

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480028042.0

[51] Int. Cl.

A61K 6/083 (2006.01)

A61K 6/00 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C08F 2/10 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 11 月 8 日

[11] 公开号 CN 1859894A

[22] 申请日 2004.7.28

[21] 申请号 200480028042.0

[30] 优先权

[32] 2003.9.26 [33] US [31] 10/672,814

[86] 国际申请 PCT/US2004/024489 2004.7.28

[87] 国际公布 WO2005/034884 英 2005.4.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.27

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 阿弗申·法尔萨菲

拉杰迪普·卡尔古特卡尔

乔尔·D·奥克斯曼

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 10 页 说明书 46 页

[54] 发明名称

含有芳基亚磺酸盐的牙科组合物和方法

[57] 摘要

本发明提供包括烯键式不饱和化合物和芳基亚磺酸盐的可聚合的组合物和方法。 可聚合的组合物可用作可硬化的牙科组合物。

1. 一种适用于口腔环境中的可聚合的牙科组合物，其包括：
烯键式不饱和化合物；
牙科添加剂；和
引发剂体系，其包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子
和阳离子，该阴离子为下式 I



该阳离子包括带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，其中该
芳基亚磺酸盐在 N,N-二甲基甲酰胺中，相对于银/硝酸银参考电极的氧
化电势为 0.0~+0.4 伏，及其中 Ar^1 是未取代的或用吸电子基或吸电子基
与供电子基的组合所取代的 C₆₋₃₀ 芳基和 C₃₋₃₀ 杂芳基。

2. 如权利要求 1 所述的可聚合的牙科组合物，其中牙科添加剂选
自氟化物、增白剂、抗龋齿剂(例如木糖醇)、再矿化剂(例如磷酸钙化
合物)、酶、呼吸清凉剂、麻醉剂、凝块剂、酸中和剂、化学治疗剂、
免疫反应调节剂、药物、指示剂、染料、颜料、润湿剂、表面活性剂、
缓冲剂、粘度改性剂、触变胶、填料、多元醇、抗菌剂、抗真菌剂、
稳定剂、治疗口腔干燥的药剂、脱敏剂和其组合。

3. 如权利要求 1 所述的可聚合的牙科组合物，其中所述牙科添加
剂是可光漂白的染料。

4. 如权利要求 1 所述的可聚合的牙科组合物，其中所述组合物是
选自分散体、悬浮液、乳液、溶液和其组合的形式。

5. 如权利要求 1 所述的可聚合的牙科组合物，其中所述组合物是
底物、牙科粘合剂、正牙粘合剂、涂层、密封剂、胶合剂、修复材料
或其组合。

6. 如权利要求 1 所述的可聚合的牙科组合物，其中所述引发剂体系还包括能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂。

7. 如权利要求 6 所述的可聚合的牙科组合物，其中所述敏化剂选自樟脑酮、苯偶酰、糠偶酰、3,3,6,6-四甲基环己二酮、菲醌，1-苯基-1,2-丙烷二酮和其组合。

8. 如权利要求 1 所述的可聚合的牙科组合物，其中所述引发剂体系还包括在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为 +0.4~-1.0 伏的电子受体。

9. 如权利要求 8 所述的可聚合的牙科组合物，其中所述电子受体是碘鎓盐、六芳基二咪唑、过硫酸盐、过氧化物、氧化态的金属离子或其组合。

10. 如权利要求 8 所述的可聚合的牙科组合物，其中所述引发剂体系还包括能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂。

11. 如权利要求 1 所述的可聚合的牙科组合物，其中所述引发剂体系还包括不同于芳基亚磺酸盐的还原剂。

12. 一种可聚合的组合物，其包括：

烯键式不饱和化合物；和

引发剂体系，其包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，该阴离子为下式 I



该阳离子包括带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，其中该芳基亚磺酸盐在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，及其中 Ar¹ 是未取代的或用吸电子基或吸电子基与供电子基的组合所取代的 C₆₋₃₀ 芳基和 C₃₋₃₀ 杂芳基，

其中所述可聚合的组合物是适用于所述口腔环境中的牙科材料。

13. 如权利要求 12 所述的可聚合的组合物，其中所述引发剂体系还包括能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂。

14. 如权利要求 12 所述的可聚合的组合物，其中所述引发剂体系还包括在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为 +0.4~ -1.0 伏的电子受体。

15. 如权利要求 14 所述的可聚合的组合物，其中所述引发剂体系还包括能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂。

16. 如权利要求 12 所述的可聚合的组合物，其中所述引发剂体系还包括不同于芳基亚磺酸盐的还原剂。

17. 如权利要求 12 所述的可聚合的组合物，还包括可光漂白的染料。

18. 一种硬化组合物的方法，其包括照射可聚合的牙科组合物，该牙科组合物包括：

烯键式不饱和化合物；

牙科添加剂；

能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂；和

芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，该阴离子为下式 I



该阳离子包括带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，其中该芳基亚磺酸盐在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，及其中 Ar¹ 是未取代的或用吸电子基或吸电子基与供电子基的组合所取代的 C₆₋₃₀ 芳基和 C₃₋₃₀ 杂芳基。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述敏化剂选自樟脑酮、苯偶酰、糠偶酰、3,3,6,6-四甲基环己二酮、菲醌、1-苯基-1,2-丙烷二酮和其组合。

20. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述可聚合的牙科组合物还包括在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为 +0.4~1.0 伏的电子受体。

21. 一种硬化组合物的方法，其包括：混合各成分以形成可硬化的牙科组合物；和

使该牙科组合物硬化，其中所述成分包括：

烯键式不饱和化合物；

牙科添加剂；

在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为 +0.4~1.0 伏的电子受体；和

芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，该阴离子为下式 I



该阳离子包括带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，其中该芳基亚磺酸盐在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，及其中 Ar¹ 是未取代的或用吸电子基或吸电子基与供电子基的组合所取代的 C₆₋₃₀ 芳基和 C₃₋₃₀ 杂芳基。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其中所述电子受体是碘鎓盐、六芳基二咪唑、过硫酸盐、过氧化物、氧化态的金属离子或其组合。

23. 如权利要求 21 所述的方法，其中所述成分还包括能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂。

24. 如权利要求 23 所述的方法，其中所述方法还包括照射所述可硬化的牙科组合物。

25. 一种处理牙科结构表面的方法，其包括：

将可硬化的牙科组合物涂覆到所述牙科结构表面；和
照射所述牙科组合物，

其中所述可硬化的牙科组合物包括：

烯键式不饱和化合物；

能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂；和

芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，该阴离子为下式 I



该阳离子包括带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，其中该芳基亚磺酸盐在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，及其中 Ar^1 是未取代的或用吸电子基或吸电子基与供电子基的组合所取代的 C₆₋₃₀ 芳基和 C₃₋₃₀ 杂芳基。

26. 如权利要求 25 所述的方法，其中所述可硬化的牙科组合物还包括牙科添加剂。

27. 如权利要求 25 所述的方法，其中所述敏化剂选自樟脑酮、苯偶酰、糠偶酰、3,3,6,6-四甲基环己二酮、菲酮、1-苯基-1,2-丙烷二酮和其组合。

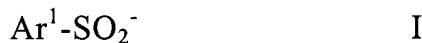
28. 如权利要求 25 所述的方法，其中所述可硬化的牙科组合物还包括在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为 +0.4~-1.0 伏的电子受体。

29. 一种处理牙科结构表面的方法，其包括：

将可硬化的牙科组合物涂覆到所述牙科结构表面；和

使所述可硬化的牙科组合物硬化，
其中所述牙科组合物包括：
烯键式不饱和化合物；
在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为
+0.4~1.0 伏的电子受体；和

芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，该阴离子
为下式 I



该阳离子包括带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，其中该
芳基亚磺酸盐在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化
电势为 0.0~+0.4 伏，及其中 Ar^1 是未取代的或用吸电子基或吸电子基与
供电子基的组合所取代的 C₆₋₃₀ 芳基和 C₃₋₃₀ 杂芳基。

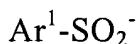
30. 如权利要求 29 所述的方法，其中所述可硬化的牙科组合物还
包括牙科添加剂。

31. 如权利要求 29 所述的方法，其中所述电子受体是碘鎓盐、六
芳基二咪唑、过硫酸盐、过氧化物、氧化态的金属离子或其组合。

32. 如权利要求 29 所述的方法，其中所述可硬化的牙科组合物还
包括能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂。

33. 如权利要求 32 所述的方法，其中所述方法还包括照射所述可
硬化的牙科组合物。

34. 一种自蚀可聚合的牙科组合物，其包括：
带有酸官能团的烯键式不饱和化合物；
不带酸官能团的烯键式不饱和化合物；和
引发剂体系，其包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子
和阳离子，该阴离子为下式 I



I

该阳离子包括带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，其中该芳基亚磺酸盐在N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为0.0~+0.4伏，及其中 Ar^1 是未取代的或用吸电子基或吸电子基与供电子基的组合所取代的C₆₋₃₀芳基和C₃₋₃₀杂芳基。

35. 如权利要求34所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述组合物是底物、牙科粘合剂、正牙粘合剂、涂层、密封剂、胶合剂、修复材料或其组合。

36. 如权利要求34所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述组合物是非水性的。

37. 如权利要求34所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述引发剂体系还包括能够吸收波长为250~1000纳米的光化射线的敏化剂。

38. 如权利要求34所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述引发剂体系还包括在N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为+0.4~-1.0伏的电子受体。

39. 如权利要求38所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述引发剂体系还包括能够吸收波长为250~1000纳米的光化射线的敏化剂。

40. 如权利要求34所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述组合物还包括填料。

41. 如权利要求40所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述填料是纳米填料。

42. 如权利要求34所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述酸

官能团包括羧酸官能团、磷酸官能团、磺酸官能团或其组合。

43. 如权利要求 34 所述的自蚀可聚合的牙科组合物，还包括可光漂白的染料。

44. 一种自蚀可聚合的牙科组合物，其包括：

带有酸官能团的烯键式不饱和化合物；

不带酸官能团的烯键式不饱和化合物；

表面活性剂；

水；和

引发剂体系，其包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，该阴离子为下式 I



该阳离子包括带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，其中该芳基亚磺酸盐在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，及其中 Ar¹ 是未取代的或用吸电子基或吸电子基与供电子基的组合所取代的 C₆₋₃₀ 芳基和 C₃₋₃₀ 杂芳基，

其中所述自蚀可聚合的牙科组合物是乳液。

45. 如权利要求 44 所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述乳液是油包水乳液。

46. 如权利要求 44 所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述乳液是物理稳定的。

47. 如权利要求 44 所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述组合物包括小于 30 wt-% 的水。

48. 如权利要求 44 所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述组合物是油包水微乳液。

49. 如权利要求 44 所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述组合物还包括填料。

50. 如权利要求 49 所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述填料是纳米填料。

51. 如权利要求 44 所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述引发剂体系还包括能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂。

52. 如权利要求 44 所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述引发剂体系还包括在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为+0.4~-1.0 伏的电子受体。

53. 如权利要求 52 所述的自蚀可聚合的牙科组合物，其中所述引发剂体系还包括能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂。

54. 如权利要求 44 所述的自蚀可聚合的牙科组合物，还包括可光漂白的染料。

55. 一种自粘合可聚合的牙科组合物，其包括：
带有酸官能团的烯键式不饱和化合物；
不带酸官能团的烯键式不饱和化合物；
至少 40 wt-% 的填料；和
引发剂体系，其包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，该阴离子为下式 I



该阳离子包括带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，其中该芳基亚磺酸盐在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，及其中 Ar¹ 是未取代的或用吸电子基或吸电子基与

供电子基的组合所取代的 C₆₋₃₀ 芳基和 C₃₋₃₀ 杂芳基。

56. 如权利要求 55 所述的自粘合可聚合的牙科组合物，其中所述组合物是非水性的。

57. 如权利要求 55 所述的自粘合可聚合的牙科组合物，其中所述酸官能团包括羧酸官能团、磷酸官能团、磺酸官能团或其组合。

58. 如权利要求 55 所述的自粘合可聚合的牙科组合物，其中所述填料是纳米填料。

59. 如权利要求 55 所述的自粘合可聚合的牙科组合物，还包括可光漂白的染料。

60. 如权利要求 55 所述的自粘合可聚合的牙科组合物，其中所述引发剂体系还包括能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂。

61. 如权利要求 55 所述的自粘合可聚合的牙科组合物，其中所述引发剂体系还包括在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为+0.4~-1.0 伏的电子受体。

62. 如权利要求 61 所述的自粘合可聚合的牙科组合物，其中所述引发剂体系还包括能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂。

含有芳基亚磺酸盐的牙科组合物和方法

背景

可聚合的组合物可用于各种牙齿和正牙应用中，包括例如，底物，牙科粘合剂，正牙粘合剂，涂层，密封剂，胶合剂，复合聚合物，修复材料和其组合。例如，可聚合的牙科粘合剂通常用于将牙科材料(例如，修复材料，如固化或未固化的复合体，如玻璃离聚物胶合剂，改性的玻璃离聚物胶合剂等；填料；密封剂；镶嵌物；裱贴物；牙冠；牙桥等)粘合到相关牙科结构。相似地，正牙粘合剂用于将正牙用具(例如，牙环，颊管，牙带，牙夹板，牙扣，舌固定器，和咬合器)粘合到牙科结构。

