

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
A61K 6/087 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580023418.3

[45] 授权公告日 2009年12月16日

[11] 授权公告号 CN 100569209C

[22] 申请日 2005.7.13

[21] 申请号 200580023418.3

[30] 优先权

[32] 2004.7.14 [33] US [31] 60/587,977

[86] 国际申请 PCT/US2005/024822 2005.7.13

[87] 国际公布 WO2006/019797 英 2006.2.23

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.11

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

共同专利权人 3M 埃斯佩股份公司

[72] 发明人 罗杰·A·马德

德怀特·W·雅各布斯

亚德里恩·S·埃克特

[56] 参考文献

US 2002151731 A1 2002.10.17

EP 0748831 A2 1996.12.18

WO 9903444 A1 1999.1.28

US 6245828 B1 2001.6.12

US 2965607 1960.12.20

审查员 刘开建

[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 5 页 说明书 32 页

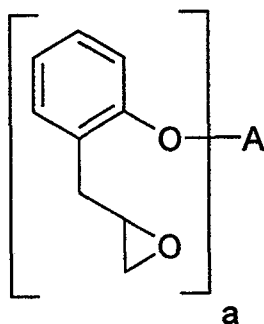
[54] 发明名称

包括环氧乙烷单体的牙科组合物

[57] 摘要

用于环氧乙烷基牙科组合物的环氧官能团的醚
单体(即,环氧乙烷单体)。

1. 一种牙科组合物，包括：
具有通式(I)的环氧基官能团的醚单体：



其中：

A 代表具有 3-10 个碳原子的亚烷基；和

a 是 2 或 3；和

引发剂体系；

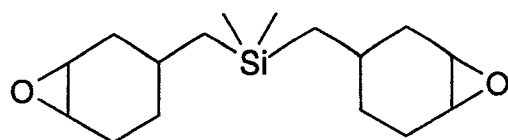
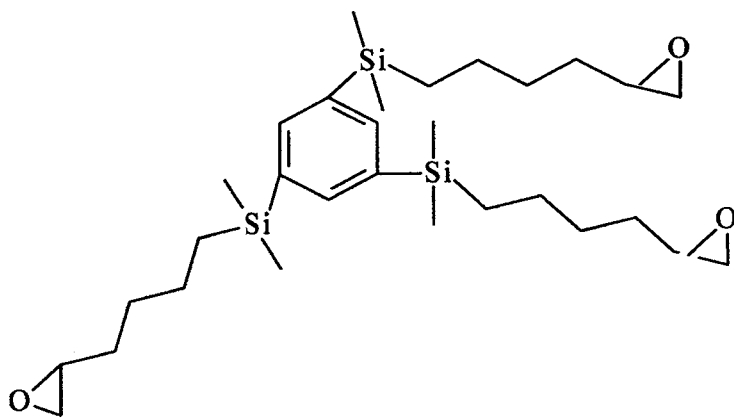
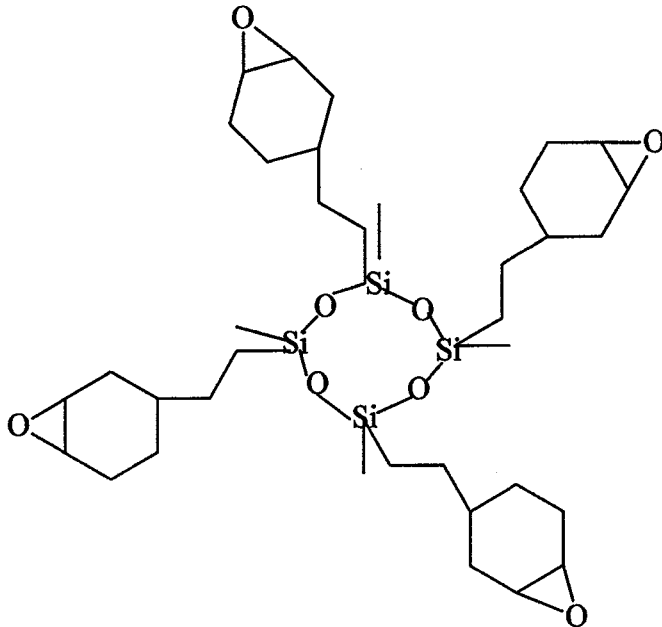
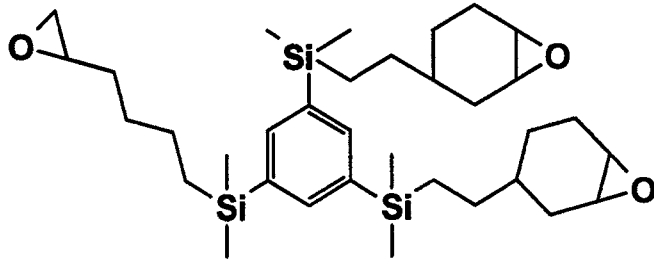
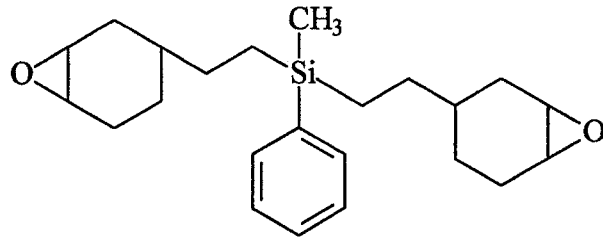
其中所述引发剂体系存在的总量为基于所述组合物重量计的至少 0.01 wt% 和不超过 10 wt%。

