



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101583649 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 25

(21) 申请号 200780047813. 4

A61K 6/083 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 12. 18

C08F 2/40 (2006. 01)

(30) 优先权数据

06026426. 4 2006. 12. 20 EP

(56) 对比文件

US 2006/0241257 A1, 2006. 10. 26, 说明书第【0009】-【0023】段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 22

CN 1469730 A, 2004. 01. 21, 权利要求 1-34.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/087841 2007. 12. 18

CN 1439354 A, 2003. 09. 03, 权利要求 1、9, 第 6 页第 1-14 行, 第 8 页第 1-2 行, 第 4 页第 1 行至第 5 页第 12 行.

(87) PCT申请的公布数据

W02008/077001 EN 2008. 06. 26

JP 特开 2001-3028 A, 2001. 01. 09, 说明书第【0004】-【0006】段.

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

CN 1375485 A, 2002. 10. 23, 第 12 页第 8-14 行.

(72) 发明人 托马斯·卢赫特汉特

彼得·比辛格尔 米丽娅姆·汉森

Jens O. Krause etc.. “Heterogenization of a Modified Grubbs-Hoveyda Catalyst on a ROMP-Derived Monolithic Support”.

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

《Macromol. Rapid Commun》. 2003, 第 24 卷 (第 15 期), 875-878.

代理人 陈文平

审查员 吴浩

(51) Int. Cl.

C08G 61/08 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 26 页 附图 1 页

(54) 发明名称

低温下通过开环易位聚合反应可固化的组合物及其在牙科领域的应用

(57) 摘要

本发明涉及可通过开环易位聚合反应 (ROMP) 聚合的组合物, 所述组合物包含至少一种可通过 ROMP 聚合的单体、至少一种用于引发所述 ROMP 的所述 Hoveyda-Grubbs 型引发剂, 以及至少一种选自杂环胺组成的组的缓聚剂, 所述杂环胺具有由至少一个氮原子和四个或更少原子构成的环, 所述环具有所述至少一个氮原子。本发明还涉及用于制备可通过 ROMP 聚合的组合物、可通过聚合根据本发明的组合物获得的牙科材料, 以及选自杂环胺组成的组的物质或者两种或更多种此类物质的混合物用作 ROMP 中的缓聚剂的用途, 所述杂环胺具有由至少一个氮原子和五个或更少原子构成的环, 所述环具有所述至少一个氮原子。

1. 一种可通过开环易位聚合反应 (ROMP) 聚合的牙科组合物, 包含:

a) 至少一种可通过 ROMP 聚合的单体,

b) 至少一种用于引发所述 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂, 和

c) 至少一种选自杂环胺组成的组的缓聚剂, 所述杂环胺具有由至少一个氮原子和 4 个或更少其它原子构成的环, 所述环具有所述至少一个氮原子;

其中所述缓聚剂选自以下化合物和这些化合物的优选在氮原子位置上包含至少一个具有 1 至 24 个碳原子的直链或支链的脂族饱和取代基的衍生物组成的组: 吡咯、吡咯啉、吡咯烷、吡咯烷酮、吡吩、吡啶、异吡啶、咪唑、吡唑、咪唑、吡唑、苯并咪唑、噁唑、异噁唑、噻唑、异噻唑、噻唑啉、噻唑烷、苯并噻唑、1,2,3- 三唑和 1,2,4- 三唑、氨基三唑、四唑和噻二唑。

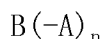
2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述缓聚剂能够与钌形成络合物。

3. 根据前述权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述缓聚剂或者两种或更多种缓聚剂的混合物与所述 Hoveyda-Grubbs 引发剂中金属原子的摩尔比为 10 : 1 至 1 : 15。

4. 根据前述权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中基于所述组合物的重量, 所述缓聚剂以 10 至 30,000ppm 的量存在。

5. 根据前述权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述可通过 ROMP 聚合的单体在环结构中包含至少一个碳 - 碳双键。

6. 根据前述权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述组合物含有单体, 所述单体选自自由如下单体组成的组: 含有至少两个可通过 ROMP 聚合的部分的单体, 具有至少一个选自自由环丁烯基、环戊烯基、环辛烯基、降冰片烯基和氧杂 - 降冰片烯基的部分的单体, 具有至少一个硅原子的单体, 符合如下通式的单体,



其中 B 为单体低聚的或聚合的有机结构单元或硅有机结构单元, 并且 A 为具有至少一个可通过 ROMP 聚合的官能团的结构单元, n 为 1 至 10000。

7. 根据前述权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述固化组合物具有高于 60°C 的玻璃化转变温度。

## 低温下通过开环易位聚合反应可固化的组合物及其在牙科领域的应用

### [0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2006 年 12 月 20 日提交的欧洲专利申请 No. 06026426.4 的优先权。

### 背景技术

[0003] 本发明涉及可通过开环易位聚合反应 (ROMP) 聚合的组合物, 该组合物包含至少一种可通过 ROMP 聚合的单体、至少一种用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂, 以及至少一种选自杂环胺 (具有由至少一个氮原子和五个或更少原子构成的环, 该环包含该至少一个氮原子) 组成的组的缓聚剂。本发明还涉及制备可通过 ROMP 聚合的组合物的方法、通过聚合根据本发明的组合物可获得的牙科材料, 以及将选自杂环胺 (具有由至少一个氮原子和五个或更少原子构成的环, 该环包含该至少一个氮原子) 组成的组的物质或者两种或更多种此类物质的混合物用作 ROMP 中的缓聚剂。

[0004] 加成聚合反应已广泛用于牙科应用领域。人们通常将硅树脂作为两部分体系通过硅氢加成反应来加以利用和固化。此类体系的优点是其工作时间灵活, 可以根据需要在不到约一分钟至长达若干小时的范围内广泛调整该工作时间。工作时间一般可以通过要聚合的组合物中存在的组分控制或者通过向催化剂组分特别添加缓聚剂或抑制剂来控制。

[0005] 由于 (例如) 现有技术中已提出的原因 (参见例如 US 6,844,409B2), 加成可聚合体系存在很多缺陷。为了弥补某些这类缺陷, 已经开发出通过开环易位聚合反应 (ROMP) 实现固化的另一种聚合体系。

[0006] 根据 US 6,844,409B2 中给出的定义, 通常将易位理解为指金属催化的碳-碳双键的重新分布。ROMP 可聚合组合物通常包含树脂体系, 该体系包含与易位催化剂 (例如钌碳烯络合物) 一起通过 ROMP 可固化的官能团或基团。

[0007] US 6,844,409B2 涉及通过易位反应可固化的组合物, 该组合物包含含烯烃的树脂体系和易位催化剂。易位反应由钌碳烯络合物催化剂引发, 通过活性增强配体或通过将催化促进剂混合到所述树脂制剂可以增加催化剂的活性。磺基琥珀酸盐被描述为催化促进剂。该文献中没有提及延缓 ROMP 反应。

[0008] Slugovc、Demel 和 Stelzer 在 ChemCommun (化学通讯) 2002 年第 2572 至 2573 页中描述了氮取代化合物对使用称为超强 Grubbs 催化剂的 ROMP 聚合反应的影响。文献描述了含有官能团的添加剂的大量使用, 以及此类添加剂对聚合反应行为的影响。尽管总体上描述了延缓聚合反应的效应和对聚合物特性的较大影响, 但是文献中没有讲述聚合反应的定制延缓和不存在对所得聚合物的机械性能的显著影响。

[0009] Matos 和 Lima-Neto 在 Journal of molecular catalysis A:chemical (分子催化 A:化学) 2004 年第 222 期第 81 至 85 页中描述了通过 ROMP 在室温下不到一分钟内定量聚合降冰片烯来制备钌络合物。尽管观察到添加重氮乙酸乙酯之后的催化剂活性的降低, 但是文献未描述在保持总体聚合反应机理基本不变的前提下的延缓现象。

[0010] US 2004/0225073A1 描述了在混合其组分后通过易位反应可固化的组合物, 它包

含烯炔的基底、易位催化剂和用于控制易位反应进程的反应调节剂。反应调节剂是含有碳-碳双键和/或三键和一种或多种第 14 族原子的有机化合物,并且以能够有效地延缓易位反应进程的量存在。文献还描述了吡啶、三乙胺和苯并三唑作为对比缓聚剂的使用。

[0011] 对比这些化合物的延缓性能之后,文献得出结论:这些化合物要么加快固化过程(三乙胺),要么抑制固化反应(苯并三唑),要么没有任何效果(吡啶)。

[0012] US 2002/0153096A1 涉及粘合剂组合物,该组合物包含至少一种具有至少一个易位活性双键和至少一个与基底表面相互作用的相容官能团的烯炔化合物,其中烯炔为取代或未取代的。文献中没有提及未成为聚合物的一部分的缓聚剂。

[0013] US 6,001,909 涉及包含至少一种紧环烯炔、开环易位聚合反应的催化剂、填料和硅烷的组合物。添加硅烷以增加 ROMP 聚合的体系中的韧性、热稳定性和介质损耗因子。硅烷可以带有取代基,并且其用量为组合物重量的 0.01 至 20 重量%。通过将样品加热 2 小时至 80°C、4 小时至 100°C、以及 1 小时至 150°C 可实现固化。

[0014] Yakov S. Vygodskii 等人讨论了离子液体中的开环易位聚合反应(ROMP)的范围和缺陷(Macromolecules(大分子)2006 年第 39 期第 7821 至 7830 页)。

[0015] US 2006/0241257A1 描述了含有反应调节剂的易位可固化组合物。实例中将四烯丙基硅烷(TAS)用作反应调节剂。

[0016] 由于现有技术中所描述的体系的缺陷,人们需要通过 ROMP 可固化的改良的组合物,尤其需要可用于牙科领域的组合物。

## 发明内容

[0017] 本发明提供可通过开环易位聚合反应(ROMP)聚合的组合物,该组合物包含至少一种可通过 ROMP 聚合的单体、至少一种用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂,以及至少一种选自杂环胺(具有由至少一个氮原子和五个或更少原子构成的环,该环包含该至少一个氮原子)组成的组的缓聚剂。在一些情况下,已经发现如果缓聚剂能够与钌形成络合物则是有利的。

[0018] 根据本发明的另一个方面,描述了制备可通过开环易位聚合反应(ROMP)聚合的组合物,在该方法中混合至少一种可通过 ROMP 聚合的单体、至少一种用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂,以及至少一种选自杂环胺(具有由至少一个氮原子和五个或更少原子构成的环,该环包含该至少一个氮原子)组成的组的缓聚剂。在一些情况下,已经发现如果根据本发明所述的组合物作为基础组分和催化剂组分存在则是有利的,其中基础组分至少包含一种或多种可通过 ROMP 聚合的单体,并且催化剂组分至少包含至少一种用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂,缓聚剂存在于基础组分或催化剂组分中,或存在于两种组分中。

[0019] 在本发明的另一方面,描述了通过聚合根据本发明的组合物可获得的牙科材料,或通过聚合采用本发明所述的方法可获得的组合物可获得的牙科材料。

[0020] 此外,本发明涉及将选自杂环胺(具有由至少一个氮原子和五个或更少原子构成的环,该环包含该至少一个氮原子)组成的组的物质或者两种或更多种此类物质的混合物用作 ROMP 中的缓聚剂。

[0021] 此外,描述了通过聚合根据本发明的组合物可获得的材料,或通过聚合根据本发

明所述方法可得到的组合物而可获得的材料的用途,用于制备暂时性或永久性镶嵌物、裱贴物、镶盖、牙冠、或牙桥或填充材料。

[0022] 通过使用本发明的上下文中所述的缓聚剂,已经发现这些缓聚剂不仅有利于延缓可固化组合物的固化过程,还可以提供具有牙齿颜色外观的组合物或可以通过添加着色剂或颜料将颜色调整到牙齿颜色外观的组合物。