牙科和正牙应用中用的可聚合的组合物通常包括可聚合的成分和引发剂体系。通常，引发剂体系包括烯键式不饱和可聚合成分的自由基聚合，从而硬化组合物。在一些可聚合的组合物中，聚合包括照射组合物。在其他可聚合的组合物中，聚合包括混合引发剂体系的各成分。

需要牙科和正牙应用中用的可聚合的组合物在聚合之前具有足够的稳定性(例如，物理或化学稳定性)，但是经聚合引发后容易硬化。尽管引发剂体系的性质通常会影响各种性能平衡，但是也需要牙科组合物可用于各种引发剂体系中(例如，单组分组合物，二组分组合物，酸性组合物等)。此外，也需要在聚合过程中或聚合之后，引发剂体系不会发生不需要的颜色变化。本发明的优选实施方案满足了这些要求中的一些。

发明概述

本发明提供适用于在口腔环境中用作牙科材料的可聚合的组合

物，和使用这种组合物的方法。可聚合的组合物包括烯键式不饱和化合物和引发剂体系。在一些实施方案中，可聚合的组合物包括牙科添加剂(例如，可光漂白的染料)。可聚合的组合物可以是分散体，悬浮液，乳液，溶液，或其组合的形式。优选地，可聚合的组合物是化学稳定的。可聚合的组合物可以是，例如，底物，牙科粘合剂，正牙粘合剂，涂层，密封剂，胶合剂，修复材料，或其组合。

引发剂体系包括芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，该阴离子为下式 I



该阳离子包括带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子，其中该芳基亚磺酸盐在N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为0.0~+0.4伏，及其中 Ar^1 是未取代的或用吸电子基或吸电子基与供电子基的组合所取代的C₆₋₃₀芳基和C₃₋₃₀杂芳基。优选地，芳基亚磺酸盐与可聚合组合物中的烯键式不饱和化合物互溶。

在一些实施方案中，引发剂体系还包括敏化剂，电子受体，和/或不同于芳基亚磺酸盐的还原剂。优选地，敏化剂能够吸收波长为250~1000纳米的光化射线。优选地，该电子受体在N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为+0.4~-1.0伏。

本发明还提供硬化所述可聚合组合物的方法。所述方法通过将可硬化的牙科组合物涂覆到牙科结构表面，和硬化组合物，可用于处理牙科结构表面。

在一个实施方案中，本发明提供一种硬化可聚合的组合物的方法，其中上述引发剂体系还包括能够吸收波长为250~1000纳米的光化射线的敏化剂。该方法包括照射可聚合的组合物。可选择地，引发剂体系还包括在N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为+0.4~-1.0伏的电子受体。

在另一个实施方案中，本发明提供一种硬化可聚合的组合物的方法，其中上述引发剂体系还包括在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势为+0.4~-1.0 伏的电子受体。该方法包括：混合可聚合的组合物的各成分，形成可硬化的牙科组合物，和使该牙科组合物硬化。可选择地，引发剂体系还包括能够吸收波长为 250~1000 纳米的光化射线的敏化剂。可选择地，该方法还包括照射可硬化的牙科组合物。

在另一个方面中，本发明提供自蚀的可聚合牙科组合物和/或自粘合的可聚合牙科组合物。可选择地，组合物是非水性的。可选择地，组合物可以包括填料，可以是纳米填料。在一些实施方案中，组合物可以包括水和表面活性剂(例如，非离子表面活性剂和/或可聚合的表面活性剂)，和组合物可以是乳液(例如，油包水乳液和/或微乳液)。在一些实施方案中，乳液包括小于 30 wt-% 的水。优选地，组合物是物理和/或化学稳定的。可选择地，组合物包括牙科添加剂(例如，可光漂白的染料)。

在一个实施方案中，本发明提供一种自蚀的可聚合的牙科组合物，其包括：带有酸官能团的烯键式不饱和化合物；不带酸官能团的烯键式不饱和化合物；和上述引发剂体系。酸官能团可以包括羧酸官能团，磷酸官能团，磺酸官能团，或其组合。

在另一个实施方案中，本发明提供一种自粘合可聚合的牙科组合物，其包括：带有酸官能团的烯键式不饱和化合物；不带酸官能团的烯键式不饱和化合物；上述引发剂体系，和至少 40 wt-% 的填料。可选择地，组合物是自蚀的。

定义

本文中，术语"光化射线"指能够产生光化学活性的电磁射线。

本文中，术语"酰基"指式-(CO)R^a的一价基团，其中 R^a是烷基或芳基。

本文中，术语"链烯基"指链烯的一价基团(即，链烯是具有至少一个碳-碳双键的脂肪族化合物)。

本文中，术语"烷氧基"指式-OR 的基团，其中 R 是烷基。例子包括甲氧基，乙氧基，丙氧基，丁氧基等。

本文中，术语"烷氧基羰基"指式-(CO)OR 的一价基团，其中 R 是烷基。例子是乙氧基羰基。

本文中，术语"烷氧基磺酰基"指式-SO₃R 的一价基团，其中 R 是烷基。

本文中，术语"炔基"指炔的一价基团(即，炔是具有至少一个碳-碳三键的脂肪族化合物)。

本文中，术语"烷基"指烷烃的一价基团。烷基可以是直链、支链、环状或其组合，并通常含有 1~30 个碳原子。在一些实施方案中，烷基含有 1~20, 1~14, 1~10, 4~10, 4~8, 1~6, 或 1~4 个碳原子。烷基的例子包括但不限于甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，叔丁基，异丁基，正戊基，正己基，环己基，正辛基，正庚基，和乙基己基。

本文中，术语"烷基磺酰基"指式-SO₂R 的一价基团，其中 R 是烷基。

本文中，术语"氨基"指式-NR^b₂ 的一价基团，其中每个 R^b独立地是氢，烷基，或芳基。在伯氨基中，每个 R^b是氢。在仲氨基中，一个

R^b 是氢，另一个 R^b 是烷基或芳基。在叔氨基中，两个 R^b 都是烷基或芳基。

本文中，术语"氨基羰基"指式-(CO)NR^b₂ 的一价基团，其中每个 R^b 独立地是氢，烷基，或芳基。

本文中，术语"芳香"指碳环芳香化合物或基团和杂芳香化合物或基团。碳环芳香化合物是仅在芳环结构中含有碳原子的化合物。杂芳香化合物是在芳环结构中含有至少一个选自 S，O，N，或其组合的杂原子的化合物。

本文中，术语"芳基"指一价芳香碳环基团。芳基可以具有一个芳环，或可以包括与芳环连接或稠合的 5 个碳环结构。其他环结构可以是芳香、非芳香，或其组合。芳基的例子包括但不限于苯基，联苯基，三联苯基，蒽基，萘基，苊基，蒽醌基，菲基，蒽基，芘基，二萘嵌苯基，和芴基。

本文中，术语"芳氧基"指式-OAr 的一价基团，其中 Ar 是芳基。

本文中，术语"芳氧基羰基"指式-(CO)OAr 的一价基团，其中 Ar 是芳基。

本文中，术语"芳氧基磺酰基"指式-SO₃Ar 的一价基团，其中 Ar 是芳基。

本文中，术语"偶氮"指式-N=N-的二价基团。

本文中，术语"羰基"指式-(CO)-的二价基团，其中碳原子通过双键与氧原子连接。

本文中，术语"羧基"指式-(CO)OH 的一价基团。

本文中，术语"共轭的"指具有至少两个碳-碳双键或三键的不饱和化合物，其中碳-碳单键与碳-碳双键或三键交替。

本文中，术语"氰基"指式-CN 的基团。

本文中，术语"二烷基膦酸酯基"指式-(PO)(OR)₂ 的基团，其中 R 是烷基。本文中，式"(PO)"指磷原子通过双键与氧原子键合。

本文中，术语"二芳基膦酸酯基"指式-(PO)(OAr^b)₂ 的基团，其中 Ar^b 是杂芳基。

本文中，术语"供电子"指能够供给电子的取代基。适合的例子包括但不限于伯氨基，仲氨基，叔氨基，羟基，烷氧基，芳氧基，烷基，或其组合。

本文中，术语"吸电子"指能够吸引电子的取代基。适合的例子包括但不限于卤素，氰基，氟代烷基，全氟烷基，羧基，氨基羰基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，甲酰基，羰基，磺酸基，烷氧基磺酰基，芳氧基磺酰基，全氟烷基磺酰基，烷基磺酰基，偶氮，链烯基，炔基，二烷基膦酸酯基，二芳基膦酸酯基，或其组合。

本文中，术语"氟代烷基"指至少一个氢原子被氟原子取代的烷基。

本文中，术语"甲酰基"指式-(CO)H 的一价基团，其中碳通过双键与氧原子相连。

本文中，术语"卤代"指卤素基团(即，F，Cl，Br，或 I)。在一些实施方案中，卤代基是 F 或 Cl。

本文中，术语"卤代羰基"指式-(CO)X的一价基团，其中X是卤素基团(即，F, Cl, Br, 或I)。

本文中，术语"杂芳基"指具有5~7元芳环的一价基团，在芳环中包括一个或多个独立地选自S, O, N, 或其组合的杂原子。这种杂芳基可以与芳香、脂肪或其组合的五元环结构连接或稠合。杂芳基的例子包括但不限于喹啉基，异喹啉基，喹唑啉基，喹喔啉基，噌啉基，苯并呋喃基，苯并巯基苯基，苯并噁唑基，苯并噻唑基，苯并咪唑基，吲哚基，二氮杂萘基，苯并噻二唑基，苯并三嗪基，吩嗪基，菲啶基，吖啶基，和吲唑基等。杂芳基是杂环的子集。

本文中，术语"杂环"指具有饱和或不饱和的环结构并且在环中包括一个或多个独立地选自S, O, N, 或其组合的杂原子的一价基团。杂环可以是单环，双环，或者可以与另一个环或双环稠合。稠合环或双环可以是饱和或不饱和的，并可以是碳环或含有杂原子。

本文中，术语"羟基"指式-OH的基团。

本文中，术语"巯基"指式-SH的基团。

本文中，术语"全氟烷基"指所有氢原子都被氟原子所取代的烷基。全氟烷基是氟代烷基的子集。

本文中，术语"全氟烷基磺酰基"指式-SO₂R_f的一价基团，其中R_f是全氟烷基。

本文中，术语"磺酸基"指式-SO₃H的基团。

本文中，"粘合剂"或"牙科粘合剂"指牙齿结构(例如，牙齿)预处理

所用的组合物，从而将"牙科材料"(例如，"修复材料"，正牙用具(例如，牙环)，或"正牙粘合剂")连接到牙齿结构上。"正牙粘合剂"指一种高度(通常大于 40 wt-%)填充的组合物(与"牙科粘合剂"相比，更相似于"修复材料")，用于使正牙用具与牙齿结构(例如，牙齿)的表面连接。通常，牙齿结构表面被预处理，例如，通过浸蚀，涂底物，和/或涂覆粘合剂以增强"正牙粘合剂"与牙齿结构表面的粘合。

本文中，"非水性"组合物(例如，粘合剂)指其中水不作为成分的组合物。然而，在组合物其他成分中可以有外来的水，但是水总量对非水性组合物的稳定性(例如，贮存期)没有不利的影响。按非水性组合物的总重计，非水性组合物优选包括小于 1 wt-%，更优选小于 0.5 wt-%，最优选小于 0.1 wt-%的水。

本文中，"自蚀"组合物(或自蚀粘合组合物)指在没有用浸蚀剂预处理牙齿结构表面的情况下，可以与牙齿结构表面粘接的组合物。优选地，自蚀组合物也可以用作没有使用单独的浸蚀剂或底物的自底物。

本文中，"自粘合剂"组合物(或自粘合剂复合体)指在没有用底物或粘接剂预处理牙齿结构表面的情况下，能够与牙齿结构表面粘接的组合物。优选地，自粘合组合物也是一种没有使用单独的浸蚀剂的自蚀组合物。

本文中，"硬化"或"固化"组合物可以交换使用，指聚合和/或交联反应，包括例如涉及到组合物中所含的一种或多种材料的光聚合反应和化学聚合技术(例如，离子反应)。

本文中，"牙齿结构表面"指牙齿结构(例如，牙釉质和牙本质)和骨。

本文中，"混溶"指至少部分溶解。

本文中，"水包油"乳液指其中水形成连续相和油是不连续液滴的水包油混合物。

本文中，"油包水"乳液指其中油形成连续相和水是不连续液滴的油包水混合物。可以根据 2003 年 8 月 12 日提交的美国临时申请 60/494,603 所述的方法使用电乳液测试仪区分油包水乳液和水包油乳液。水包油乳液的电阻相对较低，可以导电，因为水形成外部或连续相，而油包水乳液不导电，或导电极差。

