



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118717533 A

(43) 申请公布日 2024.10.01

(21) 申请号 202410731863.X

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2016.12.07

A61K 6/30 (2020.01)

(30) 优先权数据

A61K 6/54 (2020.01)

15198352.5 2015.12.08 EP

A61K 6/61 (2020.01)

(62) 分案原申请数据

A61K 6/887 (2020.01)

201680071835.3 2016.12.07

(71) 申请人 舒万诺知识产权公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 M·卢德斯特克 R·黑希特

K·U·克劳森 H·伦施密德

L·沃格尔

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理人 李勇

权利要求书3页 说明书31页

(54) 发明名称

两组分自粘合牙科用组合物,储存稳定的引发剂体系以及它们的用途

(57) 摘要

本发明涉及一种包含组件A和组件B的组件套盒,组件A包含:包含抗坏血酸部分的组分,选自亚硫酸盐、亚磷酸盐或它们的混合物的稳定剂,任选的不含酸性部分的可聚合组分,任选的具有酸性部分的可聚合组分和任选的填料,组件B包含不含酸性部分的可聚合组分、具有酸性部分的可聚合组分、过渡金属组分、有机过氧化物和任选的填料。本发明还涉及一种引发剂体系,其包含含有抗坏血酸部分的组分,选自亚硫酸盐、亚磷酸盐或它们的混合物的稳定剂,过渡金属组分,有机过氧化物。组件套盒和氧化还原引发剂体系在牙科和正畸领域特别有用。

1. 一种用于牙科用途的组件套盒,所述组件套盒包含组件A和组件B,组件A包含:  
包含抗坏血酸部分的组分,所述抗坏血酸部分选自抗坏血酸的盐和酯、醚、缩酮或缩醛,  
稳定剂,所述稳定剂选自有机亚硫酸盐、有机亚磷酸盐以及它们的组合,  
任选的不含酸性部分的可聚合组分,  
任选的具有酸性部分的可聚合组分,  
任选的填料,  
任选的添加剂,  
组件B包含:  
不含酸性部分的可聚合组分,  
具有酸性部分的可聚合组分,  
过渡金属组分,其中所述过渡金属组分包含呈水合或无水形式的选自Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Fe、Zn以及它们的组合的过渡金属,  
有机过氧化物,  
任选的填料,  
任选的添加剂。
2. 根据前述权利要求所述的组件套盒,  
组件A包含:  
包含抗坏血酸部分的组分,  
稳定剂,所述稳定剂选自亚硫酸盐、亚磷酸盐或它们的混合物,  
不含酸性部分的可聚合组分,  
填料,  
任选的具有酸性部分的可聚合组分,  
任选的添加剂,和  
组件B包含:  
不含酸性部分的可聚合组分,  
具有酸性部分的可聚合组分,  
过渡金属组分,  
选自氢过氧化物和二过氧化物的有机过氧化物,  
填料,  
任选的添加剂,  
其中所述组件套盒是作为糊剂/糊剂体系提供的。
3. 根据前述权利要求所述的组件套盒,其中所述抗坏血酸部分含有具有疏水部分的组分,其中所述疏水部分包括一个或多个饱和和不饱和脂族残基。
4. 根据前述权利要求所述的组件套盒,其中组件A包含不含酸性部分的可聚合组分,具有酸性部分的可聚合组分,填料和任选的添加剂。
5. 根据前述权利要求所述的组件套盒,  
组件A包含:  
包含抗坏血酸部分的组分,所述组分还包含疏水部分,所述疏水部分包括饱和和不饱

和脂族残基，

稳定剂，所述稳定剂选自有机亚硫酸盐、有机亚磷酸盐以及它们的组合，

不含酸性部分的可聚合组分，

填料，

任选的具有酸性部分的可聚合组分，

任选的添加剂，

组件B包含：

不含酸性部分的可聚合组分，

具有酸性部分的可聚合组分，

过渡金属组分，

选自氢过氧化物和二过氧化物的有机过氧化物，

填料，

任选的添加剂，

所述组件套盒是作为糊剂/糊剂体系提供的。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的组件套盒，其中所述抗坏血酸部分和所述稳定剂的存在比率为以相对于摩尔计抗坏血酸部分比稳定剂在1:5至5:1的范围内。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的组件套盒，

其中如果与湿pH敏感纸接触，所述组件A的组合物具有6至8的pH值，并且

其中如果与湿pH敏感纸接触，则所述组件B的组合物具有低于4的pH值。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的组件套盒，所述有机过氧化物由式R-O-O-H表示，其中R为烷基、支链烷基、环烷基、烷芳基或芳基。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的组件套盒，所述有机过氧化物由式R<sub>1</sub>-O-O-R<sub>2</sub>-O-R<sub>3</sub>表示，其中R<sub>1</sub>和R<sub>3</sub>独立地选自H、烷基、支链烷基、环烷基、烷芳基和芳基，并且R<sub>2</sub>选自烷基和支链烷基。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的组件套盒，组件A或组件B另外包含光引发剂。

11. 一种组合物，其通过混合权利要求1中所述的组件套盒的组件A和组件B并固化所得混合物而获得，

其中所述组合物为自蚀刻、自粘合和自固化，并且

其中所述组合物用于牙科或正畸用途。

12. 根据权利要求11所述的组合物，如果与湿pH敏感纸接触，在将组件A和组件B混合后立即获得的所述组合物具有低于7的pH值。

13. 根据权利要求11或12所述的组合物，所述组合物用作前牙或后牙填充材料、粘合剂、洞衬剂、可流动材料、粘固剂、涂料组合物、根管填料、根管密封剂、桩核构建材料或它们的组合。

14. 根据权利要求11或12所述的组合物，所述组合物包含以下量的组分：

包含抗坏血酸部分的组分：0.01重量%至5重量%，

选自亚硫酸盐、亚磷酸盐以及它们的混合物的稳定剂：0.01重量%至5重量%，

过渡金属组分：0.00001重量%至3重量%，

有机过氧化物：0.01重量%至5重量%，

不含酸性部分的可聚合组分:5重量%至65重量%，

具有酸性部分的可聚合组分:2重量%至50重量%，

填料:如果存在,1重量%至90重量%，

添加剂:如果存在,0.01重量%至15重量%，

重量%是相对于整个所述组合物的量而言的。

15.根据权利要求11或12所述的组合物,相对于整个所述组合物的重量而言,所述组合物不包含超过2重量%的量的水。

## 两组分自粘合牙科用组合物,储存稳定的引发剂体系以及它们的用途

[0001] 本申请是申请号为201680071835.3、申请日为2016年12月7日、名称为“两组分自粘合牙科用组合物,储存稳定的引发剂体系以及它们的用途”的专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及包含抗坏血酸或其衍生物、氧化剂、过渡金属组分、稳定剂的储存稳定的引发剂体系和包含这种引发剂体系的双组分自粘合组合物。所述组合物可以任选地另外含有光引发剂或光引发剂体系以提供双重固化组合物。引发剂体系和包含这种引发剂体系的组合物可用于各种应用,包括牙科和正畸应用,特别是用于配制自粘合、自蚀刻和自固化牙科用或正畸用组合物。

### 背景技术

[0003] 牙科复合材料是牙科学中熟知的并广泛用作口腔修复领域中的修复剂材料(填充复合材料)或用作粘固剂(树脂粘固剂)。一般来讲,复合材料性质为疏水性的并且包含无机填料、基于(甲基)丙烯酸酯的树脂基质和自由基聚合引发剂作为制剂的主要部分。

[0004] 氧化还原引发体系在牙科用复合材料领域是众所周知的,并且用于各种自固化和双重固化材料,例如临时冠和桥材料、芯堆积材料和树脂粘固剂中。

[0005] 为获得对牙釉质和牙本质的粘附,复合材料通常需要通过使用粘结剂或粘结体系来对牙齿表面预处理。这可能导致相当复杂并且耗费时间的程序。因此,进行了尝试以开发不需要使用附加粘结剂/体系的自粘合复合材料,从而得到牙科医生用起来更容易且更快的材料。

[0006] 同时,自粘合树脂粘固剂是口腔修复领域中已被很好接受的材料。可商购获得的产品为例如RelyX<sup>TM</sup> Unicem 2 Automix (3M 口腔护理 (3M Oral Care); 3M ESPE)。这些材料被配制成双组分体系,并通过复杂的固化机制进行固化。

[0007] 在专利文献中也描述了通过不同机制固化的各种牙科用组合物。

[0008] EP 2 153 811 (Kerr) 涉及一种单组分,可光固化的自粘合牙科用修复剂组合物,其包含三种不同的可聚合单体、光引发剂和一种或多种填料。

[0009] US2004/0110864 (Hecht等人) 涉及一种自粘合组合物,其包含一种或多种单或多官能烯键式不饱和酸性化合物、一种或多种单或多官能烯键式不饱和非酸化合物、填料、引发剂和添加剂。

[0010] US 6,953,535 (Hecht等人) 涉及一种氧化还原引发剂体系,其允许牙科用制剂通过自由基聚合在酸性介质中固化,所述氧化还原引发剂体系包含巴比妥酸或硫代巴比妥酸衍生物、过氧二硫酸盐、亚磺酸酸化合物和铜化合物。

[0011] US 5,154,762 (Mitra等人) 描述了一种含有水、酸反应性填料、水混溶性酸性聚合物、烯键式不饱和部分、光引发剂、水溶性还原剂和水溶性氧化剂的牙科用粘固剂。据说该粘固剂具有三种固化模式,即酸-填料离子反应、光引发的交联反应和氧化还原引发的交联

反应。

[0012] US 4,918,136 (Kawaguchi等人) 描述了一种粘合剂组合物,其包含某种单体混合物、填料、聚合引发剂和一定量的抗坏血酸或其衍生物。

[0013] US 5,501,727 (Wang等人) 涉及包含烯键式不饱和部分、氧化剂和金属络合的抗坏血酸的可固化牙科用组合物。掺入金属络合的抗坏血酸提供了显示改进的颜色稳定性的可固化组合物。

[0014] US 5,338,773 (Lu等人) 描述了一种牙科用粘固剂组合物,其可用作牙科用粘接剂、内衬、基底和修复剂。据说该粘固剂对牙齿具有优异的附着力,不需要单独的酸蚀牙本质或牙釉质。该粘固剂可作为粉末/液体组合物提供,其中该粉末含有铝氟硅酸锶玻璃粉末、过氧化苯甲酰、棕榈酸抗坏血酸酯和乙酰丙酮铜。

[0015] J.M.Antonucci等人描述了用于牙科用树脂的新型引发剂体系。所提出的引发剂体系含有过酸酯和氢过氧化物作为氧化剂、天然还原剂如抗坏血酸作为与氧化还原金属体系组合的促进剂(牙科研究期刊,第58卷,第9期(Journal of Dental Research, Vol. 58, No. 9),1979年9月,第1887-1899页)。

[0016] US2011/0245368A1(Yarimizu等人)描述了糊剂类型可聚合组合物,其包含过氧化物、抗坏血酸化合物、具有酸基的(甲基)丙烯酸酯、不具有酸基的(甲基)丙烯酸酯、不与酸和水反应的填料。据说该所述组合物是储存稳定的。

[0017] US2008/0207841A1(Koers等人)描述了适用于形成具有过氧化物的氧化还原体系并具有高储存稳定性的促进剂溶液。该溶液基本上由选自抗坏血酸和甲醛次硫酸钠的还原剂,选自过渡金属盐、锂盐和镁盐的金属盐以及有机含氧溶剂组成。

## 发明内容

[0018] 期望具有一种在酸性条件下也能起作用的储存稳定的引发剂体系。

[0019] 还期望具有一种双组分,优选双重可固化组合物,不仅对牙釉质具有良好的粘附性,而且对牙本质也具有良好的粘附性,以及良好的机械和可能的美学特性。

[0020] 具体地说,期望具有一种双组分组合物,其在自固化模式下显示出与牙釉质和牙本质表面的良好粘附性以及良好的机械性能。

[0021] 这个目标可以通过本文中描述的引发剂体系和组件套盒来解决。

[0022] 根据一个实施方案,本发明涉及如本文中所描述的包含组件A和组件B的组件套盒,

[0023] 组件A包含:

[0024] 包含其抗坏血酸部分的组分,

[0025] 稳定剂,所述稳定剂选自亚硫酸盐、亚磷酸盐或它们的混合物,任选的不含酸性部分的可聚合组分,

[0026] 任选的具有酸性部分的可聚合组分,

[0027] 任选的填料,

[0028] 任选的添加剂,

[0029] 组件B包含:

[0030] 不含酸性部分的可聚合组分,

- [0031] 具有酸性部分的可聚合组分，
- [0032] 过渡金属组分，
- [0033] 有机过氧化物，
- [0034] 任选的填料，
- [0035] 任选的添加剂。
- [0036] 每个组分如本文中所述。

[0037] 本发明的另一实施方案涉及用于牙科或正畸用途的组合物，其通过混合本文所述的组件套盒的组件A和组件B的组合物并固化所得混合物而可获得或获得，所述组合物为自蚀刻、自粘合和自固化组合物。

[0038] 本发明的另一实施方案涉及包含抗坏血酸部分的组分、过渡金属组分、过氧化物、选自亚硫酸盐、亚磷酸盐和它们的混合物的稳定剂。

[0039] 本发明的另一个实施方案涉及本文中所述的引发剂体系的用途，特别是如本文所述的包含抗坏血酸或其衍生物、过渡金属组分、有机过氧化物和稳定剂的引发剂体系，其用于固化包含具有酸性部分的可聚合组分的牙科用组合物。