[0023] 此外,对于某些实施例,已经发现包含本发明上下文中所述的缓聚剂的 ROMP 可固化组合物在硬化后表现出改良的物理特性,例如弯曲强度。

[0024] 不希望受本理论或另一理论的约束,据信由于在固化过程中的延缓,组合物中的可固化单体有更多的时间相互反应,使得硬化或交联反应更加有效。

## 附图说明

[0025] 图 1 示出了使用硫化计测量的糊剂 1R(以下实例部分中有所描述)的固化行为的相应片段。x 轴表示时间,y 轴表示粘度,下端为高粘度,上端为低粘度。当坐标图的上部平稳段下降至少两个方格时,则认为固化反应已经开始。两个方格的长度表示一分钟,即方格的十分之一相当于 3 秒。

## 具体实施方式

[0026] 根据第一个方面,本发明涉及可通过开环易位聚合反应(ROMP)聚合的组合物,该组合物包含

[0027] a) 至少一种可通过 ROMP 聚合的单体,

[0028] b) 至少一种用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂,以及

[0029] c) 至少一种选自由杂环胺(具有由至少一个氮原子和 5 个、4 个或更少原子构成的环,该环具有该至少一个氮原子)组成的组的缓聚剂。

[0030] 可聚合组合物优选包含至少一种可通过 ROMP 聚合的、含量为至少约 1 重量%的单体。具有两个或更多个可通过 ROMP 聚合的部分的单体的量可以更高,例如,单体在组合物中的含量为至少约 10 重量%、约 20 重量%、约 30 重量%、约 40 重量%、约 50 重量%或约 60 重量%,或甚至更高,如大于约 70 重量%、大于约 80 重量%,或甚至约 90 重量%。

[0031] 在另一个实施例中,根据本发明的组合物包含可通过 ROMP 聚合并且在环状结构中包含至少一个碳-碳双键的单体。

[0032] 一般来讲,具有一个或者优选两个或更多个可通过 ROMP 聚合的部分的所有类型的单体都可以成为组合物的一部分。

[0033] 一般来讲,合适的单体可以符合通式  $B-A_n$ , 其中 A 为可通过 ROMP 聚合的部分,如环丁烯基、环戊烯基、环辛烯基或双环体系(如通常优选的降冰片烯基和 7-氧杂-降冰片烯基);B 为有机或有机硅主链,具有 1 至约 100 个(如 1 至约 10 个或 1 至约 5 个或 1 至约 4 个)可通过 ROMP 聚合的部分,如连接 1、2 或 3 个可通过 ROMP 聚合的部分;n 为约 1 至约 100。根据本发明的组合物可以只包含根据通式  $B-A_n$  的一种类型的单体。还可能的是,根据本发明的组合物包含根据通式  $B-A_n$  的两种或更多种不同类型的单体。根据本发明的组合物优选包含根据通式  $B-A_n$  的至少一种类型的单体,该单体具有一个或优选两个通过 ROMP 可固化的烯属不饱和双键。

[0034] 在另外的实施例中,根据本发明可以使用的双环体系不含类似甲基丙烯酸酯基团的环外碳-碳双键,以使得组合物的固化至少主要通过开环易位聚合反应(ROMP)进行。此外,在某些情况下,如果组合物并且特别是双环体系也不包含末端不饱和基团(尤其是乙烯基或烯丙基基团)则可能是有利的,因为这些基团有时会在 ROMP 中起链终止剂的作用。然而,尽管如此,为了调节聚合反应而加入链终止剂是优选的。

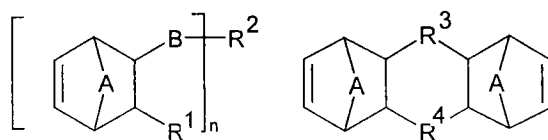
[0035] 根据本发明的组合物可以包含具有一个双键至桥环双键的双环体系。碳环体系以及氧取代的环体系是特别优选的。

[0036] 通常特别适合的是,当 x、y 和 z 的值为 1 至 6 时具有明显环张力的碳环和杂环的双环 [x. y. z.] 烃。x 等于约 2, y 等于约 2, z 等于 1。

[0037] 此类组合物的优选代表是双环 [2. 2. 1] 庚烯或 7- 氧杂 - 双环 [2. 2. 1] 庚烯的衍生物, 特别是那些在环的 5- 位上有不饱和基团并且在 2- 或 2, 3- 位上有取代基的衍生物。在环的 2- 或 2, 3- 位上的取代基优选为碳、硅或氧官能团, 并且连接至惰性残基或两个、三个、四个或更多个 ROMP 可聚合基团之间的有机或金属有机间隔架桥。

[0038] 此类组合物的优选代表是双环[2.2.1]庚烯衍生物和7-氧杂-双环[2.2.1]庚烯衍生物,具体地讲是符合以下化学式的那些衍生物:

[0039]



[0040] 其中, n、A、B、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 彼此相互独立地具有如下含义:

[0041] A 代表  $-\text{CH}_2-$  或  $-\text{O}-$ ;

[0042]  $R^1 = -H$ ;  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基、芳基或苄基, 优选  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基、苯基或苄基, 具体地讲是甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、癸基、十二烷基、苯基、苄基;  $-C(=O)-OR^5$ ;  $-O-C(=O)-R^5$ ;  $-CH_2-O-C(=O)-R^5$ ;  $R^5$  代表  $-H$ 、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷基、芳基或苄基, 优选  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基、苯基或苄基, 具体地讲是甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、癸基、十二烷基、苯基、苄基;

[0043] B = -O-、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-O-、-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>- (m 为 1、2、3、4 或 5)、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>- 或缺省；

[0044]  $n = 1$  至 6 的整数, 优选 1 至 4, 特别是 1 至 3;

[0045]  $R^2$  = 可包含 O、N 和 Si 原子的 n 次取代的  $C_1$  至  $C_{50}$  有机或金属有机残基, 优选的是  $C_1$  至  $C_{12}$  亚烷基、 $C_6$  至  $C_{24}$  亚芳基, 优选的是双酚型或三环癸烷型主链、亚联苯基、亚苯基或亚萘基、离散的硅氧烷或碳硅烷, 对于  $n = 2$ ,  $R^2$  也可以为单键;

[0046]  $R^3$ 、 $R^4$  = 单键或  $C_1$  至  $C_{20}$  亚烷基, 优选  $C_1$  至  $C_{12}$  亚烷基, 特别是  $C_1$  至  $C_3$  亚烷基; 化学键、-O- 或  $R^4$  和  $R^4$  共同形成  $>CH-CH_2-CH<$  基团;

[0047] 以及立体异构化合物和这些物质的任何混合物。

[0048] 可以将基团 B、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 限定在内 - 位置或外 - 位置。通常,符合以上化学式的双环化合物以立体异构体混合物的形式存在,特别是作为外消旋化合物存在。

[0049] 因此, 优选的化合物通常为其中化学式的变型中的至少一种具有上述优选的限定的那些化合物。同样优选的可以是其中若干或所有变型都符合优选的限定的那些化合物。

[0050] 特别优选的双环体系为双环[2.2.1]庚-2-烯(降冰片烯)、7-氧杂-双环[2.2,

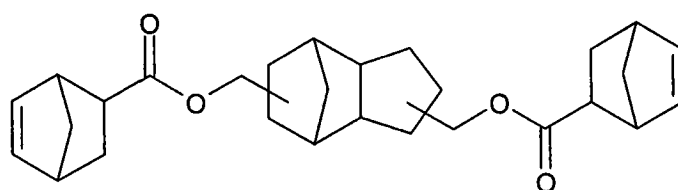
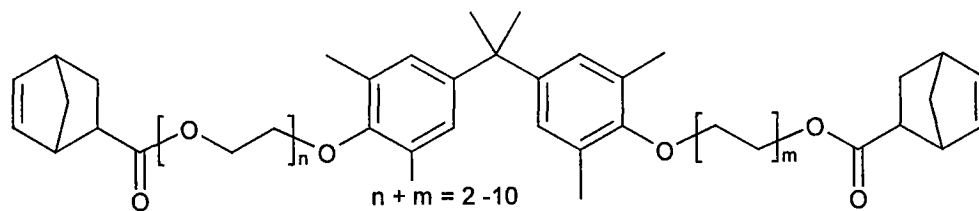
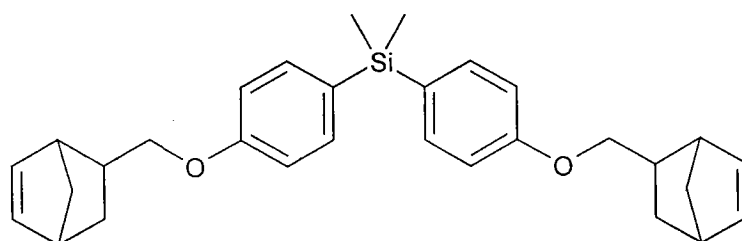
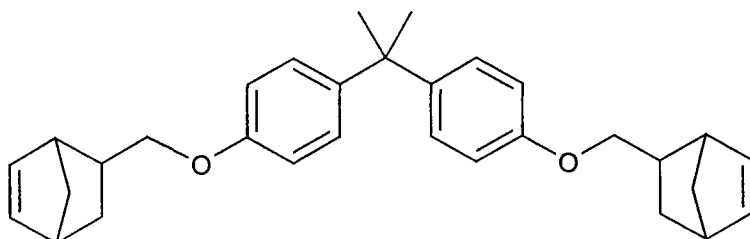
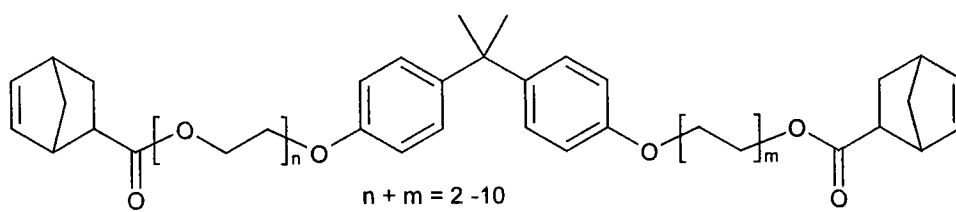
1] 庚-2-烯(7-氧杂-降冰片烯)以及由它们衍生而来的取代衍生物,例如双环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸的酯或双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-羧酸的酯(两者都具有单、双或多官能醇),双环[2.2.1]庚-5-烯-2-醇或双环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲醇或双环[2.2.1]庚-5-烯-2-(甲氧基-(2-羟基)乙烷的酯(具有单、二或多羧酸)或所述双环醇与单异氰酸酯或二异氰酸酯的反应产物。

[0051] 下面给出了合适的双环体系各自的结构式。化学式也表示取代基  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  与  $-R- = -(CH_2)_n-$  交换后所得的对应位置的异构体,其中  $n$  等于 1,并且其中环可以包含 O 和 N。

[0052] 可用的单体示于以下列表中:

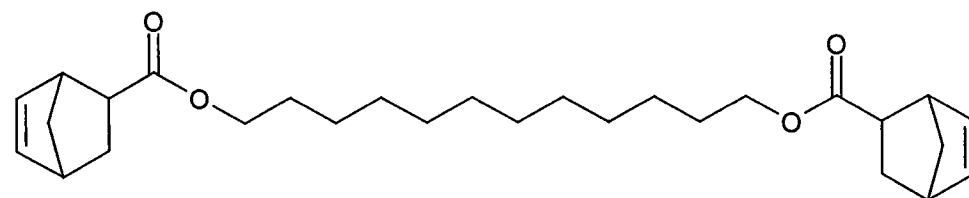
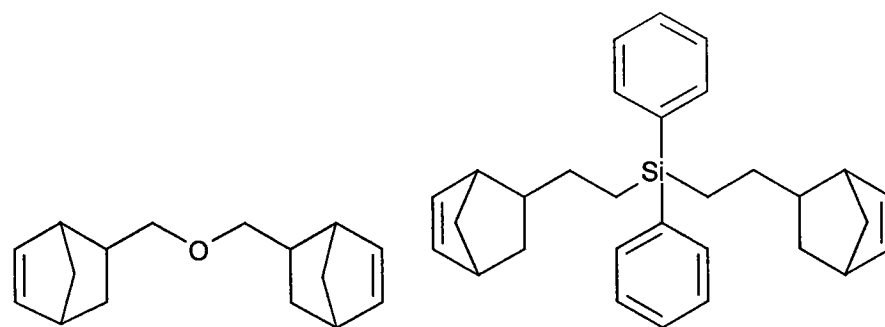
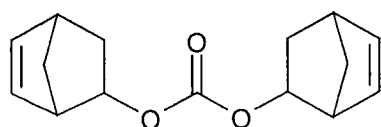
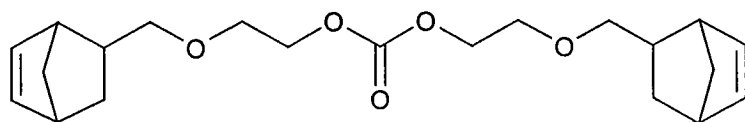
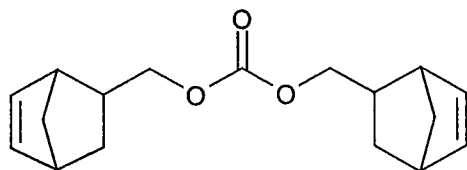
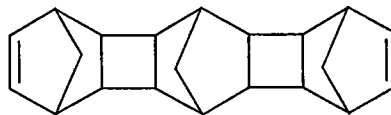
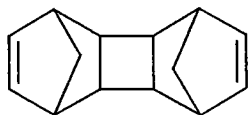
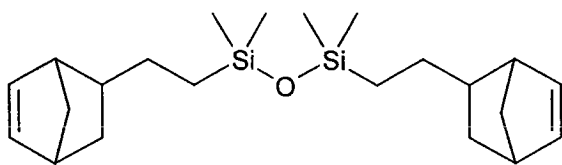
[0053] 单体列表 1

[0054]

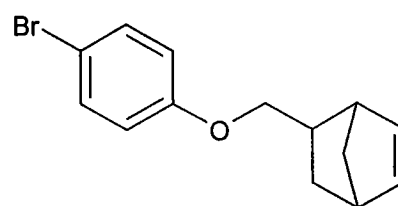
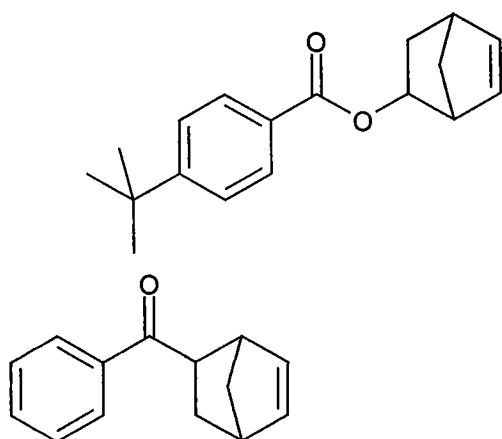
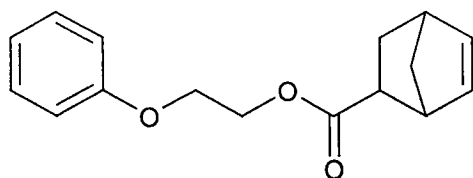
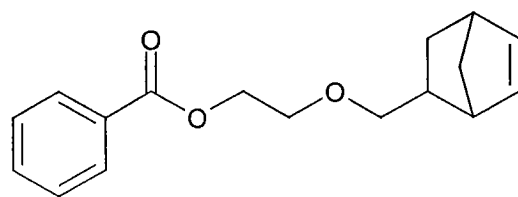
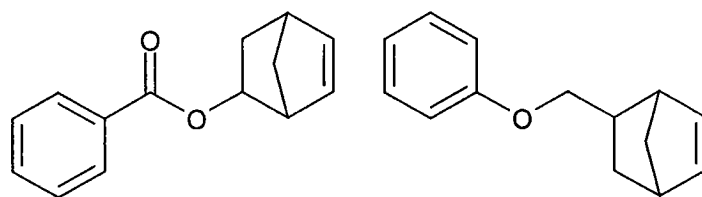
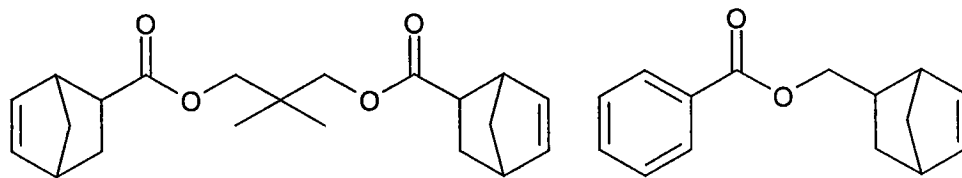
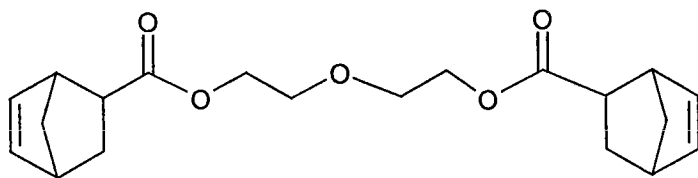


[0055]

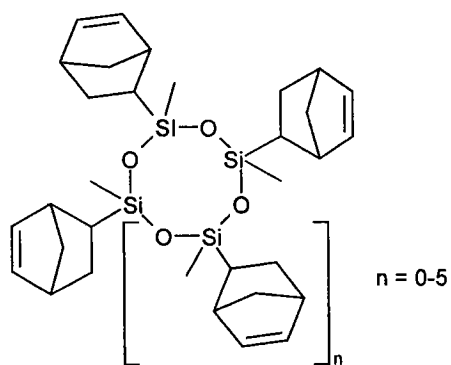
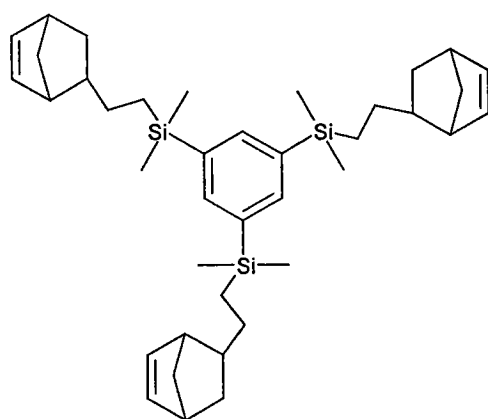
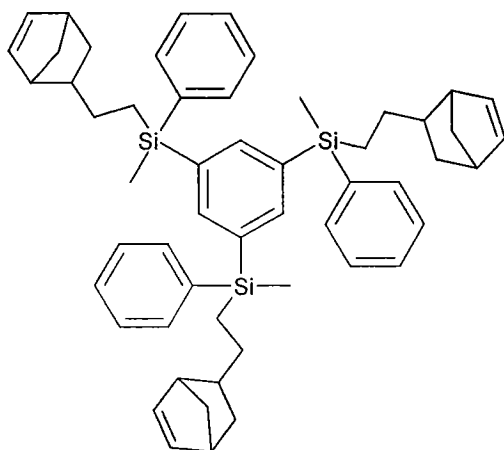
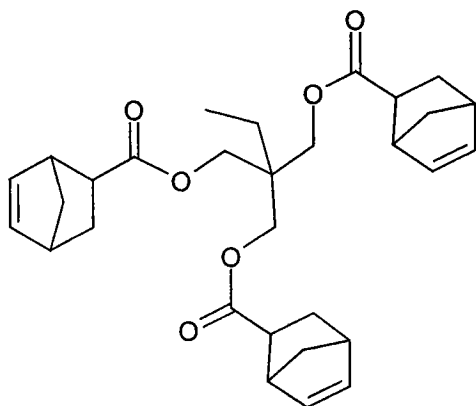
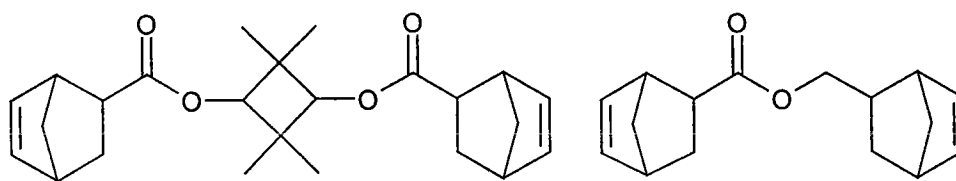




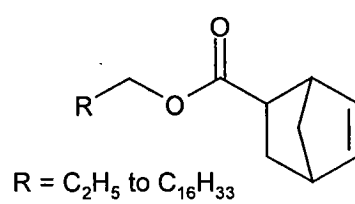
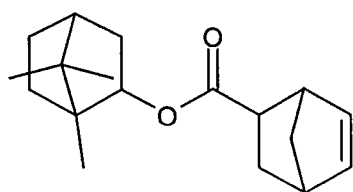
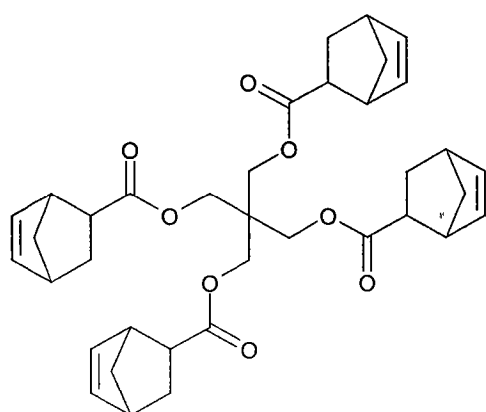
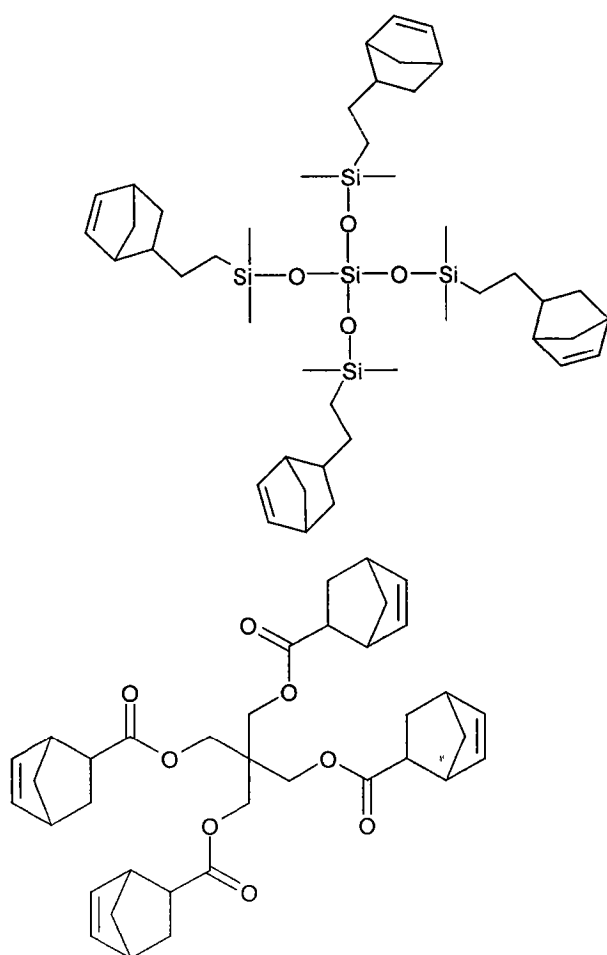
[0056]



