之前和之后,测量树脂1至4和树脂A的折射率值。测量的折射率值汇总在表3中。

[0205] 表3

[0206]

树脂 ID	未固化的折射率(钠 D 线~589nm)(与填料的差值的绝对值)	固化的折射率(532nm)(与填料的差值的绝对值)
1	1.5045 (0.0335)	1.5436 (0.0056)
2	1.5247 (0.0133)	1.5628 (0.0248)
3	1.5401 (0.0021)	1.5832 (0.0452)
4	1.5487 (0.0107)	1.5930 (0.0550)
A	1.518 (1.515 计算的)	1.5417

[0207] 固化之后,可聚合树脂2至4具有至少0.010的差值。

[0208] 糊剂5至8(未着色的)

[0209] 将足够的S/T二氧化硅/氧化锆团簇与树脂1至4中每一种混合以分别提供糊剂5至8,其中每种糊剂具有75重量%的组合的S/T纳米氧化锆+S/T二氧化硅/氧化锆团簇含量。未着色糊剂5至8的组成汇总于表4a和4b中。

[0210] 表4a

[0211]

糊剂ID	输入树脂ID	树脂(g)	S/T二氧化硅/氧化锆团簇(g)
5(比较)	1	5.002	15.007

6	2	6.242	13.753
7	3	7.490	12.510
8	4	8.341	11.666

[0212] 表4b

[0213]

糊剂ID	S/T 纳米氧化锆（重量%）	以氧化物计的ZrO2有效重量%	BisGMA（重量%）	重量% TEGDMA（重量%）	CPQ（重量%）	重量% EDMAB（重量%）	DPIHFP（重量%）	S/T 二氧化硅/氧化锆团簇（重量%）
5（比较）	0.000	0.000	12.309	12.309	0.055	0.249	0.076	75.002
6	6.137	5.169	12.351	12.351	0.055	0.248	0.075	68.783
7	12.646	10.652	12.216	12.216	0.054	0.244	0.072	62.552
8	16.518	13.913	12.396	12.396	0.055	0.251	0.075	58.309

[0214] 光固化的糊剂5至8中的每一种的对比率和固化深度测量值汇总于表5中。表5示出固化的盘的对比率随着:在(i)S/T二氧化硅/氧化锆团簇的折射率和(ii)树脂和S/T纳米氧化锆混合物的组合折射率之间的折射率失配增加而增加。

[0215] 表5

[0216]

糊剂ID	对比率(固化的)	固化深度(mm)￥	L*	a*	b*
5	29.6	7.8±.07	89.99	-0.985	5.31
6	50.6	5.9±0.08	90.145	-1.08	5.57
7	62.1	4.2±0.19	93.53	-1.095	6.08
8	66.4	3.8±0.07	93.65	-0.995	5.84

[0217] ￥ELIPAR S-10

[0218] 糊剂5至8满足ISO 4049标准。

[0219] 比较糊剂9至11(着白色,S/T不含氧化锆)

[0220] 通过取250g BisGMA和TEGDMA的50/50重量%共混物并向其中添加0.549g CPQ、2.499g EDMAB和0.748g DPIFHP来制成两批次(较大)树脂1(不含纳米氧化锆)。由该树脂制成具有75重量%S/T二氧化硅/氧化锆团簇和25重量%引发树脂的糊剂并用白色颜料分散体液体白色颜料着色以近似糊剂5至8的对比率。着色糊剂的组成在下面列出:

[0221] 表6a

[0222]

糊剂ID	树脂(g)	S/T二氧化硅/氧化锆团簇(g)	WPD(g)
9	2.354	8.017	0.034
10	2.230	7.991	0.022
11	2.117	8.003	0.011

[0223] 表6b

[0224]