[0040] 本发明的另一实施方案涉及使用本文中所述的组件套盒或通过混合本文中所述的组件套盒的组件A和组件B中包含的组合物获得的组合物的方法，所述方法包括将组合物施加到表面并通过自固化机理或任选地通过施加辐射来固化组合物的步骤。

[0041] 根据以下详细描述、附图和权利要求，本发明的其它实施方案、特征和优点将变得显而易见。

- [0042] 除非有不同的定义，否则对于本说明书来说，以下术语应具有给定的含义：

[0043] “单组分”是指提及的所有组分在贮存和使用期间存在于组合物中。即，不通过在使用前混合组合物的不同部分来制备待施加或使用的组合物。与单组分组合物相比，那些组合物常被称为双组分组合物（例如，配制为粉末/液体、液体/液体或糊剂/糊剂组合物）。

[0044] “双组分”是指组件套盒或体系在使用前在彼此分开的组件中提供。与“双组分体系”相比，“单组分体系”仅作为一个组件提供。

[0045] “牙科用组合物”或“用于牙科用途的组合物”或“待用于牙科领域中的组合物”为可以用于牙科领域中的任何组合物。在这个方面，组合物应该对患者健康是无害的并因此不含能够从组合物迁移出的危险的和有毒的组分。牙科用组合物的示例包括永久和临时牙冠和齿桥材料、人造牙冠、前牙或后牙填充材料、粘合剂、研磨坯、实验室材料、粘接剂以及正畸装置。牙科用组合物通常为可硬化组合物，其可在环境条件下硬化，该环境条件包括在30分钟或20分钟或10分钟的时间范围内在15°C至50°C或20°C至40°C的温度范围。不推荐更高的温度，由于它们可引起患者疼痛并且可有害于患者的健康。牙科用组合物通常以可比较的较小体积提供给执业医生，即体积在0.1mL至100mL或0.5mL至50mL或1mL至30mL的范围内。因此，可用包装装置的储存体积在这些范围内。

[0046] 术语“化合物”或“组分”指这样的化学物质，其具有特定的分子式，或者由例如聚合物型物质这样的物质的混合物构成。

[0047] “单体”为可用化学式表征的带有可以聚合成低聚物或聚合物从而增大分子量的可聚合基团（包括（甲基）丙烯酸酯基团）的任何化学物质。单体的分子量可通常简单地基于给出的化学式计算。

[0048] 如本文所用，“(甲基)丙烯酰”是缩略术语，其是指“丙烯酰”和/或“甲基丙烯酰”。例如，“(甲基)丙烯酰氧”基是丙烯酰氧基(即,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(0)-\text{O}-$ ) 和/或甲基丙烯酰氧基(即,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(0)-\text{O}-$ ) 的缩写。类似地，(甲基)丙烯酸酯是“丙烯酸酯”和/或“甲基丙烯酸酯”的缩写。

[0049] “可硬化组分或材料”或“可聚合组分”为可例如通过加热以引起聚合、化学交联、辐射诱导的聚合或通过使用氧化还原引发剂的交联而固化或硬化的任何组分。可硬化组分可包含仅一个、两个、三个或更多个可聚合基团。可聚合基团的典型示例包括不饱和碳基团，诸如存在于例如(甲基)丙烯酸酯基团中的乙烯基。

[0050] “烯键式不饱和酸性化合物”意在包括具有烯键式不饱和官能团和酸官能团和/或酸前体官能团的单体、低聚物和聚合物。酸性前体官能团包括例如酸酐、酰卤和焦磷酸酯。酸性基团优选包含一个或多个羧酸残基例如-COOH或-CO-O-CO-、磷酸残基例如-O-P(0)(OH)OH、膦酸残基例如C-P(0)(OH)OH、磺酸残基例如-SO<sub>3</sub>H或亚磺酸残基例如-SO<sub>2</sub>H。

[0051] “填料”包括存在于可硬化组合物中的所有填料。可使用仅一种类型的填料或不同填料的混合物。

[0052] “糊剂”指分散在液体中的固体(即,颗粒)软粘块。

[0053] “颗粒”意指具有几何上可测定形状的固体物质。形状可为规则的或不规则的。通常可以在例如粒度和粒度分布方面对颗粒进行分析。

[0054] “粉末”的特征在于仅包含颗粒形式的固体组分。

[0055] “未表面处理的填料”为表面未暴露于引起填料的表面改性以使得填料与组合物的其它组分更相容或更具反应性的反应性物质的填料。

[0056] “粘合剂”或“牙科用粘合剂”是指用作对牙科结构(例如,牙齿)的预处理以粘附“牙科材料”(例如,“修复剂”、矫正器具(例如,托架)或“矫正粘合剂”)到牙科表面的组合物。“矫正粘合剂”是指用来将矫正器具粘附到牙科(例如,牙齿)表面的组合物。一般来讲,所述牙科表面是经预处理的,例如通过蚀刻、底涂和/或施加粘合剂以增强“矫正粘合剂”对牙科表面的粘附力。

[0057] “牙科表面”或“牙齿表面”是指牙齿结构(例如,牙釉质、牙本质和牙骨质)与骨的表面。

[0058] “自蚀刻”组合物是指粘结到牙科表面而无需用蚀刻剂预处理所述牙科表面的组合物。优选地,自蚀刻组合物还可用作自底涂剂,其中不使用单独的蚀刻剂或底涂剂。

[0059] 如本文所用,“自粘合”组合物是指能够粘结到牙科表面而无需用底涂剂或粘结剂预处理所述牙科表面的组合物。优选地,自粘合组合物也为自蚀刻组合物,其中不使用单独的蚀刻剂。

[0060] “自固化组合物”是指通过氧化还原反应固化而不施加辐射的组合物。

[0061] “未处理的”牙科表面指在施加自蚀刻粘合剂或自粘合组合物之前未用蚀刻剂、底涂剂或粘结剂处理的牙齿或骨表面。

[0062] “未蚀刻的”牙体表面是指在施加本发明的自蚀刻粘合剂或自粘合组合物之前未用蚀刻剂处理的牙齿或骨表面。

[0063] “蚀刻剂”是指能够完全或部分溶解(即,蚀刻)牙科表面的酸性组合物。蚀刻效果可为人类肉眼可见的和/或可用仪器检测的(例如,通过光学显微镜)。通常,蚀刻剂施用于

牙结构表面持续10到30秒的时间。

[0064] 组合物可归类为“贮存稳定的”，如果其在相当长的时间(在环境条件下至少约4星期至多于约12个月)内保持稳定。贮存稳定的组合物通常不随时间的推移显示其中所含组分的分解或过早聚合。此外，组合物的物理和材料特性(例如固化行为)、机械特性和粘合性能在储存过程中不应超过预期的降低。

[0065] 理想的是，与新鲜制备的组合物的凝固时间( $T_f$ )相比较，在50°C下储存4周的组合物的凝固时间( $T_f$ )不应该延长超过80%或超过70%或超过60%或超过50%或超过40%。如果需要，可如实施例部分中所述确定凝固时间。

[0066] “纳米填料”为一种填料，其单个颗粒具有纳米区域内的尺寸，如小于约200nm的平均粒径。US 6,899,948和US 6,572,693给出了可用的示例，尤其是关于纳米级二氧化硅颗粒的内容以引用方式并入本文。

[0067] “引发剂体系”应包括能启动或引发可硬化组分固化过程的那些牙科用组合物的组分，所述固化过程在本文中也被称为“固化可硬化组分”。

[0068] “固化”、“硬化”和“固化反应”可互换使用，并且是指其中组合物的物理特性(例如粘度和硬度)由于各个组分之间的化学反应而随时间变化(增大的)的反应。

[0069] 如果组合物含有一种或多种引发剂体系，从而允许组合物通过辐射或无辐射下通过氧化还原反应(即通过自固化机制)固化，则该组合物被表征为“双重固化”。

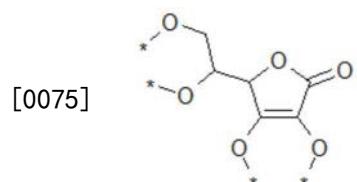
[0070] “可辐射固化”是指可以通过在环境条件下并且在合理的时间范围内(例如，在约60秒、30秒或10秒内)施加辐射，优选具有可见光谱中的波长的电磁辐射来固化该组分(或组合物，视情况而定)。

[0071] “衍生物”或“结构类似物”是显示与相应的参考化合物密切相关的化学结构并包含相应的参考化合物的所有特征结构元素但具有小的修饰，如与相应的参考化合物相比带有附加化学基团(如，例如烷基部分、Br、Cl或F)或不带有化学基团(如例如烷基部分)。即，衍生物是参考化合物的结构类似物。化学化合物的衍生物是包含所述化学化合物的化学结构的化合物。衍生物的另一个示例是由化学化合物例如在酸碱反应中形成的盐。

[0072] 以下示例可示出：相对于基准化合物双酚A带有四个额外的甲基基团的四甲基双酚A，和相对于基准化合物双酚A不带有两个附加的甲基基团的双酚F均是本定义含义中的双酚A的衍生物。

[0073] 包含特定化学部分的组分通常可以分类为该化学部分的衍生物或结构类似物。

[0074] 包含“抗坏血酸部分”的组分是包含以下结构元素的组分：



[0076] 其中符号“\*”表示与另一化学部分或原子的连接。

[0077] 术语“可见光”用于指具有400纳米(nm)至800纳米(nm)波长的光。

[0078] “环境条件”意指本发明的组合物在储存和处理期间通常经受的条件。环境条件可为例如900mbar至1100mbar的压力、-10°C至60°C的温度和10%至100%的相对湿度。在实验室中将环境条件调节至23°C和1013mbar。在牙科和牙齿矫正领域，将环境条件合理理解为

950毫巴至1050毫巴的压力、15°C至40°C的温度和20%至80%的相对湿度。

[0079] 在本发明含义中,如果组合物不包含某种组分作为必要特征,则该组合物是“基本上或实质上不含”所述组分。因此,不有意地向所述组合物中添加所述组分本身,或不有意地将所述组分与其他组分一起,或将所述组分与其他组分的成分一起添加到所述组合物或溶液中。相对于全部组合物而言,在基本上不含某种组分的组合物中,该组分的含量通常小于约1重量%、或小于约0.1重量%、或小于约0.01重量%。理想的是,该组合物或溶液完全不包含所述组分。然而,有时存在少量的所述组分是不可避免的,例如由于杂质的原因。

[0080] “包含”包括术语“包含”、“基本上由……组成”和“由……组成”。如本文所用,“一个”、“一种”、“该”、“至少一个”和“一个或多个”可互换使用。术语“包含”或“含有”及其变化形式在说明书和权利要求中出现时这些术语不具有限制的含义。另外,在本文中,通过端点表述的数值范围包括该范围内所含的所有数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0081] 为术语添加复数形式意指该术语应该包括单数和复数形式。例如,术语“添加剂”意指一种添加剂和更多种添加剂(例如,2种、3种、4种等)。

[0082] 除非另外指明,否则说明书和权利要求书中使用的表示成分的量、如下面描述的物理性能的量度等的所有数字在所有情况下均应理解为被术语“约”修饰。

## 具体实施方式

[0083] 现有技术中描述的氧化还原引发剂通常是基于过氧化物-胺、过氧化物/氢过氧化物-硫脲、过硫酸盐-抗坏血酸和巴比妥酸-过氧化物-氯化铜的体系(所谓的Bredereck体系)。

[0084] 然而,大部分这些体系在酸性条件下不能有效地工作,并且可能导致固化不充分,因此不能用于配制自粘合组合物或自固化粘合剂。

[0085] 另外,氧化还原引发剂体系通常不会产生与光引发体系相当的机械性能。利用本文描述的体系和组合物避免了这些缺点。这些材料即使在酸性条件下也能有效地固化,因此可以配制出对牙本质和牙釉质具有改进的粘附性并且其机械性能与使用光引发剂或光引发剂体系时可获得的那些相当的自粘合组合物。

[0086] 与现有技术中的氧化还原引发剂体系相比,本文中描述的氧化还原引发剂体系允许不饱和组分如例如(甲基)丙烯酸酯在酸性条件下通过自由基聚合反应硬化。它提供如由良好的机械性能(例如抗弯强度)所表现出的高效固化,同时也促进了对牙釉质和牙本质的粘附性。因此该引发剂体系非常可用于开发自固化、自粘合复合材料(包括自粘合和自固化填充和粘接材料)。

[0087] 因此,本文中描述的组合物和组件套盒适用于解决上述目的中的至少一个,例如,提供具有良好粘合性能(特别是对于牙本质表面)的双组分,自蚀刻,自粘合,任选双重固化牙科用组合物。

[0088] 在本文中描述的组合物和组件套盒也适用于粘结高强度陶瓷,如氧化锆或氧化铝、玻璃陶瓷、复合材料和贵金属(如Au)和非贵金属(如Ti)和各自的合金。

[0089] 发现本文中描述的组合物和组件套盒即使在没有化学预处理步骤(例如用硅烷、氧化锆和/或金属底涂剂处理)的情况下也能够粘结到这些材料的表面。

[0090] 然而,视需要,如果需要更高的粘结强度,则可以应用化学预处理步骤。

[0091] 已知抗坏血酸和其许多结构类似物随着时间推移容易降解或变色。因此,为了确保即使在保存期限结束时也存在足够量的“活性”抗坏血酸,抗坏血酸通常过量使用。然而,这通常是不期望的并且可能影响固化组合物的整体美学。