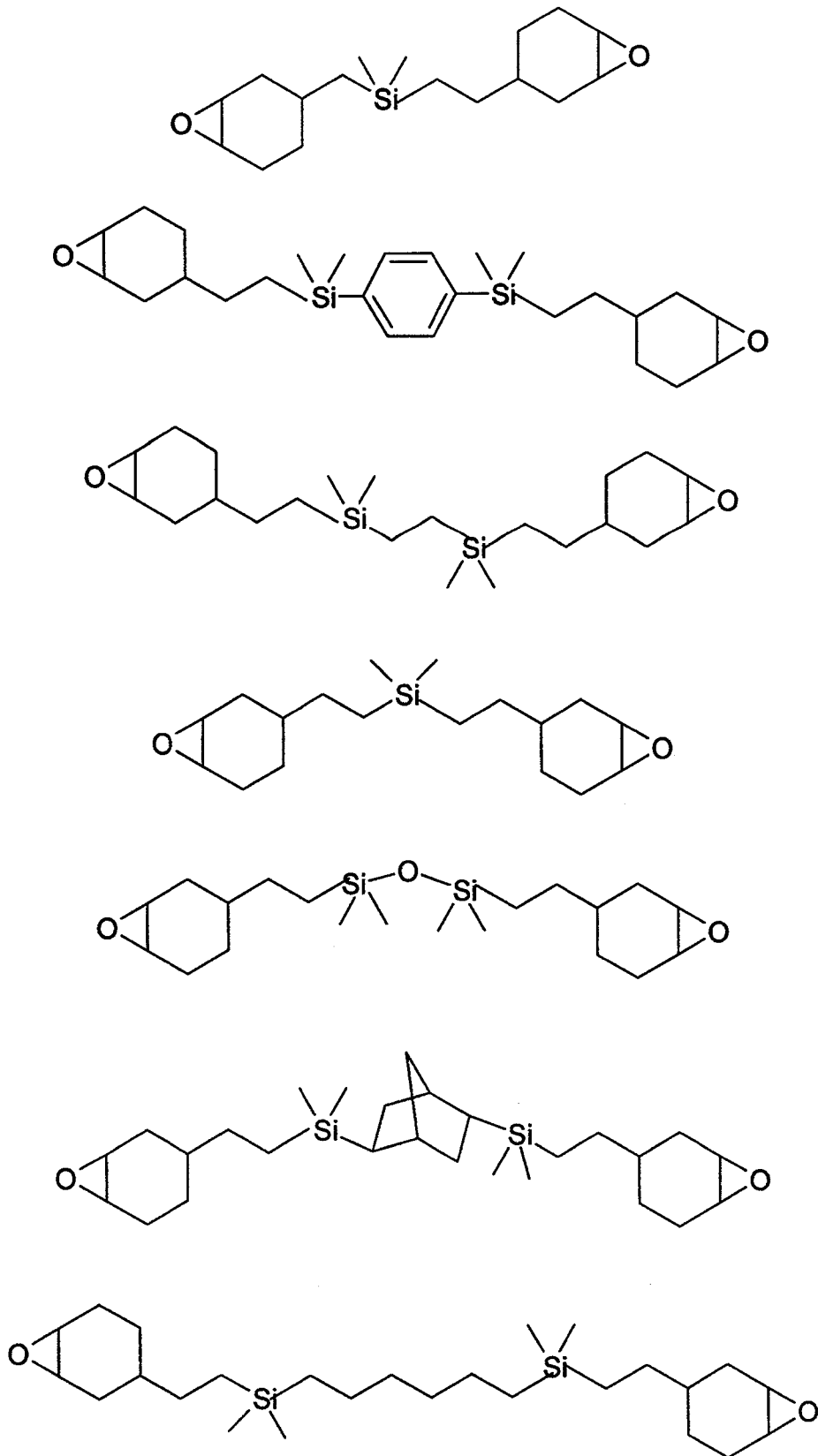
2. 权利要求 1 的牙科组合物，其中 a 是 3。

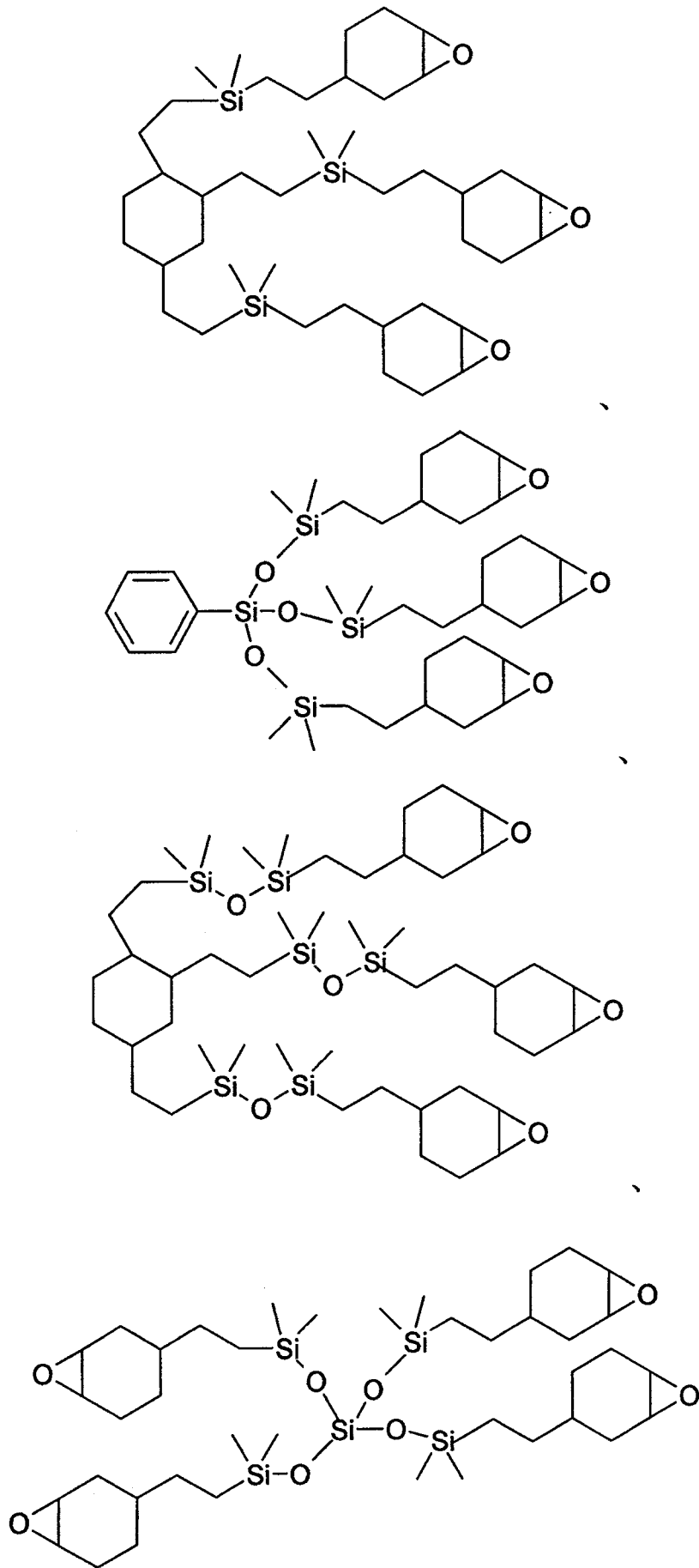
3. 权利要求 1 的牙科组合物，其中 a 是 2。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的牙科组合物，另外包括第二树脂体系反应物，其选自包括芳基，脂族基，脂环族基团及其组合的环氧基化合物。

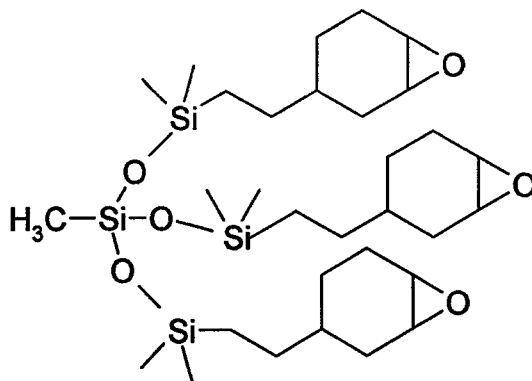
5. 权利要求 4 的牙科组合物，其中所述第二树脂体系另外包括含硅的反应物，该含硅的反应物选自：







或



6. 权利要求 1 至 3 中任一项的牙科组合物，另外包括填料体系。

7. 权利要求 1 至 3 中任一项的牙科组合物，另外包括添加剂，所述添加剂选自着色剂、表面活性剂、增香剂、药剂、稳定剂、粘度调节剂、稀释剂、触变剂及其组合。

8. 权利要求 1 至 3 中任一项的牙科组合物，另外包括添加剂，所述添加剂选自着色剂、表面活性剂、增香剂、稳定剂、稀释剂、触变剂、抗菌药、聚合增稠剂及其组合。

9. 权利要求 1 至 3 中任一项的牙科组合物，另外包括添加剂，所述添加剂选自着色剂、表面活性剂、增香剂、稳定剂、稀释剂、流动调节添加剂、触变剂、抗菌药及其组合。

包括环氧乙烷单体的牙科组合物

发明领域

包括环氧乙烷单体的牙科组合物

背景

除玻璃离子聚合物之外，迄今为止所有的有机基牙科补剂基于甲基丙烯酸酯/丙烯酸酯的化学作用，由于它们过分高的聚合收缩率，一经固化它们显示了不能接受的高应力。环氧乙烷化学作用已经表明显示出比市场上最好的甲基丙烯酸酯基材料具有更低的收缩率和较低的聚合应力。

然而，迄今为止特定的环氧乙烷体系的折光率与优选的填料(石英/辐射透不过的熔融态玻璃/辐射透不过的溶胶凝胶填料)的折光率不能完美匹配。因此，用这样的环氧乙烷体系制造的复合材料的半透明性(美观性)不如希望的那样高。

同样，特定的环氧乙烷补剂体系的聚合应力和后凝胶收缩率(应变计法)仅为现在市场上收缩最低的甲基丙烯酸酯基补剂材料的约一半。

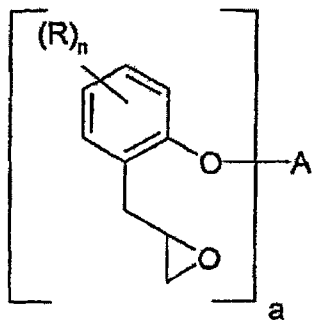
因此，仍然需要新的能加入到环氧乙烷基牙科组合物中或单独使用，同时具有良好美观性，机械性能和低收缩率的组分。

发明内容

本发明提供一种用于牙科组合物的环氧官能团的醚单体(即环氧乙烷单体)。值得注意的，本发明的一个或多个单体，当与其它环氧乙烷化合物组合使用时，能提供以下的一项或多项性能：改进的美观性，改进的机械强度和较高的转化率，而不明显不利地影响复合材料

的收缩率或其它的物理性质。

所述环氧官能团的醚单体优选具有以下通式(I)：



(I)

其中：A 代表直链或者支链的亚烷基，环亚烷基，芳基亚烷基，或芳基环亚烷基，每一个具有 1-30 个碳原子，其中一个或多个碳和/或氢原子任选被一个或多个 Br, Cl, N 或 O 原子或其组合取代；每一个 R 独立代表烷基，芳基或环氧烷基；n 是 0-4；a 是 2-4。

这些单体在牙科组合物中可以单独使用作为树脂体系，或与其它通常用于环氧乙烷基体系中，比如包括芳基，脂族基，脂环族基团及其组合的环氧化合物，的树脂体系反应性组分结合使用。

所述组合物同样通常包括引发剂体系。所述引发剂体系能包括一种或多种引发剂。这样的引发剂优选能够诱导阳离子的开环聚合反应。

在特定实施方式中，牙科组合物同样包括填料体系。其它的任意的成分包括例如着色剂，表面活性剂，增香剂，药剂，稳定剂，粘度调节剂，稀释剂，流动调节添加剂，触变剂，抗菌药，和聚合增稠剂。

对于预期效果，可以使用本发明列出的每一组分的不同的组合。

所述术语“包括”和其变体，如果这些术语出现在权利要求书和说明书中时没有限制的含义。

如本发明使用的，“a”，“an”，“the”，“至少一个”和“一个或多个”可互换地使用。因此，例如，包括“a（一个）”含环氧乙烷单体的牙科组合物能解释为是指包含“一个或多个”含环氧乙烷单体的牙科组合物。类似地，包括“a”（一种）填料的组合物能解释是指包含“一种或多种”类型填料的组合物。