糊剂 ID	BisGMA（重量%）	TEGDMA（重量%）	CPQ（重量%）	EDMAB（重量%）	DPIHFP（重量%）	S/T 二氧化硅/氧化锆团簇（重量%）	WPD*（重量%）
9	11.142	11.142	0.050	0.225	0.069	77.050	0.323 (0.0485)
10	10.721	10.721	0.048	0.216	0.066	78.009	0.218 (0.0327)
11	10.288	10.288	0.046	0.208	0.063	78.995	0.112 (0.0168)

[0225] *如表1所记录的,颜料的浓度为分散体量的15%。括号内记录的颜料量低于分散体量。

[0226] 测量每种糊剂9至11和比较糊剂18的对比率和ISO 4049固化深度,如下表7中所记录的:

[0227] 表7

[0228]

糊剂 ID	对比率（不透明度）	固化深度(mm)¥	L*	a*	b*
9	63.3	4.00 ± .01	94.195	-1.575	7.335
10	54.4	4.8 ± .18	93.63	-1.71	7.585
11	46.7	5.7 ± .09	92.82	-1.735	7.145

[0229]

18	52.4	4.8 ± .10	90.02	-1.63	14.08

[0230] ¥ELIPAR S-10

[0231] 糊剂9至11和18满足ISO 4049标准。

[0232] 糊剂12至17

[0233] 糊剂12至17由所有干粉成分制成,并且树脂更适合批量填充应用(较低的应力),从而展示出实现相同效果的更加制造友好的方法。这些使用速度混合器(SPEEDMIXER,购自得自南卡罗来纳州卡兰顿的弗拉克泰克公司(Flacktek,Inc.,Landrum,SC的SPEEDMIXER)制成。所有组分混合在一起成为单组分体系。以克为单位的组分的浓度记录于表8a和8b中。以重量%计的组分的浓度记录于表9a和9b中。注意糊剂15使用较少的白色颜料。糊剂17深度固化,但具有低对比率。

[0234] 表8a

[0235]

糊剂 ID	ERGP-IEM (g)	UDMA (g)	DDDMA (g)	AFM-1 (g)	S/T 纳米氧化锆 (g)	S/T 20nm 二氧化硅 (g)	YbF_3 (g)	S/T 二氧化硅/氧化锆团簇(g)
12	3.341	0.911	0.421	0.073	0.327	0.608	1.169	13.477
13	2.753	0.751	0.347	0.060	0.000	2.678	0.000	10.714
14	2.705	0.738	0.341	0.059	1.541	0.514	0.000	10.787
15	2.616	0.713	0.329	0.057	0.835	0.681	0.681	10.607
16	5.985	1.632	0.753	0.130	1.836	0.768	1.531	26.439
17	1.643	0.448	0.207	0.036	0.160	0.297	0.571	6.585

[0236] 表8b

[0237]

糊剂ID	BPD (g)	RPD (g)	YPD (g)	WPD (g)	CPQ (g)	EDMAB (g)	DPIHFP (g)	BHT (g)	BZT (g)
12	0.001	0.003	0.018	0.044	0.014	0.053	0.015	0.002	0.024
13	0.003	0.002	0.017	0.005	0.011	0.044	0.012	0.002	0.020
14	0.002	0.002	0.017	0.000	0.011	0.043	0.012	0.002	0.020
15	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.042	0.011	0.002	0.019
16	0.001	0.005	0.017	0.006	0.026	0.096	0.024	0.004	0.044

[0238]

17	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.026	0.007	0.001	0.012

[0239] 表9a

[0240]

糊剂ID	ERGP-IEM（重量%）	UDMA（重量%）	DDDMA（重量%）	AFM-1（重量%）	S/T 纳米氧化锆（重量%）	以氧化物计的ZrO2有效重量%	S/T 20nm二氧化硅（重量%）	YbF_3（重量%）	S/T 二氧化硅/氧化锆团簇（重量%）
12	16.29	4.44	2.05	0.36	1.60	1.35	2.97	5.70	65.74
13	15.81	4.31	1.99	0.34	0.00	0.00	15.37	0.00	61.51
14	16.11	4.39	2.03	0.35	9.18	7.73	3.06	0.00	64.23
15	15.75	4.30	1.98	0.34	5.03	4.24	4.10	4.10	63.88
16	15.23	4.15	1.92	0.33	4.67	3.93	1.95	3.90	67.28
17	16.43	4.48	2.07	0.36	1.60	1.35	2.97	5.71	65.85