[0092] 还发现,通过使用本文中描述的稳定剂,可以将包含抗坏血酸部分的组分的量(相对于摩尔计)保持较低而不影响体系的总体性能达到是不希望的程度。

[0093] 在本文中描述的本发明允许配制储存稳定的组件套盒,即,即使在升高的温度(例如在约50°C)下储存几周,各个组件中包含的组合物保持“活性”。当组合各个组件时获得的组合物在所需的时间范围内仍然硬化,并且硬化的组合物仍显示出所需的物理特性(例如机械特性、粘附性能、美观性)。

[0094] 包含在本文中描述的组件套盒的组件A或组件B中的组合物可以是糊状或液体形式。因此,组件套盒可以以糊剂/糊剂、糊剂/液体或液体/液体制剂的形式提供。

[0095] 包含在组件A中的组合物通常可以由以下特征中的至少一个、更多个或全部来表征:

[0096] 为糊剂或液体;

[0097] 与水接触时的pH值为3至10或6至8;

[0098] 在50°C储存至少3周稳定。

[0099] 如果包含具有抗坏血酸部分的组分和稳定剂的组件A的pH值接近中性,则发现储存稳定性可以进一步提高。

[0100] 包含在组件B中的组合物通常可以由以下特征中的至少一个、更多个或全部来表征:

[0101] -为糊剂或液体

[0102] -接触湿pH敏感纸时的pH值:低于6或低于4或低于2。

[0103] 除了足够的储存稳定性以外,通过混合本文中所述的组件套盒的组件A和组件B中包含的组合物获得的组合物是自蚀刻和/或自粘合的。即,所述组合物将粘附到牙科表面而无需使用例如蚀刻剂和/或粘结体系预处理。

[0104] 除了自粘性的特征外,组合物通常还具有总体良好的机械性能。

[0105] 通过混合本文中描述的组件套盒的组件A和组件B中包含的组合物获得的组合物通常可以在硬化之前通过以下特征中的至少一个或多个或所有表征:

[0106] 若与湿pH敏感纸接触时的pH值:混合后立即在7以下,

[0107] 粘度:在23°C下测量为0.01Pa\*s至1,000Pa\*s。

[0108] 通过混合本文中描述的组件套盒的组件A和组件B中包含的组合物获得的组合物通常可以在固化后通过以下特征中的至少一个或多个或所有表征:

[0109] 根据ISO 4049:2009测定的弯曲强度至少50MPa或至少70MPa或至少90MPa;

[0110] 根据剪切粘结强度测试(参见实验部分)测定的对牙本质的粘附性:至少5MPa或至少7MPa或至少9MPa;

[0111] 根据剪切粘结强度测试(参见实验部分)测定的对牙釉质的粘附性:至少5MPa或至少7MPa或至少9MPa。

[0112] 通常根据预期的用途调节所述组合物的粘度。

[0113] 如果组合物用作牙缝密封剂或牙科用流动性复合材料，则合适的粘度包括例如1Pa\*s至150Pa\*s或10Pa\*s至120Pa\*s(23℃；剪切速率：1001/s)。

[0114] 如果需要，可如实施例部分中所述测定粘度。

[0115] 可在可接受的时间范围内通过其中包含的氧化还原引发剂体系，例如在37℃的温度下小于300秒或小于180秒或小于120秒内，固化组合物。

[0116] 单独糊剂或混合的组合物的pH值可以通过使用湿pH敏感纸来测定。

[0117] 本文中描述的组合物通常作为包含组件A和组件B的组件套盒提供。除了那些组件之外，通常还包含使用说明，其包含如何使用组件套盒以及施用通过组合包含在单独组件中的组合物获得的组合物的建议。

[0118] 通过组合包含在单独组件中的组件A和组件B获得的组合物包含：

[0119] 包含抗坏血酸部分的组分，

[0120] 稳定剂，

[0121] 有机过氧化物，

[0122] 过渡金属组分，

[0123] 不含酸性部分的可聚合组分，

[0124] 具有酸性部分的可聚合组分，

[0125] 任选的填料，

[0126] 任选的光引发剂，和

[0127] 任选的添加剂，

[0128] 其中各个组分如本文中所述。

[0129] 本文中描述的组件套盒的组件A含有包含抗坏血酸部分的组分，例如抗坏血酸的盐和酯、醚、缩酮或缩醛。

[0130] 适宜的盐包括碱金属和碱土金属盐如Na、K、Ca、以及它们的混合物。

[0131] 抗坏血酸酯包括通过使抗坏血酸的一个或多个羟基官能团与羧酸，特别是C<sub>2</sub>至C<sub>30</sub>羧酸反应而形成的那些酯。

[0132] C<sub>2</sub>至C<sub>30</sub>羧酸的合适示例包括脂肪酸，如辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山嵛酸、木蜡酸、鲸蜡酸、肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、sapienic acid、油酸、反油酸、异油酸、亚油酸、亚麻酸(linoelaidic acid)、α-亚麻酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、芥酸和二十二碳六烯酸。

[0133] 特别优选的是那些含有抗坏血酸部分的组分，它们可以容易地溶解在包含可聚合组分但不含酸性部分的剩余树脂基质中或与其混合。

[0134] 即，使用另外具有疏水部分的含有抗坏血酸部分的组分可以是优选的。合适的疏水部分包括饱和和不饱和脂族残基(例如，C<sub>2</sub>至C<sub>30</sub>或C<sub>12</sub>至C<sub>30</sub>)。那些抗坏血酸衍生物也可以用作表面活性物质(具有所谓的“头部/尾部结构”的物质)。

[0135] 尤其优选的是抗坏血酸棕榈酸酯、抗坏血酸硬脂酸酯、它们的混合物以及它们的盐。

[0136] 包含抗坏血酸部分的组分通常以相对于整个组合物的重量的以下量存在：

[0137] - 下限：至少0.01重量%或至少0.05重量%或至少0.1重量%；

[0138] - 上限：最大5重量%或最大3重量%或最大1重量%；

- [0139] -范围:0.01重量%至5重量%或0.05重量%至3重量%或0.1重量%
- [0140] 至1重量%。
- [0141] 如果包含抗坏血酸部分的组分的量太高,则组合物的凝固时间可能太快。
- [0142] 如果包含抗坏血酸部分的组分的量太低,则组合物的凝固时间可能太慢。
- [0143] 本文中描述的包含引发剂体系的组件套盒包含一种或多种稳定剂。通常,可以使用适用于解决一个或多个上述目标的所有稳定剂。
- [0144] 如果要将稳定剂用于牙科用或正畸用制剂中,则从毒理学观点来看稳定剂应该是可接受的。
- [0145] 稳定剂包含在组件套盒的含有包含抗坏血酸部分的组分的组件中。
- [0146] 具体而言,发现选自亚硫酸盐、亚磷酸盐及它们的混合物的稳定剂是有用的。
- [0147] 有时优选有机稳定剂,即不是盐的稳定剂。不希望受限于特定理论,据信需要考虑稳定剂在组合物中的溶解度和/或稳定剂的pK值。使用具有高溶解度的稳定剂有时是优选的。有时使用较少酸性的稳定剂也是优选的。
- [0148] 发现有机亚硫酸盐或有机亚磷酸盐稳定剂的稳定作用有时好于无机亚硫酸盐或无机亚磷酸盐稳定剂的稳定作用。
- [0149] 根据一个实施方案,稳定剂可以由以下特征中的至少一个或多个来表征:
- [0150] -分子量:80g/mol至600g/mol或120g/mol至350g/mol;
- [0151] -在23°C时为液体。
- [0152] 稳定剂通常以下列量存在:
- [0153] -下限量:至少0.01重量%或至少0.05重量%或至少0.1重量%;
- [0154] -上限量:至多5重量%或至多3重量%或至多1重量%;
- [0155] -范围:0.01重量%至5重量%或0.05重量%至3重量%或0.1重量%
- [0156] 至1重量%;
- [0157] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。
- [0158] 根据一个实施方案,组件套盒的组件A中包含抗坏血酸部分的组分与稳定剂的比率通常在1:5至5:1或1:2至2:1(相对于mol而言)范围内。
- [0159] 根据一个实施方案,相对于摩尔而言,与包含抗坏血酸部分的组分相比过量地使用稳定剂。
- [0160] 使用过量的稳定剂有时可能有利于稳定体系免受氧气的影响,氧气可能在组件套盒的储存期间通过包装体系迁移。
- [0161] 无机亚硫酸盐的示例包括亚硫酸锂、亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸钙、亚硫酸氢钠及它们的混合物。
- [0162] 有机亚硫酸盐的示例包括二烷基或芳基(例如C1-C12)亚硫酸盐(例如二乙基亚硫酸盐、二正丙基亚硫酸盐、二异丙基亚硫酸盐、乙二醇亚硫酸盐、1,3-亚丙基亚硫酸盐)、二烯丙基亚硫酸盐和它们的混合物。
- [0163] 如果需要,也可以使用有机和无机亚硫酸盐的混合物。
- [0164] 无机亚磷酸盐的示例包括次磷酸钙、亚磷酸钠及它们的混合物。
- [0165] 有机亚磷酸盐的示例包括二烷基或芳基(例如C1-C40)亚磷酸盐(例如二乙基亚磷酸盐、二丁基亚磷酸盐、二异丙基亚磷酸盐、二正丙基亚磷酸盐、三苯基亚磷酸盐、三烯丙基

亚磷酸盐) 及它们的混合物。

[0166] 如果需要,也可以使用有机和无机亚磷酸盐的混合物。

[0167] 如果需要,也可以使用有机和无机亚磷酸盐和/或亚硫酸盐的混合物。

[0168] 根据一个实施方案,使用选自有机亚硫酸盐、有机亚磷酸盐及它们的混合物的稳定剂是优选的。

[0169] 本文中描述的组件套盒的组件B含有一种或多种过渡金属组分。

[0170] 合适的过渡金属组分包括选自钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜和/或锌的有机和/或无机盐,有时优选铜和铁。

[0171] 可用的盐包括一种或多种醋酸盐、一种或多种氯化物、一种或多种硫酸盐、一种或多种苯甲酸盐、一种或多种乙酰丙酮盐、一种或多种环烷酸盐、一种或多种羧酸盐、双(1-苯基戊-1,3-二酮)络合物、一种或多种水杨酸盐、任一过渡金属与乙二胺四乙酸的络合物、以及它们的混合物。

[0172] 根据一个实施例,过渡金属组分为氧化阶段,这允许该组分被还原。视实际情况,可用的氧化阶段包括+2、+3、+4、+5、+6和+7。

[0173] 有时优选一种或多种铜组分。所述一种或多种铜组分中铜的氧化阶段为优选+1或+2。

[0174] 可使用的一种或多种铜组分的典型示例包括铜的盐和络合物,包括醋酸铜、氯化铜、苯甲酸铜、乙酰丙酮酸铜、环烷酸铜、羧酸铜、铜双(1-苯基戊-1,3-二酮)络合物(copper proctonate)、水杨酸铜、铜与硫脲、乙二胺四乙酸的络合物和/或它们的混合物。铜化合物可以水合形式或无水形式使用。尤其优选的是醋酸铜。

[0175] 可使用的过渡金属组分的量不受特别限制。过渡金属盐应以足以实现预期目的的量使用。

[0176] 过渡金属组分通常以下列量存在:

[0177] -下限:至少0.00001重量%或至少0.0001重量%或至少0.001重量%;

[0178] -上限:最大3重量%或最大2重量%或最大1.5重量%;

[0179] -范围:0.00001重量%至3重量%或0.0001重量%至2重量%或0.001重量%至1.5重量%

[0180] 重量%是相对于通过组合包含在组件套盒的组件A和组件B中的组合物获得的整个组合物的重量而言的。如果所使用的过渡金属组分的量太高,则组合物的凝固时间可能太快。

[0181] 如果所使用的过渡金属组分的量太低,则组合物的凝固时间可能太慢并且粘附性可能降低。

[0182] 通常可以使用所有有机过氧化物,如果合适的话可以达到所需的结果。

[0183] 与无机过氧化物相反,有机过氧化物不包含金属或金属离子。因此,有机过氧化物通常仅包含C、O、H和任选的卤素(例如F、Cl、Br)。可以使用的有机过氧化物包括二过氧化物和氢过氧化物。

[0184] 根据一个实施方案,相对于包含抗坏血酸部分的组分的重量,过量使用有机过氧化物。

[0185] 根据一个实施方案,有机过氧化物是二过氧化物,优选包含部分R<sub>1</sub>-O-O-R<sub>2</sub>-O-O-R<sub>3</sub>

的二过氧化物，其中R<sub>1</sub>和R<sub>3</sub>独立地选自H、烷基(例如C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>)、支链烷基(例如C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>)、环烷基(例如C<sub>5</sub>至C<sub>10</sub>)、烷芳基(例如C<sub>7</sub>至C<sub>12</sub>)或芳基(例如C<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>)并且R<sub>2</sub>选自烷基(例如C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>)或支链烷基(例如C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>)。

[0186] 合适的有机二过氧化物的示例包括2,2-二-(叔丁基过氧)丁烷和2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧)己烷及它们的混合物。

[0187] 根据另一个实施方案，有机过氧化物是氢过氧化物，特别是包含以下结构部分的氢过氧化物：

[0188] R-O-O-H

[0189] 其中R为(例如C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>)烷基、(例如C<sub>3</sub>至C<sub>20</sub>)支链烷基、(例如C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>)环烷基、(例如C<sub>7</sub>至C<sub>20</sub>)烷芳基或(例如C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>)芳基。