本文中，油包水乳液中的"油相"指制剂中的所有成分，其中各成分在水相中超过其溶解度极限；这些通常是在蒸馏水中溶解度小于 1% 的材料，然而，水相成分如盐可以降低某些油的溶解度，从而分配进油相中。

本文中，油包水乳液中的"水相"指存在的水和水可溶解的任何成分，即，在水中没有超过其溶解度限制的成分。

本文中，"物理稳定的"乳液指根据 2003 年 8 月 12 日提交的美国临时申请 60/494,603 所述的乳液稳定性测试方案，在一次(优选二次，更优选三次)的冷冻/解冻/离心循环后，乳液中没有观察到水分离。

本文中，"化学稳定的"或"保存稳定的"化合物或组合物指在室温下贮存期至少 1 年，优选至少 2 年的化合物或组合物。自粘合组合物的贮存期通常通过测定当老化的组合物与牙齿结构表面粘接时，老化的组合物是否能够提供可接受的粘接强度来测量。

本文中，"表面活性剂"指可以改变表面性能(例如，降低表面张力)的表面活性试剂，包括通常称为"润湿剂"的表面活性试剂。

本文中，除非另有所指，"一个(a)"或"一个(an)"指"至少一个"或"

一个或多个"。

优选实施方案详细说明

本发明的牙科组合物包括烯键式不饱和化合物和芳基亚磺酸盐。

优选地，芳基亚磺酸盐在烯键式不饱和化合物中是可混溶的，更优选以所用水平溶解。在一些实施方案中，优选的是，芳基亚磺酸盐在烯键式不饱和化合物中溶解至少 1 wt-%，更优选至少 5 wt-%，最优选至少 10 wt-%。相比而言，芳基亚磺酸金属盐通常在牙科组合物所用的烯键式不饱和化合物中不溶解。

通常，芳基亚磺酸盐是引发剂体系的一部分，该引发剂体系除了芳基亚磺酸盐之外还可以包括或不包括各种成分。这种成分包括，例如，敏化剂，电子受体，不同于芳基亚磺酸盐的还原剂(例如，次级还原剂)，和其组合。引发剂体系可以是热引发剂体系，光引发剂体系，或其组合。

在本发明的一些实施方案中，牙科组合物还包括牙科添加剂。本发明的一些实施方案包括牙科添加剂，如填料，表面活性剂，乳化剂，和可光漂白的染料。

本发明的牙科组合物可以是分散体，悬浮液，乳液，溶液，和其组合形式。在本发明的一些实施方案中，牙科组合物可以是油包水乳液。牙科组合物可以是，例如，树脂改性的玻璃离聚物胶合剂，常规甲基丙烯酸酯复合体，复合聚合物，和其组合。

本发明的牙科组合物可以用作底物(包括自蚀底物)，粘合剂(包括自蚀粘合剂)，正牙粘合剂，涂层，密封剂，胶合剂，和修复材料(包括填料，复合体，流动物，和修补物如牙冠，牙桥，胶合板，镶嵌物，裱贴物，等)。牙科修补物通常充填有在与牙齿相连之前成形或聚合的填料复合体。牙医或其他使用者可以将这种预成形物品研磨成或以其

他方式形成常用形状。当用作底物，粘合剂，或胶合剂时，牙科组合物可用于使修复材料(固化或未固化的)与牙科结构表面粘合。当用作正牙粘合剂时，牙科组合物可用于使正牙用具(例如，牙环，颊管，牙带，牙夹板，牙扣，舌固定器，或咬合器)与牙科结构表面粘合。

引发剂体系

芳基亚磺酸盐

已知有多种材料可在聚合反应用的引发剂体系中用作电子供体。然而，这些材料中的一些在光引发剂体系中不足够稳定。即，在活化引发剂体系之前，这些材料中的一些不能与电子受体和/或敏化剂长期混合(例如，超过一天)。此外，这些材料中的一些基于其氧化电势和稳定性而在光引发剂体系中用作电子供体，但在烯键式不饱和化合物中的溶解度有限。

本发明的一个方面是提供一种组合物，其包括电子供体，电子受体，和可选择地敏化剂。本发明的另一个方面是提供一种组合物，其包括电子供体和敏化剂。更具体而言，电子供体包括芳基亚磺酸盐。组合物可以用作自由基聚合反应的引发剂体系。引发剂体系可以用在光聚合方法，热聚合方法，或其组合中。热聚合方法包括通常的氧化还原方法，即，使用电子供体(通常还原剂)和电子受体(通常氧化剂)的方法；和通常在还原剂和氧化剂彼此接触之后，在室温下聚合。

该电子供体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏，是芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，该阴离子为下式 I



该阳离子包括带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。优选地，该阳离子具有至少一个碳原子。式 I 中的 Ar¹ 基团是未取代的或用吸电子基或吸电子基与供电子基的组合所取代的 C₆₋₃₀ 芳基和 C₃₋₃₀ 杂芳基。该电子受体在在N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原

电势为+0.4~1.0 伏。

选择具有预定范围的氧化电势的电子供体和具有预定范围的还原电势的电子受体。可以使用循环伏安法测定氧化和还原电势。如与本申请同一天提交的受让人的共同未决的美国申请 10/672,762(代理机构卷号 58634US002)所述，通过将相关化合物溶解在含有支持电解质(即，0.1 摩尔/升四丁基六氟磷酸铵)的非水性溶剂(即，N,N-二甲基甲酰胺)中，从而测量氧化和还原电势。用惰性气体如氩气冲洗得到的溶液。使用三电极结构，包括工作电极(即，玻璃碳电极)，参考电极(即，溶解在乙腈中的 0.01 摩尔/升硝酸银中的银线)，和反电极(即，铂线)。氧化或还原电势是氧化或还原反应最大电流时的电压。

在本发明中，该电子供体是芳基亚磺酸盐，该芳基亚磺酸盐包括阴离子和阳离子，该阴离子为下式 I



该阳离子包括带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。优选地，该阳离子具有至少一个碳原子。式 I 中的 Ar¹ 基团可以是未取代的或用吸电子基或吸电子基与供电子基的组合所取代的 C₆₋₃₀ 芳基和 C₃₋₃₀ 杂芳基。芳基亚磺酸盐通常溶解在能够发生自由基聚合反应的烯键式不饱和化合物和各种非极性和极性溶剂中。本文中，术语"溶解"指在给定物质如溶剂或烯键式不饱和化合物中能够溶解的量至少等于 0.1 摩尔/升的化合物。

在一些芳基亚磺酸盐中，Ar¹ 基团是具有碳环芳环的芳基。芳基可以具有一个碳环芳环，或可以具有与碳环芳环稠合或连接的额外碳环。任何连接或稠合的都可以是饱和或不饱和的。芳基经常含有 5 个环，4 个环，3 个环，2 个环，或 1 个环。芳基通常具有高达 30 个碳原子，高达 24 个碳原子，高达 18 个碳原子，高达 12 个碳原子，或高达 6 个碳原子。具有一个环或多个稠合环的芳基例子包括但不限于苯基，蒽基，萘基，苊基，菲基，菲基，二萘嵌苯基，和蒽基。单键，亚甲基(即，

-CH₂-), 羰基(即, -(CO)-), 或其组合可以连接多个环。具有多个连接不的芳基例子包括但不限于蒽醌基, 蒽基, 联苯基, 三联苯基, 9,10-二氢蒽基, 和芴基。

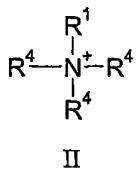
在其他芳基亚磺酸盐中, 式 I 中的 Ar¹ 基团可以是具有 5~7 元芳环的杂芳基, 在芳环中包括一个或多个独立地选自 S, O, N, 或其组合的杂原子。杂芳基可以具有一个环, 或可以具有连接或稠合到一起的多个环。任何额外连接或稠合的环都可以是碳环或含有杂原子, 且可以是饱和或不饱和的。杂芳基经常具有 5 个环, 4 个环, 3 个环, 2 个环, 或 1 个环。杂芳基通常含有高达 30 个碳原子。在一些实施方案, 杂芳基含有高达 20 个碳原子, 高达 10 个碳原子, 或高达 5 个碳原子。杂芳基的例子包括但不限于喹啉基, 异喹啉基, 喹唑啉基, 喹喔啉基, 噻吩基, 苯并呋喃基, 苯并巯基苯基, 苯并噁唑基, 苯并噻唑基, 苯并咪唑基, 吲哚基, 二氮杂萘基, 苯并噁二唑基, 苯并三嗪基, 吲嗪基, 菲啶基, 叶啶基, 氮杂菲基, 和吲唑基。

式 I 中的 Ar¹ 基团可以是未取代的或被吸电子基或吸电子基及供电子基的组合所取代, 只要芳基亚磺酸盐在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的氧化电势为 0.0~+0.4 伏。供电子基例如可以选自伯氨基, 仲氨基, 叔氨基, 羟基, 烷氧基, 芳氧基, 烷基, 或其组合。吸电子基例如可以选自卤素, 氰基, 氟代烷基, 全氟烷基, 羧基, 烷氧基羧基, 芳氧基羧基, 卤代羧基, 甲酰基, 羰基, 磺酸基, 烷氧基磺酰基, 芳氧基磺酰基, 全氟烷基磺酰基, 烷基磺酰基, 偶氮, 链烯基, 炔基, 二烷基膦酸酯基, 二芳基膦酸酯基, 或其组合。

在一些实施方案中, Ar¹ 基团包括与亚磺酸盐基团共轭的吸电子基。例如, Ar¹ 基团可以是被吸电子基所取代的苯基, 该吸电子基选自卤素, 氰基, 氟代烷基, 全氟烷基, 羧基, 氨基羧基, 烷氧基羧基, 芳氧基羧基, 卤代羧基, 甲酰基, 羰基, 磺酸基, 烷氧基磺酰基, 芳氧基磺酰基, 全氟烷基磺酰基, 烷基磺酰基, 或其组合。

式 I 的芳基亚磺酸盐阴离子的具体实例包括但不限于 4-氯苯亚磺酸盐，4-氰基苯亚磺酸盐，4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐，4-三氟甲基苯亚磺酸盐，3-三氟甲基苯亚磺酸盐，1-萘亚磺酸盐，2-萘亚磺酸盐，和 1-蒽醌亚磺酸盐。

芳基亚磺酸盐的阳离子包括带正电荷的氮原子或者带正电荷的磷原子。优选地，该阳离子具有至少一个碳原子。在一个实施方案中，芳基亚磺酸盐的阳离子是式 II



其中 R^1 是烷基或芳基，每个 R^4 独立地是氢，烷基，或芳基。 R^1 和 R^4 可以是未取代的或取代的。烷基可以用羟基所取代。芳基可以用烷基，羟基，或其组合所取代。

在式 II 的一些例子中， R^1 和每个 R^4 独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{2-30} 烷基。例如， R^1 和每个 R^4 独立地可以是具有高达 20，高达 10，高达 8，高达 6，或高达 4 个碳原子的烷基。烷基通常具有至少 2，至少 3，至少 4，至少 6，或至少 8 个碳原子。在一些化合物中烷基可以具有 4~30，8~30，3~10，4~10，4~8，或 4~6 个碳原子。在具体例子中，芳基亚磺酸盐的阳离子是四丁基铵离子。

在式 II 的其他例子中， R^1 和两个 R^4 每一个独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{2-30} 烷基。其余 R^4 是氢。在其他例子中， R^1 和一个 R^4 每一个独立地是未取代的或用羟基取代的 C_{4-30} 烷基；和两个其余的 R^4 是氢。在其他例子中， R^1 是未取代的或用羟基取代的 C_{8-30} 烷基；和 R^4 是氢。

式 II 中的 R^1 和每个 R^4 可以独立地是未取代的或用烷基，羟基，

或其组合取代的芳基。示例性阳离子是四苯基铵离子。在另一个例子中， R^1 和一个 R^4 独立地是未取代的或用烷基，羟基，或其组合取代的芳基；和其余两个 R^4 是氢。示例性阳离子是二苯基铵离子。

在其他实施方案中，芳基亚磺酸盐的阳离子是包括含有带正电荷的氮原子的 4~12 元杂环的环结构。杂环可以是饱和或不饱和的，并可含有选自氮，氧，硫，或其组合的 3 个杂原子(即，一个带正电荷的氮原子和两个选自氮，氧，硫，或其组的其他杂原子合)。环结构可以是未取代的或具有选自烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，或其组合的取代基。

阳离子环结构中的杂环可以是单环，双环，或可以稠合成另一个环或双环。稠合环或双环可以是饱和或不饱和的，并可以具有 0~3 个杂原子。环结构可包括高达 30 个碳原子，高达 24 个碳原子，高达 18 个碳原子，高达 12 个碳原子，高达 6 个碳原子，或高达 4 个碳原子和高达 6 个杂原子，高达 4 个杂原子，高达 2 个杂原子，或 1 个杂原子。在一些实施方案中，环结构是与具有 0~3 个杂原子的芳环稠合的 4~12 元杂环。