同样，本发明中，由端点限定的数值范围的列举包括所有的包含在那个范围之内所有数值(例如，1-5包含1，1.5，2，2.75，3，3.80，4，5等等)。

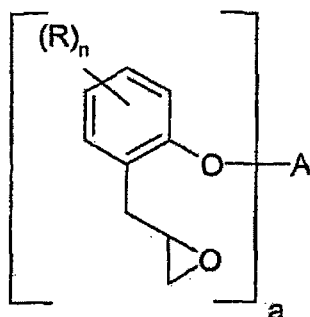
本发明上述的概括不是用来描述本发明每一个公开的实施方式或每一个实施过程。随后的描述更具体地举例说明说明性的实施方式。在遍及申请的几个地方，通过实施例列表提供指导，所述的实施例可用于不同的组合物。在每一情况下，列举的例子仅仅作为代表性的基团，而不应该解释为排它性的列举。

说明性实施方式的详细说明

本发明提供一种用于牙科组合物的环氧官能团的醚单体。这些单体可以在牙科组合物中单独使用作为树脂体系，或与其它通常用于环氧乙烷基体系，比如包括芳基，脂族基，脂环族基团及其组合的环氧化合物中，的树脂体系的反应性组分结合使用。

环氧官能团的醚单体和其制备

优选本发明的环氧官能团的醚单体具有通式(I)：

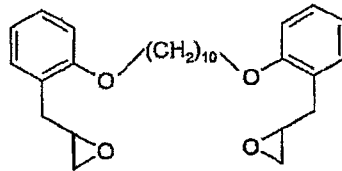
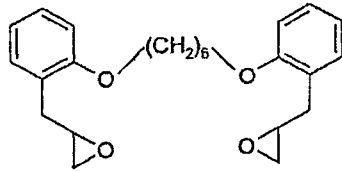
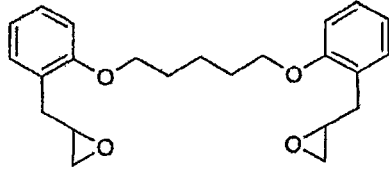
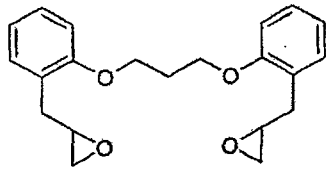


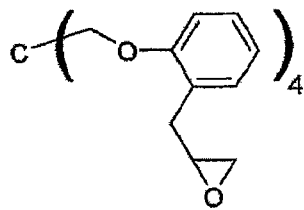
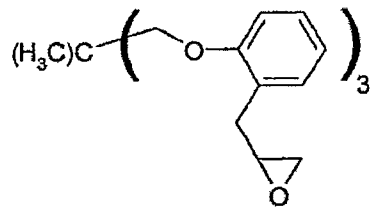
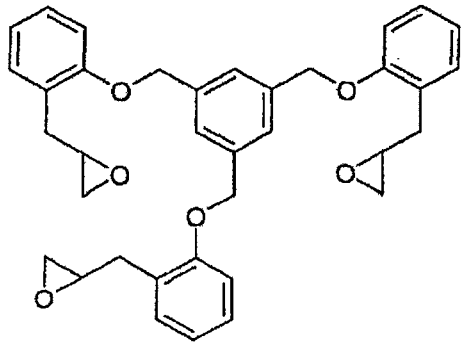
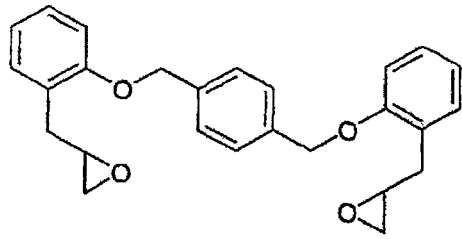
(I)

其中：A 代表直链或者支链亚烷基，环亚烷基，芳基亚烷基或芳基环亚烷基，每一个具有 1-30 个碳原子，其中一个或多个碳和/或氢原子任选被一个或多个 Br, Cl, N 或 O 原子或其组合物取代；每一个 R 独立代表烷基，芳基或环氧烷基(如果 $n=0$ ，及 R 不存在，那么芳香环的敞开的碳被 H 原子取代)； n 是 0-4；和 a 是 2-4。本发明中，本领域的普通技术人员清楚 R 基团不包括卤素。

优选， a 是 3，更优选 a 是 2。优选， n 是 0(所有的敞开的碳原子被 H 原子取代)。优选，A 不包括任何卤素。更优选，A 代表亚烷基。

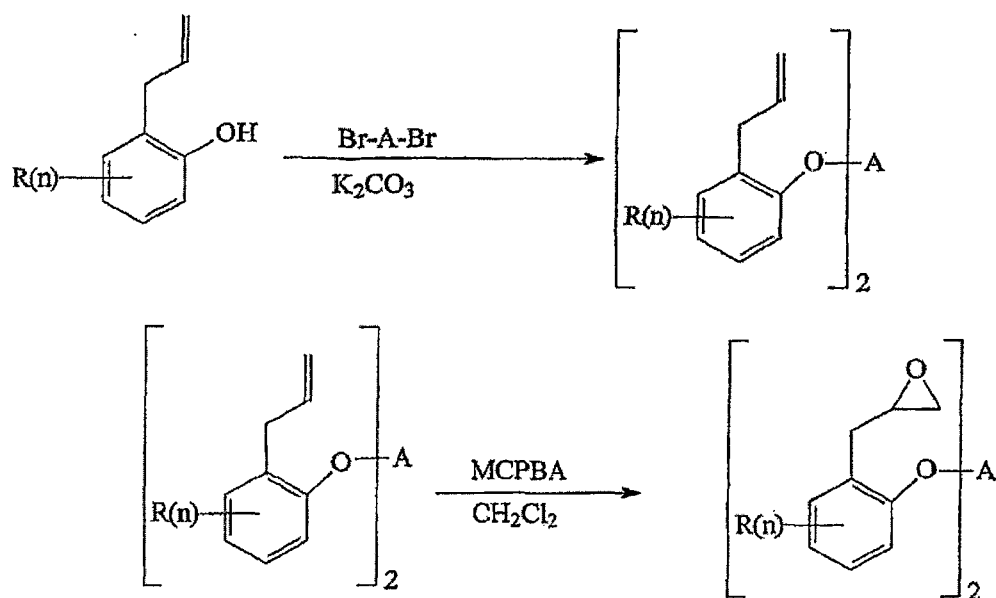
根据通式(I)，以下化合物是环氧官能团醚衍生物优选的例子：





化合物的制备

本发明所述环氧官能团的醚单体能, 使用通常市场上可买到的(例如 Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)2-烯丙基酚和其衍生物作为原料和 MCPBA(间-氯代过苯甲酸)通过以下方案制备, 使烯烃部分转变为环氧化物。所述方案说明比如由通式(II)(即通式(I), 其中 $a=2$)表示的化合物的一般制备方法。



在实施例部分中的实施例 1-4(化合物 A-D)详细描述了通式(II)的制备, 其中 $n=0$, 和 $A=(CH_2)_x$, 其中 x 分别=3, 5, 6 或 10。

所述环氧官能团的醚单体能配制为总体积聚合收缩率不大于 2.0%(通常, 收缩率为 1.0%-2.0%)而同时保持优异物理性质的牙科复合材料, 其中百分比基于硬化之前组合物的体积。

在牙科组合物中本发明单体的用量取决于组合物的用途最高达 100%。优选, 基于所述组合物总重量, 在牙科组合物中所述环氧官能团的醚单体的总量至少为 1 重量百分比(wt%), 更优选至少为 3wt%, 最优选至少 5wt%。优选, 基于所述组合物总重量, 所述环氧官能团的醚单体的总量不大于 80wt%, 更优选不大于 60wt%, 最优选不大于

40wt%。

环氧乙烷树脂体系

本发明的环氧官能团的醚单体可以在牙科组合物中单独使用作为树脂体系，或与其它通常用于环氧乙烷基体系，比如包括芳基，脂族基，脂环族基团及其组合的环氧化合物中，的树脂体系的反应性组分结合使用。

适当的树脂体系反应性组分(即，可光聚合材料和组合物)可以包括环氧树脂(它包含阳离子活性环氧基)，乙烯基醚树脂(它包含阳离子活性乙烯醚基团)，烯键式不饱和化合物(它包含自由基活性不饱和基团)及其组合。有用的烯键式不饱和化合物的例子包括丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，羟基官能团的丙烯酸酯，羟基官能团的甲基丙烯酸酯及其组合。同样，适当的是在单一化合物中既包含阳离子活性官能团又包含自由基活性官能团的可聚合的材料。例子包括环氧官能团的丙烯酸酯，环氧官能团的甲基丙烯酸酯及其组合。