[0190] 合适的有机氢过氧化物的示例包括叔丁基氢过氧化物、叔戊基氢过氧化物、对二异丙苯氢过氧化物、氢过氧化枯烯、蒎烷氢过氧化物、对甲烷氢过氧化物和1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物及它们的混合物。

[0191] 在文献中经常描述的其它过氧化物是酮过氧化物、二酰基过氧化物、二烷基过氧化物、过氧缩酮、过氧化酯和过氧化二碳酸酯。

[0192] 酮过氧化物的示例包括过氧化甲乙酮、过氧化甲基异丁基酮、过氧化甲基环己酮和过氧化环己酮。

[0193] 过氧化酯的示例包括过氧化新癸酸α-枯基酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、己酸2,2,4-三甲基戊基过氧基-2-乙酯、己酸叔戊基过氧化-2-乙酯、己酸叔丁基过氧化-2-乙酯、二叔丁基过氧间苯二酸酯、二叔丁基过氧六氢对苯二甲酸酯、叔丁基过氧-3,3,5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧乙酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯和叔丁基过氧化马来酸。

[0194] 过氧化二碳酸酯的示例包括过氧化二碳酸二-3-甲氧基酯、过氧化二碳酸二-2-乙基己酯、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、二异丙基-1-过氧化二碳酸酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二-2-乙氧基乙酯和过氧化二碳酸二烯丙酯。

[0195] 二酰基过氧化物的示例包括过氧化乙酰、过氧化苯甲酰、过氧化癸酰、过氧化3,3,5-三甲基己酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰和过氧化月桂酰。

[0196] 二烷基过氧化物的示例包括过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化叔丁基枯基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基环氧基)己烷、1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯和2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己烷。

[0197] 过氧化缩酮的示例包括1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、2,2-双(叔丁基过氧)辛烷和4,4-双(叔丁基过氧)戊酸-正丁酯。

[0198] 有机过氧化物通常以下列量存在：

[0199] -下限：至少0.01重量%或至少0.05重量%或至少0.1重量%；

[0200] -上限：最大5重量%或最大4重量%或最大3重量%；

[0201] -范围：0.01重量%至5重量%或0.05重量%至4重量%或0.1重量%

[0202] 至3重量%；

[0203] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

[0204] 如果有机过氧化物的量太高，则组合物的凝固时间可能太快。

[0205] 如果有机过氧化物的量太低,则组合物的凝固时间可能太慢。

[0206] 除了所述包含包含抗坏血酸部分的组分、稳定剂、过渡金属组分和有机过氧化物的氧化还原引发剂体系外,本文中描述的组件套盒还可以另外包含光引发剂或光引发剂体系。

[0207] 除非预期目的不受负面影响,否则任选的光引发剂的性质不受特别限制。

[0208] 通过掺入光引发剂,获得可表征为“双重固化”的组合物,即其含有适于在没有辐射的情况下硬化组合物(“暗固化或自固化”)的氧化还原-引发剂体系和适于在施加辐射时使组合物硬化(“光固化”)的光引发剂体系。

[0209] 用于自由基聚合的合适的光引发剂对于牙科材料领域的技术人员而言通常是已知的。典型的光引发剂包含敏化剂和还原剂的组合,其通常被称为光引发剂体系。

[0210] 作为敏化剂,优选可通过波长为390nm至830nm的可见光的作用使可聚合单体发生聚合的那些。

[0211] 合适的敏化剂通常含有 $\alpha$ -二酮部分。

[0212] 其示例包括樟脑醌、苯偶酰、二乙酰基、苄基二甲基缩酮、苄基二乙基缩酮、苄基二(2-甲氧基乙基)缩酮、4,4'-二甲基苄基二甲基缩酮、蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、1,2-苯并蒽醌、1-羟基蒽醌、1-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、1-溴蒽醌、噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-硝基噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2-氯-7-三氟甲基噻吨酮、噻吨酮-10,10-二氧化物、噻吨酮-10-氧化物、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、异丙醚、苯偶姻异丁基醚、二苯甲酮、双(4-二甲基氨基苯基)酮、4,4'-双二乙基氨基二苯甲酮。

[0213] 作为还原剂,通常使用叔胺等。叔胺的合适示例包括N,N-二甲基对甲苯胺、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、三乙醇胺、4-二甲基氨基苯甲酸甲酯、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、甲基二苯胺和4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯。作为其它还原剂,也可以使用亚磺酸钠衍生物和有机金属化合物。这些化合物可以单独使用或混合使用。

[0214] 此外,可以使用如US 6,187,833、US 6,025,406、US 6,043,295、US 5,998,495、US 6,084,004、US 5,545,676和WO 2009151957以及美国专利申请序列号10/050218所述的由敏化剂、电子给体和鎓盐组成的三元光聚合引发体系,并且它们以引用方式包括在本文中。

[0215] 在三元光引发剂体系中,第一组分是碘鎓盐,即二芳基碘鎓盐。

[0216] 当在敏化剂和供体存在情况下溶解时,碘鎓盐优选可溶解在单体中且是储存稳定的(即,不会自发促进聚合)。因此,特定碘鎓盐的选择可以在某些程度上取决于所选的特定单体、聚合物或低聚物、敏化剂和供体。US 3,729,313、US 3,741,769、US 3,808,006、US 4,250,053和US 4,394,403描述了合适的碘鎓盐,这些专利公开的碘鎓盐以引用方式并入本文中。碘鎓盐可为简单盐(例如,包含阴离子,如Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>或C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)或金属络合盐(例如,包含SbF<sub>5</sub>OH<sup>-</sup>或AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>)。如果需要,可以使用碘翁盐的混合物。优选的碘鎓盐包括二苯基碘鎓盐,例如氯代二苯碘鎓、六氟磷酸二苯基碘鎓和四氟硼酸二苯基碘鎓。

[0217] 三元光引发剂体系中的第二组分是敏化剂。理想的敏化剂溶于单体并且能够在如下的波长范围内有光吸收:大于400纳米至1200纳米,更优选大于400纳米至700纳米,且最优选大于400纳米至600纳米。敏化剂也能够使用US 3,729,313所述测试工序敏化2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪,该专利以引用方式并入本文。优选地,除了通过该测试,敏化剂

也可部分基于架藏寿命稳定性考虑选择。因此,特定敏化剂的选择可以在某种程度上取决于所选的特定单体、低聚物或聚合物、碘鎓盐和供体。

[0218] 适合的敏化剂包括下述类别的化合物:酮、香豆素染料(例如:香豆素酮)、氧杂蒽染料、吖啶橙染料、三唑类染料、噻唑类染料、噻嗪类染料、噁嗪类染料、吖嗪类染料、氨基酮染料、卟啉、芳香多环芳烃、对位-取代的氨基苯乙烯基酮化合物、氨基三芳基甲烷、部花青、方酸染料和吡啶染料。酮(如,单酮或 $\alpha$ -二酮)、香豆素酮、氨基芳香酮类和对位-取代的氨基苯乙烯基酮化合物是优选的敏化剂。对于要求深度固化的应用(如,高度填充的复合材料的固化)而言,优选采用具有在光聚合所需的照射波长处消光系数低于约1000的敏化剂,更优选低于约100的敏化剂。作为另外一种选择,可以使用在照射时激发波长处显示光吸收减小的染料。

[0219] 例如,酮敏化剂的优选种类具有下式: $ACO(X)_bB$ ,其中X是CO或CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>,其中R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>可以相同或不同并且可以是氢、烷基、烷芳基或芳烷基,b是0或1,并且A和B不同并且可以被取代(具有一个或多个互不干扰的取代基)可以是相同的或未取代的芳基、烷基、烷芳基、或芳烷基基团,或A和B一起可以形成环状结构,其可以是被取代或未取代的环脂族、芳香族、杂芳族或稠芳环。

[0220] 合适的具有上式的酮包括单酮(b=0),如2,2-、4,4-或2,4-二羟基二苯甲酮、二-2-吡啶基酮、二-2-呋喃基酮、二-2-硫苯基酮、安息香、芴酮、查尔酮、米蚩酮、2-氟-9-芴酮、2-氯硫咕吨酮、苯乙酮、二苯甲酮、1-或2-萘乙酮、9-乙酰基蒽、2-、3-或9-乙酰基菲、4-乙酰基联苯、苯丙酮、正丁酰苯、苯戊酮、2-、3-或4-乙酰基吡啶、3-乙酰基香豆素等。适合的二酮类包括芳烷基二酮,例如蒽醌、菲醌、邻-、间-和对-二乙酰基苯、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-和1,8-二乙酰基萘、1,5-、1,8-和9,10-二乙酰基蒽等等。合适的 $\alpha$ -二酮(b=1和X=CO)包括2,3-丁二酮、2,3-戊二酮、2,3-己二酮、3,4-己二酮、2,3-庚二酮、3,4-庚二酮、2,3-辛二酮、4,5-辛二酮、苯偶酰、2,2'-3'3'-和4,4'-二羟基苯偶酰、糠偶酰、2-3,3'-吲哚基乙二酮、2,3-莰烷二酮(樟脑醌)、联乙酰、1,2-环己二酮、1,2-萘醌等。

[0221] 三元引发剂体系的第三种组分是供体。优选的供体包括,例如,胺(包括氨基醛和氨基硅烷)、酰胺(包括磷酰胺)、醚(包括硫醚)、脲(包括硫脲)、二茂铁、亚磺酸及其盐类、氰亚铁酸盐、抗坏血酸及其盐类、二硫代氨基甲酸及其盐、黄源酸盐、乙二胺四乙酸盐和四苯基硼酸盐。供体可为未取代的或由一个或多个互不干扰的取代基取代的。特别优选的供体包含电子供体原子,例如氮、氧、磷或硫原子,以及粘结在电子供体原子的 $\alpha$ 位碳或硅原子的可吸取氢原子。US 5,545,676公开了多种供体,该专利以引用的方式并入本文。

[0222] 作为另外一种选择,可用于本发明中的自由基引发剂包括酰基氧化膦和双酰基氧化膦类。

[0223] 合适的酰基氧化膦可由以下通式描述:

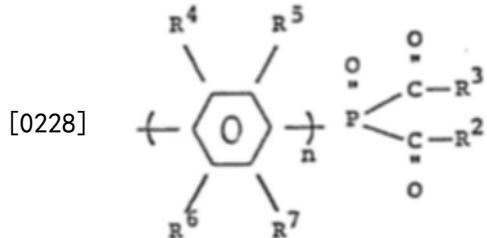
[0224]  $(R^9)_2-P(=O)-C(=O)-R^{10}$

[0225] 其中每个R<sup>9</sup>可以单独地是烃基基团例如烷基、环烷基、芳基和芳烷基,其中任何基团均可以被卤素、烷基或烷氧基基团取代,或两个R<sup>9</sup>基团可以接合与磷原子形成环,并且其中R<sup>10</sup>是烃基基团、包含S-、O-、或N-的五元-或六元杂环基团、或-Z-C(=O)-P(=O)-(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub>基团,其中Z代表二价烃基基团例如具有2至6个碳原子的亚烃基或亚苯基。

[0226] 优选酰基氧化膦是其中R<sup>9</sup>和R<sup>10</sup>基团是苯基或低级烷基-或低级烷氧基-取代的苯

基的那些。“低级烷基”和“低级烷氧基”意指具有1至4个碳原子的这类基团。示例也可见于例如US 4,737,593中。

[0227] 合适的双酰基氧化膦可由以下通式描述：



[0229] 其中, n为1或2,并且R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>为H、C1-4烷基、C1-4烷氧基、F、Cl或Br;R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>相同或不同,代表环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基基团,被F、Cl、Br、I、C1-4烷基和/或C1-4烷氧基取代的环戊基、环己基、苯基、萘基或联苯基基团,或含S或N的5元或6元杂环;或者R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>结合形成含4至10个碳原子并任选地被1至6个C1-4烷基基团取代的环。

[0230] 其它的示例包括:双-(2,6-二氯苯甲酰)苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-4-乙氧基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-4-联苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-4-丙基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-2-萘基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-1-萘基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-4-氯苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-2,4-二甲氧基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)癸基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-4-辛基苯基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰)苯基氧化膦、双-(2,4,6-三甲基苯甲酰)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯-3,4,5-三甲氧基苯甲酰)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯-3,4,5-三甲氧基苯甲酰)-4-乙氧基苯基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)苯基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)-4-联苯基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)-4-乙氧基苯基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)-2-萘基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)-4-丙基苯基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)-2,5-二甲基氧化膦、双-(2-甲氧基-1-萘酰)-4-乙氧基苯基氧化膦、双-(2-甲氧基-1-萘酰)-4-联苯基氧化膦、双-(2-甲氧基-1-萘酰)-2-萘基氧化膦和双-(2-氯-1-萘酰)-2,5-二甲基苯基氧化膦。

[0231] 有时优选酰基氧化膦:双(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦(IRGACURE<sup>TM</sup>819,纽约州塔里敦的汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals,Tarrytown,NY))。叔胺还原剂可以与酰基氧化膦组合使用。可用于本发明中的示例性叔胺包括4-(N,N-二甲氨基)苯甲酸乙酯和N,N-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯。

