



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106535861 B

(45) 授权公告日 2022.02.08

(21) 申请号 201580036605.9

(22) 申请日 2015.07.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106535861 A

(43) 申请公布日 2017.03.22

(30) 优先权数据
14176520.6 2014.07.10 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.01.04

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/039286 2015.07.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/007453 EN 2016.01.14

(73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 R·黑希特 M·卢德斯特克

A·施蒂皮施尔德 G·赖亚
R·古根贝格尔

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256
代理人 陈长会 黄海波

(51) Int.Cl.
A61K 6/887 (2020.01)
A61K 6/80 (2020.01)
A61K 6/30 (2020.01)
A61K 6/35 (2020.01)
A61K 6/00 (2020.01)

(56) 对比文件
US 5338773 A, 1994.08.16
WO 2012150256 A1, 2012.11.08
US 2012115978 A1, 2012.05.10
审查员 张铮

权利要求书2页 说明书27页

(54) 发明名称

双组分自粘合牙科用组合物、其制备和使用方法

(57) 摘要

本发明提供了一种包含部分A和部分B的多部分试剂盒,部分A包含:抗坏血酸,包含抗坏血酸部分或其衍生物的组分,任选地不具有酸性部分的可聚合组分,任选地具有酸性部分的可聚合组分和任选的填料,部分B包含不具有酸性部分的可聚合组分,具有酸性部分的可聚合组分,过渡金属组分,有机过氧化物和任选的填料,本发明还涉及一种氧化还原引发剂体系,所述氧化还原反应体系包含抗坏血酸,包含抗坏血酸部分或其衍生物的组分,过渡金属组分,优选地包含含有铜或铁离子的盐,有机过氧化物,优选地包含氢过氧化物或二过氧化物。所述多部分试剂盒和氧化还原引发剂体系具体用于所述牙科领域。

1. 一种用于提供自固化牙科用组合物的贮存稳定的多部分试剂盒,所述贮存稳定的多部分试剂盒包含部分A和部分B,

部分A包含:

0.01重量%至5重量%的抗坏血酸或其衍生物,
5重量%至65重量%的不具有酸性部分的可聚合组分,
任选地2重量%至50重量%的具有酸性部分的可聚合组分,和
任选地1重量%至90重量%的填料,和

部分B包含:

5重量%至65重量%的不具有酸性部分的可聚合组分,
2重量%至50重量%的具有酸性部分的可聚合组分,
0.001重量%至3重量%过渡金属组分,
0.01重量%至5重量%的选自氢过氧化物的有机过氧化物,
任选地1重量%至90重量%的填料;

重量%是相对于整个组合物的量而言的;

其中所述多部分试剂盒作为糊剂/糊剂体系提供,

其中部分A和部分B在环境条件下4星期至12个月的时间内是贮存稳定的。

2. 根据权利要求1所述的多部分试剂盒,所述过渡金属组分包含Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Fe、Zn或其组合,其中所述过渡金属组分为水合或干燥形式。

3. 根据权利要求1所述的多部分试剂盒,其中所述过渡金属组分选自乙酸铜、氯化铜、苯甲酸铜、乙酰丙酮铜、环烷酸铜、羧酸铜、双(1-苯基戊-1,3-二酮)铜、铜络合物、或其组合。

4. 根据权利要求1所述的多部分试剂盒,所述有机过氧化物由式R-O-O-H表示,其中R为烷基、烷基芳基或芳基部分。

5. 根据权利要求4所述的多部分试剂盒,其中所述烷基是支链烷基或环烷基。

6. 根据权利要求1所述的多部分试剂盒,所述多部分试剂盒还包含光引发剂体系。

7. 根据权利要求1所述的多部分试剂盒,所述多部分试剂盒不包含以下组分中的一种或多种:

包含亚磺酸盐部分的组分,
包含巴比妥酸部分的组分,
包含硫代巴比妥酸部分的组分,
包含芳基硼酸部分的组分,和
包含硫脲部分的组分。

8. 根据权利要求1所述的多部分试剂盒,其中部分A和部分B与水组合后的pH值低于7。

9. 根据权利要求8所述的多部分试剂盒,其中所述牙科用组合物用作前牙或后牙填充材料、粘合剂、洞衬剂、可流动材料、粘固剂、涂料组合物、根管密封剂、桩核构建材料或它们的组合。

10. 根据权利要求8所述的多部分试剂盒,其中所述牙科用组合物用作根管填料。

11. 根据权利要求9或10所述的多部分试剂盒,所述牙科用组合物由以下特性中的一者或多者表征:

- a) 弯曲强度:至少50MPa,根据ISO 4049:2000测定;
- b) 对牙本质的粘附力:至少5MPa,根据弓丝环测试方法测定;
- b) 对牙釉质的粘附力:至少5MPa,根据弓丝环测试方法测定。