树脂体系反应性组分可以包括具有自由基活性官能团的化合物，它们可以包括具有一个或多个烯键式不饱和基团的单体，低聚物和聚合物。适当的化合物包含至少一个烯键式不饱和键，并能够进行加成聚合。例如，这样的自由基可聚合的化合物包括(甲基)丙烯酸酯(即，丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯)和(甲基)丙烯酰胺(即，丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺)。特定的例子包括单，二或者聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，比如描述于 US 6,187,836(Oxman 等人)中。

树脂体系反应性组分可以包括具有阳离子活性官能团的化合物，比如阳离子可聚合的环氧树脂。这样的可聚合的材料包括具有由开环作用可聚合的环氧乙烷环的有机化合物。这些材料包括单体的环氧化合物，和聚合物类型的环氧化物，它们是脂族的，脂环族的，芳香或杂环的化合物。这些化合物通常平均来说每分子具有至少 1 个可聚合

的环氧基，在一些实施方式中，至少约 1.5 个，在其它的实施方式中，每分子至少约 2 个可聚合的环氧基。所述聚合物的环氧化物包括具有末端环氧基的线型聚合物(例如，聚亚氧烷基二醇的二缩水甘油醚)，具有骨架环氧乙烷单元的聚合物(例如，聚丁二烯聚环氧化合物)，和具有环氧侧基的聚合物(例如，甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物)。所述环氧化物可以是每分子包括一个，两个或多个环氧基的纯化合物或化合物的混合物。所述每分子环氧基的“平均”数由所述含环氧基材料的环氧基总数除以存在的含环氧基分子的总数而确定。

这些含环氧基的材料可以从低分子量的单体材料到高分子聚合物变化，也可以在它们的骨架和取代基性质上有显著的变化。例证性的允许的取代基团包括卤素，酯基，醚，磺酸酯基团，硅氧烷基团，碳硅烷基团，硝基，磷酸基，等等。所述含环氧基材料的分子量可以从约 58 到约 100,000 或更高变化。

在本发明中适当的用作树脂体系反应性组分的含环氧基材料在 US 6,187,836 (Oxman 等人)和 6,084,004 (Weinmann 等人)中列出。

其它适当的用作树脂体系反应性组分的环氧树脂包括：包含环己烯氧化物基团的哪些，比如环氧环己烷羧酸酯，代表为 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯，3,4-环氧基-2-甲基环己基甲基-3,4-环氧基-2-甲基环己烷羧酸盐，和双(3,4-环氧基-6-甲基环己基甲基)己二酸酯。对于具有这种性质有用的环氧化物的更详细的名单见 US 6,245,828 (Weinmann 等人)和 5,037,861 (Crivello 等人)；和 US2003/035899 (Klettke 等人)。其它的可以用于本发明组合物的环氧树脂包括缩水甘油醚单体。例子是通过多元酚与过量氯醇比如 表氯醇(例如，2,2-双-(2,3-环氧丙氧酚)丙烷的二缩水甘油醚)反应获得的多元酚。这种类型环氧化物的其他例子描述于 US 3,018,262 (Schroeder)中，及“Handbook of Epoxy Resins”，Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967)中。

具体适当的用作树脂体系反应性组分的环氧化物是包含硅的那些，它们有用的例子描述于 WO 01/51540(Klettke et al.)中。

另外适当的用作树脂体系反应性组分的环氧化物，包括许多市场上可买到的环氧化物，提供于 2005 年 5 月 26 日出版的 US2005-0113477A1 中。

同样预期不同的含环氧基材料的共混物。这样的共混物例子包括两种或多种重均分子量分布的含环氧基化合物，比如低分子量(低于 200)，中间分子量(约 200-10,000)和较高的分子量(大于约 10,000)。另外的或额外的，所述环氧树脂可以包含具有不同化学性质比如脂族和芳香，或官能度，比如极性的和非极性的含环氧基材料的共混物。

其它类型有用的具有阳离子活性官能团的树脂体系反应性组分包括乙烯醚，环氧丙烷，螺原碳酸酯，螺原酸酯等等。

如果希望，阳离子活性和自由基活性官能团都可以包含于单一分子中。这样的分子可以例如通过使二或者多环氧化物与一个或多个当量的烯键式不饱和羧酸反应获得。这种材料的例子是 UVR-6105(可以从 Union Carbide 获得)与一个当量的甲基丙烯酸酯的反应产物。市场上可买到的具有环氧基和自由基活性官能团的材料包括 CYCLOMER 系列材料,比如 CYCLOMER M-100, M-101,或可以从 Dai eel Chemical, Japan 获得的 A-200, 和可以从 Radcure Specialties, UCB Chemicals, Atlanta, GA 获得的 EBECRYL-3605。

阳离子可固化的树脂体系反应性组分还可以包括含羟基的有机材料。适当的含羟基材料可以是任何的具有至少 1 个，优选至少 2 个羟基官能团的有机材料。优选，所述含羟基的材料包含两个或多个第一或第二脂族羟基(即，所述羟基直接结合到非芳碳原子上)。所述羟基能位于末端处，或它们能悬垂于聚合物或共聚物。所述含羟基有机材料

的分子量能从极低(例如 32)到非常高(例如一百万或更高)变化。适当的含羟基材料能具有低的分子量,即约 32-约 200,中间分子量,即约 200-约 10,000,或高分子量,即大于约 10,000。如本发明使用,所有的分子量是重均分子量。

所述含羟基材料可以是性质上非芳香的,或可以包含芳香官能度。所述含羟基材料可以任选在分子骨架上包含杂原子,比如氮,氧,硫等等。所述含羟基材料例如可以选自天然或合成的制备的纤维素材料。所述含羟基材料应该基本上没有热或光解不稳定的基团;亦即,所述材料不应该在会遇到的可聚合组合物所需的光致聚合作用条件,在低于约 100°C 或在光化光存在下分解或逸出挥发性组分。

用于本发明适当的含羟基材料在 US 6,187,836 (Oxman et al.)中列出。

用于可聚合的组合物中的含羟基有机材料的量可以在宽范围之内变化,取决于如下的因素:比如所述含羟基材料与所述阳离子和/或自由基可聚合组份的相容性,所述含羟基材料的当量重量和官能度,在最后的组合物中希望的物理性质,希望的聚合速度等等。

也可以使用不同的含羟基材料的共混物。这样的共混物例子包括两种或多种分子量分布的含羟基化合物,比如低分子量(低于 200),中间分子量(约 200-10,000)和较高的分子量(大于约 10,000)。另外的或额外的,所述含羟基材料可以包含具有不同化学性质比如脂族和芳香,或官能度,比如极性的和非极性的含羟基材料的共混物。作为另外的例子,可以使用两个或多个多官能羟基材料的混合物,或一个或多个单官能羟基材料与多官能羟基材料的混合物。

所述树脂体系反应性组份也可以在单一分子中既包含羟基又包含自由基活性官能团。这种材料的例子包括丙烯酸羟基烷基酯,甲基丙

烯酸羟基烷基酯，比如丙烯酸羟乙基酯，甲基丙烯酸羟乙基酯；单或者二(甲基)丙烯酸甘油酯；三羟甲基丙烷单或者二(甲基)丙烯酸酯，单，二和三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯，单，二，三，四或五(甲基)丙烯酸山梨糖醇酯；和 2,2-双[4-(2-羟基-3 甲基丙烯酰氧丙氧基)苯基]丙烷。

所述树脂体系反应性组份也可以在单一分子中包含羟基和阳离子活性官能团。例子是包含两个羟基和环氧基的单分子。

引发剂体系

本发明的组合物包括引发剂体系，即，适于硬化(例如聚合和/或交联)环氧乙烷树脂体系的一种引发剂或两种或多种引发剂的混合物。

这种引发剂能光固化或化学固化或氧化还原固化。这种引发剂的例子是能引发聚合的 Lewis 或 Broensted 酸,或释放这种酸的化合物,例如 BF_3 或其醚加合物($\text{BF}_3\text{-THF}$, $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$,等), AlCl_3 , FeCl_3 , HPF_6 , HAsF_6 , HSbF_6 ,或 HBF_4 , 或通过紫外线或可见光照射,或通过热和/或压力引发聚合的物质,比如(η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)六氟磷酸铁, (η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)四氟化硼酸铁, (η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)六氟锑酸铁, 取代的二芳基碘鎓盐和三芳基铈盐。能使用的促进剂是过酸酯, 过氧化二酰化物, 过氧化二碳酸酯和过氧化氢类型的过氧化合物。优选使用过氧化氢。在大约 70%-90%的异丙基苯溶液中的异丙基苯过氧化氢用作特定优选的促进剂。光引发剂与异丙基苯过氧化氢的比例能在宽的范围之内变化, 从 1:0.001 到 1:10, 但是优选使用的比例是 1:0.1-1:6, 最优选 1:0.5-1:4。同样可以使用络合剂, 比如草酸, 8-羟基喹啉, 乙二胺四乙酸, 和芳香多羟基化合物。

适当的聚合可阳离子光聚合组合物的光引发剂包括二元的和三元体系。典型的三元光引发剂包括碘鎓盐, 光敏剂, 和电子供体化合物, 如描述于 EP 0 897 710 (Weinmann et al); US 5,856,373 (Kaisaki 等人), 6,084,004 (Weinmann 等人), 6,187,833 (Oxman 等人),和 6,187,836