[0232] 当在大于400nm至1200nm的波长处照射时能够发生自由基引发的可商购获得的氧化膦光引发剂包括重量比为25:75的双(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-酮的混合物(IRGACURE<sup>TM</sup>1700,汽巴精化公司)、2-苄基-2-(N,N-二甲氨基)-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮(IRGACURE<sup>TM</sup>369,汽巴精化公司)、双( $\eta$ 5-2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛(IRGACURE<sup>TM</sup>784Dc,汽巴精化公司),重量比为1:1的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的混合物(DAROCUR<sup>TM</sup>4265,汽巴精化公司),乙基-2,4,6-三甲基苄基苯基氧化膦(LUCIRIN<sup>TM</sup>LR8893X,北卡罗来纳州夏洛特的巴斯夫公司(BASF Corp.,Charlotte,NC))以及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IRGACURE<sup>TM</sup>819,北卡罗来纳州夏洛特的巴斯夫公

司)。

[0233] 敏化剂和还原剂通常一起存在于本文中描述的组件套盒的一组件中。另选地,光引发剂体系的组分可以在组件A和组件B之间传播。

[0234] 出于稳定性原因,如果光引发剂或光引发剂体系包含在组件A中,即含有抗坏血酸或其衍生物的组件,则其可能是优选的。

[0235] 本文中描述的组件套盒的组件B包含具有酸性部分的可聚合组分。

[0236] 如果需要,组件套盒的组件A中还可包含具有酸性部分的可聚合组分,条件是组件A的所得组合物如果与湿pH敏感纸接触的话其pH值在3至10的范围内。

[0237] 如果需要,可以存在一种或多种具有酸性部分的可聚合组分。除非预期的目的不能实现,否则对这些组分的性质和结构没有特别的限制。

[0238] 所述具有酸性部分的可聚合组分通常可以由下式代表:

[0239]  $A_n - B - C_m$

[0240] -其中A为烯键式不饱和基团,诸如(甲基)丙烯酰基部分,

[0241] -B为间隔基团,例如(i)任选地被其它官能团(例如,卤化物(包括Cl、Br、I)、OH或它们的混合物)取代的直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷基,(ii)任选地被其它官能团(例如,卤化物、OH或它们的混合物)取代的C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>芳基;(iii)具有4至20个碳原子的有机基团,所述碳原子由一个或多个醚、硫醚、酯、硫酯、硫代羰基、酰胺、氨基甲酸酯、羰基和/或磺酰连接基键合到彼此,并且

[0242] -C为酸性基团,或酸性基团的前体如酸酐,

[0243] -m、n独立地选自1、2、3、4、5或6,

[0244] -其中所述酸性基团包含一个或多个羧酸残基,例如-COOH或-CO-

[0245] O-CO-、磷酸残基,例如-O-P(0)(OH)OH、膦酸残基,例如C-

[0246] P(0)(OH)OH、磺酸残基,例如-SO<sub>3</sub>H或亚磺酸残基,例如-

[0247] SO<sub>2</sub>H。

[0248] 具有酸性部分的可聚合组分的示例包括但不限于甘油磷酸单(甲基)丙烯酸酯、甘油磷酸二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯(例如,HEMA)磷酸酯、双((甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸酯、(甲基)丙烯酰氧丙基磷酸酯、双((甲基)丙烯酰氧丙基)磷酸酯、双((甲基)丙烯酰氧基)丙氧基磷酸酯、(甲基)丙烯酰氧己基磷酸酯、双((甲基)丙烯酰氧己基)磷酸酯、(甲基)丙烯酰氧辛基磷酸酯、双((甲基)丙烯酰氧辛基)磷酸酯、(甲基)丙烯酰氧癸基磷酸酯、双((甲基)丙烯酰氧癸基)磷酸酯、己内酯甲基丙烯酸酯磷酸酯、柠檬酸二-或三-甲基丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯化低聚马来酸、聚(甲基)丙烯酸酯化聚马来酸、聚(甲基)丙烯酸酯化聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸酯化聚羧基-聚膦酸、聚(甲基)丙烯酸酯化聚氯磷酸、聚(甲基)丙烯酸酯化聚磺酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯化聚硼酸等。这些带有酸部分能够容易地与例如水反应以形成上述具体示例如酰卤或酸酐的可硬化组分的衍生物也是可以预期的。

[0249] 也可使用不饱和羧酸如(甲基)丙烯酸、芳族(甲基)丙烯酸酯化酸(例如,甲基丙烯酸酯化偏苯三酸)和它们的酸酐的单体、低聚物和聚合物。

[0250] 这些化合物中的一些可例如作为(甲基)丙烯酸异氰酸根合烷基酯与羧酸之间的反应产物获得。具有酸官能组分和烯键式不饱和组分两者的该类型的附加化合物描述于US

4,872,936(Engelbrecht)和US 5,130,347(Mitra)中。可以使用多种兼含烯键式不饱和部分与酸部分的这类化合物。如果需要,可使用此类化合物的混合物。

[0251] 使用(甲基)丙烯酸酯官能化的聚烯酸经常是优选的,因为那些组分被发现有助于改善如下性能,如对硬质牙科组织的粘附、形成均一化层,粘度或耐湿性。

[0252] 根据一个实施方案,所述组合物含有(甲基)丙烯酸酯官能化的聚烯酸,例如,AA:ITA:IEM(丙烯酸:具有侧链甲基丙烯酸酯的衣康酸的共聚物)。

[0253] 这些组分可以通过将例如AA:ITA共聚物与甲基丙烯酸2-异氰酸乙酯反应从而将共聚物的部分酸基团转化成侧链甲基丙烯酸酯基团而制备。用于制备这些组分的方法描述在例如US 5,130,347(Mitra)的实施例11;以及US 4,259,075(Yamauchi等人)、US 4,499,251(Omura等人)、US 4,537,940(Omura等人)、US 4,539,382(Omura等人)、US 5,530,038(Yamamoto等人)、US 6,458,868(Okada等人)和EP 0 712 622 A1(德山(Tokuyama)公司)及EP 1 051 961 A1(可乐丽(Kuraray)公司)中所述的那些中。

[0254] 如果存在的话,具有酸性部分的可聚合组分应该以一定的量存在,使得如果与水接触,则组件B的pH值低于6,或者低于4或低于2。

[0255] 如果存在,具有酸性部分的可聚合组分通常以下列量存在:

[0256] -下限:至少2重量%或至少3重量%或至少重量%;

[0257] -上限:最大50重量%或最大40重量%或最大30重量%;

[0258] -范围:2重量%至50重量%或3重量%至40重量%或4重量%至30重量%;

[0259] 重量%是相对于通过组合包含在组件套盒的组件A和组件B中的组合物获得的整个组合物的重量而言的。

[0260] 本文中描述的组件套盒的组件B和任选的组件A包含不含酸性部分的可聚合组分。

[0261] 如果需要,可以存在一种或多种不含酸性部分的可聚合组分。除非预期的目的不能实现,否则这些组分的性质和结构没有特别的限制。

[0262] 组件套盒的组件A中包含的不含酸性部分的可聚合组分可以与组件套盒的组件B中包含的不含酸性部分的可聚合组分相同或不同。

[0263] 不含酸性部分的可聚合组分通常是可自由基聚合的材料,包括烯键式不饱和单体、单体或低聚物或聚合物。

[0264] 适宜的不含酸性部分的可聚合组分可以由下式表征:

[0265]  $A_n-B-A_m$

[0266] -其中A为烯键式不饱和基团,诸如(甲基)丙烯酰基部分,

[0267] -B选自以下:(i)任选地被其它官能团(例如,卤化物(包括Cl、Br、I)、OH或它们的混合物)取代的直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷基,(ii)任选地被其它官能团(例如,卤化物、OH或它们的混合物)取代的C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>芳基;或(iii)具有4至20个碳原子的有机基团,所述碳原子由一个或多个醚、硫醚、酯、硫酯、硫代羰基、酰胺、氨基甲酸酯、羰基和/或磺酰连接基键合到彼此,

[0268] -m,n独立地选自0、1、2、3、4、5或6,条件是n+m大于0,也就是说存在至少一个A基团。

[0269] 此类可聚合材料包括单-、二-或聚-丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、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)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、称为UDMA的二氨基甲酸酯二

甲基丙烯酸酯(异构体的混合物,例如Röhm Plex 6661-0)(其为甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)与2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)的反应产物)、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、二丙烯酸1,3-丙二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丙二醇酯、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、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯、双[1-(2-(甲基)丙烯酰氧基)-对乙氧基苯基二甲基甲烷、双[1-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基)-对丙氧基-苯基-二甲基甲烷(BisGMA)、双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)-对-丙氧基苯基二甲基甲烷和异氰脲酸三甲基丙烯酸三羟乙酯;分子量为200-500的聚乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯化单体的可共聚混合物(参见例如US 4,652,274)和丙烯酸酯化低聚物(参见例如US 4,642,126);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;包含氨基甲酸酯、脲或酰胺基团的多官能(甲基)丙烯酸酯。如果需要,可使用这些可自由基聚合材料的两种或更多种的混合物。

[0270] 可存在的其它可聚合组分包括乙氧基化双酚A的二(甲基)丙烯酸酯,例如2,2'-双(4-(甲基)丙烯酰氧基四乙氧基苯基)丙烷、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺。使用的单体还可为 $\alpha$ -氰基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸和山梨酸的酯。

[0271] 也可使用EP 0 235 826中提到的甲基丙烯酸酯,例如双[3[4]-甲基丙烯酰-氧基甲基-8(9)-三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基甲基三乙二醇酯。合适的还有2,2-双-4(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基丙烷(Bis-GMA)、2,2-双-4(3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基丙烷、7,7,9-三甲基-4,13-二氧化代-3,14-二氧化杂-5,12-二氮杂十一烷-1,16-二氧化基二甲基丙烯酸酯(UDMA)、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和双羟基甲基三环-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷的二(甲基)丙烯酸酯。

[0272] 可在牙科组合物中单独或与其它烯键式不饱和单体的组合来采用这些烯键式不饱和单体。除那些组分外,可加入的其它可硬化组分包括低聚或聚合化合物,如聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯和聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。这些化合物的分子量通常小于20,000g/mol,尤其是小于15,000g/mol,并且尤其是小于10,000g/mol。

[0273] 还可以加入包含羟基部分和/或1,3-二酮部分的可聚合单体。适宜的化合物包括(甲基)丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)、(甲基)丙烯酸2-或3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸5-羟戊酯、(甲基)丙烯酸6-羟己酯、(甲基)丙烯酸10-羟癸酯、单(甲基)丙烯酸二亚烷基二醇酯,例如单(甲基)丙烯酸二甘醇酯、单(甲基)丙烯酸三甘醇酯、单(甲基)丙烯酸四甘醇酯、单(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、单(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、单(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯和其它(甲基)丙烯酸1,2-或1,3-和2,3-二羟丙酯、1,3-二(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、1,2-二(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、N-(甲基)丙烯酰基-1,2-二羟基丙胺、N-(甲基)丙烯酰基-1,3-二羟基丙胺、苯酚与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的加合物,例如(甲基)丙烯酸1-苯氧基-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸1-萘氧基-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸双酚A二缩水甘油酯等,尤其优选(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯和(甲基)丙烯酸2,3-二羟丙酯。

[0274] 具有1,3-二酮基团的可聚合组分的一个示例为甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEMA)。如果需要,可使用这些组分中的一种或多种的混合物。添加这些组分可用于调节

流变性质或影响机械性能。

- [0275] 不含酸性部分的可聚合组分通常以下列量存在：
- [0276] -下限：至少5重量%或至少10重量%或至少20重量%；
- [0277] -上限：最大65重量%或最大55重量%或最大45重量%；
- [0278] -范围：5重量%至65重量%或10重量%至55重量%或20重量%至45重量%；
- [0279] 重量%是相对于通过组合包含在组件套盒的组件A和组件B中的组合物获得的整个组合物的重量而言的。
- [0280] 本文中描述的组件套盒的组件A和组件B可以含有填料。如果需要，可以存在一种或多种填料。除非预期的目的不能实现，否则对所述填料的性质和结构没有特别的限制。
- [0281] 加入填料可以有益于例如调节流变性能如粘度。填料的含量通常还影响组合物硬化后的物理性能，如硬度或挠曲强度。
- [0282] 填料颗粒的尺寸应使得可以得到具有形成树脂基体的可硬化组分的均匀混合物。
- [0283] 填料的平均粒度可以在5nm至100μm的范围内。
- [0284] 如果需要，填料颗粒的粒径测量可以使用TEM(透射电子显微镜)方法进行，由此分析群体以得到平均颗粒直径。测量颗粒直径的一个优选方法可如下描述：
- [0285] 将约80nm厚的样品放置在具有碳稳定化的聚醋酸甲基乙烯脂基底的200目铜栅格(SPI供应(SPI Supplies)——宾夕法尼亚州西切斯特的结构探针有限公司(Structure Probe, Inc., West Chester, PA)的一个部门)上。使用JEOL 200CX(产自日本昭岛(Akishima)的日本电子株式会社(JEOL, Ltd.)，并由美国的日本电子株式会社美国有限公司(JEOL USA, Inc.)售出)在200Kv拍下透射电子显微镜图(TEM)。可以测出约50-100个颗粒的群体尺寸并确定平均直径。
- [0286] 填料(一种或多种)通常包含非酸反应性填料。非酸反应性填料为不与酸发生酸/碱反应的填料。
- [0287] 可用的非酸反应性填料包括热解法二氧化硅、基于非酸反应性氟铝硅酸盐玻璃的填料、石英、磨砂玻璃、非水溶性氟化物如CaF<sub>2</sub>、硅胶如硅酸(尤其是热解硅酸及其颗粒)、方石英、硅酸钙、硅酸锆、沸石(包括分子筛)。
- [0288] 适宜的热解法二氧化硅包括例如，得自德国哈瑙的德固赛公司(Degussa AG, (Hanau, Germany))的以商品名Aerosil™系列OX-50、-130、-150、和-200、Aerosil R8200、-R805销售的产品，得自伊利诺伊州斯科拉的卡伯特公司(Cabot Corp (Tuscola, Ill))的CAB-O-SIL™M5，以及得自瓦克公司(Wacker)的HDK类型，例如HDK-H 2000、HDK H15、HDK H18、HDK H20和HDK H30。
- [0289] 也可以使用并且为本文描述的牙科用材料提供不透射线性的填料包括重金属氧化物和氟化物。本文所用的“不透射线性”描述以常规方式使用标准牙科X-射线设备而将硬化的牙科用材料与牙齿结构区分开的能力。牙科用材料中的不透射线性在使用X-射线诊断牙齿状况的某些情况中是有利的。例如，射线不可透材料会允许对可能已经围绕填充物在牙齿组织形成的二级龋的检测。射线不可透性的所需的程度可能改变，这取决于具体应用和执业者评估X-射线胶片的期望。
- [0290] 可能优选具有大于约28的原子数的重金属的氧化物或氟化物。重金属氧化物或氟化物的选择应使得不赋予其所分散于的硬化树脂以不期望的颜色或明暗。例如，铁和钴会