双组分自粘合牙科用组合物、其制备和使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及双组分自粘合组合物,该双组份自粘合组合物包含抗坏血酸或其衍生物、氧化剂、过渡金属组分。此外,该组合物可任选地包含光引发剂体系以提供双固化组合物。该组合物可用于各种牙科应用,尤其是用于制备自粘合牙科用组合物、自蚀刻牙科用组合物。

背景技术

[0002] 牙科复合材料是牙科学中熟知的并广泛用作口腔修复领域中的修复剂材料(填充复合材料)或用作粘固剂(树脂粘固剂)。一般来讲,复合材料性质为疏水性的并且包含无机填料、基于(甲基)丙烯酸酯的树脂基质和自由基聚合引发剂作为制剂的主要部分。

[0003] 氧化还原引发体系在牙科复合材料领域为人们所熟知,并且在多种自固化和双固化材料中使用,诸如例如临时牙冠和牙桥材料、桩核构建材料和树脂粘固剂。

[0004] 为获得对牙釉质和牙本质的粘附,复合材料通常需要通过使用粘结剂或粘结体系来对牙齿表面预处理。这可能导致相当复杂并且耗费时间的程序。因此,进行了尝试以开发避免使用附加粘结剂/体系的自粘合复合材料,从而得到牙科医生用起来更容易且更快的材料。

[0005] 在口腔修复领域中,自粘合树脂粘固剂同时是已被接受的材料。一种可商购获得的产品为例如RelyX™ Unicem(3M ESPE公司(3M ESPE))。这些材料作为双组分体系配制。这些材料通过复杂的固化机理进行固化。

[0006] 通过不同机理固化的各种牙科用组合物也在专利文献中有所描述。

[0007] EP 2 153 811(Kerr)涉及一种单部分、可光固化的自粘附牙科修复剂组合物,其包含三种不同的可聚合单体、光引发剂和一种或多种填料。

[0008] US 2004/0110864(Hecht等人)涉及一种自粘合组合物,该自粘合组合物包含一个或多个单官能或多官能烯键式不饱和酸性化合物,一个或多个单官能或多官能烯键式不饱和非酸性化合物、填料、引发剂和添加剂。

[0009] US 6,953,535(Hecht等人)涉及一种氧化还原引发剂体系,该体系允许牙科制剂通过自由基聚合的方式在酸性介质中被固化,该氧化还原引发剂体系包含巴比妥酸或硫代巴比妥酸衍生物、过二硫酸盐、亚磺酸化合物和铜化合物。

[0010] US 5,154,762(Mitra等人)描述了一种牙科粘固剂,该牙科粘固剂包含水、酸反应性填料、水混溶性酸性聚合物、烯键式不饱和部分、光引发剂、水溶性还原剂和水溶性氧化剂。粘固剂被称为具有三种固化模式,即酸填料离子反应、光引发交联反应和氧化还原引发的交联反应。

[0011] US 4,918,136(Kawaguchi等人)描述了一种粘合剂组合物,该粘合剂组合物包含某些单体混合物、填料、聚合引发剂和一定量的抗坏血酸或其衍生物。

[0012] US 5,501,727(Wang等人)涉及一种可固化的牙科用组合物,该牙科用组合物包含烯键式不饱和部分、氧化剂和金属络合的抗坏血酸。金属络合的抗坏血酸的引入提供了一

种可固化组合物,该可固化组合物表现出改善的颜色稳定性。

[0013] US 5,338,773 (Lu等人)描述了一种可用作牙科粘接剂、衬料、基部和修复剂的牙科粘固剂组合物。该粘固剂被称为对牙齿具有优异的粘附力,而不单独酸蚀刻牙本质或牙釉质。粘固剂可以作为粉末/液体组合物提供,其中粉末包含锆铝氟硅酸盐玻璃粉末、过氧化苯甲酰、棕榈酸抗坏血酸酯和乙酰丙酮酸铜。

[0014] J.M.Antonucci等人描述了用于牙科树脂的新型引发剂体系。所提出的引发剂体系包含过酸酯和氢过氧化物作为氧化剂、天然还原剂诸如抗坏血酸(与redo4x金属体系组合)作为加速剂(Journal of Dental Research, Vol.58, No.9, Sept.1979, pages 1887-1899 (牙科研究杂志,第58卷,第9号,1979年9月,第1887-1899页))。