含有带正电荷的氮原子的适合五元杂环的例子包括但不限于吡咯鎓离子，吡唑鎓离子，吡咯鎓离子，咪唑鎓离子，三唑鎓离子，异噁唑鎓离子，噁唑鎓离子，噻唑鎓离子，异噻唑鎓离子，噁二唑鎓离子，噁三唑鎓离子，二噁唑鎓离子，和噁噻唑鎓离子。这些离子可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，或其组合所取代。在一些应用中，阳离子是未取代的或取代的咪唑鎓离子或噁唑鎓离子。

五元杂环可以与另一个环稠合。在一些示例性环结构中，五元杂

环与芳基稠合。示例性环结构包括但不限于吲哚离子，吲唑离子，苯并吡咯鎓离子，苯并咪唑鎓离子，苯并三唑鎓离子，苯并异噁唑鎓离子，苯并噁唑鎓离子，苯并噻唑鎓离子，苯并异噻唑鎓离子，苯并噁二唑鎓离子，苯并噁三唑鎓离子，苯并二噁唑鎓离子，苯并噁噻唑鎓离子，咔唑离子，和嘌呤鎓离子。这些离子可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，或其组合所取代。在一些应中，阳离子是未取代的或取代的苯并噁唑鎓离子或苯并噻唑鎓离子。

含有带正电荷的氮原子的适合六元杂环的例子包括但不限于吡啶鎓离子，哒嗪鎓离子，嘧啶鎓离子，吡嗪鎓离子，哌嗪鎓离子，三嗪鎓离子，噁嗪鎓离子，哌啶鎓离子，噁噻嗪鎓离子，噁二嗪鎓离子，和吗啉鎓离子。这些离子可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮，氰基，或羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，或其组合所取代。在一些应用中，阳离子是未取代的或取代的吡啶鎓离子或吗啉鎓离子。

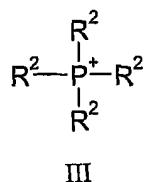
六元杂环可以与另一个环稠合。在一些示例性环结构中，六元杂环与芳基稠合。示例性环结构包括但不限于异喹啉鎓离子，喹啉鎓离子，二萘嵌苯鎓离子，喹唑啉鎓离子，苯并吡嗪鎓离子，苯并哌嗪鎓离子，苯并三嗪鎓离子，苯并噁嗪鎓离子，苯并哌啶鎓离子，苯并噁噻嗪鎓离子，苯并噁二嗪鎓离子，苯并吗啉鎓离子，萘啶鎓离子，和吖啶鎓离子。这些离子可以是未取代的或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮，氰基，或羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，或其组合所取代。

含有带正电荷的氮原子的适合七元杂环的例子包括例如氮杂䓬鎓离子和二氮杂䓬鎓离子。这些离子可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮，氰基，羧基，

基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，或其组合所取代。

双环的杂环例子包括但不限于 N-烷基化或 N-质子化的 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷和 N-烷基化或 N-质子化的 1-氮杂双环[2.2.2]辛烷，它们可以是未取代的，或用烷基，芳基，酰基，烷氧基，芳氧基，卤素，巯基，氨基，羟基，偶氮，氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，或其组合所取代。

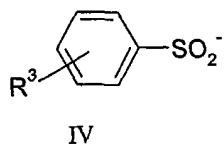
在其他实施方案中，芳基亚磺酸盐的阳离子含有式 III 的带正电荷的磷原子



其中每个 R² 独立地是未取代的或取代的烷基或芳基。烷基可以用羟基所取代。芳基可以用烷基，羟基，或其组合所取代。

在式 III 的一些例子中，所有的 R² 是芳基。例如，阳离子可以是四苯基𬭸离子。在其他例子中，一个、两个或三个 R² 是芳基，其余 R² 是 C₂₋₃₀ 烷基。

一些芳基亚磺酸盐具有式 IV 的阴离子和含有带正电荷的氮原子的阳离子



优选地，该阳离子具有至少一个碳原子。在式 IV 中，R³ 可以在苯环的邻、对或间位，并且是吸电子基，该吸电子基选自卤素，氰基，氟代烷基，全氟烷基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，甲酰基，羰基，磺酸基，烷氧基磺酰基，芳氧基磺酰基，全氟烷基磺酰基，烷基磺酰基，偶氮，链烯基，炔基，二烷基膦酸酯基，或二芳

基膦酸酯基。在一些化合物， R^3 选自氰基，羧基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，卤代羰基，甲酰基，羰基，磺酸基，烷氧基磺酰基，芳氧基磺酰基，全氟烷基磺酰基，或烷基磺酰基。在其他化合物中， R^3 是卤素，氰基，或烷氧基羰基。

式 IV 中 R^3 在苯环对位的具体实例包括 4-氰基苯亚磺酸盐，4-氯苯亚磺酸盐，4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐，和 4-三氟甲基苯亚磺酸盐。 R^3 在苯环间位的具体例子包括 3-三氟甲基苯亚磺酸盐。

对于一些应用而言，芳基亚磺酸盐包括式 IV 的阴离子和为四烷基铵离子的阳离子。四烷基铵离子的各烷基可以相同或不同，通常含有 2~30 个碳原子。例如，烷基可以含有 4~30 个碳原子，8~30 个碳原子，3~10 个碳原子，4~10 个碳原子，或 4~8 个碳原子。具体的芳基亚磺酸盐包括但不限于四丁基铵 4-氯苯亚磺酸盐，四丁基铵 4-氰基苯亚磺酸盐，四丁基铵 4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐，四丁基铵 4-三氟甲基苯亚磺酸盐，和四丁基铵 3-三氟甲基苯亚磺酸盐。

电子供体的其他具体实例包括但不限于四丁基铵 1-萘亚磺酸盐，四丁基铵 2-萘亚磺酸盐，和四丁基铵 1-蒽醌亚磺酸盐，1-乙基-3-甲基咪唑鎓 4-氰基苯亚磺酸盐，4-甲基苯亚磺酸盐，N,N-二甲基吗啉鎓 4-氰基苯亚磺酸盐，3-乙基-2-甲基苯并噁唑啉鎓 4-氰基苯亚磺酸盐，1-甲基-4-氮杂-1-氮阳离子双环[2.2.2]辛烷 4-氰基苯亚磺酸盐，和 N-十六烷基吡啶鎓 4-氰基苯亚磺酸盐。

可以按与本申请同一天提交的受让人的共同未决的美国申请 10/672,762(代理机构卷号 58634US002)所述的方法来制备芳基亚磺酸盐。

优选地，按可硬化的组合物成分的总重(包括水)计，电子供体(即，亚磺酸盐)的存在量至少为 0.01 wt-%，更优选至少 0.1 wt-%。优选地，

按可硬化的组合物成分的总重(包括水)计,亚磺酸盐的存在量不大于 10 wt-%,更优选不大于 5 wt-%。

次级还原剂

在本发明的一些实施方案中,电子供体(即芳基亚磺酸盐)可以用作氧化还原引发剂体系中的主要还原剂,可选择地,还包括次级还原剂。次级还原剂可以是可聚合的或不可聚合的。常用的次级还原剂包括包括美国专利 5,501,727 (Wang 等人)中所述的抗坏血酸,抗坏血酸衍生物和金属配合的抗坏血酸化合物;胺,特别是叔胺,如乙基 4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸酯和 4-叔丁基二甲基苯胺;芳香亚磺酸盐,如 p-甲苯亚磺酸盐和苯亚磺酸盐;硫脲,如 1-乙基-2-硫脲,四乙基硫脲,四甲基硫脲,1,1-二丁基硫脲,和 1,3-二丁基硫脲;和其混合物。其他次级还原剂可以包括氯化钴(II),氯化亚铁,硫酸亚铁,肼,羟基胺(取决于氧化剂的选择),草酸,连二亚硫酸盐或亚硫酸盐阴离子的盐,和其混合物。可以用作次级还原剂的其他化合物包括如美国专利 5,545,676 (Palazzotto)中所述的电子供体。优选地,次级还原剂是胺,更优选叔胺。

优选地,按可硬化的组合物成分的总重(包括水)计,可选择的次级还原剂存在量为至少 0.01 wt-%,更优选至少 0.05 wt-%。优选地,按可硬化的组合物成分的总重(包括水)计,可选择的次级还原剂存在量不大于 10 wt-%,更优选不大于 5 wt-%,

电子受体

在本发明的某些实施方案中,引发剂体系的成分是电子受体(例如,包括氧化剂),该电子受体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势最多为+0.4 伏,优选最多+0.1 伏,更优选最多 0.0 伏,再更优选最多-0.1 伏,最优选最多-0.5 伏。在一些实施方案中,该电子受体在 N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势至少为-1.0 伏。

选择的电子受体通常可以溶解在能够发生自由基聚合反应的烯键式不饱和化合物中。适合的电子受体包括例如氧化态的金属离子、过硫酸和其盐、过氧化物和氢过氧化物、过硼酸和其盐、高锰酸和其盐、过磷酸和其盐、碘鎓盐或其组合。

如果电子受体是氧化态的金属离子，过氧化物，过硫酸盐，或其组合，那么在引发剂体系中，在使用之前电子受体通常不与电子供体混合。这些电子受体经常可以与电子供体在室温(即，20°C~25°C)或高温(例如，150°C)下在相对较短时间内(例如，小于1小时，小于30分钟，小于10分钟，或小于5分钟)反应。这种引发剂体系可以在没有光活化的情况下引发(即，引发剂体系是热(例如氧化还原)体系)。

适合的电子受体金属离子包括例如III族金属，过渡金属，和镧系金属的离子。具体的金属离子包括但不限于Fe(III)，Co(III)，Ag(I)，Ag(II)，Cu(II)，Ce(IV)，Al(III)，Mo(VI)，和Zn(II)。具有这种金属离子的适合电子受体盐的实例包括醋酸铜(II)，氯化钴(III)，氯化铁(III)，和硫酸铈(IV)。

适合的电子受体过氧化物包括苯甲酰过氧化物，月桂基过氧化物等。适合的氢过氧化物包括枯基氢过氧化物，叔丁基氢过氧化物，过氧化钠，过氧化氢，和戊基氢过氧化物等。适合的电子受体过硫酸盐包括例如钠，钾，铯，铵，和烷基铵盐。

需要时可以使用多于一种氧化剂或多于一种芳基亚磺酸盐。也可以加入少量过渡金属化合物，以加速聚合(例如氧化还原固化)的速率。

芳基亚磺酸盐和电子受体(例如氧化剂)的存在量需足以允许足够的自由基反应速率。这可通过混除了可选择的填料之外的可硬化的组合物的所有成分，并观察是否得到硬化的物质来分析。

如果引发剂体系用在光聚合方法中(即，引发剂体系是光引发剂体系)，那么选择的可选择的电子受体通常在室温下不与电子供体(即芳基亚磺酸盐)直接反应。在一些实施方案中，在用光活化引发剂体系之前，含有电子受体，电子供体，和敏化剂的组合物通常可以贮存至少1天，并优选组合物是化学稳定的。适用于光引发剂体系中的电子受体包括但不限于碘鎓盐，六芳基二咪唑，或其组合。

在一些实施方案中，该电子受体在N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势最多为+0.1伏，优选最多0.0伏，更优选最多-0.1伏，最优选最多-0.5伏。在一些实施方案中，该电子受体在N,N-二甲基甲酰胺中相对于银/硝酸银参考电极的还原电势至少为-1.0伏。具有这种还原电势的电子受体包括碘鎓盐。碘鎓盐经常是二芳基碘鎓盐。二芳基碘鎓盐通常是保存稳定的。即，在与电子供体混合或与电子供体和敏化剂混合时，在没有光时，二芳基碘鎓盐通常不会自发地与电子供体反应，或促进与电子供体的聚合。

适合的碘鎓盐更详细地公开在美国专利3,729,313 (Smith); 3,741,769 (Smith); 3,808,006 (Smith); 4,250,053 (Smith); 4,394,403 (Smith); 5,545,676 (Palazzotto等人); 和 5,998,495 (Oxman等人)中。碘鎓盐可以是简单盐，金属配合盐，或其组合。简单盐的例子包括具有阴离子的那些(如卤化物，磺酸盐，羧酸盐，或其组合)。金属配合盐的例子包括具有阴离子的那些，如六氟磷酸盐，六氟砷酸盐，六氟锑酸盐，五氟羟基锑酸盐，四氟硼酸盐，四(五氟苯基)硼酸盐，或其组合。

可以根据Beringer等人，*J. Am. Chem. Soc.*, 81, 342 (1959)的教导，通过使相应简单的碘鎓盐(如，例如，二苯基碘鎓氯化物或二苯基碘鎓亚硫酸盐)易位来制备碘鎓金属配合盐。在具体例子中，可以通过将含有氟硼酸银，氟硼酸，和磷酸的水溶液加到二苯基碘鎓氯化物的水溶液中，从而来制备金属配合盐二苯基碘鎓四氟硼酸盐。可以过滤出沉淀的卤化银，浓缩滤液，得到二苯基碘鎓四氟硼酸盐，可用重结晶进

行纯化。

可以根据 Beringer 等人所述的来制备简单的二芳基碘鎓盐，该方法包括在硫酸中使两种芳香化合物与硫酸碘酰偶联；在乙酸-乙酸酐中使两种芳香化合物与碘酸盐偶联；在酸存在下使两种芳香化合物与碘丙烯酸酯偶联；或在酸存在下使亚碘酰化合物(例如，亚碘酰二乙酸酯)或碘酰化合物与其他芳香化合物缩合。