是不利的,因为它们施加牙科用材料的中性牙齿颜色的暗色和对比色。更优选地,所述重金属氧化物或氟化物为具有大于30的原子数的金属的氧化物或氟化物。合适的金属氧化物为钇、锶、钡、锆、铪、铌、钽、钨、铋、钼、锡、锌、镧系元素(即包括原子数范围为57至71的元素)、铈和它们的组合的氧化物。合适的金属氟化物有例如三氟化钇和三氟化镱。最优先地,任选地在本发明的材料中包含具有大于30但小于72的原子数的重金属的氧化物和氟化物。特别优选的不透射线的金属氧化物包括氧化镧、氧化锆、氧化钇、氧化镱、氧化钡、氧化锶、氧化铈以及它们的组合。重金属氧化物颗粒可以聚集。假如这样的话,优先聚集颗粒的平均直径小于约200nm,且更优先小于约90nm。

[0291] 其它提高射线不可透性的合适填料有钡和锶的盐,尤其是硫酸锶和硫酸钡。  
[0292] 还可以使用的填料(一种或多种)包括纳米尺寸的填料例如纳米尺寸的二氧化硅。  
[0293] 适宜的纳米尺寸的颗粒通常具有约5至约80nm范围内的平均粒度。  
[0294] 优选的纳米粒度的二氧化硅可商购获得自:根据产品名称“纳尔科胶体二氧化硅”(NALCO COLLOIDAL SILICAS)可从纳尔科化学有限公司(伊利诺伊州内珀维尔)(Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill.)) (例如,优选的二氧化硅颗粒可用名称纳尔科产品1040、1042、1050、1060、2327和2329商购获得)、德克萨斯州休斯顿的日产化学美国有限公司(Nissan Chemical America Company, Houston, Texas) (例如,SNOWTEX-ZL,-OL,-O,-N,-C,-20L,-40和-50);日本的丰田通商株式会社(Admatechs Co., Ltd., Japan) (例如SX009-MIE、SX009-MIF、SC1050-MJM和SC1050-MLV);德国沃尔姆斯的格拉斯公司(Grace GmbH& Co.KG, Worms, Germany) (例如,可以商品名LUDOX,例如,P-W50、P-W30、P-X30、P-T40和P-T40AS得到的那些);德国勒沃库森的阿克苏诺贝尔化学股份有限公司(Akzo Nobel Chemicals GmbH, Leverkusen, Germany) (例如,以产品名LEVASIL (例如,50/50%、100/45%、200/30%、200A/30%、200/40%、200A/40%、300/30%和500/15%) 购得的那些);和德国勒沃库森的拜耳材料科学公司(Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany) (例如,以产品名DISPERCOLL S (例如5005、4510、4020和3030) 购得的那些)。在将纳米尺寸的二氧化硅颗粒负载入牙科用材料之前的表面处理可提供在树脂中的更稳定的分散体。优选地,表面处理使纳米尺寸的颗粒稳定,从而使得颗粒良好分散于可硬化树脂中并且得到基本上均匀的组合物。此外,优选二氧化硅可以在其至少一部分表面上用表面处理剂修饰使得稳定化的颗粒可以共聚,或者在固化期间与可硬化树脂反应。

[0295] 因此,二氧化硅颗粒以及其它合适的非酸反应性填料可用与树脂相容的表面处理剂处理。

[0296] 特别优选的表面处理剂或表面修饰剂包括能够与树脂聚合的硅烷处理试剂。优选的硅烷处理试剂包括 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,以商品名A-174从康涅狄格州丹伯里的威科OSi专业公司(Witco OSi Specialties (Danbury, Conn.)) 购得,以及 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷,以商品名G6720从宾夕法尼亚州布里斯托尔的联合化学科技公司(United Chemical Technologies (Bristol, Pa.)) 购得的产品。

[0297] 另选地,可使用表面改性剂的组合,其中至少一种试剂具有可以与可硬化树脂共聚的官能团。例如,所述聚合基团可以是烯键式不饱和官能团或易于开环聚合的环状官能团。烯键式不饱和聚合基团可以是(例如)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸酯或乙烯基基团。易于开环聚合的环状官能团一般包含杂原子,例如氧、硫或氮,优选包含氧的3元环,例如环氧化

物。可包含一般不与可硬化树脂反应的其它表面改性剂以提高分散度或流变特性。该类型的硅烷的示例包括例如,烷基或芳基聚醚、烷基、羟基烷基、羟基芳基或氨基烷基官能的硅烷。

[0298] 除无机材料外,所述(一种或多种)填料也可基于有机材料。合适的有机填料颗粒的示例包括填充或未填充的粉状聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚环氧烷等。

[0299] 如果本文中描述的组件套盒的组件A不含有具有酸性部分的可聚合组分,如果需要,组件A可以包含酸反应性填料。

[0300] 可存在于组件套盒的组件A中的酸反应性填料的示例包括酸反应性氟铝硅酸盐玻璃(有时也称为GIC玻璃)、碱性填料如钙、镁、镧、锶、锌的氧化物、氢氧化物和碳酸盐或它们的混合物。这些填料也可以进行表面处理。合适的酸反应性填料也描述于例如在GB 1,316,129和WO 95/22956(Wang等人)中。

[0301] 在填料基质中所用的填料量通常取决于该组合物的使用目的。

[0302] 如果存在,填料通常以如下的量存在:该量是相对于整个组合物的重量给出的。

[0303] -下限:至少1重量%或至少5重量%或至少10重量%。

[0304] -上限:最大90重量%或最大80重量%或最大70重量%。

[0305] -范围:1重量%至90重量%或5重量%至80重量%或10重量%至70重量%。

[0306] 如果填料的量太低,则固化组合物的机械强度可能对于预期应用而言太低。

[0307] 如果填料的量太高,则会出现不期望的处理特性,例如粘度太高或牙科硬组织的润湿和渗透性差。

[0308] 除了上述组分之外,本文中描述的组合物或组件套盒的组件还可以包含一种、两种或更多种添加剂。

[0309] 可使用的添加剂或助剂包括促进剂、抑制剂或阻滞剂、吸收剂、稳定剂、颜料、染料、表面张力抑制剂和润湿助剂、抗氧化剂及本领域技术人员熟知的其它成分。在聚合之前和之后,应调节组合物中每种成分的量和类型以提供所需的物理和处理性能。

[0310] 可使用的染料或颜料的示例包括二氧化钛或硫化锌(锌钡白)、红色氧化铁3395、Bayferrox 920Z黄、Neazopon蓝807(基于铜酞菁的染料)或Helio Fast黄ER。这些添加剂可用于牙科组合物的单独染色。

[0311] 可存在的可光漂白着色剂的示例包括玫瑰红、亚甲紫、亚甲蓝、荧光素、伊红黄、伊红Y、乙基伊红、伊红蓝、伊红B、赤藓红B、赤藓红黄共混物、甲苯胺蓝、4',5'-二溴荧光素以及它们的共混物。可光漂白着色剂的其它示例可见于US 6,444,725中。本发明的组合物的颜色还可由敏化剂赋予。

[0312] 可存在的氟化物脱模剂的示例包括天然存在或合成的氟化物矿物。这些氟化物源可任选地用表面处理剂加以处理。

[0313] 可以加入的其它添加剂包括稳定剂,尤其是自由基清除剂,例如取代和/或未取代的羟基芳族化合物(如丁基化羟基甲苯(BHT)、对苯二酚、对苯二酚单甲醚(MEHQ)、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚(2,6-二-叔丁基-4-乙氧基苯酚)、2,6-二-叔丁基-4-(二甲氨基)-甲基苯酚、2,5-二-叔丁基-对苯二酚或2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔-辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-羟基-4-甲氧二苯甲酮(UV-9)、2-(2'-羟基-4',6'-二-叔-戊基苯基)-2H-苯并三唑、2-羟基-4-正-辛氧基二苯甲酮、2-(2'-羟基-5'-甲基丙烯

酰氧乙基苯基)-2H-苯并三唑、吩噻嗪和HALS(受阻胺型光稳定剂)。此类助剂可任选地包含反应性部分以使得它们与树脂共聚。

[0314] 可加入的其它添加剂包括阻滞剂(如1,2-二苯基乙烯)、增塑剂(包括聚乙二醇衍生物、聚丙二醇、低分子量聚酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二苯酯、二(己二酸异壬酯)、磷酸三甲苯酯、石蜡油、三醋酸甘油酯、双酚A二醋酸酯、乙氧基化双酚A二醋酸酯和有机硅油)、香料、抗微生物剂、芳香剂、赋予荧光和/或乳光的试剂。

[0315] 为了增加牙科用材料的柔韧性,可以加入包括聚醋酸乙烯酯的可溶性有机聚合物和它们的共聚物。

[0316] 对这些助剂或添加剂的存在没有绝对的需要,故助剂或添加剂可根本不存在。然而,如果存在,它们通常以对预期目的无害的量存在。

[0317] 如果存在,所述添加剂通常以如下的量存在:该量是相对于整个组合物的重量给出的。

[0318] -下限:至少0.01重量%或至少0.05重量%或至少0.1重量%;

[0319] -上限:最大15重量%或最大10重量%或最大5重量%;

[0320] -范围:0.01重量%至15重量%或0.05重量%至10重量%或0.1重量%至5重量%。

[0321] 根据一个实施方案,本文中描述的组件套盒包含:

[0322] 组件A,其包含:

[0323] 包含抗坏血酸部分的组分,优选含量为0.1重量%至2重量%,

[0324] 选自亚硫酸盐、亚磷酸盐及它们的混合物的稳定剂,优选含量为0.1重量%至1重量%,

[0325] 光引发剂,优选含量为0.01重量%至0.2重量%,

[0326] 填料,优选含量为60重量%至85重量%,

[0327] 不含酸性部分的可聚合组分,优选含量为15重量%至35重量%,

[0328] 组件B,其包含:

[0329] 过渡金属组分,其包含含铜离子或铁离子的盐,优选含量为0.005重量%至0.5重量%,

[0330] 如上文中所述的具有结构R-O-O-H的有机过氧化物,其中R为(例如C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>)烷基、(例如C<sub>3</sub>至C<sub>20</sub>)支链烷基、(例如C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>)环烷基、(例如C<sub>7</sub>至C<sub>20</sub>)烷芳基或(例如C<sub>6</sub>至C<sub>12</sub>)芳基,优选含量为0.5重量%至3重量%,