发明内容

[0015] 期望具有双组分、优选双可固化的组合物,该组合物不仅对牙釉质而且对牙本质表面都显示良好的粘附与良好的机械和美学性能(如果可能)。

[0016] 具体地,期望具有双组分组合物,该组合物显示对牙釉质和牙本质表面的良好粘附力以及在自固化模式下的良好机械性能。

[0017] 该目的可以通过本文所述的多部分试剂盒来解决,该多部分试剂盒包含部分A和部分B,

[0018] 部分A(即,催化剂部分)包含

[0019] • 任选的填料,

[0020] • 任选地不具有酸性部分的可聚合组分,

[0021] • 任选地具有酸性部分的可聚合组分,

[0022] • 抗坏血酸,包含抗坏血酸部分或其衍生物的组分,

[0023] 部分B(即,基础部分)包含

[0024] • 任选的填料,

[0025] • 不具有酸性部分的可聚合组分,

[0026] • 具有酸性部分的可聚合组分,

[0027] • 过渡金属组分,

[0028] • 有机过氧化物,优选地选自氢过氧化物和二过氧化物,每个组分如本文所述。

[0029] 在另一个实施方案中(例如,粉末/液体制剂),部分A包含

[0030] • 填料

[0031] • 抗坏血酸,包含抗坏血酸部分或其衍生物的组分,

[0032] 并且部分B包含

[0033] • 不具有酸性部分的可聚合组分,

[0034] • 具有酸性部分的可聚合组分,

[0035] • 过渡金属组分,

[0036] • 有机过氧化物,优选地选自氢过氧化物和二过氧化物,每个组分如本文所述。

[0037] 本发明的另一个实施例涉及一种制备如前述权利要求中任一项所述的组合物的方法,所述方法包括混合和/或捏合的步骤。

[0038] 本发明的另一个实施方案涉及引发剂体系的使用,该引发剂体系包含抗坏血酸或

其衍生物、过渡金属组分和如本文所述用于固化牙科用组合物的有机过氧化物,该牙科用组合物包含具有酸性部分的可聚合组分。

[0039] 具体地,本发明涉及引发剂体系的使用,该引发剂体系包含抗坏血酸或其衍生物、过渡金属组分(包含含铜或含铁离子的盐)、有机过氧化物(尤其是氢过氧化物或二过氧化物),以及任选地用于固化牙科用组合物的敏化剂和另外的还原剂,该牙科用组合物包含具有酸性部分的可聚合组分。

[0040] 本发明的另一个实施方案涉及牙科用组合物,该牙科用组合物通过混合本文所述的多部分试剂盒的部分A和部分B中所包含的组合物,并且固化所得混合物而获得,或者能够通过以上方式获得。

[0041] 本发明的另一个实施方案涉及使用本文所述的多部分试剂盒或使用通过以下方式获得的组合物的方法:混合本文所述的多部分试剂盒的部分A和部分B中所包含的组合物,该方法包括以下步骤:将组合物施用到表面,并且通过自固化机理或任选地通过施加辐射来固化组合物。

[0042] 根据以下详细描述、附图和权利要求,本发明的其它实施方案、特征和优点将显而易见。

[0043] 除非有不同的定义,否则对于本说明书来说,以下术语应具有给定的含义:

[0044] “单组分”意指提及的所有组分在贮存和使用期间存在于组合物中。即,不通过在使用前混合组合物的不同部分来制备待施加或使用的组合物。与单组分组合物相比,那些组合物常被称为双组分组合物(例如,配制为粉末/液体、液体/液体或糊剂/糊剂组合物)。

[0045] “双组分”意指多部分试剂盒或体系在使用前作为彼此分离的部分提供。与“双组分体系”相比,“单组分体系”仅作为一个部分提供。

[0046] “牙科用组合物”或“牙科用途的组合物”或“待用于牙科领域中的组合物”为可以用于牙科领域中的任何组合物。在这个方面,组合物应该对患者健康是无害的并因此不含能够从组合物迁移出的危险有毒的组分。牙科用组合物的示例包括永久和临时牙冠和牙桥材料、人造牙冠、前牙或后牙填充材料、粘合剂、研磨坯、实验室材料、接合剂以及牙齿矫治装置。牙科用组合物通常为可硬化组合物,其可在环境条件下硬化,该环境条件包括在约30分钟或20分钟或10分钟的时间范围内在约15°C至50°C或约20°C至40°C的温度范围。不推荐更高的温度,由于它们可引起患者疼痛并且可有害于患者的健康。牙科用组合物通常可以比较的较小体积提供给执业医师,即体积在约0.1mL至约100mL或约0.5mL至约50mL或约1mL至30mL的范围内。因此,可用包装装置的储存体积在这些范围内。

[0047] 术语“化合物”或“组分”指这样的化学物质,其具有特定的分子式,或者由例如聚合物型物质这样的物质的混合物构成。

[0048] “单体”为可由化学式表征的带有可以聚合成低聚物或聚合物从而增大分子量的可聚合基团(包括(甲基)丙烯酸酯基团)的任何化学物质。单体的分子量可通常简单地基于给定化学式计算。