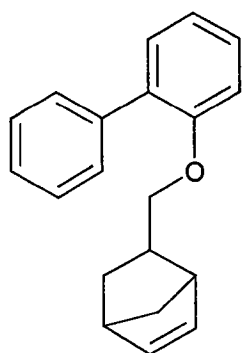
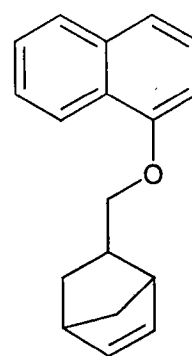
[0057]



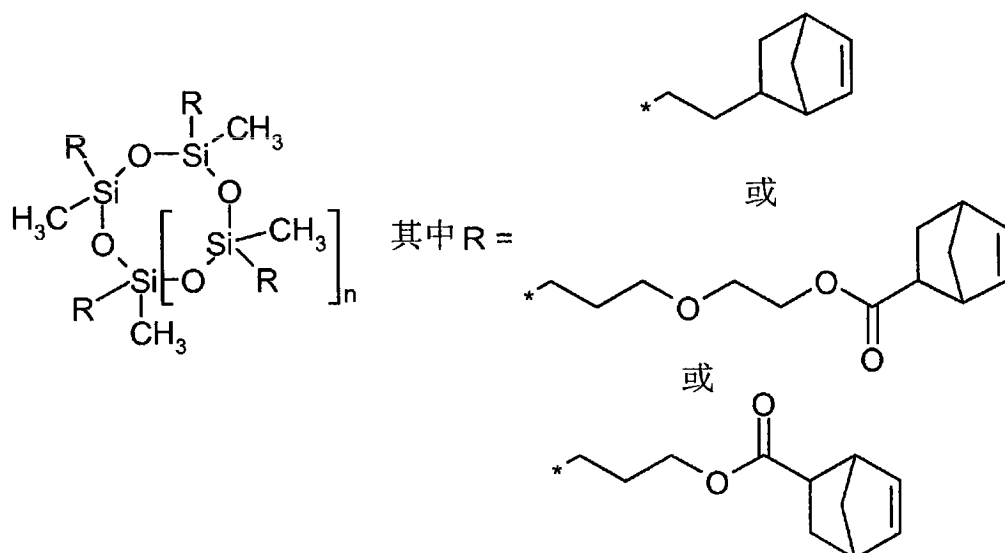
[0058]



$R = C_2H_5 \text{ to } C_{16}H_{33}$



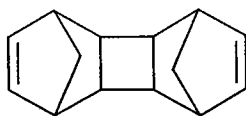
[0059]



[0060] 并且  $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  或  $6$ 。

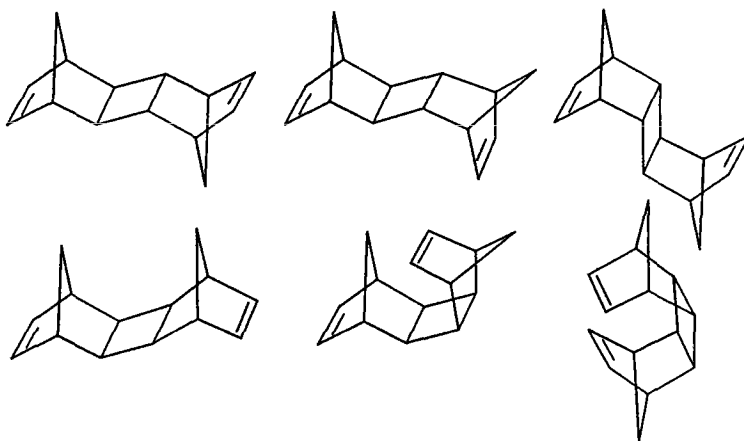
[0061] 前述化学式中包含任何降冰片烯（双环[2.2.1]庚-5-烯）基团，还包含对应的7-氧杂-降冰片烯（7-氧杂-双环[2.2.1]庚-5-烯）衍生物。出于简明的原因，化学式中通常没有明确地说明降冰片烯部分的立体异构体。然而，应当理解，所有异构体（无论是降冰片烯环外或环内的异构体还是二者的混合物）都包含在内。因此，二维化学式

[0062]



[0063] 指以下任何异构体或可能的其他异构体,以及所有这些异构体的混合物:

[0064]



[0065] 因此,在任何情况下示出一种降冰片烯对映异构体也意指其他对映体或那些对映体的混合物:

[0066]



两个对映体

[0067] 所列出的双环体系可以容易地通过已知的环化反应,例如环加成反应(特别是

Diels-Alder 反应) 获得。它们在室温和常规牙科填料存在的情况下通常是稳定的并且对湿气不敏感。

[0068] 在一个优选的实施例中, 根据本发明的组合物可以包含单体, 所述单体选自由包含至少两个可通过 ROMP 聚合的部分的单体组成的组, 这些单体具有至少一个选自由环丁烯基、环戊烯基、环辛烯基、降冰片烯基和氧杂-降冰片烯基组成的组的部分, 并且具有至少一个硅原子, 这些单体符合通式

[0069]  $B(-A)_n$

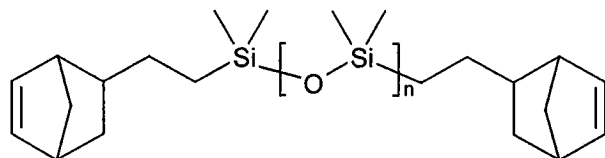
[0070] 其中 B 为单体的、低聚的或聚合的有机或硅有机结构单元, 并且 A 为具有至少一个可通过 ROMP 聚合的官能团的结构单元, n 为 1 至约 10,000、或 5 至约 1,000、或 10 至约 100。

[0071] 在本发明的另一个实施例中, 可聚合的基体组合物包含一种或多种低聚或预聚的结构, 如由可以进行 ROMP 反应而形成固化制品的基团限定和/或封端的聚醚、聚酯、聚硅氧烷或共聚化合物 (PDMS)。

[0072] 其他可用的低聚单体和聚合单体描述于以下列表中:

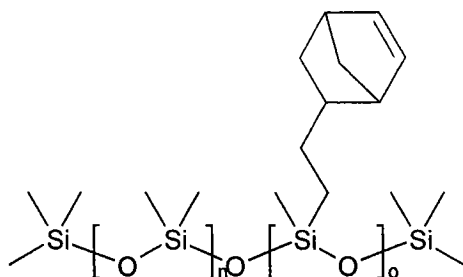
[0073] 单体列表 2:

[0074]



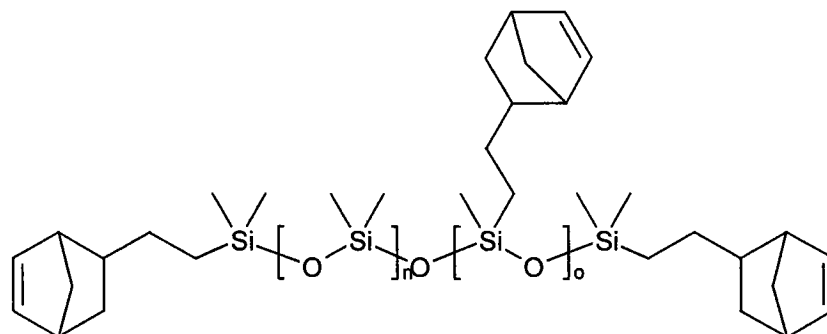
[0075] 其中  $n = 1$  至约 1,000, 如 2 至约 100

[0076]



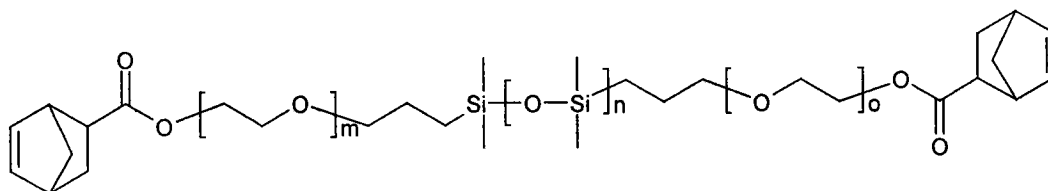
[0077] 其中  $n = 1$  至约 1,000, 例如 2 至约 100;  $o/n = 0.001$  至 1

[0078]



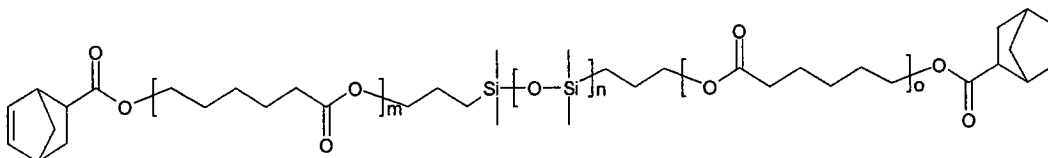
[0079] 其中  $n = 1$  至约 1,000, 例如 2 至约 100;  $o/n = 0.001$  至 1

[0080]



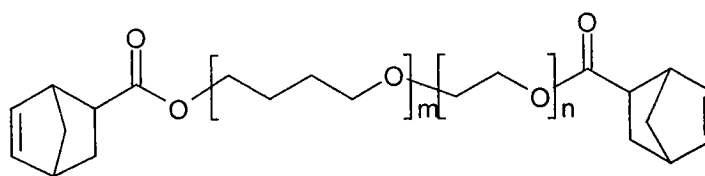
[0081] 其中  $n = 1$  至约 1,000, 如 2 至约 100, 并且  $m+o = 0$  至约 1,000, 如 0 至约 100

[0082]



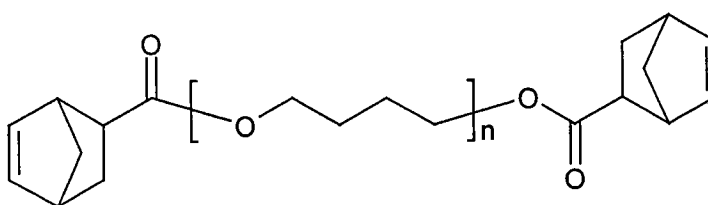
[0083] 其中  $n = 1$  至约 1,000, 如 2 至约 100, 并且  $m+o = 0$  至约 1,000, 如 0 至约 100

[0084]



[0085] 其中  $n = 1$  至约 100, 如 2 至约 60, 并且  $m/n = 1$  至约 10, 如 1 至 5

[0086]



[0087] 其中  $n = 1$  至约 100, 如 2 至约 60

[0088] 而另一类可用于本发明组合物的低聚物和 / 或聚合物包括具有硅氧烷主链的三官能或四官能低聚物或聚合物, 硅氧烷主链由通过易位反应可固化的诸如环烯基团 (例如降冰片烯基或降冰片烯基乙基基团) 之类的烯烃基团末端官能化或封端。此类聚合物的例子是由降冰片烯 (NBE) 基团封端的四官能聚二甲基硅氧烷 (PDMS)。