[0331] 填料,优选含量为50重量%至70重量%,

[0332] 不含酸性部分的可聚合组分,优选含量为10重量%至45重量%,

[0333] 具有酸性部分的可聚合组分,优选含量为3重量%至20重量%,

[0334] 重量%相对于相应的组件A或组件B的重量而言,

[0335] 在将组件A和组件B混合后立即获得组合物与水接触后的pH值低于7,

[0336] 组件A和组件B都不包含选自以下组分的组分:包含亚磺酸盐部分的组分,

[0337] 包含巴比妥酸部分的组分,

[0338] 包含硫代巴比妥酸部分的组分,

[0339] 包含芳基硼酸盐部分的组分,

[0340] 包含芳基硼酸盐部分的组分,

- [0341] 包含硫脲部分的组分，
- [0342] 包含在组件A和组件B中的组合物在组合时形成自粘合、自蚀刻、自固化或任选双重固化的牙科用组合物。
- [0343] 包含在本文中描述的组件套盒中的组合物可以通过组合(包括混合和捏合)组合物的各个组分,优选在“安全光线”条件下获得。
- [0344] 如果需要,当提供混合物时,可采用合适的惰性溶剂。可使用任何不会与本发明组合物的组分显著反应的溶剂。
- [0345] 溶剂的示例包括但不限于具有2至10个C原子的直链、支链或环状饱和或不饱和醇、酮、酯或所述溶剂类型中两者或更多者的混合物。优选的醇溶剂包括甲醇、乙醇、异丙醇和正丙醇。
- [0346] 其它合适的有机溶剂有THF、丙酮、甲基乙基酮、环己醇、甲苯、链烷和乙酸烷基酯,尤其是乙酸乙酯。
- [0347] 可以单独使用上面提到的溶剂或以任何这些溶剂中的两者或更多者的混合物使用,前提条件是溶剂混合物不削弱粘合性能至不能获得所需结果的程度。
- [0348] 本发明还涉及通过组合(例如混合或共混)包含在本文中描述的组件套盒中的组分可获得或获得的组合物。
- [0349] 此类组合物可以含有本文中描述的引发剂体系、具有酸性部分的可聚合组分、不含酸性部分的可聚合组分、任选的填料和任选的添加剂。
- [0350] 所述组合物可包含以下量的组分：
- [0351] 包含抗坏血酸部分的组分:0.01重量%至5重量%或0.05重量%至3重量%或0.1重量%至1重量%；
- [0352] 选自亚硫酸盐、亚磷酸盐及它们的混合物的稳定剂:0.01重量%至5重量%,或0.05重量%至3重量%,或0.1重量%至1重量%，
- [0353] 过渡金属组分:0.00001重量%至3重量%或0.0001重量%至2重量%或0.001重量%至1.5重量%；
- [0354] 有机过氧化物:0.01重量%至5重量%或0.05重量%至4重量%或0.1重量%至3重量%；
- [0355] 不含酸性部分的可聚合组分:5重量%至65重量%或10重量%至55重量%或20重量%至45重量%；
- [0356] 具有酸性部分的可聚合组分:2重量%至50重量%或3重量%至40重量%或4重量%至30重量%；
- [0357] 填料:1重量%至90重量%或5重量%至80重量%或10重量%至70重量%；
- [0358] 添加剂:0.01重量%至15重量%或0.05重量%至10重量%或0.1重量%至5重量%；
- [0359] 重量%是相对于整个组合物的量而言的。
- [0360] 根据一个实施方案,本文中描述的并且通过组合组件A和组件B的组合物可获得或获得的牙科用组合物包含以下量的组分:
- [0361] 包含抗坏血酸部分的组分:0.1重量%至1重量%，
- [0362] 选自亚硫酸盐、亚磷酸盐及它们的混合物的稳定剂:0.1重量%至1重量%，

- [0363] 过渡金属组分:0.001重量%至1.5重量%，
- [0364] 有机过氧化物:0.1重量%至3重量%，
- [0365] 不含酸性部分的可聚合组分:20重量%至45重量%，
- [0366] 具有酸性部分的可聚合组分:4重量%至30重量%，
- [0367] 填料:如果存在,10重量%至70重量%，
- [0368] 添加剂:如果存在,0.1重量%至5重量%，
- [0369] 重量%是相对于整个组合物的量而言的。
- [0370] 本文中描述的组合物特别适合用作各种可以进行填充或未填充的牙科和正畸材料。

[0371] 此类材料包括直接美学修复剂材料(例如,前牙和后牙修复剂)、用于口腔硬组织的粘合剂、密封剂、洞衬剂、与任何类型托架(如金属、塑料和陶瓷)一起使用的正畸托架粘合剂、牙冠和牙桥粘固剂等。

[0372] 这些材料用于口腔中,并且邻近自然牙齿设置。如本文所用,短语“邻近设置”是指放置临时或持久与自然牙齿粘结(如粘合)或接触(如咬合或接近)的牙科用材料。本文所用的涉及牙科用材料的术语“复合材料”是指填充的牙科用材料。本文所用的术语“修复剂”是指在将其邻近牙齿放置后发生聚合的牙科用复合材料。本文所用的术语“修补物”是指在将其邻近牙齿放置前定型且聚合以用于其最终用途的复合材料(如用作牙冠、牙桥、贴面、镶嵌物、填补物等)。本文所用的术语“密封剂”是指在将其邻近牙齿设置后固化的稍稍填充的牙科用复合材料,或未填充的牙科用材料。

[0373] 本文中描述的组合物在牙科或正畸领域中的可能用途包括用作前牙或后牙填充物、粘合剂、洞衬剂、可流动材料、粘固剂、涂料组合物、根管填充物、根管密封剂或桩核构建材料。

[0374] 本文中描述的组合物可以施用于硬牙体组织的表面并且通过自固化机制或者任选地通过施加辐射来固化。

[0375] 本文中所描述的组合物的典型施用方法通常以所需的顺序包括以下步骤:

[0376] 提供通过组合(例如混合)包含在本文中描述的组件套盒的组件A和组件B中的组合物获得的组合物,

[0377] 将所述组合物与硬牙体组织,尤其是其表面接触放置,

[0378] 通过自固化机理固化所述组合物,或者任选地通过向组合物施加足以引发聚合过程的时间(例如5秒至20秒)的辐射(例如可见光)来固化所述组合物。

[0379] 由于所述组合物是自粘合的,故无需在先的蚀刻步骤或是使用粘结/底涂剂。因此,本文中描述的组合物可以用作自粘合、自蚀刻粘固剂。

[0380] 然而,如果需要,也可以应用在先蚀刻步骤或使用粘合剂/底涂剂体系。因此,本文中描述的组合物也可以用于粘合剂粘固过程(即粘固剂组合物与粘合剂组合)中。

[0381] 令人惊讶的是,发现例如,在应用本文中描述的组合物之前,用自蚀刻粘合剂处理牙齿的表面的情况下,本文中描述的固化组合物的物理/机械性能没有受到负面影响。然而,如果进行在先蚀刻和/或粘合剂粘结步骤,则本文中描述的固化组合物的粘合强度通常得到进一步改善。

[0382] 因此,根据一个实施方案,本文描述的组合物的应用过程包括以下步骤:

- [0383] 将自蚀刻粘合剂施加到硬牙体组织的表面，  
[0384] 任选地固化所述自蚀刻粘合剂，  
[0385] 提供通过组合(例如混合)包含在本文中描述的组件套盒的组件A和组件B中的组合物获得的组合物，  
[0386] 将所述组合物放置成与已用可固化自蚀刻粘合剂处理过的硬牙体组织接触，  
[0387] 通过自固化机理固化所述组合物,或者任选地通过向组合物施加足以引发聚合过程的时间(例如5秒至20秒)的辐射(例如可见光)来固化所述组合物。  
[0388] 与牙科用粘固剂相比,自蚀刻粘合剂通常具有较低的粘度。可以使用的合适的自蚀刻粘合剂包括例如Scotchbond<sup>TM</sup>Universal粘合剂或Adper<sup>TM</sup>Prompt<sup>TM</sup>L-Pop(均来自3M ESPE公司)。自蚀刻粘合剂是不需要单独的蚀刻步骤(例如通过磷酸)的粘合剂。  
[0389] 根据另一个实施方案(总蚀刻过程),本文中描述的组合物的施加过程包括以下步骤：  
[0390] 蚀刻硬牙体组织的表面(例如通过使用磷酸)并用水冲洗，  
[0391] 将粘合剂施加到蚀刻的硬牙体组织的表面上，  
[0392] 任选地固化粘合剂，  
[0393] 提供通过组合(例如混合)包含在本文中描述的组件套盒的组件A和组件B中的组合物获得的组合物，  
[0394] 使组合物与已用粘合剂处理的硬牙体组织接触放置，  
[0395] 通过自固化机理固化所述组合物,或者任选地通过向组合物施加足以引发聚合过程的时间(例如5秒至20秒)的辐射(例如可见光)来固化所述组合物，  
[0396] 与牙科用粘固剂相比,粘合剂通常具有较低的粘度。合适的总蚀刻粘合剂包括例如Adper<sup>TM</sup>Scotchbond<sup>TM</sup>1XT和Adper<sup>TM</sup>Scotchbond<sup>TM</sup>Multipurpose(均来自3M ESPE公司)。  
[0397] 合适的用于施加辐射的工具包括牙科固化灯。合适的牙科固化灯描述在US2005/0236586中。此文献的内容以引用方式并入本文。合适的牙科用固化灯还是可商购获得的,例如以商品名Elipar<sup>TM</sup>S10(3M口腔护理(3M Oral Care);3M ESPE)。  
[0398] 本文中描述的组件套盒的组件A和组件B可以包含在单独的可密封容器(例如由塑料或玻璃制成)中。  
[0399] 为了使用,从业人员可以从容器中取出足量的所含组合物的部分,并将这些部分用手在混合板上混合。  
[0400] 根据一个优选实施方案,组件A和组件B被包含在储存装置的分开的隔室中。  
[0401] 储存装置通常包括用于储存相应组件的两个隔室,每个隔室配备有用于递送相应组件的喷嘴。一旦递送足够的部分,则随后可以在混合板上手动混合组件。  
[0402] 根据另一个优选的实施方案,储存装置具有用于接收静态混合尖端的接口。混合尖端用于混合各个糊剂。静态混合尖端可以商购获得,例如自苏尔寿Mixpac公司(Sulzer Mixpac company)。  
[0403] 合适的储存装置包括料筒、注射器和管。  
[0404] 储存装置通常包括两个壳体或隔室,其具有带喷嘴的前端,和后端以及可在壳体或隔室中移动的至少一个活塞。  
[0405] 可使用的料筒描述于例如US2007/0090079或US 5,918,772中,这些专利的公开内

容以引用方式并入本文。一些可以使用的料筒可商购获得的,例如,自苏尔寿Mixpac AG (Sulzer Mixpac AG) (瑞士)。可使用的静态混合尖端描述于例如US2006/0187752或US 5,944,419中,这些专利的公开内容以引用方式并入本文。可使用的混合尖端也可商购获得自苏尔寿Mixpac AG(Sulzer Mixpac AG) (瑞士)。

[0406] 其它合适的储存装置例如描述于WO 2010/123800 (3M)、WO 2005/016783 (3M)、WO 2007/104037 (3M)、WO 2009/061884 (3M) 中,特别是WO 2009/061884 (3M) 或WO 2015/073246 (3M) 的图14中所示的装置,特别是WO 2015/07346的图1中所示的装置。这些储存装置具有注射器的形状。这些参考文献的内容也以引用方式并入本文中。

[0407] 另选地,但次优选,本文中描述的糊剂/糊剂组合物可以在两个单独的注射器中提供,并且单独的糊剂可以在使用前用手混合。

[0408] 因此,本发明还涉及一种用于储存本文中描述的组件套盒的装置,所述装置包括两个隔室,隔室A和隔室B,隔室A包含组件A并且隔室B包含组件B,组件A和组件B如本文所述,隔室A和隔室B均包括用于容纳静态混合尖端的入口的喷嘴或接口。

[0409] 组件A和组件B的混合比率相对于体积通常为3:1至1:3,优选2:1至1:2,更优选1:1。

[0410] 低粘性组合物也可储存在由两片形成的容器中,通过热密封互连并协作以形成用于容纳液体的隔室和用于容纳刷子的口袋。这些种类的装置描述在例如US 6,105,761中。

[0411] 容器的容积范围通常为0.1mL至100mL、或0.5mL至50mL、或1mL至30mL。

[0412] 取决于所选择的制剂,本文中描述的组合物可以作为液体/液体或糊剂/糊剂制剂提供。

[0413] 本发明还涉及一种引发剂体系,其包含:

[0414] 包含抗坏血酸部分的组分,

[0415] 稳定剂,所述稳定剂选自亚硫酸盐、亚磷酸盐和它们的混合物,含铜或铁离子的盐,

[0416] 有机过氧化物,优选包含具有氢过氧化物或双过氧化物部分的组分,

[0417] 其中各个组分如本文中所述。

[0418] 本发明还涉及一种引发剂体系,其包含:

[0419] 包含抗坏血酸部分的组分,

[0420] 稳定剂,所述稳定剂选自亚硫酸盐、亚磷酸盐和它们的混合物,过渡金属组分,优选包含含铜或铁离子的盐,

[0421] 具有氢过氧化物或双过氧化物部分的组分,

[0422] 其中各个组分如本文中所述。

[0423] 本发明还涉及一种引发剂体系,其包含:

[0424] 包含抗坏血酸部分的组分,

[0425] 稳定剂,所述稳定剂选自亚硫酸盐、亚磷酸盐和它们的混合物,含铜或铁离子的盐,

[0426] 具有氢过氧化物部分或双过氧化物的组分,

[0427] 敏化剂(例如包含 $\alpha$ -二酮部分的组分)和还原剂(例如叔胺),

[0428] 其中各个组分如本文中所述。

[0429] 此类引发剂体系特别适用于固化酸性组合物,特别是用于配制自粘合,自蚀刻和/或自固化组合物,包括本文中描述的那些。

[0430] 因此,本发明还涉及如本文所述的引发剂体系用于固化包含本文中描述的具有酸性部分的可聚合组分的组合物的用途或包含具有酸性部分的可聚合组分和如本文中所述的引发剂体系的组合物。

[0431] 本发明还涉及通过使用本文中描述的引发剂体系来硬化包含本文中描述的具有酸性部分的可聚合组分的牙科用组合物的方法。

[0432] 本发明还涉及包含具有酸性部分的可聚合组分、超过20重量%的填料和本发明中描述的引发剂体系的组合物。此类组合物特别可用作牙科用填充物或复合材料。

[0433] 本发明还涉及包含具有酸性部分的可聚合组分、少于15重量%的填料和本发明中描述的引发剂体系的组合物。此类组合物特别可用作牙科用粘合材料。

[0434] 引发剂体系的各个组分如本文中针对组件套盒所描述的那样。

[0435] 本文中描述的组合物或引发剂体系通常不含有以下组分:包含亚磺酸盐部分(特别是亚磺酸盐如甲苯亚磺酸钠)、巴比妥酸部分、硫代巴比妥酸部分、硼酸芳酯部分、硫脲部分的组分或它们的混合物。