[0241] 表9b

[0242]

糊剂ID	BPD(重量%)	RPD(重量%)	YPD(重量%)	WPD（重量%）	CPQ（重量%）	EDMAB（重量%）	DPIHFP（重量%）	BHT（重量%）	BZT（重量%）
12	0.01 (0.0005)	0.01 (0.0005)	0.09 (0.0045)	0.22 (0.033)	0.07	0.26	0.07	0.01	0.12
13	0.01 (0.0005)	0.01 (0.0005)	0.10 (0.005)	0.03 (0.0045)	0.06	0.25	0.07	0.01	0.11
14	0.01 (0.0005)	0.01 (0.0005)	0.10 (0.005)	0.00	0.07	0.26	0.07	0.01	0.12
15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.25	0.07	0.01	0.11
16	0.00	0.01 (0.0005)	0.04 (0.002)	0.01 (0.0015)	0.07	0.24	0.06	0.01	0.11
17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.26	0.07	0.01	0.12

[0243] *如表1中所记录的，在WPD的情况下颜料浓度为15％，并且对于RPD、BPD和YPD而言，其为分散体的量的5％。括号内记录的颜料量低于分散体量。

[0244] 糊剂12至17的测量的对比率和固化深度为：

[0245] 表10

[0246]

糊剂 ID	固化深度(mm)¥	**未固化的树脂、固化的树脂的计算的折射率(与填料的差值的绝对值)	对比率(固化的)	L*	a*	b*
12	2.99±0.03	1.515、1.545	57.26	84.23	6.41	28.14

[0247]

		(0.023/0.007)				
13	3.15±0.01	1.499、1.529 (0.039/0.009)	55.66	82.85	5.00	27.69
14	3.31 ±0.01	1.531、1.561 (0.007/0.013	58.68	82.18	5.26	28.48
15	4.62 ±0.05	1.521、1.551 (0.017/0.023)	44.50	N/A	N/A	8.9
16	4.14 ±.17	1.524、1.554 (0.014/0.016)	49.03	84.06	3.75	22.04
17	5.70 ± .37	1.515/1.545 (0.023/0.003)	34.60	88.30	-1.73	7.13

[0248] ¥ELIPAR深度固化或FREELIGHT 2

[0249] **计算的和固化的树脂值包括纳米粒子。

[0250] 糊剂12、13、14和16为着色的。例如,比较糊料12和14时,例如,存在可掺入更高水平的S/T纳米氧化锆来实现的固化深度的显著增加。据估计,基于树脂1至4,树脂在固化时的折射率向上移动0.03个至0.04个单位,这在一定程度程度上取决于树脂在固化时的固有收缩。糊剂15和17不具有着色,并且为糊剂17中的较低折射率材料的仅34的对比率对于在比较例中实现高固化深度为必要的,因为将更缺少美观性。糊剂15在不着色的情况下比糊剂17具有更高的对比率,固化深度超过4.5mm。糊剂16充分着色至A3色调并具有49对比率(在许多修复中为可接受的)并且具有超过4mm的固化深度,这是由于需要较少的着色来实现最终固化的材料的期望的对比率。

[0251] 糊剂18

[0252] 分析并测试可商购获得的批量固化可流动复合材料(糊剂18)。可商购获得的组合物包括钡玻璃、三氟化镱和共聚物,其中填料加载量为71重量%且无机含量为68.2重量%。填料粒子具有在0.1微米至30微米的范围内的粒子尺寸与5微米的平均粒子尺寸。所述树脂包含BisGMA(~19%)、乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯(~69%)、二羟甲基三环癸烷二甲基丙烯酸酯(~11%)、+"其它成分"(推定为引发剂和颜料)的混合物。