示例性二芳基碘鎓盐包括二苯基碘鎓氯化物，二苯基碘鎓四氟硼酸盐，二(4-甲基苯基)碘鎓四氟硼酸盐，苯基-4-甲基苯基碘鎓四氟硼酸盐，二(4-庚基苯基)碘鎓四氟硼酸盐，苯基-4-庚基苯基碘鎓四氟硼酸盐，二(3-硝基苯基)碘鎓六氟磷酸盐，二(4-氯苯基)碘鎓六氟磷酸盐，二(萘基)碘鎓四氟硼酸盐，二(4-三氟甲基苯基)碘鎓四氟硼酸盐，二苯基碘鎓六氟磷酸盐，二(4-甲基苯基)碘鎓六氟磷酸盐，二苯基碘鎓六氟砷酸盐，二(4-苯氧基苯基)碘鎓四氟硼酸盐，苯基-2-噻吩基碘鎓六氟磷酸盐，3,5-二甲基吡唑基-4-苯基碘鎓六氟磷酸盐，二苯基碘鎓六氟锑酸盐，2,2'-二苯基碘鎓四氟硼酸盐，二(2,4-二氯苯基)碘鎓六氟磷酸盐，二(4-溴苯基)碘鎓六氟磷酸盐，二(4-甲氧基苯基)碘鎓六氟磷酸盐，二(3-羧基苯基)碘鎓六氟磷酸盐，二(3-甲氧基碘酰基苯基)碘鎓六氟磷酸盐，二(4-乙酰氨基苯基)碘鎓六氟磷酸盐，二(2-苯并噻吩基)碘鎓六氟磷酸盐，二苯基碘鎓六氟锑酸盐，和二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐。

在一些应用中，电子受体是二苯基碘鎓氯化物，二苯基碘鎓六氟磷酸盐，二苯基碘鎓四氟硼酸盐，二苯基碘鎓六氟锑酸盐，二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐，或其组合。这些二芳基碘鎓盐可以促进快速反应，并且与一些其他碘鎓盐相比，更易溶解在惰性有机溶剂中。

引发剂体系可以包括六芳基二咪唑化合物作为电子受体。这种化合物可按照 *J. Org. Chem.*, 36, 2762 (1971) 所述的来合成。六芳基二咪

唑商业上可以商品名 SPEEDCURE BCIM 从 Lambson, West Yorkshire, England 得到。

在引发剂体系是光引发剂体系的实施方案中，选择的电子受体，使得电子受体溶解在适合的溶剂如醇或烯键式不饱和单体中时，形成对眼睛是无色的溶液。电子受体在醇中的溶液通常在电磁光谱的可见光区域不吸收。即，在 350 nm 时电子受体的摩尔消光系数可以小于 100 或小于 $50 \text{ l-mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。

优选地，如果用于组合物中，那么按可硬化的组合物成分的总重(包括水)计，电子受体存在量为至少 0.01 wt-%，更优选至少 0.10 wt-%。优选地，按可硬化的组合物成分的总重(包括水)计，电子受体存在量不大于 10 wt-%，更优选不大于 5 wt-%。

还原剂(例如，芳基亚磺酸盐和/或次级还原剂)或氧化剂可以按美国专利 5,154,762 (Mitra 等人)所述的进行微封装。这通常会增强可聚合的组合物的贮存稳定性，并在需要时可将还原剂和氧化剂包装在一起。例如，通过适当地选择密封剂，氧化剂和还原剂可以与酸官能化的成分和可选择的填料混合，并保持在贮存稳定态。同样，通过适当地选择水不溶密封剂，还原剂和氧化剂可以与 FAS 玻璃和水混合，并保持在贮存稳定态。

氧化还原固化体系可以与其他固化体系混合，例如，与美国专利 5,154,762 (Mitra 等人)中所述的可光聚合的组合物混合。

敏化剂

本发明的可光聚合的组合物还可以包括敏化化合物(即敏化剂)作为引发剂体系的一部分。250~1000 纳米的电磁射线(例如，光化射线)通常可用于形成受激的敏化剂。敏化剂可以是二酮，染料，颜料，或其组合。

适合的敏化剂包括但不限于酮(例如, 单酮和二酮), 香豆素染料(例如, 酮代香豆素, 如 Coumarin 153), 氧杂蒽染料(例如, Rose Bengal 和 Rhodamine 6G), 吡啶染料, 嘧唑染料, 嘻嗪染料(例如, 亚甲基蓝和亚甲基紫), 噁嗪染料(例如, Basic Blue 3 和 Nile Blue Chloride), 吲哚染料(例如, 甲基橙), 氨基酮染料, 叶啉(例如, 四氮杂叶啉), 芳香多环烃, p-取代的氨基苯乙烯基酮化合物, 氨基三芳基甲烷, 菁染料(例如, Biochemistry, 12, 3315 (1974) 中所述的菁染料), 方酸菁(squarylium)染料, 吡啶鎓染料, 苯并吡啶鎓染料, 和三芳基甲烷(例如, Malachite Green)。在一些应用中, 敏化剂包括氧杂蒽, 单酮, 二酮, 或其组合。其他适合的敏化染料公开在 F. J., Green, *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*, Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI (1990) 中。在一些实施方案中, 敏化剂是氧杂蒽染料, 如荧光素, 若丹明, 曙红, 和派若宁。

示例性单酮包括 2,2-二羟基苯甲酮, 4,4-二羟基苯甲酮, 和 2,4-二羟基苯甲酮, 二-2-吡啶基酮, 二-2-呋喃基酮, 二-2-巯基苯基酮, 苯偶姻, 苄酮, 查耳酮, Michler 酮, 2-氟-9-芴酮, 2-氯巯基吨酮, 苯乙酮, 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, 苯正丁酮, 苯戊酮, 2-, 3-, 或 4-乙酰基吡啶, 3-乙酰基香豆素等。

示例性二酮包括芳烷基二酮如蒽醌, 菲醌, o-, m-, 和 p-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。示例性 α -二酮包括 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, 二-3,3'-吲哚基乙二酮, 2,3-硼烷二酮(樟脑醌), 二乙酰基, 1,2-环己二酮, 3,3,6,6-四甲基环己二酮, 1,2-萘醌, 茚醌等。其他二酮包括 1-芳基-2-烷基-1,2-乙烷二酮, 如 1-苯基-1,2-丙烷二酮, 公开在例如美国专利 6,204,302

(Rawls 等人)中。

适于用作敏化剂的其他酮代香豆素和 p-取代的氨基苯乙烯基酮化合物列于美国专利 5,545,676 (Palazzotto) 的表 II 中。

敏化剂的摩尔消光系数高达 $150,000 \text{ 1-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。在一些应用中，敏化剂的摩尔消光系数高达 $85,000 \text{ 1-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 高达 70,000, 高达 50,000, 高达 30,000, 高达 10,000, 或高达 $5,000 \text{ 1-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

对于需要深层固化的应用而言(例如，高度填充的牙科复合体的固化)，通常选择的敏化剂其消光系数小于 $1000 \text{ 1-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。在其他应用中，在光聚合用的光化射线的波长下，消光系数小于 500 或小于 $100 \text{ 1-mole}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。 α -二酮是适于这种应用的敏化剂。可选择地，可以使用经光照射消光系数降低，光吸收降低，或在激励波长下光漂白的染料。

敏化剂也可以是美国专利 4,959,297 (Palazzotto 等人) 和 4,257,915 (Eaton) 中所述的颜料。适合的无机颜料包括但不限于二氧化钛，钛酸锶，钛酸钡，氧化锌，硫化锌，硒化锌，硫化镉，硒化镉，碲化镉，或其组合。适合的有机颜料包括但不限于酞菁蓝(颜料蓝 15)，铜多氯酞菁绿(颜料绿 7)，铜多溴氯酞菁(颜料绿 36)，花猩红(染红 29)，朱红(颜料红 23)，栗红，枣红，和芪二酸酐(芪红)，在 "Pigments-Inorganic" 和 "Pigments-Organic", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版, Volume 17, 页 788-817, John Wiley 和 Sons, New York, 1982 中公开。有机颜料也可以是半导体聚合物，公开在 Y. M. Paushkin 等人, Organic Polymeric Semiconductors, John Wiley & Sons, New York, 1974 和 J. M. Pearson, Pure and Appl. Chem., 49, 463-477 (1977) 中。

优选的敏化剂包括樟脑酮，苯偶酰，糠偶酰，3,3,6,6-四甲基环己二酮，菲醌，1-苯基-1,2-丙烷二酮，和其组合。更优选的敏化剂是樟脑酮。

优选地，如果用在组合物中，那么按可硬化的组合物成分的总重(包括水)计，敏化剂存在量至少为 0.001 wt-%，更优选至少 0.01 wt-%。优选地，按可硬化的组合物成分的总重(包括水)计，电子受体存在量不大于 3.0 wt-%，更优选不大于 1.0 wt-%。

可聚合的烯键式不饱和化合物

本发明的组合物包括一种或多种可聚合的成分，从而形成可聚合的(即可硬化的)组合物。可聚合的成分通常是烯键式不饱和化合物，并可以是单体，低聚物，或聚合物。

在某些实施方案中，组合物是可光聚合的，即，组合物含有通常是烯键式不饱和化合物的可光聚合的成分和光引发剂(即，光引发剂体系)，从而在用光化射线照射时，引发组合物的聚合(或硬化)。这种可光聚合的组合物可以是自由基可聚合的。

在某些实施方案中，组合物是化学可聚合的，即，组合物含有通常是烯键式不饱和化合物的化学可聚合的成分和化学引发剂(即，引发剂体系)，从而未用光化射线照射就能聚合，固化，或硬化组合物。这种化学可聚合的组合物有时称作"自固化"组合物，可以包括树脂-改进的玻璃离聚物胶合剂，氧化还原固化体系，和其组合。

本发明的烯键式不饱和化合物(即，含有至少一个烯键式不饱和双键的化合物)包括可以使用自由基聚合反应机理进行聚合的单体，低聚物，和聚合物。烯键式不饱和化合物的实例包括(甲基)丙烯酸酯(即，丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯)，包括单(甲基)丙烯酸酯，二(甲基)丙烯酸酯，聚(甲基)丙烯酸酯，或其组合。这种化合物可以是未取代的或用羟基所取代。这种化合物可以含有酸官能团(如下面部分所述)或没有酸官能团。

示例性烯键式不饱和化合物包括(甲基)丙烯酸甲酯, (甲基)丙烯酸乙酯, (甲基)丙烯酸异丙基酯, (甲基)丙烯酸正己基酯, (甲基)丙烯酸硬脂基酯, (甲基)丙烯酸烯丙基酯, 三(甲基)丙烯酸甘油酯, 二(甲基)丙烯酸乙二醇酯, 二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯, 二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯, 二(甲基)丙烯酸 1,3-丙二醇酯, 三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯, 三(甲基)丙烯酸 1,2,4-丁三醇酯, 二(甲基)丙烯酸 1,4-环己二醇酯, 四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯, 六(甲基)丙烯酸山梨糖醇酯, (甲基)丙烯酸四氢呋喃基酯, 双[1-(2-丙烯酰氧基)]-p-乙氧基苯基二甲基甲烷, 双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-p-丙氧基苯基二甲基甲烷, 二(甲基)丙烯酸乙氧基化的双酚 A 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), 如(甲基)丙烯酰胺, 亚甲基双-(甲基)丙烯酰胺, 和乙酰丙酮(甲基)丙烯酰胺; 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯; 聚乙二醇的双-(甲基)丙烯酸酯(优选分子量为 200-500), 丙烯酸酯的单体的可共聚合的混合物, 如公开在美国专利 4,652,274 (Boettcher 等人) 中的那些, 和丙烯酸酯的低聚物, 如公开在美国专利 4,642,126 (Zador 等人) 中的那些; 和乙烯基化合物, 如苯乙烯, 邻苯二甲酸二烯丙基酯, 琥珀酸二乙烯基酯, 己二酸二乙烯基酯和邻苯二甲酸二乙烯基酯。其他适合的自由基可聚合的化合物包括硅氧烷官能化的(甲基)丙烯酸酯, 例如, 公开在 WO-00/38619 (Guggenberger 等人), WO-01/92271 (Weinmann 等人), WO-01/07444 (Guggenberger 等人), WO-00/42092 (Guggenberger 等人) 中, 和氟聚物官能化的(甲基)丙烯酸酯, 例如, 公开在美国专利 5,076,844 (Fock 等人), 美国专利 4,356,296 (Griffith 等人), EP-0373 384 (Wagenknecht 等人), EP-0201 031 (Reiners 等人), 和 EP-0201 778 (Reiners 等人) 中。需要时可以使用两种或多种自由基可聚合的化合物的混合物。

烯键式不饱和化合物在一个分子中也可以含有羟基和自由基活性的官能团。这种材料的实例包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯, 如(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯和(甲基)丙烯酸 2-羟丙基酯; 甘油单-和二-(甲基)丙烯酸酯; 三羟甲基丙烷单-和二-(甲基)丙烯酸酯; 季戊四醇单-, 二-, 和三-(甲