(Oxman 等人); US 2003/0166737 (Dede 等人); 和 2005 年 5 月 26 日出版的 US 2005-0113477 A1 中。

适当的碘鎘盐包括甲苯基异丙苯基碘鎘四(五氟苯基)硼酸盐, 甲苯基异丙苯基碘鎘四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 和二芳基碘鎘盐, 例如二苯基碘鎘氯化物, 二苯基碘鎘六氟磷酸盐, 二苯基碘鎘六氟锑酸盐, 和二苯基碘鎘四氟硼酸盐。适当的光敏剂是吸收在约 450 纳米(nm)到约 520 纳米(优选约 450 纳米到约 500 纳米)之内一些光的一元酮和二元酮。更适当的化合物是吸收在约 450 纳米(nm)到约 520 纳米(优选约 450 纳米到约 500 纳米)之内一些光的 α -二元酮。优选的化合物是樟脑醌, 二苯甲酰, 糠偶酰, 3,3,6,6-四甲基环己二酮, 菲醌及其他环状的 α -二元酮。最优选的是樟脑醌。适当的电子供体化合物包括取代的胺, 例如乙基 4-(二甲基氨基)苯甲酸酯和 2-丁氧基乙基-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯; 和多稠合的芳族化合物(例如蒽)。

所述引发剂体系的含量足以提供希望的硬化速率(例如聚合和/或交联)。对于光引发剂, 这种量可以部分取决于光源, 接触辐射能的层的厚度, 和光引发剂的消光系数。优选, 所述引发剂体系基于所述组合物的重量, 总含量至少为 0.01wt%, 更优选至少 0.03wt%, 最优选至少 0.05wt%。优选, 所述引发剂, 基于所述组合物重量, 总含量至多为 10wt%, 更优选至多 5wt%, 最优选至多 2.5wt%。

填料体系

本发明组合物能任选包括填料体系(即, 一种或多种填料)。用于填料体系的填料可以选自各式各样常规的结合进入树脂体系中的填料。优选, 所述填料体系包含一种或多种常规的适于结合在用于医疗应用组合物中的材料, 例如目前用于牙科补剂组合物的填料。因此, 所述用于本发明组合物的填料体系被引入所述树脂体系中。

填料可以具有颗粒性质或纤维性质。颗粒填料通常定义为长宽比

或高宽比为 20:1 或更少, 更通常为 10:1 或更少的材料。纤维定义为高宽比大于 20:1, 或更通常大于 100:1 的材料。所述粒子的形状能从圆球形到椭圆, 或更加平面的比如薄片或圆片形状变化。宏观特性高度取决于填料粒子的形状, 特别是形状的统一性。

优选的颗粒填料被细碎, 平均粒度(优选直径)小于 10 微米(即微米)。

优选的微米尺寸的颗粒填料的平均粒度至少为 0.2 微米, 最高达 1 微米。纳米粒子的平均初级粒子尺寸小于 200 纳米(0.2 微米)。所述填料具有单峰或多峰的(例如双峰的)粒度分布。

微米尺寸的粒子对于改进后固化的耐磨性非常有效。相反, 纳米尺寸的填料通常用作粘度和触变性改性剂。由于它们具有小的尺寸, 高的表面积和缔合的氢键, 熟知的是这些材料组装成为聚集的网状物。这种类型的材料(“纳米尺寸的”材料)的平均初级粒子尺寸(没有聚集的材料的最大尺寸, 例如直径)不大于 1000 纳米(nm)。优选, 所述纳米尺寸的颗粒材料的平均初级粒子尺寸至少为 2 纳米(nm), 优选至少 7 纳米。优选, 所述纳米尺寸的颗粒材料的平均初级粒子尺寸不大于 50 纳米, 更优选尺寸不大于 20 纳米。这种填料的平均表面积优选至少为每克 20 平方米(m^2/g), 更优选至少 $50m^2/g$, 最优选至少 $100m^2/g$ 。

所述填料体系能包括无机材料。它也可以包括交联的在可聚合的树脂中不溶解的有机材料, 任选填充有无机填料。所述填料体系优选通常为无毒的适合用于口腔中。

适当的填料是辐射透不过的, 射线半透过或非辐射透不过的。用于牙科应用中的填料通常具有陶瓷性质。适当的无机填料的例子是天然或合成材料, 比如石英, 氮化物(例如四氮化三硅), 来源于例如 Ce, Sb, Sn, Zr, Sr, Ba 或 Al 的玻璃, 胶态氧化硅, 长石, 硼硅玻璃, 高

岭土，滑石，二氧化钛，和锌玻璃，二氧化锆硅石填料；和低莫氏硬度的填料，比如描述于 US4,695,251(Randklev)中的那些。适当的有机填料粒子的例子包括填充的或未填充的研磨聚碳酸酯，聚环氧化合物等等。优选的填料粒子是描述于 US4,503,169(Randklev)中的石英，亚微细粒硅石，和非玻璃状的微颗粒类型。也可以使用这些填料的混合物，及由有机的和无机材料制造的组合物填料。

适当的填料的例子是含有三氟化钷辐射不透性的 IOTA-6 填料 (Unimin Corp., Spruce Pine, NC)(磨细的石英)。关于辐射不透过填料，辐射不透过填料的组合，和用于阳离子可聚合组合物中的辐射不能透过填料与非辐射不能透过填料组合物的描述同样提供于 US 6,465,641(Bretscher et al.)中。

任选，所述填料粒子的表面可以用表面处理剂，比如硅烷偶联剂，进行处理以增强所述填料体系和所述树脂体系之间的结合。所述偶联剂可以用反应性固化官能团，比如环氧化合物，(甲基)丙烯酸酯等进行官能化。

其它适当的填料公开在 US 6,387,981 (Zhang 等人)和 6,572,693 (Wu 等人)以及 WO01/30305 (Zhang 等人), WO01/30306 (Windisch 等人), WO 01/30307 (Zhang 等人)和 WO 03/063804 (Wu 等人)中。描述于这些参考文献中的填料组分包括纳米尺寸的硅石微粒，纳米尺寸的金属氧化物粒子及其组合。纳米填料也描述于三件都于 2004 年 5 月 17 日申请的 US 10/847,782 名称为“包括纳米氧化锆填料的牙科组合物”；US 10/847,781 名称为“包括纳米填料的牙科组合物和相关方法”；US 10/847,803 名称为“使用纳米微粒调节牙科组合物折光率”中。

优选，填料体系的总量基于组合物总重量大于 50wt%，更优选大于 60wt%，最优选大于 70wt%。优选，填料的总量基于组合物总重量至多 95wt%，更优选至多 80wt%。

任选的添加剂

所述组合物可以另外包括任选的试剂，比如着色剂(例如，常规用于色调调节的颜料或染料)，表面活性剂，增香剂，药剂，稳定剂(比如BHT)，粘度调节剂，稀释剂，流动调节添加剂，触变剂，抗微生物药，聚合增稠剂等等。如果需要，可以使用这些任选的添加剂不同的组合物。这种试剂可以任选包括反应性官能团以使它们能与所述树脂共聚。

优选，任选的组份总量基于所述组合物总重量，至多为 5.0wt%，更优选至多约 2.5wt%，最优选至多 1.5wt%。

使用方法

上述的含环氧乙烷单体可以用作可硬化的牙科组合物的组分。本发明的牙科组合物例如可以作为牙科补剂或修补装置或正牙器械(例如托架和嵌带)的粘合剂。补剂的例子包括牙科复合材料，填充物，密封剂，粘合剂和牙根管填充物。修补装置的例子包括牙冠(特别的，预成形的化学牙冠)，齿桥，饰面，镶嵌物，填补物，支柱，牙钉等等。

实施例

本发明的目的和优点通过以下实施例进一步说明，但是在这些实施例中列举的特定材料和其量，及其它的条件和细节，不应该不适当地解释为对本发明的限制。除非另有说明，所有的份和百分数基于重量基准，所有的水是去离子水，所有的分子量是重均分子量。

试验方法

抗压强度(CS)试验方法

根据修正的美国国家标准学会/美国标准协会(ANSI/ASA)技术要求 No.27(1993)测量试样的抗压强度。将样品填充到 3.2-毫米(mm)(内径)的 Plexiglas 管中，用硅橡胶塞子封住所述管，在大约 0.28 兆帕斯卡(MPa)下轴向压缩 5 分钟。然后将样品置于两个相对布置的 VISILUX 型 2500

蓝光枪(3M Co.,St.Paul,MN)下光固化 90 秒。固化的样品用金刚石锯切割形成 6-7 毫米长的圆柱形模塞用于测量抗压强度。试验之前所述塞子贮藏在 37℃的蒸馏水中 24 小时。在具有 10 千牛顿(kN)测力传感器的英斯特朗试验仪(Instron 4505, Instron Corp.,Canton,MA)上,以 1 毫米/分钟的十字头速度进行测量。制备五个柱体固化样品并测量,结果报导为五次测量平均值,MPa。