[0089] 除上述类别的低聚物和聚合物之外, 树脂体系可以包含任何其他可聚合的环烯基官能化的硅氧烷基低聚物或聚合物, 该低聚物或聚合物可以通过 ROMP 机理进行聚合。

[0090] 选自单体列表 1 的单体可以提供有利的结果。

[0091] 如果组合物包含至少一种具有两个可通过 ROMP 聚合的部分的单体, 并且单体的分子量大于约 180, 特别是大于约 200、或大于约 250、或大于约 300, 则也可能是有利的。虽然没有特别地限定分子量的上限, 但分子量应该在一定的范围内, 在该范围内, 就组合物的可成形性而言, 仍然可以对组合物进行处理 (组合物不是固体, 并且粘度太高而不能成形), 并且固化的组合物的材料特性是在所需的范围内。

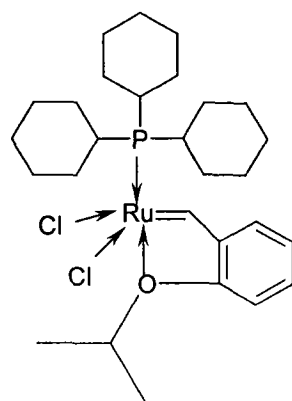
[0092] 通过开环易位聚合反应 (ROMP) 可固化的单体的量通常在约 10 至约 90 重量%之间变化。在一些情况下, 约 15 至约 50 重量%或约 20 至约 40 重量%的量可以产生很好的结果。

[0093] 根据本发明的组合物还包含至少一种用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发

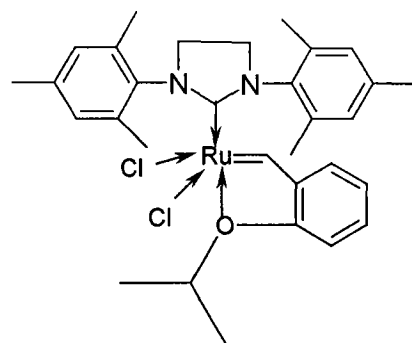
剂。在本发明的上下文中,将 Hoveyda-Grubbs 型引发剂定义为在亚苄基残基上带有邻位烷基醚的钌碳烯络合物,其中该醚部分与钌中心原子配位。优选的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂化合物(例如)列于 CAS-No. [301224-40-8]、[203714-71-1] 或者是它们的取代衍生物。

[0094] 一般来讲,所有 Hoveyda-Grubbs 型引发剂都可以用于根据本发明的组合物。因此,Hoveyda-Grubbs I 型或 Hoveyda-Grubbs II 型引发剂都可以使用。根据本发明,还可以使用两种或更多种 Hoveyda-Grubbs I 型引发剂或 Hoveyda-Grubbs II 型引发剂的混合物,或者将一种或多种 Hoveyda-Grubbs I 型引发剂与一种或多种 Hoveyda-Grubbs II 型引发剂混合。如果使用引发剂或引发剂的组合可以使组合物的固化温度低于约 60℃,优选低于约 55℃或约 50℃,则这可能是优选的。如果固化温度甚至低于约 45℃或低于约 40℃,则也可能是有利的。根据本发明可使用的引发剂为符合以下化学式的引发剂:

[0095]



Hoveyda-Grubbs I



Hoveyda-Grubbs II

[0096] 其中,1,3-双-(2,4,6-三甲基苯基)-2-(咪唑烷亚基)二氯(邻-异丙氧基乙烯基亚甲基)钌可以优选作为根据本发明的组合物中的引发剂。

[0097] 用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂的用量(相对于全部组合物的重量)可以为约 5 至约 10,000ppm(按重量计),或约 50 至约 6,000ppm(按重量计),或约 70 至约 3,000ppm(按重量计),或约 100 至约 1,000ppm(按重量计),或约 200 至约 600ppm(按重量计)。本发明的组合物可以包含一种引发剂或者两种或更多种引发剂的混合物。

[0098] 如果组合物包含两种或更多种引发剂的混合物,则混合物可以由仅选自由 Hoveyda-Grubbs I 型引发剂组成的组或仅选自由 Hoveyda-Grubbs II 型引发剂组成的组的引发剂组成。

[0099] 然而,组合物也可以包含一种或多种 Hoveyda-Grubbs I 型引发剂和一种或多种



Hoveyda-Grubbs II 型引发剂的混合物。如果组合物包含一种、二种或三种不同的引发剂分子,特别是一种或两种不同的引发剂分子,则这可能是优选的。

[0100] 合适的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂也在如下专利中有公开:US2003/220512A(S. Blechert)、WO 2005/053843A(Boehringer Ingelheim GmbH)、WO 200214376A(Hoveyda 等人)、US 2004/254320A(Kerr Corp.)、WO 2004/035596A(Boehringer Ingelheim GmbH) 或 DE 10 335417 A(Arlt),这些专利的公开内容被明确地提及为关于本发明的信息来源,并且这些专利的公开内容被视为本文的公开内容的一部分。

[0101] 除以上提到的单体和一种或多种引发剂之外,根据本发明的组合物还包含缓聚剂。一般来讲,将根据本发明的缓聚剂定义为在基本相同的条件下,与不含缓聚剂的组合物相比,其存在时可以降低至少一个引起开环易位聚合反应的反应的速率的化合物。在更加精确限定的定义中,根据本发明的缓聚剂为当通过 ROMP 聚合组合物时,可以减缓包含该缓聚剂的组合物的固化行为的化合物。同样证明如果缓聚剂有助于在聚合反应期间保持组合物的峰反应温度低于约 60°C 的值,特别是低于约 50°C 的值是有利的。

[0102] 在相同条件下与不含缓聚剂的组合物相比,如果所选的缓聚剂使得通过对延缓粘度增加的测量可以检测到聚合反应开始之前的时间,则这可能也是所需的。如果在两种组合物固化之前的时间基本上相同,则这可能是优选的。

[0103] 根据本发明可以使用的缓聚剂选自由杂环胺(具有由至少一个氮原子和五个、四个或更少原子构成的环,该环包含该至少一个氮原子)组成的组。具有此特征结构单元的化合物优选选自由以下化合物组成的组:吡咯、吡咯啉、吡咯烷、吡咯烷酮、吡吩、吡啉、异吡啉、咪唑、咪唑啉、咪唑、咪唑啉、吡唑、咪唑、咪唑啉、吡唑啉、苯并咪唑、噁唑、异噁唑、噻唑、异噻唑、噁唑啉、噁唑烷、苯并噻唑、1,2,3- 和 1,2,4- 三唑、氨基三唑、四唑、噻二唑以及它们的衍生物。

[0104] 在本发明的另一个实施例中,缓聚剂选自由杂环胺(环中包含一个、两个、三个或四个氮原子,并且由五个或更少原子或者七个或更多的原子组成环)组成的组。

[0105] 在本发明的另一个实施例中,缓聚剂选自由吡咯、咪唑、苯并咪唑和三唑组成的组。

[0106] 缓聚剂通常为电荷中性的,也就是说,缓聚剂通常不具有离子性质。

[0107] 在某些情况下,同样已经证明如果根据本发明的组合物包含不止一种类型的缓聚剂则是有利的。因此,根据本发明的组合物可以包含两种或更多种不同类型的缓聚剂,如两种、三种或四种不同类型的缓聚剂分子。然而,常常证明如果仅使用一种类型的缓聚剂也是成功的。

[0108] 在本发明的另一个实施例中,选择缓聚剂使得它可以与钌形成络合物。化合物是否能够形成此类络合物可以(例如)通过 NMR 测量确定。

[0109] 如果根据本发明的组合物包含两种或更多种不同类型的缓聚剂,如果缓聚剂中仅一种能够与钌形成络合物并且如果该缓聚剂是所需的,则这可以满足要求。

[0110] 当可以使用以上提及的杂环化合物作为缓聚剂本身时,可能同样有利的是如果根据本发明的组合物包含优选在氮原子位置上具有至少一个直链或支链的脂族饱和取代基(具有约 1 至约 24 个碳原子,尤其是约 8 至约 18 个碳原子)的缓聚剂。然而,其他环位置也是可以的。因此,也包括如本文所述的具有两个、三个或四个取代基的缓聚剂。

[0111] 适合作为各种取代基的基团可以(例如)选自由以下基团组成的组:己酰基、辛酰

基、癸酰基、月桂基、十四烷基、棕榈基、十七烷基、硬脂基、二十烷基、二十二烷基或二十四烷基以及它们的支链异构体。在本发明的另一个实施例中,可能优选的是使用 N- 癸酰基咪唑、N- 月桂基咪唑、N- 十四烷基咪唑或 N- 棕榈基咪唑。

[0112] 如果所使用的缓聚剂在环境条件下(如在约 1013mbar 的压力下)的沸点高于约 60℃,特别是高于约 100℃、或高于约 150℃、或高于约 200℃,则可能同样是优选的。

[0113] 尽管通常可以使用满足上述条件的所有类型的缓聚剂,但可能有利的是如果所使用的缓聚剂为液体或可溶的固体。如果缓聚剂为可溶的固体,则所选择的组合物应该使得缓聚剂可以溶于该组合物中,要么是因为可溶于必要组分中的一者中,要么是因为可溶于可以特别添加的溶剂中。

[0114] 在本发明的另外的实施例中,所选择的缓聚剂使得缓聚剂或者两种或更多种缓聚剂的混合物与 Hoveyda-Grubbs 引发剂中金属原子的摩尔量的摩尔比为约 10 : 1 至约 1 : 15 或约 5 : 1 至约 1 : 6。

[0115] 对于缓聚剂或者两种或更多种缓聚剂的混合物与 Hoveyda-Grubbs 引发剂中金属原子的摩尔量的摩尔比,如果所选的摩尔比使得聚合反应的开始时间(这通过测定固化行为可检测)在约 30 至约 500s(秒)或约 50s 至约 300s 的范围内,特别是在约 60s 至约 240s 的范围内,则可能是有利的。

[0116] 可以如下描述使用 Wallace-Shawburg 硫化计来测定糊剂的固化行为。图 1 示出了使用这种装置测定的本发明组合物的例子的固化行为。

[0117] 已经进一步证明如果聚合反应开始与聚合反应结束之间的时间在约 3min(分钟)至约 7min 的范围内,特别是在约 4min 至约 6min 的范围内则是成功的。

[0118] 根据本发明的组合物可以包含约 25 至约 60,000ppm(基于全部组合物的重量)的缓聚剂。在某些情况下,已经证明如果缓聚剂的量为约 100 至约 30,000ppm、或约 200 至约 25,000ppm、或约 300 至约 6,000ppm(均基于全部组合物的重量)则是成功的。

[0119] 在本发明的另一个实施例中,聚合状态下的组合物的玻璃化转变温度超过约 70℃、或超过约 90℃、或超过约 110℃。

[0120] 在本发明的另一个实施例中,组合物包含一种或多种选自由以下物质组成的组的添加剂:填料、稳定剂、不透明度调节剂、软化剂、相容剂、溶剂、流变改性剂、彩色颜料或纤维。

[0121] 因此,要固化的组合物也可以包含填料或者两种或更多种填料的混合物,如有机或无机填料,优选为无机填料。填料可以为优选能提高固化组合物的机械性能的固体材料,如颗粒无机材料,例如 SiO<sub>2</sub> 的所有变体材料(如石英、方英石),或玻璃,或沉淀材料,或通过溶胶-凝胶工序获得的材料(如“化学陶瓷”),或有机或无机纤维,毛毡或小珠,以及高度分散的热解法的或沉淀的填料(SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 或其他金属氧化物),或纳米状球形或群聚的金属氧化物。所使用的填料的粒度通常(但不限于)在若干微米至若干纳米的范围内。