基)丙烯酸酯；山梨糖醇单-, 二-, 三-, 四-, 和五-(甲基)丙烯酸酯；和 2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷(bisGMA)。适合的烯键式不饱和化合物也可从各种商业源得到，如 Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, Rhom 和 Tech, Inc., Darmstadt, Germany。需要时可以使用烯键式不饱和化合物的混合物。

牙科组合物中优选的烯键式不饱和化合物包括包括甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯(HEMA), PEGDMA(二甲基丙烯酸聚乙二醇酯，分子量约 400), bisGMA, UDMA (氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯), GDMA (二甲基丙烯酸甘油酯), TEGDMA (二甲基丙烯酸三乙二醇酯)，公开在美国专利 6,030,606 (Holmes)中的 bisEMA6, 和 NPGDMA (新戊二醇二甲基丙烯酸酯)。需要时可以使用烯键式不饱和化合物的各种组合。

优选地，按未充填的组合物总重计，本发明的组合物包括至少 5 wt-%，更优选至少 10 wt-%，最优选至少 15 wt-%的烯键式不饱和化合物。优选地，按未充填的组合物总重计，本发明的组合物包括至多 95 wt-%，更优选至多 90 wt-%，最优选至多 80 wt-%的烯键式不饱和化合物。

可聚合的带有酸官能团的烯键式不饱和化合物

本文中，带有酸官能团的烯键式不饱和化合物包括具有烯键不饱和键及酸和/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，酰卤，和焦磷酸酯。这种带有酸官能团的烯键式不饱和化合物存在于本发明的某些实施方案中。

示例性带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，如甘油磷酸酯单(甲基)丙烯酸酯，甘油磷酸酯二(甲基)丙烯酸酯，羟乙基(甲基)丙烯酸酯磷酸酯，柠檬酸二或三(甲基)丙烯酸酯，聚(甲基)丙烯酸酯的低聚马来酸，聚(甲基)丙烯酸酯的聚马来酸，聚(甲基)丙烯酸酯的聚(甲基)丙烯酸，聚(甲基)丙烯酸酯的多羧基-多膦酸，

聚(甲基)丙烯酸酯的多氯磷酸，聚(甲基)丙烯酸酯的多磺酸酯，聚(甲基)丙烯酸酯的多硼酸等。本发明某些优选的组合物包括具有至少一个P-OH部分的带有酸官能团的烯键式不饱和化合物。

这些化合物中的某些例如可以作为(甲基)丙烯酸异氰酸酯基烷基酯和羧酸的反应产物得到(例如，二羟基甲基丙酸的二异氰酸酯基乙基甲基丙烯酸酯衍生物(PDMA)或柠檬酸的二异氰酸酯基乙基甲基丙烯酸酯衍生物(CDMA))。其他具有酸官能团和烯键式不饱和成分的化合物公开在美国专利 4,872,936 (Engelbrecht)和 5,130,347 (Mitra)中。可以使用各种含有烯键式不饱和键和酸部分的化合物。需要时可以使用这类化合物的混合物。

其他带有酸官能团的烯键式不饱和化合物包括例如可聚合的双膦酸，公开在例如 2002 年 12 月 30 日提交的美国临时申请 60/437,106 中；AA：ITA：IEM (通过使 AA：ITA 共聚物与足够甲基丙烯酸 2-异氰酸酯基乙基酯反应，将共聚物的部分酸基团转化成悬挂的甲基丙烯酸酯基团，而得到的带有悬挂的甲基丙烯酸酯的丙烯酸：衣康酸的共聚物，例如，公开在美国专利 5,130,347 (Mitra)的实施例 11 中；和美国专利 4,259,075 (Yamauchi 等人)，4,499,251 (Omura 等人)，4,537,940 (Omura 等人)，4,539,382 (Omura 等人)，5,530,038 (Yamamoto 等人)，6,458,868 (Okada 等人)，和欧洲专利申请公开 EP 712,622 (Tokuyama Corp.)和 EP 1,051,961 (Kuraray Co., Ltd.)中所述的那些。此外，烯键式不饱和磷酰基化的化合物和羧酸功能聚合物的组合公开在例如美国专利 5,256,447 (Oxman 等人)中。

优选地，当一种或多种带有酸官能团的烯键式不饱和化合物存在于本发明的组合物中时，按未充填的组合物总重计，组合物包括至少 1 wt-%，更优选至少 3 wt-%，和最优选至少 5 wt-%的带有酸官能团的烯键式不饱和化合物。优选地，按未充填的组合物总重计，本发明的组合物包括至多 80 wt-%，更优选至多 70 wt-%，和最优选至多 60 wt-%

的带有酸官能团的烯键式不饱和化合物。

牙科添加剂

本发明某些实施方案可以包括一种或多种牙科添加剂。示例性牙科添加剂包括氟化物，增白剂，抗龋齿剂(例如，木糖醇)，再矿化剂(例如，磷酸钙化合物)，酶，呼吸清凉剂，麻醉剂，凝块剂，酸中和剂，化学治疗剂，免疫反应调节剂，药物，指示剂，染料，颜料，润湿剂，表面活性剂，缓冲剂，粘度改性剂，触变胶，填料，多元醇，抗菌剂，抗真菌剂，稳定剂，治疗口腔干燥的药剂，脱敏剂，和其组合。下面更详细地说明上述添加剂中的一些。

氟化物

适合的氟化物包括例如在美国专利 5,607,663 (Rozzi 等人), 5,662,887 (Rozzi 等人), 5,866,630 (Mitra 等人), 5,876,208 (Mitra 等人), 5,888,491 (Mitra 等人), 和 6,312,668 (Mitra 等人) 中所述的氟化物盐类。优选的氟化物释放源包括例如公开在美国专利 4,871,786 (Aasen 等人) 中的四氟硼酸盐阴离子。氟化物释放源的优选重复单元包括三甲基铵甲基甲基丙烯酸酯。

填料

本发明的组合物可含有填料。填料可以选自牙科应用中所用的组合物中的各种材料中的一种或多种，如现在牙科修复组合物中所用的填料等。

填料优选是精细分散的。填料可以具有单峰或多峰(例如，双峰)粒径分布。优选地，填料的最大粒径(粒子最大尺寸，通常指直径)小于 5 微米，更优选小于 0.5 微米，最优选小于 0.1 微米。优选地，填料的平均粒径小于 0.1 微米，更优选小于 0.075 微米。

填料可以是无机材料。也可以是在树脂体系中不溶的交联有机材

料，并可选择地用无机填料充填。在任何情况下，填料应该是无毒的，并适用于口腔中。填料可能透不过射线或者可以透过射线。填料通常在水中基本上不溶。

适合的无机填料实例是天然或合成材料，包括但不限于：石英；氮化物(例如，氮化硅)；衍生于例如 Zr, Sr, Ce, Sb, Sn, Ba, Zn, 和 Al 的玻璃；长石；硼硅酸盐玻璃；高岭石；滑石；氧化钛；低 Mohs 硬度填料，如公开在美国专利 4,695,251 (Randklev)中的那些；和亚微型氧化硅粒子(例如，热解氧化硅，如以商品名 AEROSIL 从 Degussa Corp., Akron, OH 得到的那些，包括"OX 50", "130", "150"和"200" 氧化硅，从 Cabot Corp., Tuscola, IL 得到的 CAB-O-SIL M5 氧化硅)。适合的有机填料粒子实例包括充填或未充填的粉状聚碳酸酯、降环氧物等。

优选的非酸反应性填料粒子是石英，亚微型氧化硅，和美国专利 4,503,169 (Randklev)中所述的非玻璃质微粒子。还可使用这些非酸反应性填料的混合物，及从有机和无机材料制得的混合填料。

填料粒子的表面也可以用偶联剂处理，从而增强填料和树脂间的键合。适用的偶联剂包括 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 -氨基丙基三甲氧基硅烷等。

填料也可以是酸反应性填料。酸反应性填料通常与酸功能树脂成分混合使用，并可以与非反应性填料混合使用，或不与其混合。如果需要，酸反应性填料也可以具有释放氟化物的性能。适合的酸反应性填料包括金属氧化物，玻璃，和金属盐。优选的金属氧化物包括氧化钡，氧化钙，氧化镁，和氧化锌。优选的玻璃包括硼酸盐玻璃，磷酸盐玻璃，和氟铝硅酸盐("FAS")玻璃。FAS 玻璃是特别优选的。FAS 玻璃优选含有足量可洗脱的阳离子，从而当玻璃与可硬化的组合物的成分混合时，将形成硬化的牙科组合物。玻璃优选也含有足量可洗脱的

氟离子，从而硬化的组合物将具有防龋性能。使用 FAS 玻璃制造领域中的技术人员所熟悉的技术，也可从含有氟化物，氧化铝，和其他玻璃成分的熔融体制造玻璃。FAS 玻璃优选是足够分散的粒子形式，从而它们能够方便地与其他胶合剂成分混合，并且当生成的混合物被用于口中时效果的更好。

优选地，使用例如沉淀式分析仪测得，FAS 玻璃的平均粒径(通常，直径)不大于约 10 微米，更优选不大于 5 微米。适合的 FAS 玻璃对于本领域所属技术人员而言是熟悉的，并可从各种商业源得到，许多可从现有玻璃离聚物胶合剂中得到，如可按商品名 VITREMER，VITREBOND，RELY X LUTING CEMENT 和 KETAC-FIL (3M ESPE Dental Product, St. Paul, MN), FUJI II, GC FUJI LC 和 FUJI IX (G-C Dental Industrial Corp., Tokyo, Japan)和 CHEMFIL Superior (Dentsply International, York, PA)得到的那些。需要时可以使用填料混合物。

FAS 玻璃可选择地被进行表面处理。适合的表面处理包括但不限于酸洗(例如，用磷酸处理)，用磷酸盐处理，用螯合剂(如酒石酸)处理，和用硅烷或者用酸性或碱性硅烷醇溶液处理。优选地，处理溶液或处理的玻璃的 pH 被调节到中性或接近中性，因为这样可以提高可硬化的组合物的保存稳定性。

在某些组合物中，在可硬化的组合物中可以使用酸反应性和非酸反应性填料的混合物。

其他适合的填料公开在美国专利 6,387,981 (Zhang 等人)和 6,572,693 (Wu 等人)及国际公开 WO 01/30306 (Windisch 等人)和 WO 01/30307 (Zhang 等人)中。这些文献中所述的填料成分包括纳米尺寸的氧化硅粒子和金属氧化物粒子，如钇，锶，钡，锆，铪，铌，钽，钨，铋，钼，锡，锌，镧系元素(即原子序数为 57~71 的元素)，和铈的氧化物，和其组合。

对于包括填料(例如，牙科粘合组合物)的本发明实施方案而言，按组合物总重计，组合物优选地包括至少 1 wt-%，更优选至少 2 wt-%，和最优选至少 5 wt-%的填料。对于这种实施方案，按组合物总重计，本发明的组合物优选地包括至多 40 wt-%，更优选至多 20 wt-%，和最优选至多 15 wt-%的填料。

对于其他实施方案(例如，其中组合物是牙科修复剂或正牙粘合剂)而言，按组合物总重计，本发明的组合物优选地包括至少 40 wt-%，更优选至少 45 wt-%，和最优选至少 50 wt-%的填料。对于这种实施方案而言，按组合物总重计，本发明的组合物优选地包括至多 90 wt-%，更优选至多 80 wt-%，再更优选至多 70 wt-%的填料，和最优选至多 50 wt-%的填料。

表面活性剂，乳化剂，和油包水乳液

在本发明的一些实施方案中使用表面活性剂，例如，有助于制备稳定乳液形式的牙科组合物。

按乳液总重计，乳液优选地包括至少 1 wt-%的水，更优选至少 3 wt-%的水，对于某些实施方案而言，最优选乳液包括至少 5 wt-%的水。按乳液总重计，其优选地包括不超过 70 wt-%的水，更优选不超过 50 wt-%的水。

通常，乳化剂和/或表面活性剂用于制备本发明的乳液。在水相中加入低水平的稳定化成分也是有利的。盐如硫酸镁可能是有用的乳液稳定化剂。加入水溶性树胶，如瓜尔胶衍生物，黄原胶，和增稠剂，如羟基乙基纤维素，羟基丙基纤维素和羧基乙烯基聚合物，可能有助于稳定乳液。

制备油包水微乳液的一般方法包括分别加热油相(含有聚合物和

可选择的成分，例如，表面活性剂)和水相(含有可选择的成分，例如，表面活性剂和/或稳定化成分)，在良好搅拌下将水相缓慢加到油相中。均质化是优选的，但不是必须的。经冷却，可以加入其他可选择的成分，例如，填料。为制备其他油包水微乳液，不需要加热。通常成功地制备微乳液取决于各种因素，如温度、混合比和时间，剪切力等。