后固化抗弯强度(FS)和挠曲模量(FM)试验方法

根据以下试验方法测量抗弯强度和挠曲模量。在室温 10 千磅/平方英寸(kpsi)(69MPa)下,在 Delrin 模中压制糊剂样品 5 分钟以形成 2-毫米×2-毫米×25-毫米试验条。试验条立即用在顶面上的三个重叠位置中的两个 VISILUX2500 牙科固化光源(3M 公司)固化一共 120 秒,另外用在底面上的两个重叠位置中的两个 VISILUX2500 牙科固化光源固化一共另外的 60 秒。

所述条然后用 600-粒度的砂纸轻微打磨除去来自成型过程中的溢料(flash)。在 37℃蒸馏水中储藏 24 小时之后,根据 ANSI/ADA(美国国家标准/美国牙科协会)技术规范 No.27(1993),以 0.75 毫米/分钟的十字头速度,在英斯特朗试验仪(Instron 4505, Instron Corp., Canton,MA)上测量所述条的抗弯强度和挠曲模量。制备和测量五个条状的固化糊剂复合材料,结果报导为五次测量的平均值,兆帕(MPa)。

凝胶时间试验方法

凝胶时间定义为糊剂样品转变成固体需要使得样品不容易被抹刀尖端人工压痕的最短的时间。试验方法如下:

试验糊剂样品(50-70 毫克(mg))放置在一张白蜡纸上,用混合棒卷成球体。然后使用定时器使样品在 Elipar Trilight 牙科固化光源(3M 公司)上经受连续 2 秒的剂量辐射直到样品凝胶化。放置所述光源尽可能靠近样品但不触及。记录所述糊剂首先凝胶(硬化到它不能容易被压痕的程度)的时间作为凝胶时间。

后凝胶收缩试验方法

试验糊剂样品(大约 20mg)通过用抹刀或牙科安置仪器在聚合物涂布的纸垫上滚动样品成形为球。所述圆球形的糊剂样品位于与 2120 型信号调节器(Micro-Measurements Group Inc., Raleigh, NC)电线连接的非结合双轴应变计(CEA-06-032WT-120)上。将所述糊剂轻轻地压平, 并进行操作确信所述糊剂充分地附着到应变仪有源电路元件上。安置 XL-2500 光导向设备(3M 公司)的尖端尽可能靠近样品但不触及所述糊剂(大约 1-毫米距离)。用 XL-2500 光导向设备固化糊剂样品 60 秒, 在 1-小时后照射之后, 记录由所述应变仪指示的微应变收缩率。

环氧当量重量(EEWg/mole)试验方法

称重糊剂或树脂样品到 0.0001 克(g)精度, 加入滴定烧杯中。对于 200-300EEW 的树脂, 使用 0.2 克样品; 对于填料或高度填充的糊剂, 使用 4.0 克样品。调节样品重量以在用冰醋酸中 0.1 标准的(N)高氯酸滴定期间, 在拐点处得到 1-9 毫升(ml)的分配体积。向滴定烧杯中用移液管加入乙腈(25ml), 所述的滴定烧杯然后用 Parafilm 覆盖, 在室温下超声处理 2 分钟。所述超声发生器液位处于样品溶液高度的位置。向所述烧杯中用移液管顺序加入冰醋酸(25ml)和冰醋酸中 20%的溴化四丁铵(20ml)。用搅拌棒混合得到的溶液 2 分钟, 然后使用 Mettler DL 21 滴定仪和 Mettler DG 111-SC 电极用 0.1N 高氯酸的冰醋酸溶液滴定。样品的 EEW 按照如下计算:

$$EEW = \frac{\text{样品的 mg 数}}{(\text{总的 ml} - \text{空白的 ml}) \times \text{HClO}_4 \text{ 滴定剂的当量浓度}}$$

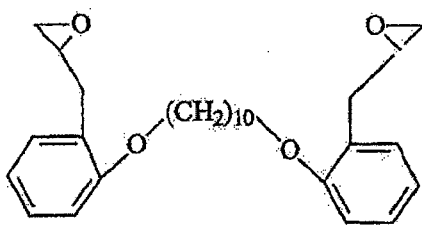
ACTA 3-体磨耗试验方法

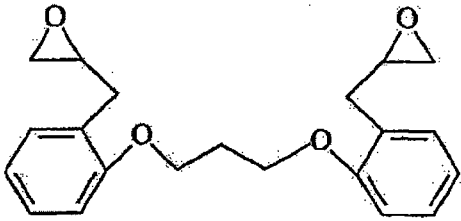
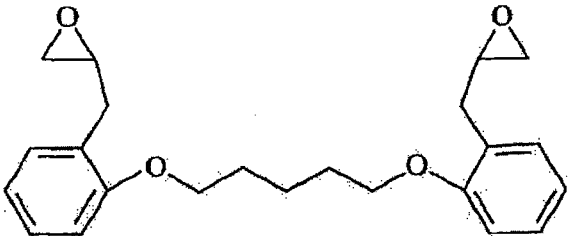
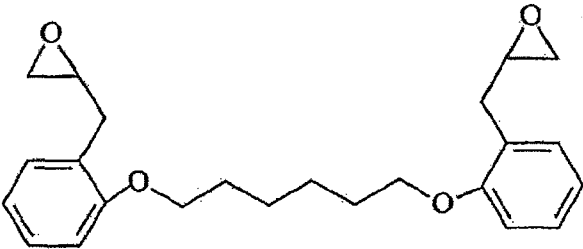
如以下参考资料中的描述, 精确进行试样的 ACTA 3-体磨耗试验与 FILTEK Z250 通用的补剂(3M 公司)相比: Influence of Shearing Action of Food on Contact Stress and Subsequent Wear of Stress-bearing Composites, P. Pallav, et al., Journal of Dental Research, Jan. 1993。

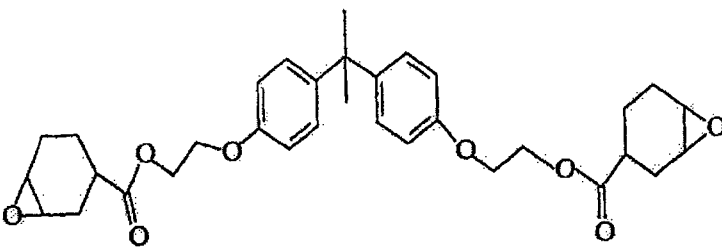
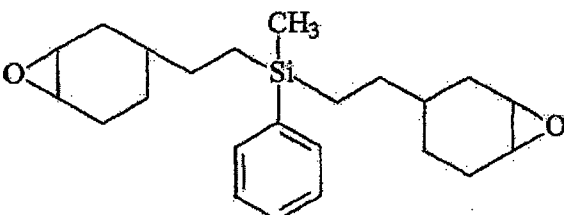
光敏示差扫描量热法(DSC)试验方法

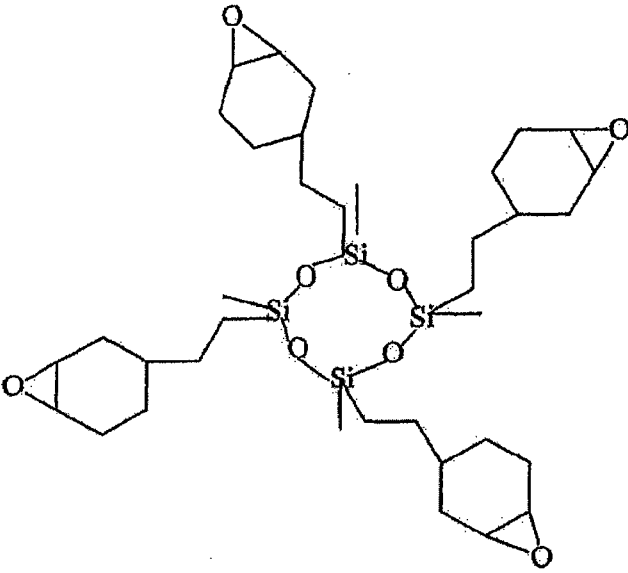
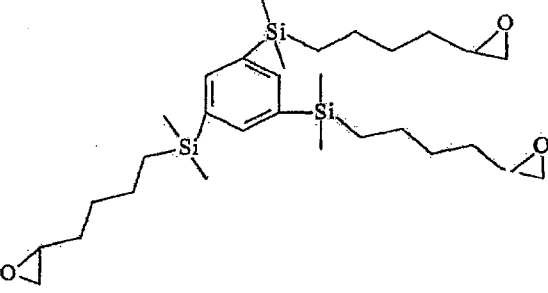
称重树脂试样(10mg)或糊剂(25mg)放入 DSC 浅盘中, 记录的重量精度达到 $\pm 0.00001\text{g}$ 。所述未固化的样品放于样品管中, 相同标称重量的预固化样品放置在 TA Instruments 2920 Photo DSC (TA Instruments, New Castle, DE)参比池上的相同类型的 DSC 托盘中。将光敏 DSC 程序设置为在 37°C 平衡, 用缓慢的氮气吹洗 5 分钟, 及使用相同的缓慢的氮气吹洗在 37°C 等温照射时间为 1 小时。从得到的热流(每克瓦 (Watts/g))对时间的曲线, 记录最大反应速率的时间(峰顶时间), 开始反应的时间(诱导时间)和反应焓(在 1-小时照射期间特性曲线下的面积)。