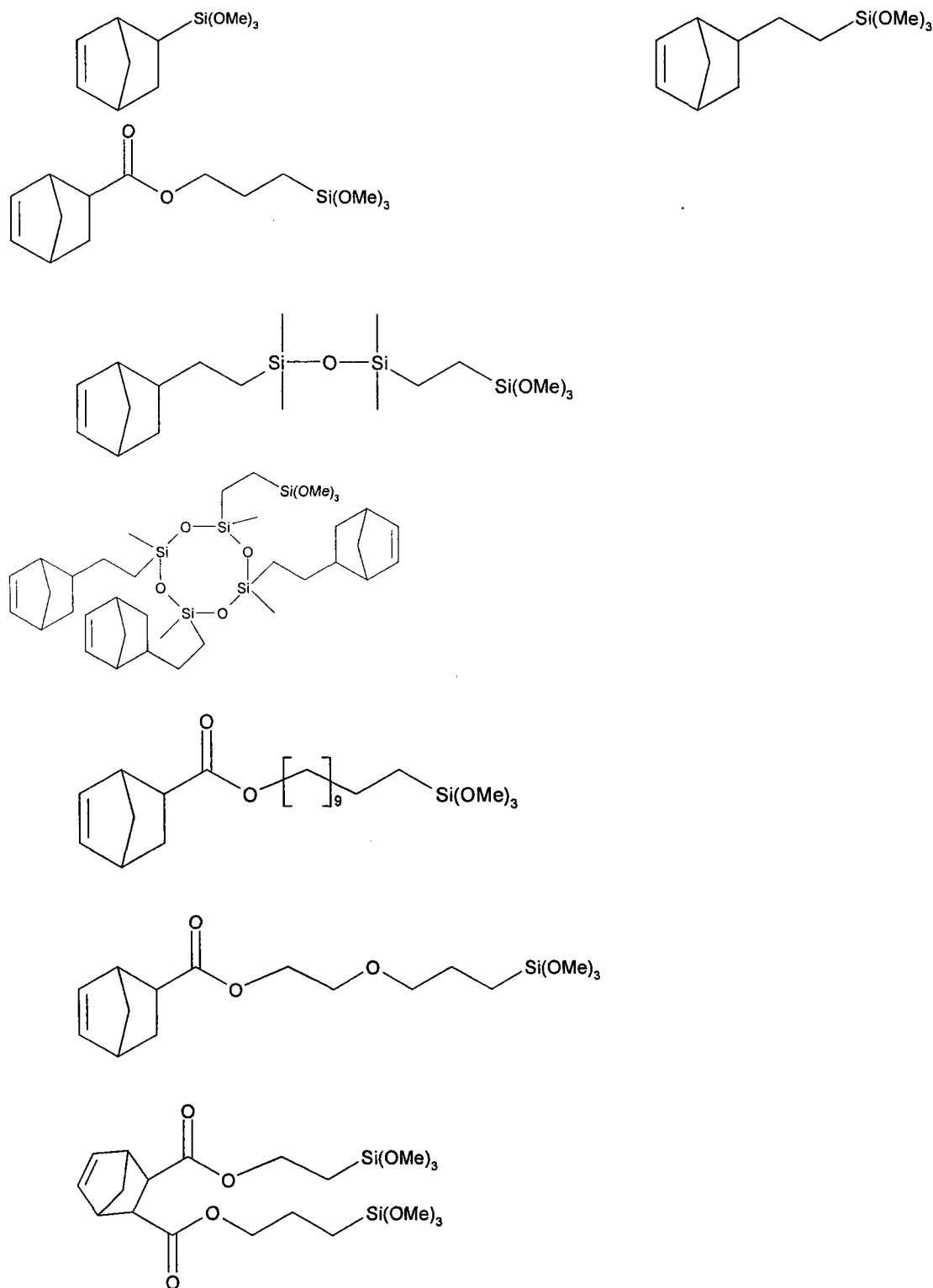
[0122] 优选的颗粒填料可以为基于混合氧化物的无定形材料,包括(例如)DE 4029230A1 中所述的 SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和 / 或 TiO<sub>2</sub>,超细填料(例如热解硅酸或沉淀硅酸),以及粗粒填料或微粒填料(例如平均粒度为约 0.01 至约 5 μm 的石英、玻璃陶瓷或玻璃粉末),以及不能透过 X 射线的填料(例如三氟化镱)。此外,玻璃纤维、聚酰胺或碳纤维可用作填料。

[0123] 优选的填料可以为以下物质的混合物：(a) 无定形球形粒子，包含二氧化硅和元素周期表中 I、II、III 和 IV 族的至少一种元素的氧化物（最高约 20 摩尔%），粒子的折射率为约 1.45 至约 1.58，平均初级粒度为约 10nm 至约 10  $\mu$ m，以及 (b) 石英、玻璃陶瓷或玻璃粉末或它们的混合物，折射率为约 1.45 至约 1.58，平均粒度为约 0.5 至约 5  $\mu$ m。

[0124] 根据本发明要固化的组合物可以（例如）仅包含一种类型的填料。要固化的组合物也可以并且可以优选地包含两种或更多种不同类型的填料。不同类型的填料可在如下方面不同：化学成分、形状、粒度、粒度分布或其他特征，或两个或更多个上述特征的组合。

[0125] 填料可以由界面化合物改性。该界面化合物是可化学连接（如通过缩合）至填料表面，并且能整合进通过 ROMP 生成的聚合物网络中的物质。通常，它们包含两个不同的官能团。一个官能团能够化学键合至填料材料的表面，另一个官能团能够与单体基质交联（一般通过 ROMP 反应）。优选的物质为由通式  $X_a R_b SiR^1_{(4-a-b)}$  描述的硅烷，其中 X 为氢、卤素、羟基、烷氧基、酰氧基、烷羰基、烷氧羰基或  $-NR''_2$ ，优选的是甲氧基或乙氧基；R 为烷基、芳基、烷芳基或芳烷基；R'' 为氢、烷基或芳基；R<sup>1</sup> 为包含不饱和张力环脂族基团（该基团可以整合进通过 ROMP 获得的聚合物网络中）的有机基团，优选的是降冰片烯基、7-氧杂-降冰片烯基、环丁烯基、环戊烯基或环辛烯基，a 为 1、2 或 3；b 为 0、1 或 2，并且 a+b 小于 4。优选的例子为：

[0126]



[0127] 该界面化合物也可以与这样的界面化合物混合使用, 即其可化学连接 (如通过缩合) 至填料表面, 并且不能整合进通过 ROMP 生成的聚合物网络中。实例性的例子包括  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  或  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OMe})_3$ 。

[0128] 要固化的组合物可以包含填料, 填料的量为约 10 至约 90 重量%, 优选为约 40 至约 85 重量%或约 60 至约 80 重量%。如果填料包含粒度不同的化合物, 如结构填料和超细填料则可能是优选的。超细填料的量可以为 0 至约 50 重量%。

[0129] 可任选作为根据本发明的组合物的一部分的稳定剂通常可以为不破坏根据本发

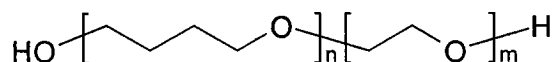
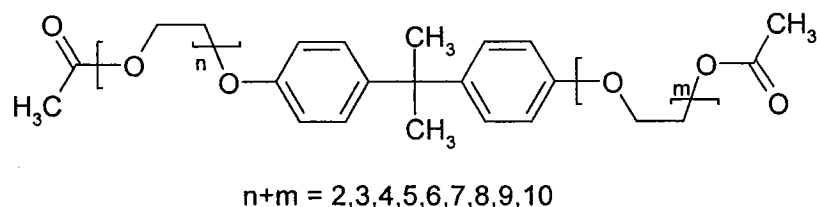
明的组合物的所有稳定剂。合适的稳定剂可以为磷酸（亚磷酸）的有机酯，或者烷基或芳基膦酸酯，或者由 Martin Dexter、Richard W. Thomas 和 Roswell E. King III 在 Encyclopedia of Polymer Science and Technology (聚合物科学与工艺大全) (John Wiley & Sons, Inc. 版权所有 © 2002) 第 5 卷第 164 至 183 页中所提到的那些稳定剂。

[0130] 根据本发明要固化的组合物还可以包含一种或多种不透明度调节剂。虽然可以使用能够高度散射基质中的光线的不透明度调节剂物质，但优选为与其余化学式在反射率上具有足够差异的物质，如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{YF}_3$  或  $\text{YbF}_3$ 。

[0131] 可以使用的合适的溶剂包括水、醇类（如乙醇）、丙酮或 DMSO 或两种或更多种这些溶剂的混合物。通常不包括离子液体。

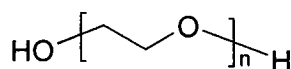
[0132] 组合物还可以包含软化剂。合适的软化剂可以是单体、低聚物和聚合物性质的脂族或支链烷烃，这些烷烃可以为烃类或被氧取代（像例如聚四氢呋喃、PEG）或羰基或酯基取代，特别是以下结构：

[0133]



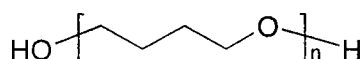
[0134] 其中  $n = 2$  至 30 或 5 至 20，并且  $m = 2$  至 30 或 5 至 20

[0135]



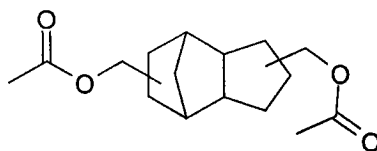
[0136] 其中  $n = 2$  至 60、或 5 至 50、或 10 至 40

[0137]



[0138] 其中  $n = 2$  至 60、或 5 至 50、或 10 至 40

[0139]



[0140] 根据本发明的组合物可以包含：

[0141] - 约 5 至约 85 重量%的填料，

[0142] - 约 10 至约 85 重量%的一种或多种可通过 ROMP 聚合的单体，

[0143] - 约 0 至约 80 重量%的一种或多种溶剂，

[0144] - 约 50 至约 6,000ppm (按重量计) 的至少一种用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂，

[0145] - 约 10ppm (按重量计) 至约 1 重量%的至少一种选自由杂环胺（具有由至少一个

氮原子和 5 个或更少原子构成的环,该环包含该至少一个氮原子)组成的组的缓聚剂,以及

[0146] - 约 0 至约 70 重量%的一种或多种添加剂,

[0147] 前提条件是组合物的组分的量合计为 100 重量%。

[0148] 根据本发明的某些组合物可以具有下列一个或多个特征:

[0149] - 固化的开始时间为至少约 0.5min、或至少约 1min、或至少约 1.5min,

[0150] - 固化产品的弯曲强度为至少约 50MPa、或至少约 60MPa、或至少约 70MPa (根据 DIN EN ISO 4049 测量),

[0151] - 固化产品的杨氏模量为至少约 900MPa、或至少约 1200MPa、或至少约 1500MPa、或至少约 1700MPa (根据 DIN EN ISO 4049 测量),

[0152] - 组合物的固化温度低于约 60°C。

[0153] 根据本发明已经示出可以制备通过 ROMP 可固化的组合物,该组合物能够呈现出类似牙齿的颜色,同时实现定制的聚合反应特性。

[0154] 牙科领域中广泛使用的颜色分类体系是 VITA™ 牙科比色板。Andres Baltzer 和 Vanik Kaufmann-Jinoian 在 Quintessenz Zahntechnik (牙科技术杂志)2004 年第 7 期第 30 卷,第 726 至 740 页中更加详细地描述了牙齿颜色的确定。