微乳液可以是水包油(O/I)或油包水(W/O)型，但后一种对于本发明是特别有利的。在分散至多 100 纳米的水滴的条件下形成油包水型微乳液，通常通过在水/油界面上吸附表面活性剂和共表面活性剂以降低界面表面张力来得到。微乳液理论公开在科学文献中，包括例如 Leung 等人，第 9 章，“Surfactants in Chemical Process Engineering”，Marcel Dekker (1988)；Overbeek 等人，“Surfactants” in *Microemulsions*，Academic Press (1984)；Safran 等人，*Phys. Rev. Lett.*，50：1930 (1983)；Ruckenstein 等人，*J. Chem. Soc. Faraday Trans.*，2，71：1690 (1975)；和 Ostrovsky 等人，*J. Colloid. Interface Sci.*，102：206 (1984)。

在制备油包水微乳液的一般过程中，在最终步骤中，缓慢将水加到组合物的其余成分中，直到形成初始浑浊。通过在此“滴定”过程中，微乳液在初始浑浊时形成。这通常需要按组合物总重计 8 wt-%~12 wt-%的水。通常，通过简单的混合形成微乳液，在加入水之前不需要单独地预混合或加热组合物的油和水成分。

可光漂白的染料

在一些实施方案中，本发明的组合物优选其开始颜色明显不同于牙齿结构。优选通过使用光漂白的染料使组合物具有颜色。按组合物总重计，组合物优选地包括至少 0.001 wt-% 的可光漂白的染料，更优选至少 0.002 wt-% 可光漂白的染料。按组合物总重计，组合物优选地包括至多 1 wt-% 的可光漂白的染料，和更优选至多 0.1 wt-% 的可光漂白的染料。可光漂白的染料的量可根据其消光系数，人眼辨别开始颜色的能力，和所需的颜色变化而变化。

可光漂白的染料的颜色形成和漂白特性随各种因素变化，包括例如空气中的酸强度，介电常数，极性，氧量，和湿度。然而，通过照射组合物并分析颜色变化，可以容易地测定染料的漂白性能。优选地，至少一种可光漂白的染料至少部分地溶解在可硬化的树脂中。

示例性的可光漂白的染料公开在例如美国专利 6,331,080 (Cole 等人), 6,444,725 (Trom 等人), 和 6,528,555 (Nikutowski 等人)中。优选的染料包括例如玫瑰红，亚甲基紫，亚甲基蓝，荧光素，曙红黄，曙红 Y，乙基曙红，曙红蓝，曙红 B，赤藓红 B，赤藓红黄色共混物，甲苯胺蓝，4',5'-二溴荧光素，和其组合。

本发明组合物的颜色变化可用光引发。优选地，使用光化射线引发组合物的颜色变化，使用例如在足够时间内发射可见或近红外(IR)光的牙科固化光。引发本发明组合物中颜色变化的机理可以与硬化树脂的硬化机理分开或基本上同时进行。例如，当化学(例如，氧化还原引发)或热引发聚合时，组合物可以硬化，从开始颜色到最终颜色的颜色变化可以在经光化射线照射而发生硬化过程之后发生。

组合物颜色从开始颜色到最终颜色的变化优选地通过下面的颜色测试来量化。使用颜色测试，测定 ΔE^* 值，其表明 3-维颜色空间的总颜色变化。在正常照明条件下，人眼可以检测到约 3 ΔE^* 单位的颜色变化。本发明的牙科组合物优选地颜色变化 ΔE^* 为至少 20；更优选， ΔE^* 为至少 30；最优选 ΔE^* 为至少 40。

其他添加剂

可选择地，本发明的组合物含有稀释剂(例如，水)和/或溶剂(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)，和其他非水性溶剂(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))。需要时，本发明的组合物可以含有其他

可选择的添加剂，如抑制剂，加速剂，和本领域所属技术人员熟悉的其他成分。

牙科组合物的制备和用途

使用常规混合技术，通过使至少一种烯键式不饱和化合物，芳基亚磺酸盐，可选择的电子受体，和可选择的敏化剂混合，来制备本发明的可聚合的(即，可硬化的)牙科组合物。生成的组合物可选择地含有牙科添加剂(例如，填料，表面活性剂，可漂白的染料)，水，共溶剂，和上述其他添加剂。在使用时，组合物可以含有光引发剂体系(例如，包括芳基亚磺酸盐电子供体，敏化剂，和可选择地电子受体)，并通过光引发硬化，或可以含有热引发剂体系(例如，包括芳基亚磺酸盐电子供体和电子受体)，并通过化学聚合如氧化还原固化机理来硬化。可选择地，可硬化的组合物可以含有引发剂体系(例如，包括芳基亚磺酸盐电子供体，敏化剂，和电子受体)，使得组合物可以是可光聚合的和可化学聚合的组合物。

本发明的可聚合的组合物可以各种形式供给，包括一部分体系和多部分体系，例如，两部分粉末/液体，糊状物/液体，和糊状物/糊状物体系。也可以使用其他利用多部分组合的形式(即，两部分或多部分的组合)，每一部分是粉末，液体，凝胶，或糊状物形式。在氧化还原多部分体系中，一部分通常含有电子受体(例如，氧化剂)，另一部分通常含有还原剂(例如，芳基亚磺酸盐)。

可硬化的组合物的成分可以包括在试剂盒中，其中包装了组合物，从而保存成分，直到需要时为止。

当用作牙科组合物时，可以使用常规技术混合可硬化的组合物的各成分并临床应用。通常需要固化光来引发可光聚合的组合物。组合物可以是复合体或修复材料的形式，并与牙科结构极好地粘合。可选择地，在牙科结构上可以使用底物层，在其上使用可硬化的组合物。

例如含有 FAS 玻璃或其他氟化物释放材料的组合物也可以提供极好的长期氟化物释放。本发明的一些实施方案可以提供树脂改性的玻璃离聚物胶合剂或粘合剂，它们能够固化，而不需要使用光或其他外部固化能量，不需要预处理，具有改进的物理性能，包括弯折强度，并具有较高的氟化物释放，从而防止龋齿。

本发明的组合物特别适用于各种形式的牙科材料，其可以是填充或未填充的。它们可以用在密封剂或粘合剂中，通常是略微填充的复合体(按组合物总重计，25 wt-%填料)或未填充的组合物，它们在与牙齿相连之后固化(即，使牙科材料临时或永久地粘合或接触牙齿)。它们可以用在胶合剂中，通常是填充的组合物(优选地含有大于 25 wt-%的填料，更优选大于 40 wt-%的填料；优选含有 90 wt-%的填料)。它们也可以用在修复材料中，包括在与牙齿相连之后聚合的复合体，如填充材料。它们也用在修补物中，在与牙齿相连之前成形并聚合以最终使用(例如，作为牙冠，牙桥，胶合板，镶嵌物，裱贴物等)。

组合物可以用于临床应用中，其中难于固化常规可光固化的胶合剂。这种应用包括但不限于深度修复，大牙冠或中心积累，牙髓修复，正牙牙环(包括预涂覆的牙环，其中例如糊状物部分可预涂覆到牙环上，液体部分可以稍后刷到牙齿上)，牙带，颊管，和其他装置的安装，金属牙冠或其他不透光的修补装置与牙齿的接合，和不能到达口腔的其他修复材料的应用。

使用本发明组合物的示例性方法公开在实施例中。在本发明一些实施方案中，使组合物(优选地，粘合剂)有效地浸蚀牙齿结构表面的条件包括用刷子涂粘合剂和/或粘合剂/稀释剂混合物，从而混合/摩擦牙齿结构表面，时间要有效地浸蚀(即，至少 3 秒)，通常至少 5 秒，经常至少 10 秒，和有时至少 20 秒。

使牙科材料与牙齿结构表面粘接的方法优选地在至少 7 MPa，更

优选至少 15MPa，最优选至少 20 MPa 下粘接牙釉质或牙本质(或优选地，二者都有)。

下面的实施例进一步阐明本发明的目的和优点，但是这些实施例中所述的特定材料和其量以及其他条件和细节不应被解释为不适当当地限制本发明。除非另有所指，所有的份数和百分比都是按重量计，所有的水都是去离子水，和所有的分子量都是重均分子量。

实施例

测试方法

自固化效率

两部分"自固化"试样由树脂或糊状物形式的(即，填充的糊状物)部分 A 和部分 B 组成。在室温下，将部分 A 的一部分(0.1 g)和部分 B 的一部分(0.1 g)分配到两个珠形式的牙科混合垫上。用抹刀混合两部分 20 秒，并立即转移到 37°C 炉中。通过使球形涂覆器在每约 30 秒通过混合物，直到球形涂覆器拉动混合物本身并将其撕裂，或当到达 10 分钟最大测试时间，从而测定得到的混合物的胶凝点。

光固化效率

将树脂或树脂加填料(即，充填的糊)的试样(0.1 g)从注射器中注射至珠形的牙科混合垫上。用 XL 3000 卤素牙科灯(3M Company)照射试样 40 秒。照射后，用牙科不锈钢抹刀的刀刃以约 2 Kgf 的力切割固化的试样。没有锯齿时固化记为"OK"；当在较少或没有锯齿但试样碎成片时记为 "Brittle(脆)"；或当试样为液体或糊状物态时记为 "No Setting(未固化)"。在表 1 中，"YES"等于"OK"；"NO"等于"No Setting"。

保存稳定性

将试样贮存在 45°C(30% 相对湿度)，每天进行分析，3 天后按周分析，以测定试样的贮存稳定性。如果试样是未硬化的形式，并且如果样品与新制相对糊状物(两部分"自固化"组合物的部分 A 或部分 B)以部

分 A(具有还原剂)/部分 B(具有氧化剂) = 3/1 的重量比混合 20 秒时, 形成硬化的组合物, 则确定给定时间下的糊状物试样(两部分"自固化"(即, 氧化还原)组合物的部分 A 或部分 B)的稳定性。记录试样保持稳定的天数。

"光固化"组合物与牙釉质或牙本质的粘合

对于给定试样而言, 对牙釉质或牙本质的粘合剂强度按下面的过程分析。

准备牙齿。对于每个试样而言, 将相似年龄和外观的 5 个牛齿部分地嵌在圆丙烯酸盘中。使用安装在宝石轮上的 Grade 120 碳化硅纸衬研磨器将每个牙齿露出的部分磨平, 并平行于丙烯酸盘, 从而露出牙本质或牙釉质。在此步骤和随后的研磨和抛光步骤中, 用水连续漂洗牙齿。使用安装在宝石轮上的 Grade 600 碳化硅纸衬研磨器进一步研磨和抛光牙齿。将抛光的牙齿贮存在去离子水中, 在抛光后 2 小时内进行测试。从水中取出抛光的牙齿, 并吸干。

牙齿处理。预先制备带有穿透的 5-mm 直径孔的 2-mm 厚聚四氟乙烯片模具, 向其内充填 Z100 复合物试样(3M Company)。用 XL 3000 牙科固化灯照射 Z100 复合物试样 60 秒。从模具上取下硬化的 Z100 测试牙扣, 每个扣的一侧用 320-筛目沙纸粗糙化。在 24°C 和 50% 相对湿度的可控环境中, 在制备试样的 1 分钟内, 用抹刀将一层试样涂覆到 Z100 扣的粗糙侧。将面对牙齿并带有涂覆的试样的扣压到牙齿表面上, 产生组件。将组件静置 1 分钟。随后, 用 XL 3000 牙科固化灯(3M Company)照射试样层 40 秒。将整个组件放在 97% 相对湿度和 37°C 的湿室中 15 分钟。然后将组件置于 37°C 的去离子水中达 24 小时。

粘合剂粘接强度测试。通过将组件(上述)安装在夹于 InstronTM(Instron 4505, Instron Corp. Canton, Ma)钳子上的固持器中, 来分析固化的测试实施例的粘合剂强度, 其中抛光的牙齿表面平行于拉力方

向。将一圈正牙线(0.44-mm 直径)置于与抛光的牙齿表面相邻的 Z100 扣周围。将正牙线的端部夹在 Instron 装置的拉钳中，并以 2 mm/min 的十字头速度拉动，从而粘合处于剪切应力下。记录粘合失效的力千克(kg)，使用扣的已知表面积，将该值换算成力/单位面积(单位是 kg/cm² 或 MPa)。对牙釉质的粘合或对牙本质的粘合的每一个记录值代表 5 次试验的平均值。

"自固化"组合物的耐压强度(CS)

在 24°C 和 50% 相对湿度的可控制环境中，通过涂抹 3 g 糊状物 A(具有还原剂)和 1 g 糊状物 B(具有氧化剂)25 秒，制备"自固化"(即，氧化还原固化)组合物。通过将混合的糊状物试样注射进 4-mm 内直径的玻璃管中制备耐压强度样品。玻璃管的端部用硅树脂塞塞住。对充填的管施加 0.275 兆帕(MPa)的压力 5 分钟。随后，将管放在 97% 相对湿度和 37°C 的湿室中，达 20 分钟。然后将管从湿室中取出，置于 37°C 的去离子水中达 24 小时。将 5 个固化的试样切成 8 mm 长。根据 ISO 标准 7489，使用 INSTRON 通用测试仪(Instron Corp., Canton, MA)，以 1 毫米/分钟(mm/min)的十字头速度操作，来测定耐压强度。

"光固化"组合物的耐压强度(CS)