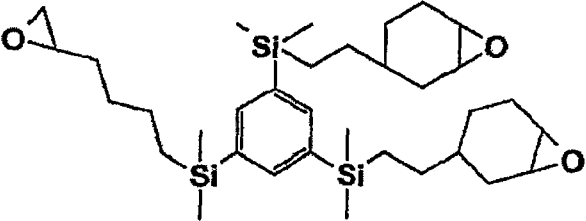
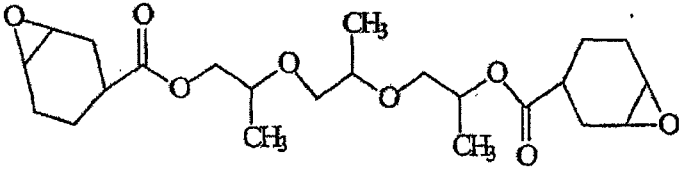
缩写词, 描述, 和材料源

缩写	描述和原料源
CPQ	樟脑醌(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)
EDMAB	乙基 4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸酯(Sigma-Aldrich)
Rhodorsil 2074	硼酸碘鎗盐光引发剂 (Rhodia, Inc., Cranbury, NJ)
Cyracure UVR6105	脂环族的二环氧化物(用作 CPQ 和 EDMAB 组分的溶剂)(Dow Chemical, Midland, MI)
Poly-THF	聚四氢呋喃, 250 分子量 (MW) (Sigma-Aldrich)
化合物 A	实施例 1 1,10-双[2-(2,3-环氧丙基)苯氧基]癸烷 

化合物 B	<p>实施例 2</p> <p>1,3-双[2-(2,3-环氧丙基)苯氧基]丙烷</p> 
化合物 C	<p>实施例 3</p> <p>1,5-双[2-(2,3-环氧丙基)苯氧基]戊烷</p> 
化合物 D	<p>实施例 4</p> <p>1,6-双[2-(2,3-环氧丙基)苯氧基]己烷</p> 

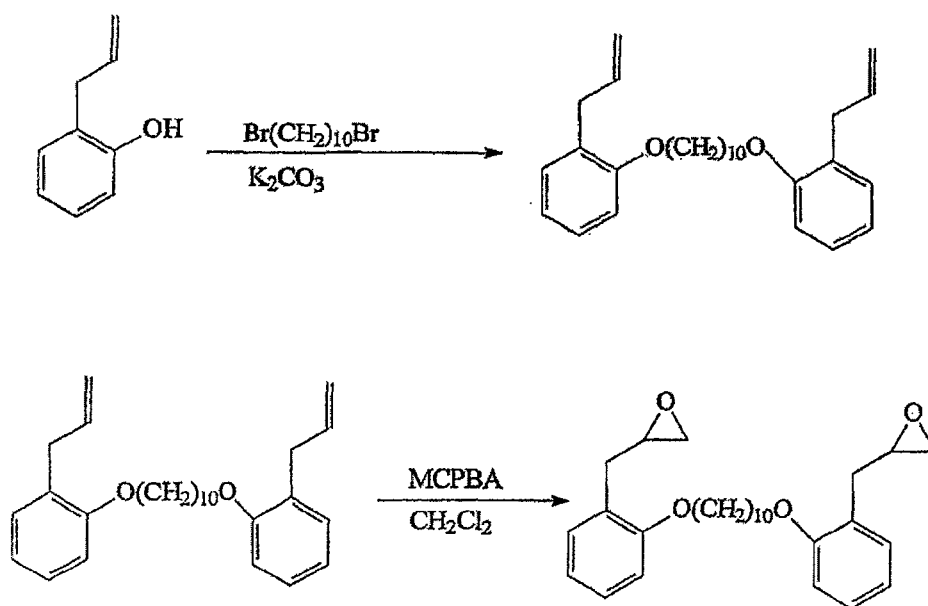
化合物 E	<p>参考化合物[预备的实施例 1(EP-Ch-E-酯)]</p> 
化合物 F	<p>参考化合物(根据描述于 US2003/035899(Kettke 等人)中的方法制备) 双[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-甲基-苯基-硅烷</p> 

化合物 G	<p>参考化合物(根据描述于 US 6,245,828(Weinmann 等人)中的方法制备)1,3,5,7-四[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-1,3,5,7-四甲基-环四硅氧烷</p> 
化合物 H	<p>参考化合物(根据描述于 US2003/035899(Kettke 等人), US 6,245,828(Weinmann 等人), WO2002/066535(Klettke 等人)中的方法制备)</p> 

化合物 I	<p>参考化合物(根据描述于 WO2002/066535(Klettke 等人)中的方法制备)</p> 
化合物 J	<p>参考化合物 (ProGlyCy) (Dow Chemical, Midland, MI)</p> 

实施例 1

合成 1,10-双[2-(2,3-环氧丙基)苯氧基]癸烷(化合物 A)



加热包括 35 克的 2-烯丙基酚(Sigma-Aldrich), 39 克的 1,10-二溴癸烷(Sigma-Aldrich), 和 36 克的在 150ml 甲基乙基酮(MEK)中的碳酸钾的混合物到 80℃ 保持 24 小时, 随后加入 200ml 的水和 200ml 的己烷。将得到的混合物分成为有机相和水相。所述有机相用水洗涤, 然后用硫酸钠干燥。除去所述溶剂, 真空下蒸馏残余液体。收集沸点在 210-215℃ (0.1 毫米汞柱, 13 帕斯卡) 的物料得到 26 克的液体, 气相色谱法/质量光谱分析(GC/MS)表征为 1,10-双(2-烯丙基苯氧基)己烷。

向 1,10-双(2-烯丙基苯氧基)己烷(21 克)在 210ml 二氯甲烷中的溶液中, 加入 41.6 克 77% 的间氯代过苯甲酸(Sigma-Aldrich)。在由溶解间氯代过苯甲酸的溶解引起的初始冷却之后, 为略微放热的反应, 通过冷水浴将反应温度保持在 25-26℃。搅拌所述混合物 6 小时。由气相色谱法分析所述反应混合物显示出 92% 希望的产品。将反应混合物倒入包括在 150ml 水和 200ml 己烷中的 40 克氢氧化钠的溶液中。搅拌得到的混合物并用冰浴冷却到 10℃。除去有机层, 用 100ml 的 5% 次硫酸钠溶液洗涤, 用 100ml 的 10% 氯化钾溶液洗涤三次。除去溶剂, 残余物通过硅胶柱用 75% 己烷 25% 乙酸乙酯洗出以除去大部分的颜色。将获

包括 50 克双酚 A，42.4 克碳酸亚乙酯和 24 克三乙胺的混合物加热到 105℃保持 24 小时。施加水泵真空，混合物被加热到 110℃除去大部分的三乙胺。冷却混合物，溶解在 300ml 的乙酸乙酯中，用 100ml 的 5%HCl 水溶液洗涤。然后用 100ml 水，100ml 的 5%碳酸钾和 100ml 氯化钾溶液洗涤所述有机层。用硫酸钠洗涤有机相，除去所述溶剂得到一经静置就部分结晶的油。所述部分结晶的油再溶解在 100ml 乙酸乙酯中，加入己烷直到它变浑浊。经放置 2 天，过滤结晶的物料得到 25.8 克 2-(4-{1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-1-甲基-乙基}-苯氧基)乙醇。

包括 11 克上述制备的 2-(4-{1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-1-甲基-乙基}-苯氧基)乙醇，11.8 克 1-(7-氧杂-双环[4.1.0]庚-3-基)-乙酮，(ERL 414,Dow Chemical, Midland Chemical)和 0.3 克乙酸钠的混合物，在氮气吹扫下加热到 120℃有助于除去甲醇。在 3 小时之后，依据薄层色谱法指示反应完成。所述混合物溶解在乙酸乙酯中，用水洗涤。真空下除去溶剂，用热的己烷萃取残余物四次。除去剩余溶剂，通过柱色谱法在硅胶上用 1:5 乙酸乙酯/二氯甲烷洗出提纯残余物，得到 10.6 克为清澈粘性液体产品。化合物 E 的结构被核磁共振证实。

实施例 5-19 和对比例 1-4(C1-C4)

包括环氧乙烷单体的混合物

制备一系列单体混合物，包括环氧乙烷单体并结合其它的环氧乙烷单体，或结合含硅的环氧乙烷单体。目的是形成折光率(RI)值接近石英填料折光率值(大约 1.54)的单体混合物。所述单体混合物的目标 RI 值接近 1.535 是考虑了预期的一经聚合 RI 大约 0.01 的增加。