[0155] 已经发现,不包含颜料或其他着色剂的固化的本发明组合物可以具有类似牙齿颜色的外观。根据所测量的  $L^*a^*b^*$  值,可以将组合物的颜色与上述 VITA™ 颜色体系进行匹配。例如,如果本发明组合物的  $L^*a^*b^*$  值在一个特定范围内,那么就可以实现匹配。

[0156] “ $L^*$ ”的可用值包括大于或等于约 55、或 60、或 65 的值。“ $a^*$ ”的可用值包括小于或等于约 10、或 5、或 0 的值。“ $b^*$ ”的可用值包括小于或等于约 32、或 28、或 25 的值。不透明度的可用值包括小于或等于约 98、或 96、或 95 的值。

[0157] 可以通过加入(例如)有机着色剂或颜料(例如炭黑或  $TiO_2$ )来将  $L^*a^*b^*$  值在这些范围内的组合物调整到 VITA™ 颜色体系的牙齿颜色。

[0158] 根据本发明的组合物可以作为双组分体系提供,包含基础组分和催化剂组分。基础组分至少包含一种或多种可通过 ROMP 聚合的单体,而催化剂组分至少包含至少一种用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂。缓聚剂存在于基础组分或催化剂组分中,或存在于两种组分中。

[0159] 一般来讲,根据本发明的双组分体系可以包含在基础组分和催化剂组分之间任意分配的必要组分,然而在优选的实施例中该分配能够使上述标准得以满足。

[0160] 然而,优选的是如果在根据本发明的组合物中,基础组分至少包含:

[0161] - 约 5 至约 85 重量%、或约 10 至约 80 重量%的一种或多种填料,

[0162] - 约 10 至约 90 重量%、或约 15 至约 80 重量%的一种或多种可通过 ROMP 聚合的单体,

[0163] 并且催化剂组分至少包含:

[0164] - 约 10 至约 80 重量%、或约 15 至约 70 重量%的一种或多种填料,

[0165] - 约 10 至约 80 重量%、或约 15 至约 70 重量%的一种或多种溶剂,以及

[0166] - 约 100 至约 2,000ppm (按重量计)的至少一种用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂,

[0167] 其中,缓聚剂存在于基础组分或催化剂组分或这两种组分中,前提条件是就基础

糊剂或催化剂糊剂而言组合物成分的量合计为 100 重量%。

[0168] 本发明还涉及通过混合基础组分和催化剂组分可获得的组合物,其中基础组分或催化剂组分或两者都包含至少一种选自自由杂环胺(具有由至少一个氮原子和 5 个或更少原子构成的环,该环包含该至少一个氮原子)组成的组的缓聚剂。

[0169] 通常可以任何所需的比率混合基础组分和催化剂组分。由于实际操作的原因,例如由于混合的组合物中组分分配的原因或由于使用机械搅拌装置的原因,如果催化剂组分与基础组分的混合重量比为约 1 : 20 至约 1 : 1、或约 1 : 10 至约 1 : 2、或 1 : 5 至约 1 : 4 则可能是优选的。

[0170] 本发明还涉及制备可通过开环易位聚合反应 (ROMP) 聚合的组合物,在该方法中将

[0171] a) 至少一种可通过 ROMP 聚合的单体,以及

[0172] b) 至少一种用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂,以及

[0173] c) 至少一种选自自由杂环胺(具有由至少一个氮原子和 5 个或更少原子构成的环,该环包含该至少一个氮原子)组成的组的缓聚剂混合。

[0174] 在根据本发明方法的另一个实施例中,在混合前,基础组分和催化剂组分中存在至少一种可通过 ROMP 聚合的单体、至少一种用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂,以及至少一种选自自由杂环胺(具有由至少一个氮原子和 5 个或更少原子构成的环,该环包含该至少一个氮原子)组成的组的缓聚剂,并且基础组分至少包含一种或多种可通过 ROMP 聚合的单体,催化剂组分至少包含至少一种用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂,缓聚剂存在于基础组分或催化剂组分中,或在这两种组分中均存在。

[0175] 在根据本发明的方法中,基础组分可以至少包含:

[0176] - 约 5 至约 85 重量%、或约 10 至约 80 重量%的一种或多种填料,

[0177] - 约 10 至约 90 重量%、或约 15 至约 80 重量%的一种或多种可通过 ROMP 聚合的单体,

[0178] 并且催化剂组分可以至少包含:

[0179] - 约 10 至约 80 重量%、或约 15 至约 70 重量%的一种或多种填料,

[0180] - 约 10 至约 80 重量%、或约 15 至约 70 重量%的一种或多种溶剂,以及

[0181] - 约 100 至约 2,000ppm(按重量计)的至少一种用于引发 ROMP 的 Hoveyda-Grubbs 型引发剂,

[0182] 其中,缓聚剂存在于基础组分或催化剂组分中,或在这两种组分中均存在,前提条件是就基础或催化剂糊剂而言组合物成分的量合计为 100 重量%。

[0183] 本发明还涉及牙科材料,该材料可以通过聚合根据本发明的组合物获得,或通过聚合根据本发明方法可得到的组合物获得。

[0184] 本发明还涉及将选自自由杂环胺(具有由至少一个氮原子和 5 个或更少原子构成的环,该环包含该至少一个氮原子)组成的组的物质或者两种或更多种此类物质的混合物用作 ROMP 中的缓聚剂。

[0185] 本发明还涉及通过聚合根据本发明的组合物可获得的材料,或通过聚合根据本发明方法可得到的组合物可获得的材料,用于制备暂时性或永久性镶嵌物、裱贴物、镶盖、牙冠、或牙桥、或印模材料或填充材料。

[0186] 特别是对于牙科应用而言,所用的缓聚剂不应产生深色和 / 或难闻的组合物。组合物应该尽可能不会产生毒理学伤害 ( 如 Ames 试验呈现阴性 )。

[0187] 对于本发明的一些实施例而言,可固化组合物不包含吡啶或带吡啶结构的分子。通常,对于本发明的一些实施例而言,四烯丙基硅烷 (TAS) 或四烯丙氧基硅烷 (TAOS) 也并非必须存在。

[0188] 因此,对于本发明的一些实施例而言,可固化组合物可以基本上不包含吡啶或带吡啶结构的分子和 / 或 TAS 和 / 或 TAOS。

[0189] 将通过实例来对本发明进行进一步说明,但实例的内容并非意图限制本发明的范围。

[0190] 实例

[0191] 测量

[0192]  $L^*a^*b^*$  值

[0193] 使用 Lab 扫描仪 (Hunter Lab, USA) 测定  $L^*a^*b^*$  值。在白色或黑色背景下进行测量,使用  $0^\circ / 45^\circ$  的测量角度并且以  $10^\circ$  作为测定角度。

[0194] 弯曲强度

[0195] 使用 Zwick 通用试验机 (Zwick Universal Testing Machine, Zwick 公司, Ulm, 德国) 根据 DIN EN ISO 4049 测定弯曲强度和杨氏模量。

[0196] 固化行为

[0197] 在实例中用于测量固化反应开始时间 ( $t_A$ ) 的硫化计是 Wallace-Shawburg 硫化计 (Croydon, GB)。

[0198] 该硫化计可测量橡胶和其他交联聚合物的固化时间。还可以测量树脂、水泥以及牙科印模和填充材料的固化时间。硫化计可用于对原料制剂的初步研究,还可用于固化的快速评估以便实施质量控制。

[0199] 术语“固化”或“硫化”通常指网状分子结构中的变化。硫化仪测量固化开始和固化结束的时间。硫化仪曲线的形状可提供固化特征图,从图中可以看出“延迟时间”和固化速率。

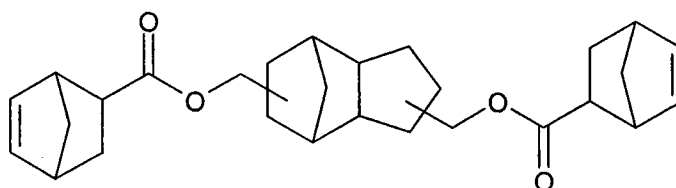
[0200] 为了测量固化行为,将 1g 基础糊剂和 0.1g 催化剂糊剂混合并且在 1min 内放入硫化仪的测量区。硫化仪的工作时间从混合起点开始。在环境条件 ( $23^\circ\text{C}$ ) 下进行测量。测量精确度为约  $\pm 0.2\text{min}$ 。

[0201] 缩写:

[0202] 所用的各个组分的化学结构和名称:

[0203] T- 降冰片烯:

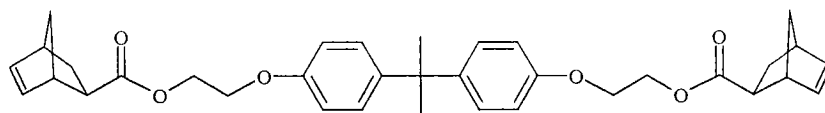
[0204]



[0205] Z- 降冰片烯:

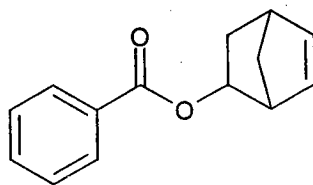
[0206]





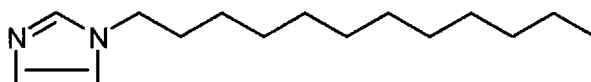
[0207] 苯甲酸酯：

[0208]



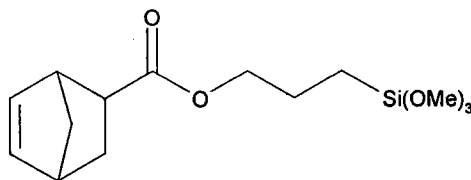
[0209] N-月桂基咪唑：

[0210]



[0211] 石英硅：石英，研磨至  $D_{50}$  小于  $1\ \mu\text{m}$ ，包含 5 重量%的

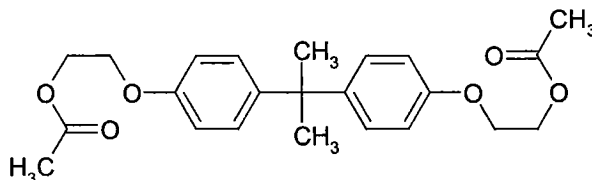
[0212]



[0213] 在  $80^\circ\text{C}$  下热处理 2 小时。

[0214] Z-乙酸酯：

[0215]



[0216] 对于以下实例而言，通过将给定组分混合成均匀糊剂来混合基础糊剂和催化剂糊剂。将基础糊剂和催化剂糊剂在环境条件（室温， $23^\circ\text{C}$ ）下存放约 1 小时后使用。

[0217] 将基础糊剂和催化剂糊剂以 10 : 1（基础：催化剂）的比率混合，并测定物理参数：固化行为、弯曲强度、杨氏模量和  $L^*a^*b$  值。实测值在下面于表 1 和表 2 中示出。

[0218] 糊剂组成如下所示：

[0219] 糊剂 1- 不含缓聚剂（糊剂 1）：

[0220] 基础糊剂：5.000g 石英硅，2.250g T- 降冰片烯，2.250g 苯甲酸酯，0.500g HDK H-2000 (Wacker 公司，德国)。

[0221] 催化剂糊剂：0.003g Hoveyda-Grubbs 2，0.880g Z- 乙酸酯，0.120g HDK H-2000。

[0222] 糊剂 1- 包含缓聚剂（糊剂 1R）：

[0223] 基础糊剂：5.000g 石英硅，2.250g T- 降冰片烯，2.250g 苯甲酸酯，0.500g HDK H-2000 (Wacker 公司，德国)，0.001g N- 月桂基咪唑（等于 0.01mmol）。