通过将试样注射进 4-mm 内直径的玻璃管中。玻璃管的端部用硅树脂塞塞住。对充填的管施加 0.275 兆帕(MPa)的压力 5 分钟，用 XL 1500 固化灯(3M Company)照射 80 秒，并置于 KULZER UniXS (Kulzer, Inc., Germany)灯盒中达 180 秒。将 5 个固化的试样切成 8 mm 长，并置于 37°C 水中 1 天。根据 ISO 标准 7489，使用 INSTRON 通用测试仪 (Instron Corp., Canton, MA)，以 1 毫米/分钟(mm/min)的十字速度操作，来测定耐压强度。

"自固化"和"光固化"的径向拉伸强度(DTS)

以于"自固化"或"光固化"组合物而言，使用上述耐压强度测试方法测量组合物的径向拉伸强度，但是使用的试样被切成 2 mm 长。结果代

表 5 次试验的平均值。

表 A. 缩写, 说明, 和材料来源

缩写	说明和材料来源
BHT	2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)
Zr-Si	硅烷处理的氧化锆-氧化硅(Zr-Si)填料, 按国专利 4,503,169 (Randklev)所述的制备
FAS 玻璃	S/T(硅烷-处理的)4087 和 S/T 湿磨的 4087 氟铝硅酸盐玻璃(都被中和)的 50/50 共混物; 按共同未决的专利制备; USPTO 10/121329; 2003 年 4 月 12 日提交; 代理机构号 57435US002 (Mitra 等人)
TiO ₂	二氧化钛(Degussa, Germany)
AEROSIL A200	发烟氧化硅(Degussa)
CPQ	樟脑酮(Sigma-Aldrich)
Cu(II)Ac	醋酸铜(II)一水合物(Sigma-Aldrich)
DPIPF6	六氟磷酸二苯基碘(Johnson Matthey, Alpha Aesar Division, Ward Hill, NJ)
NaP	过硫酸钠(Sigma-Aldrich)
TEGDMA	二甲基丙烯酸三乙二醇酯(Sartomer, Exton, PA)
BisEMA6	乙氧基化的双酚 A 二甲基丙烯酸酯(Sartomer)
GDMA-P	甘油二甲基丙烯酸酯磷酸酯, 根据 EP 0 237 233 (Oxman) 中引述的 J. Dent. Res., 35, 8466 (1956)... 来制备; (也参见, 国际公开 WO 02/092021 (Hecht 等人) 中的实施例 3)
HEMA-P	单-, 二-, 三-HEMA 磷酸酯和四 HEMA 焦磷酸酯的混合物(参见所述的制备方法)
CBSA TBA	4-氰基苯亚磺酸四丁基铵盐(参见制备方法)
CEBSA TBA	4-乙氧羰基苯亚磺酸四丁基铵盐(参见制备方法)
EDMAB	4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯(Sigma-Aldrich)
t-BDMA	4-叔丁基二甲基苯胺(Sigma-Aldrich)
DMAPE	4-二甲基氨基苯乙醇(Sigma-Aldrich)
DHEPT	二羟乙基 p-甲苯胺(Gefachem-Prochemie, Leverkusen, Germany)
DMAEMA	2-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(Sigma-Aldrich)
TEA	三乙胺(J. T. Baker, Phillipsburg, NJ)
DMA	N,N-二甲基苯胺(Sigma-Aldrich)
DMABN	N,N-二甲基氨基苄腈(Sigma-Aldrich)

DMABA	4-二甲基氨基苯甲醛(Sigma-Aldrich)
4-DMAB	4-二甲基氨基苯甲酸(Alfa Aesar, Wardhill, MA)
3-DMAB	3-二甲基氨基苯甲酸(Lancaster Synthesis Ltd., Windham, NH)
4-DMABn	4-二甲基氨基苯偶姻(Sigma-Aldrich)
N-PhG	N-苯基甘氨酸(Sigma-Aldrich)
N-PhGEE	N-苯基甘氨酸乙基酯(Eastman Kodak, Rochester, NY)

原料制备

制备芳基亚磺酸盐

按与本申请同一天提交的受让人的共同未决的美国申请 10/672,762(代理机构卷号 58634US002)所述, 制备 4-氰基苯亚磺酸四丁基铵盐(CBSA TBA)和 4-乙氧羰基苯亚磺酸四丁基铵盐(CEBSA TBA)。

简言之, 通过用乙酸乙酯从碱金属苯亚磺酸盐的酸性水溶液中萃取出相应的苯亚磺酸, 来从相应的碱金属苯亚磺酸盐制备每种四丁基铵苯亚磺酸盐。将有机相蒸发至干, 将得到的固体溶解在 50% (v/v) 甲醇水溶液中。然后用氢氧化四丁基铵水溶液滴定上述溶液。混合物蒸发至干, 得到四丁基铵苯亚磺酸盐, 黄色油。

通过使相应的苯磺酰基氯化物水解形成相应的苯亚磺酸(无色固体), 制备每种碱金属苯亚磺酸盐。用碱金属氢氧化物中和苯亚磺酸的甲醇水溶液, 得到碱金属苯亚磺酸盐。

制备 HEMA-P (HEMA 磷酸酯和四 HEMA 焦磷酸酯的混合物)

向安装有带进气口的回流冷凝管、机械搅拌器和带有出气口的加料漏斗的 1 升 3 口圆底烧瓶中加入 76.7 g POCl_3 和 500 ml THF。将 130.5 g HEMA, 101.5 g 三乙胺(TMA)和 87 g THF 的溶液置于加料漏斗中。用冰-水-盐浴将烧瓶冷却至约 -5°C。搅拌下于 25 分钟内滴加溶液, 此期间内温度保持在 0°C~ -5°C。将混合物搅拌 3 小时, 升至室温。向烧瓶中再加入 200 ml THF 以加速搅拌。向加料漏斗中加入 51 g TEA 和

6.8 g 水在 50 ml THF 中的溶液。用冰-水-盐浴将烧瓶冷却至 0-5°C 后，在 16 分钟内滴加溶液。混合物升至室温，搅拌 18 小时。过滤混合物，除去得到沉淀的盐，真空除去 THF。得到的产物是浅桔色液体，168g，通过 ¹H, ¹³C 和 ³¹P NMR 表征，是单-, 二-, 和三-HEMA 磷酸酯和四 HEMA 焦磷酸酯的混合物。

实施例 1-4

分析引发剂体系中的各种电子供体(光固化模式)

通过混合 TEGDMA (24.85 份), BisEMA6 (24.85 份), HEMA-P (49.70 份), CPQ (0.30 份), 和 BHT (0.30 份) 得到均匀组合物来制备树脂 A。

各种电子供体化合物与树脂 A 或树脂 B 混合，根据所述光固化效率测试方法分析得到的组合物的固化。电子供体化合物，其在树脂 A 中的浓度和溶解度，和光固化结果列于表 1 中。用加到组合物中的 DPIP6 (1 份) 重复研究，固化结果基本上与未加入 DPIP6 的结果相同。树脂 A 与 3% 和 10% CBSA TBA 及与 3% 和 10% CEBSA TBA 的混合物分别被称为实施例 1, 2, 3, 和 4。

应该注意到，树脂 A 加芳基亚磺酸四丁基铵盐(CBSA TBA 或 CEBSA TBA)的光固化效率与树脂中的亚磺酸盐浓度相关。

表 1
含有各种电子供体化合物的树脂 A 光固化结果

电子供体化合物	化合物的物理状态	树脂 A 中的化合物浓度(wt-%)	溶解性/混溶性观察	固化结果
DMAPE	固体	2%	溶解	NO
DHEPT	固体	2%	溶解	NO
EDMAB	固体	2%	溶解	YES
4-DMAB	固体	2%	不全溶	Brittle
t-BDMA	液体	2%	可混溶	NO
DMA	液体	2%	可混溶	YES
DMABN	固体	2%	溶解	YES
DMABA	固体	2%	溶解	Brittle
3-DMAB	固体	2%	不全溶	NO

4-DMABn	固体	2%	不全溶	NO
N-PhG	固体	2%	不全溶	NO
N-PhGEE	固体	2%	溶解	Brittle
DMAEMA	液体	2%	可混溶	NO
TEA	液体	2%	可混溶	NO
CBSA TBA (实施例 1)	液体	3%	可混溶	Brittle
CBSA TBA (实施例 2)	液体	10%	可混溶	YES
CEBSA TBA (实施例 3)	蜡	3%	溶解	NO
CEBSA TBA (实施例 4)	蜡	10%	溶解	Brittle

实施例 5-6

分析在引发剂体系中作为电子供体的芳基亚磺酸盐(自固化和光固化模式)

实施例 5 和 6 是从两部分糊状物/糊状物成分制备的"自粘合剂"组合物。通过混合表 2 中所示浓度的成分, 制备糊状物 A1 和糊状物 A2(每种含有可聚合的成分, EDMAB 和 CBSA TBA 电子供体, 和填料)。通过混合表 3 中所示浓度的成分, 制备糊状物 B(含有酸性和非酸性可聚合的成分, CPQ 敏化剂, Cu(II)Ac 和 NaP 氧化剂(即, 电子受体), 和填料)。

表 2

成分(重量份)	糊状物 A1	糊状物 A2
TEGDMA	12.9	12.9
BisEMA6	7.7	7.7
BHT	0.04	0.04
EDMAB	2.6	2.6
FAS 玻璃	73.4	73.6
TiO ₂	0.5	0.5
AEROSIL A200	2.3	2.3
CBSA TBA	0.6	0
CEBSA TBA	0	0.4
总:	100	100

表 3	
成分(重量份)	糊状物 B
TEGDMA	4.3
BisEMA6	2.6
GDMA-P	47.2
BHT	0.11
CPQ	0.2
Cu(II)Ac	0.1
NaP	6.9
Zr-Si 填料	34.3
AEROSIL A200	4.3
总:	100

通过涂抹 3 g 糊状物 A1 和 1 g 糊状物 B 20 秒制备实施例 5。通过涂抹 3 g 糊状物 A2 和 1 g 糊状物 B 20 秒，制备实施例 6。根据所述的"自固化"测试方法，以"自固化"模式(即，没有用外部牙科固化灯进行照射)分析实施例 5 和 6 的耐压强度(CS)和径向拉伸强度(DTS)。根据所述的"光固化"测试方法，以"光固化"模式(即，用外部牙科固化灯进行照射)分析实施例 5 的耐压强度(CS)，径向拉伸强度(DTS)，和对牙釉质和牙本质的粘合。测试结果列于表 4 中，标准偏差记录在括号中。

表 4		
测试方法	实施例 5	实施例 6
"自固化"CS (MPa)	278 (26)	300 (11)
"自固化"DTS (MPa)	45 (1)	47 (4)
"光固化"CS (MPa)	257 (34)	NT*
"光固化"DTS (MPa)	44 (1)	NT
对牙釉质的"光固化"粘合 (MPa)	12.9 (3.7)	NT
对牙本质的"光固化"粘合 (MPa)	15.5 (5.7)	NT

*NT - 未测试

保存稳定性分析

使用所述的保存稳定性测试方法，糊状物 A1 在 45°C 下稳定超过 80 天，在室温(23°C)下稳定超过 9 个月；糊状物 A2 在 45°C 下稳定约

2 周。糊状物 B 用于测试方法中。

实施例 7-8

分析引发剂体系中作为电子供体的芳基亚磺酸盐(自固化模式)

通过混合 TEGDMA (62.31 份), BisEMA6 (37.38 份), 和 BHT (0.31 份)得到均匀组合物来制备树脂 B。

通过混合 TEGDMA (6.65 份), BisEMA6 (3.99 份), BHT (0.10 份), CPQ (0.32 份), GDMA-P (73.15 份), Cu(II)Ac (0.16 份), NaP (10.64 份), 和 AEROSIL A200 (5.32 份)得到均匀组合物来制备树脂 C。

各种电子供体化合物与树脂 B 混合, 得到的混合物以 1: 1 的重量比与糊状物 C 混合。根据所述的自固化效率测试方法, 分析得到的组合物的固化。电子供体化合物, 在树脂 B 中的浓度和溶解度, 和自固化结果列于表 5 中。树脂 B 与 5% CBSA TBA 及糊状物 C 的组合物称作实施例 7, 树脂 B 与 5% CEBSA TBA 及糊状物 C 的组合物称作实施例 8。

表 5
含有各种电子供体化合物的组合物自固化结果

电子供体 化合物	化合物的 物理状态	树脂 B 中的 化合物浓度(wt-%)	溶解性/ 混溶性观察	胶凝时间 (分钟: 秒)
无	-	-	-	> 10: 00 (No Setting)
EDMAB	固体	5%	溶解	> 10: 00 (No Setting)
CBSA TBA (实施例 7)	液体	5%	可混溶	< 0: 30
CEBSA TBA (实施例 8)	蜡	5%	溶解	2: 30

很显然, 本领域所属技术人员可以本发明的精神和范围内作出各种修改和变化。应该理解, 本发明不意图限制于示例性的实施方案和实施例, 这种实施例和实施方案仅用于举例说明本发明的范围, 本发明的范围仅由下面的权利要求限制。