[0436] 因此,根据另一个实施方案,本文中描述的组合物或引发剂体系可以不包含以下组分中的任一种或它们的组合:

[0437] 包含巴比妥酸或硫代巴比妥酸部分的组分,

[0438] 包含芳基硼酸盐部分的组分,

[0439] 包含亚磺酸盐部分的组分,

[0440] 硫脲部分,

[0441] 包含芳基硼酸盐部分的组分和包含亚磺酸盐部分的组分。

[0442] 根据一个实施方案,本文中描述的组合物不包含相对于整个组合物的重量计超过1重量%或3重量%或5重量%的量的Bis-GMA。根据一个实施方案,本文中描述的组合物基本不含Bis-GMA。

[0443] 根据另一个实施方案,本文中描述的组合物不包含相对于整个组合物的重量计超过1重量%或3重量%或5重量%的量的HEMA。根据一个实施方案,本文中描述的组合物基本不含HEMA。

[0444] 根据另一个实施方案,本文中描述的组合物不包含相对于整个组合物的重量计超过0.5重量%或1重量%或2重量%的量的水。根据一个实施方案,本文中描述的组合物基本不含水。保持低水量可有助于降低组合物不期望的膨胀的风险,并可有助于实现所需的物理性质,如足够的弯曲强度。

[0445] 根据另一个实施方案,本文中描述的组合物不包含相对于整个组合物的重量计超过0.5重量%或0.2重量%或0.1重量%的量的多元酸。通常将多元酸用于所谓的玻璃离聚物粘固剂组合物中,该组合物通过多元酸与酸反应性填料在水存在下反应而固化。因此,本文中描述的组合物不会通过在水存在下多元酸与酸反应性填料的反应而固化。

[0446] 可能存在不可避免的痕量的这些组分(例如由于所用原材料中的杂质)。然而,通常不故意以参与固化反应的量加入那些组分。

[0447] 实施例

[0448] 除非另外指明,否则所有份数和百分比均以重量计,所有的水均为去离子水,并且所有的分子量均为重均分子量。此外,除非另外指明,否则所有实验均在环境条件(23°C)下进行。此外,几乎所有的处理步骤都是在约50%相对湿度的气氛下进行的。

[0449] 方法

[0450] 粘度

[0451] 如果需要,可使用具有锥/板几何结构CP25-1的Physica MCR 301流变仪(奥地利格拉茨的安东帕公司(Anton Paar,Graz,Austria))在受控的剪切速率下于23°C下测量粘度。直径为25mm,锥角为1°,并且锥尖与板之间的间隔为49μm。剪切速率从100s<sup>-1</sup>到0.001s<sup>-1</sup>以对数形式下降。

[0452] 弯曲强度和E-模量

[0453] 该测量根据ISO 4049:2000进行。

[0454] 附着力(剪切粘结强度)

[0455] 该测量如下进行:将作为基材的牛牙齿包埋在冷固化环氧树脂中并用320号粒度SiC纸研磨以暴露出牙本质或牙釉质。最后,用水冲洗每个牙齿的表面并轻轻风干。将混合的粘固剂施加到直径为4mm并且高度为2mm的喷砂和硅烷化不锈钢棒上。将棒放置在牙齿表面上,用装置将20g/mm<sup>2</sup>的压力施加到棒上。立即去除多余的粘固剂。在自固化的情况下,施加氧抑制凝胶(例如甘油凝胶),并将设备在36°C下储存10分钟。在光固化的情况下,粘固剂从四面(每面用Elipar<sup>TM</sup>S10蚀刻10秒)光固化,并且该装置也在36°C下放置10分钟。在36°C下10分钟后,将粘结的样品从设备中取出并在36°C和100%相对湿度下储存24小时。然后用万能试验机(Zwick)以0.75mm/min的十字头速度测量剪切粘结强度(SBS)。

[0456] 为了测定弯曲强度(FS)和对牙釉质和牙本质的粘附力,将各自的组件A和组件B以1:1的比率(以体积计)混合。

[0457] 储存稳定性的测定:

[0458] 储存稳定性可以通过测量储存期间组合物的工作时间(Ta)和凝固时间(Tf)来确定。理想的是,这些参数在货架期内应保持不变。

[0459] 为了模拟长货架期,将各个组件填充到料筒中并如下储存:将组件A储存在50°C下,将组件B储存在23°C下。

[0460] 如下测定工作时间和凝固时间:

[0461] 使用具有8mm直径的板/板几何形状的Physica MCR301流变仪(安东帕,奥地利格拉茨(Anton Paar,Graz,Austria)),温度为28°C。在板之间施加粘固剂并将间隙设定为0.75mm。频率为1.25Hz,以1.75%偏转摆动。

[0462] 工作时间(Ta)定义为混合开始与到达G'和G"交点的时间之间的时间。凝固时间(Tf)定义为混合开始与混合糊剂达到100,000Pa剪切应力的时间之间的时间。

[0463] 缩写:

[0464] BaO玻璃:来自Schott的G018-053,经硅烷处理

[0465] Sr玻璃:来自Schott的GM32087,经硅烷处理

[0466] R 805:经硅烷处理的热解法二氧化硅

[0467] UDMA:氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯(Plex 6661)

[0468] TEGDMA:三乙二醇二甲基丙烯酸酯

[0469] GDP: 甘油二甲基丙烯酸酯磷酸酯

[0470] MDPA: 甲基二苯胺

[0471] CC: 樟脑醌

[0472] AP: 棕榈酸抗坏血酸盐

[0473] CaAP: 棕榈酸抗坏血酸钙盐

[0474] AHP: 叔戊基氢过氧化物

[0475] BHT: 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚

[0476] Cu: 乙酸铜一水合物

[0477] PS: 亚硫酸二正丙酯

[0478] NaCl: 氯化钠

[0479] 表1: 实施例1至2的组成

[0480]

组件A	实施例1	实施例2
组分	重量%	重量%
UDMA	18.00	18.00
TEGDMA	9.00	9.00
MDPA	0.02	0.02
CC	0.20	0.20
CaAP	1.00	1.00
PS	0.50	-
R 805	2,50	2,50
Sr玻璃	68.78	69.28

[0481]

组件 B	实施例 1	实施例 2
组分	重量%	重量%
GDP	10.00	10.00

[0482]

UDMA	21.50	21.50
TEGDMA	9.00	9.00
AHP	1.72	1.72
Cu	0.013	0.013
BHT	0.40	0.40
H <sub>2</sub> O	0.28	0.28
R 805	6.50	6.50
BaO 玻璃	50.572	50.572
NaCl	0.015	0.015

[0483] 将组件A和组件B的组合物按体积1:1混合以获得本发明组合物1 (IC1) 和比较组合物2 (CC2)。测定Ta以及Tf。

	IC 1		CC 2	
	Ta [min]	Tf [min]	Ta [min]	Tf [min]
开始	2.0	3.6	1.9	3.3
1 周	1.9	3.5	2.3	4.0
2 周	2.5	4.3	2.6	4.8
3 周	2.7	5.1	3.1	5.8
4 周	3.1	5.9	4.6	8.8

[0485] 发现:与不含稳定剂的组合物相比,含有稳定剂的组合物在4周后表现出Ta和Tf的增加的减少。

[0486] 还测试了IC1和CC2的组合物的弯曲强度和剪切粘结强度。

[0487]	IC 1	CC 2
FS[MPa]自固化	96±8	108±12
FS[MPa]光固化	105±16	108±13
SBS[MPa]自固化	19±3	14±7
SBS[MPa]光固化	15±5	16±7

[0488] 1.一种用于牙科用途的组件套盒,所述组件套盒包含组件A和组件B,组件A包含:

[0489] 包含抗坏血酸部分的组分,

[0490] 稳定剂,所述稳定剂选自亚硫酸盐、亚磷酸盐或它们的混合物,

[0491] 任选的不含酸性部分的可聚合组分,

[0492] 任选的具有酸性部分的可聚合组分,

[0493] 任选的填料,

[0494] 任选的添加剂,

[0495] 组件B包含:

[0496] 不含酸性部分的可聚合组分,

[0497] 具有酸性部分的可聚合组分,

[0498] 过渡金属组分,

[0499] 有机过氧化物,

[0500] 任选的填料,

[0501] 任选的添加剂。

[0502] 2.根据前述实施方案所述的组件套盒,

[0503] 组件A包含:

[0504] 包含抗坏血酸部分的组分,

[0505] 稳定剂,所述稳定剂选自亚硫酸盐、亚磷酸盐或它们的混合物,

[0506] 不含酸性部分的可聚合组分,

[0507] 填料,

[0508] 任选的具有酸性部分的可聚合组分,

[0509] 任选的添加剂,

[0510] 组件B包含:

- [0511] 不含酸性部分的可聚合组分，
- [0512] 具有酸性部分的可聚合组分，
- [0513] 过渡金属组分，
- [0514] 选自氢过氧化物和二过氧化物的有机过氧化物，
- [0515] 填料，
- [0516] 任选的添加剂，
- [0517] 所述组件套盒是作为糊剂/糊剂体系提供的。
- [0518] 3. 根据前述实施方案中任一项所述的组件套盒，所述组件套盒的组件A中的包含所述抗坏血酸部分的所述组分与所述稳定剂的比率在相对于摩尔计1:5至5:1的范围内。
- [0519] 4. 根据前述实施方案中任一项所述的组件套盒，
- [0520] 其中如果与湿pH敏感纸接触，所述组件A的组合物具有6至8的pH值，并且
- [0521] 其中如果与湿pH敏感纸接触，则所述组件B的组合物具有低于4的pH值。
- [0522] 5. 根据前述实施方案中任一项所述的组件套盒，所述有机过氧化物是包含结构部分R-0-O-H的氢过氧化物，其中R为烷基、支链烷基、环烷基、烷芳基或芳基部分。
- [0523] 6. 根据前述实施方案中任一项所述的组件套盒，所述有机过氧化物是包含部分R<sub>1</sub>-O-O-R<sub>2</sub>-O-O-R<sub>3</sub>的二过氧化物，其中R<sub>1</sub>和R<sub>3</sub>独立地选自H、烷基、支链烷基、环烷基、烷芳基或芳基，并且R<sub>2</sub>选自烷基或支链烷基。
- [0524] 7. 根据前述实施方案中任一项所述的组件套盒，所述过渡金属组分包含呈水合或无水形式的过渡金属Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Fe、Zn以及它们的混合物，所述过渡金属组分优选选自呈水合或无水形式的乙酸铜、氯化铜、苯甲酸铜、乙酰丙酮铜、环烷酸铜、羧酸铜、铜双(1-苯基戊-1,3-二酮)铜络合物以及它们的混合物。
- [0525] 8. 根据前述实施方案中任一项所述的组件套盒，所述稳定剂是有机亚硫酸盐或有机亚磷酸盐或它们的混合物。
- [0526] 9. 根据前述实施方案中任一项所述的组件套盒，组件A或组件B另外包含光引发剂，所述光引发剂优选包含敏化剂和不同于包含所述抗坏血酸部分的所述组分的另外的还原剂。
- [0527] 10. 一种用于牙科或正畸用途的组合物，所述组合物可通过混合前述实施方案中任一项所述的组件套盒的组件A和组件B的组合物并固化所得混合物而获得，所述组合物为自蚀刻、自粘合和自固化组合物。
- [0528] 11. 根据前述实施方案所述的牙科用组合物，如果与湿pH敏感纸接触，在将组件A和组件B混合后立即获得的所述组合物具有低于7的pH值。
- [0529] 12. 根据实施方案10至11中任一项所述的牙科用组合物，所述牙科用组合物用作前牙或后牙填充材料、粘合剂、洞衬剂、可流动材料、粘固剂、涂料组合物、根管填料、根管密封剂、桩核构建材料或它们的组合。
- [0530] 13. 根据实施方案10至12中任一项所述的牙科用组合物，所述组合物包含以下量的组分：
- [0531] 包含抗坏血酸部分的组分：0.01重量%至5重量%，
- [0532] 选自亚硫酸盐、亚磷酸盐以及它们的混合物的稳定剂：0.01重量%至5重量%，
- [0533] 过渡金属组分：0.00001重量%至3重量%，

- [0534] 有机过氧化物:0.01重量%至5重量%，
- [0535] 不含酸性部分的可聚合组分:5重量%至65重量%，
- [0536] 具有酸性部分的可聚合组分:2重量%至50重量%，
- [0537] 填料:如果存在,1重量%至90重量%，
- [0538] 添加剂:如果存在,0.01重量%至15重量%，
- [0539] 重量%是相对于整个所述组合物的量而言的。
- [0540] 14.根据实施方案10至13中任一项所述的牙科用组合物,相对于整个所述组合物的重量而言,所述牙科用组合物不包含超过2重量%的量的水。
- [0541] 15.引发剂体系用于固化酸性组合物的用途,所述酸性组合物包含具有酸性部分的可聚合组分,所述引发剂体系包含:
  - [0542] 包含抗坏血酸部分的组分,
  - [0543] 稳定剂,所述稳定剂选自亚硫酸盐、亚磷酸盐以及它们的混合物,
  - [0544] 过渡金属组分,优选含铜或铁的盐,
  - [0545] 过氧化物,优选氢过氧化物或二过氧化物。