[0224] 催化剂糊剂：0.003g Hoveyda-Grubbs 2，0.880g Z- 乙酸酯，0.120g HDK H-2000。

[0225] 糊剂 1- 包含 TAS( 糊剂 1TA S) :

[0226] 基础糊剂 :5.000g 石英硅, 2.250g T- 降冰片烯, 2.250g 苯甲酸酯, 0.500g HDK H-2000 (Wacker 公司, 德国), 0.002g N- 四烯丙基硅烷 ( 等于 0.01mmol)。

[0227] 催化剂糊剂 :0.003g Hoveyda-Grubbs 2, 0.880g Z- 乙酸酯, 0.120g HDK H-2000。

[0228] 糊剂 2- 不含缓聚剂 ( 糊剂 2) :

[0229] 基础糊剂 :5.000g 石英硅, 2.250g Z- 降冰片烯, 2.250g 苯甲酸酯, 0.500g HDK H-2000 (Wacker 公司, 德国)。

[0230] 催化剂糊剂 :0.003g Hoveyda-Grubbs 2, 0.880g Z- 乙酸酯, 0.120g HDK H-2000。

[0231] 糊剂 2- 包含缓聚剂 ( 糊剂 2R) :

[0232] 基础糊剂 :5.000g 石英硅, 2.250g Z- 降冰片烯, 2.250g 苯甲酸酯, 0.500g HDK H-2000 (Wacker 公司, 德国), 0.001g N- 月桂基咪唑。

[0233] 催化剂糊剂 :0.003g Hoveyda-Grubbs 2, 0.880g Z- 乙酸酯, 0.120g HDK H-2000。

[0234] 糊剂 3- 不含缓聚剂 ( 糊剂 3) :

[0235] 基础糊剂 :5.000g 石英硅, 2.250g Z- 降冰片烯, 2.250g 苯甲酸酯, 0.500g HDK H-2000 (Wacker 公司, 德国)。

[0236] 催化剂糊剂 :0.003g Hoveyda-Grubbs 2, 0.880g Z- 乙酸酯, 0.120g HDK H-2000。

[0237] 糊剂 3- 包含缓聚剂 ( 糊剂 3R) :

[0238] 基础糊剂 :5.000g 石英硅, 2.250g Z- 降冰片烯, 2.250g 苯甲酸酯, 0.500g HDK H-2000 (Wacker 公司, 德国), 0.016g 降冰片烯 -2- 基 - 甲基 - 咪唑。

[0239] 催化剂糊剂 :0.003g Hoveyda-Grubbs 2, 0.880g Z- 乙酸酯, 0.120g HDK H-2000。

[0240] 糊剂 4- 不含缓聚剂 ( 糊剂 4) :

[0241] 基础糊剂 :5.000g 石英硅, 2.250g Z- 降冰片烯, 2.250g 苯甲酸酯, 0.500g HDK H-2000 (Wacker 公司, 德国)。

[0242] 催化剂糊剂 :0.003g Hoveyda-Grubbs 2, 0.880g Z- 乙酸酯, 0.120g HDK H-2000。

[0243] 糊剂 4- 包含非缓聚胺 ( 糊剂 4R) :

[0244] 基础糊剂 :5.000g 石英硅, 2.250g Z- 降冰片烯, 2.250g 苯甲酸酯, 0.500g HDK H-2000 (Wacker 公司, 德国), 0.009g 三乙胺。

[0245] 催化剂糊剂 :0.003g Hoveyda-Grubbs 2, 0.880g Z- 乙酸酯, 0.120g HDK H-2000。

[0246] 表 1

[0247]

| 糊剂                     | 1    | 1TAS | 1R   |
|------------------------|------|------|------|
| $t_A$ ( 固化开始 ) ; [min] | 0.6  | 0.7  | 2.8  |
| 弯曲强度 ; [MPa]           | 56.9 | 68.9 | 74.4 |
| 杨氏模量                   | 1585 | 1891 | 2137 |
| 颜色测量的背景                | 黑色   | 黑色   | 黑色   |

|                |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|
| a <sup>*</sup> | 1.09  | -0.69 | -2.09 |
| b <sup>*</sup> | 7.05  | 9.89  | 3.28  |
| L <sup>*</sup> | 70.88 | 71.84 | 67.24 |
| 不透明度 ; [% ]    | 94.46 | 92.81 | 84.62 |

[0248] 表 2

[0249]

|                                 |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|
| 糊剂                              | 2     | 2R    |
| t <sub>A</sub> ( 固化开始 ) ; [min] | 0.60  | 3.00  |
| 弯曲强度 ; [MPa]                    | 66.0  | 74.8  |
| 杨氏模量                            | 1519  | 1949  |
| 颜色测量的背景                         | 黑色    | 黑色    |
| a <sup>*</sup>                  | -2.52 | -1.68 |
| b <sup>*</sup>                  | 4.08  | 3.87  |
| L <sup>*</sup>                  | 70.77 | 73.24 |
| 不透明度 ; [% ]                     | 91.55 | 90.35 |

[0250] 表 3

[0251]

|                                 |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|
| 糊剂                              | 3     | 3R    |
| t <sub>A</sub> ( 固化开始 ) ; [min] | 0.60  | 1.10  |
| 弯曲强度 ; [MPa]                    | 66.0  | 73.7  |
| 杨氏模量                            | 1519  | 1970  |
| 颜色测量的背景                         | 黑色    | 黑色    |
| a <sup>*</sup>                  | -2.52 | -2.35 |
| b <sup>*</sup>                  | 4.08  | 4.44  |
| L <sup>*</sup>                  | 70.77 | 65.83 |

|           |       |       |
|-----------|-------|-------|
| 不透明度 ;[%] | 91.55 | 84.19 |
|-----------|-------|-------|

[0252] 表 4

[0253]

|                    |       |       |
|--------------------|-------|-------|
| 糊剂                 | 4     | 4R    |
| $t_A$ (固化开始);[min] | 0.60  | 0.70  |
| 弯曲强度 ;[MPa]        | 66.0  | 71.4  |
| 杨氏模量               | 1519  | 1835  |
| 颜色测量的背景            | 黑色    | 黑色    |
| $a^*$              | -2.52 | -3.16 |
| $b^*$              | 4.08  | 4.21  |
| $L^*$              | 70.77 | 65.03 |
| 不透明度 ;[%]          | 91.55 | 86.37 |

[0254] 实例 4 的组合物没有表现出相关的延迟效应,因为  $t_A$  的大小在测量的精确度以内。

[0255] 根据实例 1 的组合物已经具有类似牙齿颜色的外观。通过添加有机着色剂或颜料可以将颜色进一步调整为根据 Vita™ 色调体系的特定颜色。

[0256] 以下表 5 中给出的值可以进一步说明这一点。例如,表 5 中给出了在黑色背景下测量的 Vita™ 色调体系中 A3 色调的  $L^*a^*b$  值。

[0257] 表 5

[0258]

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| Vita™ 体系的颜色的 Lab 值,色调 A3 |       |
| $a^*$                    | 2.90  |
| $b^*$                    | 20.80 |
| $L^*$                    | 67.50 |
| 不透明度 ;[%]                | 91.70 |

[0259] 如果测量的  $L^*a^*b$  值在一定的范围内,则调整为特定的色调通常是可能的。例如,由于上述制剂(糊剂 1R 和 2R)的  $a^-$  和  $b^-$  值小于对 A3 色调所测得的  $a^-$  和  $b^-$  值,因此可以将这两种糊剂调整为 A3 色调。如果新制剂的  $L$  值大于 Vita™ 色调体系中特定色调的  $L$  值,则可以进行同样的调整。在这种情况下,可以添加降低  $L$  值的颜料(例如炭黑)。

$t_A=2.8$  min, 糊剂1R

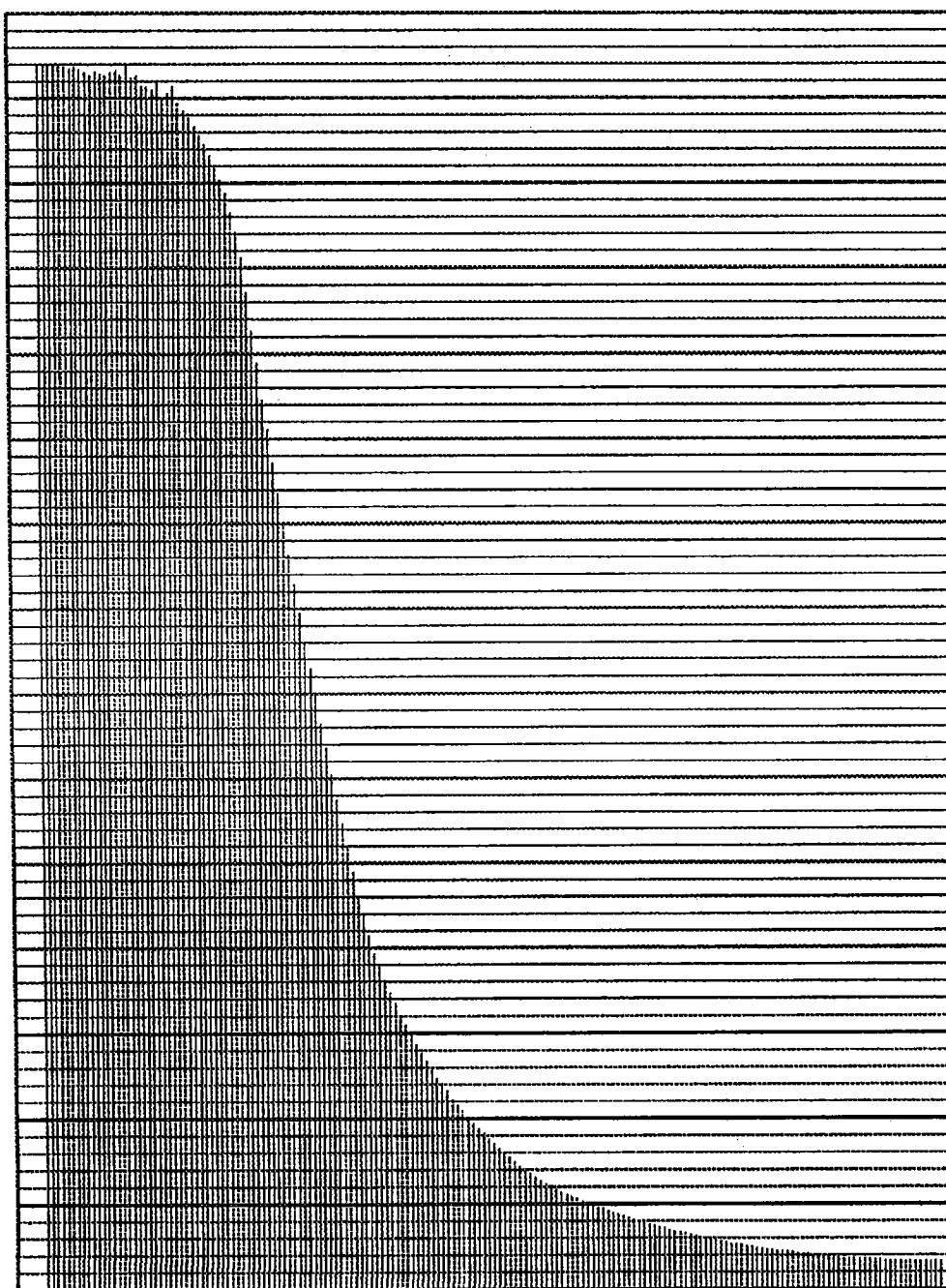


图 1