向制备的每一种单体混合物中加入光引发剂体系以提供由以下以重量百分数表示的成分组成的树脂组合物：EDMAB(0.3%)，CPQ(0.5%)，Rhodorsil2074(3.0%)，poly-THF(3.0%)，CyracureUVR6105(2.2%)和环氧乙烷单体混合物(91.0%)。向每一种得到的树脂组合物中，加入环氧基官能团硅烷处理的石英填料(IOTA-6，1

微米平均粒度, Unimin Corp., Spruce Pine, NC)以提供糊剂状光可固化(可聚合的)组合物, 其中重量比为 30%的树脂组合物和 70%的填料。用 DAC 150 FVZ 快速混合器(Flakteck, Landrum, SC)以每分钟 3000 的转数(rpm)利用短的搅拌周期实现树脂和填料组分的混合以避免在混合期间产生过热。得到的可聚合的糊剂组合物命名为实施例 5-19, 在表 1 中和仅包含参考化合物的对比例 C1-C4 一起列出。注意到实施例 16-19 和比较例 C1 仅包含单一环氧基官能团单体(分别为化合物 A-D 和化合物 F)而不是用作为光引发剂体系的 CPQ 和 EDMAB 组分溶剂的 Cyracure UVR6105。表 1 提供了用于组合物中的单体的相对含量, 和在加入光引发剂体系之后但是在加入所述填料以前混合物相应的 RI 值。(相应树脂组合物命名为实施例 5R-19R 和比较例 C1-R-C4-R。)

试验	单体混合物(在树脂组合物中的 wt%)			单体混合物的 RI 值 (23°)
5	化合物 C (41.8)	化合物 F (49.2)	-	1.5368
6	化合物 B (71.0)	化合物 J (20.0)	-	1.5347
7	化合物 B (60.1)	化合物 H (30.9)	-	1.5333
8	化合物 B (47.3)	化合物 I (43.7)	-	1.5328
9	化合物 B (23.7)	化合物 F (67.3)	-	1.5367
10	化合物 B (67.3)	-	化合物 G (23.7)	1.5328
11	化合物 B (56.4)	化合物 F (17.3)	化合物 G (17.3)	1.5359
12	化合物 B (42.2)	化合物 F (24.4)	化合物 I (24.4)	1.5306
13	化合物 B (45.7)	化合物 E (27.8)	化合物 G (17.5)	1.5360
14	化合物 B (37.3)	化合物 E (28.1)	化合物 F (12.8) 化合物 G (12.8)	1.5366
15	化合物 B (34.3)	化合物 E (36.3)	化合物 H (20.4)	1.5342
16	化合物 A (91.0)	-	-	1.5299
17	化合物 B (91.0)	-	-	1.5460
18	化合物 C (91.0)	-	-	1.5432
19	化合物 D (91.0)	-	-	1.5410
C1	-	化合物 F (91.0)	-	1.5322
C2	-	-	化合物 G (91.0)	1.4929
C3	-	化合物 F (45.5)	化合物 G (45.5)	1.5138
C4	-	化合物 E (60.7)	化合物 F (30.3)	1.5362

评价

Ames 诱变性试验

通过 School of Pharmacy, University of Missouri at Kansas City (UMKC) 实施化合物 A-D Ames 诱变性的评价。迄今为止结果显示化合物 A, C 和 D 的应变 TA 100 和 TA 97A 中是负数。化合物 B 的应变 TA100, TA1535, TA98, TA102 是负数, 应变 TA97A 为边界的正数。

固化度(光敏微分扫描量热计(DSC))

实施例 5-19 和对比例 1-4 的光敏 DSC 结果作成一览表显示于表 2 中(实施例为不含填料的树脂组合物)和表 3 中(实施例为含有填料的可聚合的糊剂组合物)。同样, 显示于表 2 和 3 中的是:

1. 测量的树脂和糊剂环氧当量重量(EEWs), 以每摩尔环氧基中物料的克数为单位, 和
2. 计算的树脂和糊剂的焓, 以物料中每摩尔环氧基的焦耳数(J/摩尔)。

EEW=每摩尔量环氧基的克数(来自滴定测量)

焦耳/摩尔环氧基=(焦耳/克)×(克/摩尔)=J/g×EEW

所述焦耳/摩尔值代表在低强度的照射(大约每平方厘米 3 毫瓦 (mw/cm²), 3M ESPE, St. Paul, TA 2920 photo DSC 的特征)下得到的相对反应程度(转化率)。

机械性能

根据本发明的试验方法, 评价实施例 5-19 和对比例 1-4(实施例作为可聚合的糊剂组合物含有填料)的抗压强度, 抗弯强度和挠曲模量, 试验结果显示于表 4 中。

凝胶时间, 后凝胶收缩率和 ACTA 3-体磨耗

根据本发明描述的试验方法, 评价实施例 5-19 和对比例 1-4(实施例为含有填料的可聚合的糊剂组合物)的凝胶时间, 后凝胶收缩率, 和 ACTA 3-体磨耗, 试验结果显示于表 4 中。

表 2. 树脂组合物光敏 DSC 的结果						
树脂实施 例编号	EEW	PDSC			焓	
	平均 EEW (g/mole)	平均能量 (Joules/g)	平均诱导时 间 (min)	平均峰值 (min)	平均能量 (J/mol)	传递的误差 能量(J/mol)
C1-R	217	200	0.16	0.54	43363	414
C2-R	196	184	0.36	0.91	36025	2301
C3-R	216	203	0.19	0.58	43783	1146
C4-R	276	103	0.23	0.90	28502	761
5R	216	265	0.17	0.89	57253	1801
6R	201	293	0.27	2.80	58646	1956
7R	191	353	0.31	5.34	67257	2402
8R	203	314	0.19	1.21	63531	917
9R	207	266	0.16	0.69	55235	454
10R	195	305	0.24	1.53	59493	2264
11R	199	290	0.19	1.18	57741	2757
12R	202	299	0.26	1.11	60178	3735
13R	218	234	0.24	1.38	50917	3599
14R	223	214	0.22	1.14	47844	741
15R	224	239	0.27	2.60	53663	539
16R	235	319	0.31	4.88	74900	4200
17R	191	320	0.44	6.65	61100	2240
18R	205	356	0.29	6.9	72800	727
19R	NT*	337	0.27	7.68	NT	NT

*NT - 未试验

表 3. 糊剂组合物 DSC 的结果						
	EEW	PDSC			焓	
糊剂实施 例的编号	平均 EEW (g/mole)	平均能量 (Joules/g)	平均诱导时 间(min)	平均峰值 (min)	平均能量 (J/mol)	传递的误差 能量(J/mol)
C1	710	72.1	0.60	1.21	51212	2008
C2	NT	44.9	0.60	1.63	NT	NT
C3	748	52.9	0.52	1.22	39607	1047
C4	871	48.4	0.67	1.66	42181	480
5	696	100.6	0.52	1.49	70036	3514
6	656	96.3	0.57	3.71	63128	1196
7	641	102.9	0.49	5.46	65906	45
8	656	84.6	0.52	1.86	55489	116
9	695	77.7	0.37	1.12	53969	1661
10	647	89.8	0.49	2.01	58104	197
11	667	86.5	0.47	1.73	57689	773
12	666	91.7	0.51	1.66	61020	1017
13	716	70.2	0.49	1.84	50263	1165
14	744	65.5	0.61	1.85	48709	121
15	745	75.6	0.52	3.36	56273	132
16	762	95.1	0.93	7.41	72500	3190
17	599	114.0	0.67	6.35	68300	1830
18	646	119.5	0.62	6.49	77100	-
19	736	93.37	1.20	9.99	68700	-

糊剂实施 例编号	胶凝时间 (sec)	CS (MPa)	弹性强度 (MPa)	弹性模量 (MPa)	后凝胶收缩率 (*)	ACTA 3-体磨耗 (样品对 Z250)
C1	1	291	118	9358	547	2.11
C2	1	309	108	7963	578	NT
C3	2	306	122	8818	520	2.00
C4	9	239	127	8469	38	2.99
5	1	260	122	9457	1158	2.21
6	7	276	140	10449	793	2.85
7	8	291	141	9339	1212	2.20
8	2	303	140	9328	937	2.02
9	1	260	147	10615	824	1.87
10	1	297	159	11565	797	1.85
11	2	284	144	11468	749	1.87
12	2	293	153	10474	1045	1.79
13	3	286	176	11779	241	1.89
14	3	285	127	9945	163	2.26
15	7	304	132	7963	163	2.31
16	8	NT	NT	NT	219	NT
17	13	259	119	8759	896	NT
18	12	NT	NT	NT	188	NT
19	13	NT	NT	NT	61	NT

(*) - 在 3600 秒的平均微应变

本发明中引用的专利，专利文献和出版物完整的公开以其全部作为参考引入，恰如它们每一个单独引入一样。在不背离本发明范围和精神的前提下，对于本领域的普通技术人员而言显而易见的是本发明有不同的改变和变化。应该理解本发明没有意欲通过本发明提出的例

证性实施方式和实施例不适当地限制本发明，而且这种实施例和实施方式仅仅是以举例方式提供的，本发明的范围意欲仅仅由本发明如下提出的权利要求所限定。