[0253] 机械性能测试:

[0254] 测试糊剂16、17和18的机械性能:弯曲强度和模量、3人体耐磨性、沃茨收缩应变、x-射线不透射线性和尖端挠曲。

[0255] 表11

[0256]

糊剂	弯曲强度(MPa)	弯曲模量(GPa)	3-人体磨损(x Z250速率)	尖端挠曲,4mm(微米)	沃茨收缩应变(%)	不透射线性(当量的铝的mm)
16	151±7	10.1 ± .3	0.94 ±0.10	10.07 ± .37	1.76 ± .04	3.10 ± .08
17	141±15	11.0 ± .3	0.73 ±0.06	10.81 ± .20	1.73 ± .06	3.07 ± .03
18	109±5	7.0 ± .2	2.38 ±0.24	8.70 ± .38	2.34 ± .03	2.68 ± .11

[0257] 如可见的,糊剂16和17的强度、不透射线性、磨损率和收缩比可商购获得的糊剂18

改善。

[0258] 糊剂19至25

[0259] 糊剂21至25由两种“原料”糊剂(糊剂19,仅用RPD和WPD着色;糊剂20仅用RPD着色)制成,所述“原料”糊剂由所有干粉成分制成,并且树脂更适于批量填充应用(较低应力),其展示出研究对比率和固化深度对具有不同WPD含量的一组制剂的影响的简单的实验室方法。总树脂、填料和颜料组分如表12a中所示设置,其以按重量计的组成百分比记录。这些原料糊剂为有用的,因为其可被着色成具有可接受的对比率的多种色调,并且由于其具有优化的纳米氧化锆含量,所以具有至少3.5mm的固化深度。糊剂21至25通过将如表12b中所示,所记录重量的糊剂19和20混合,由糊剂19和20制成。这些全部均使用速度混合器(SPEEDMIXER,购自得自南卡罗来纳州卡兰顿的弗拉克泰克公司(Flacktek,Inc.,Landrum,SC的SPEEDMIXER)制成。所有组分混合在一起成为单组分体系。表12b清楚地示出,见于正确的基础配方,可使用0.045重量%白色颜料实现3.5mm的固化深度和60对比率。

[0260] 表12a

[0261]

糊剂ID	树脂*(重量%)	S/T 纳米氧化锆(重量%)	S/T 20nm二氧化硅(重量%)	YbF_3(重量%)	S/T 二氧化硅/氧化锆团簇(重量%)	RPD(重量%)	WPD(重量%)
19	23.528	4.692	1.782	4.189	65.504	0.005	0.300
20	23.599	4.706	1.788	4.202	65.701	0.005	0.000

[0262] *按重量计的树脂含量:ERGP-IEM 68.83、UDMA 18.77、DDDMA 8.66、AFM-1 1.50、EDMAB 1.10、DPIHFP 0.30、CPQ 0.28、BHT 0.05、BZT 0.50。

[0263] 表12b

[0264]

糊剂ID	糊剂19 (g)	糊剂20 (g)	计算的RPD(重量%)	计算的WPD(重量%)	计算的红色颜料(重量%)	计算的白色颜料(重量%)	对比率(固化的)	固化深度(mm)**
21	20.00	0.00	0.005	0.30	0.00025	0.045	60.39	3.54 ± 0.06
22	16.68	3.33	0.005	0.25	0.00025	0.038	58.51	3.68 ± 0.07
23	13.30	6.68	0.005	0.20	0.00025	0.030	56.44	3.74 ± 0.09
24	10.00	10.00	0.005	0.15	0.00025	0.023	54.10	4.10 ± 0.01
25	6.66	13.29	0.005	0.10	0.00025	0.015	51.21	4.40 ± 0.08

[0265] **Elipar深度固化S,20秒固化时间。