[0049] 如本文所用,“(甲基)丙烯酰”是缩略术语,其是指“丙烯酰”和/或“甲基丙烯酰”。例如,“(甲基)丙烯酰氧基”基团是缩略术语,其是指丙烯酰氧基基团(即, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)和/或甲基丙烯酰氧基基团(即, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$)。类似地,(甲基)丙烯酸酯是关于“丙烯酸酯”和/或“甲基丙烯酸酯”的缩写。

[0050] “可硬化组分或材料”或“可聚合组分”为可例如通过加热以引起聚合、化学交联、辐射诱导的聚合或通过使用氧化还原引发剂的交联而固化或硬化的任何组分。可硬化组分可包含仅一个、两个、三个或更多个可聚合基团。可聚合基团的典型示例包括不饱和碳基团，诸如尤其是存在于(甲基)丙烯酸酯基团中的乙烯基基团。

[0051] “烯键式不饱和酸性化合物”意在包括具有烯键式不饱和官能团和酸官能团和/或酸前体官能团的单体、低聚物和聚合物。酸性前体官能团包括例如酸酐、酰卤和焦磷酸酯。酸性基团优选地包含一个或多个羧酸残基例如-COOH或-CO-O-CO-、磷酸残基例如-O-P(O)(OH)OH、膦酸残基例如C-P(O)(OH)OH、磺酸残基例如-SO₃H或亚磺酸残基例如-SO₂H。

[0052] “填料”包括存在于可硬化组合物中的所有填料。可使用仅一种类型的填料或不同填料的混合物。

[0053] 所谓“糊剂”指分散在液体中的固体(即,颗粒)软粘块。

[0054] “颗粒”意指具有几何上可测定形状的固体物质。该形状可为规则的或不规则的。通常可以在例如粒度和粒度分布方面对颗粒进行分析。

[0055] “粉末”的特征在于仅含有颗粒形式的固体组分。

[0056] “未表面处理的填料”为表面未暴露于引起填料的表面改性以使得填料与组合物的其它组分更相容或更具反应性的反应性物质的填料。

[0057] “粘合剂”或“牙科粘合剂”是指用作对牙科结构(例如,牙齿)的预处理以将“牙科材料”(例如,“修复剂”、正畸器具(例如,托架)或“正畸粘合剂”)粘附到牙科表面的组合物。“正畸粘合剂”是指用来将正畸器具粘附到牙科(例如,牙齿)表面的组合物。一般来讲,所述牙科表面是经预处理的,例如通过蚀刻、底涂和/或施加粘合剂以增强“正畸粘合剂”对牙科表面的粘附力。

[0058] “牙科表面”或“牙齿表面”是指牙齿结构(例如,牙釉质、牙本质和牙骨质)与骨的表面。

[0059] “自蚀刻”组合物是指粘结到牙科表面而无需用蚀刻剂预处理所述牙科表面的组合物。优选地,自蚀刻组合物还可用作底涂剂,其中不使用单独的蚀刻剂或底涂剂。

[0060] “自粘合”组合物是指能够粘结到牙科表面而无需用底涂剂或粘结剂预处理所述牙科表面的组合物。优选地,自粘合组合物也为自蚀刻组合物,其中不使用单独的蚀刻剂。

[0061] “自固化组合物”意指通过氧化还原反应而不施加辐射进行固化的组合物。

[0062] “未处理的”牙科表面是指在施加自蚀刻粘合剂或自粘合组合物之前未用蚀刻剂、底涂剂或粘结剂处理的牙齿或骨表面。

[0063] “未蚀刻的”牙科表面是指在施加本发明的自蚀刻粘合剂或自粘合组合物之前未用蚀刻剂处理的牙齿或骨表面。

[0064] “蚀刻剂”是指能够完全或部分溶解(即,蚀刻)牙科表面的酸性组合物。蚀刻效果可为人类肉眼可见的和/或可用仪器检测的(例如,通过光学显微镜)。通常,蚀刻剂施用于牙结构表面持续约10至30秒的时间。

[0065] 组合物可归类为“贮存稳定的”,如果其在相当长的时间(在环境条件下至少约4星期至多于约12个月)内保持稳定。贮存稳定的组合物通常不随时间的推移显示其中所含组分的分解或过早聚合。此外,组合物旨在实现的特征应不比期望的减弱得多。

[0066] “纳米级填料”为一种填料,其单个颗粒具有纳米区域内的尺寸,如小于约200nm的

平均粒径。US 6,899,948和US 6,572,693给出了可用的示例,尤其是关于纳米级二氧化硅颗粒的内容以引用方式并入本文。

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

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

[0069] 如果组合物包含一种或多种引发剂体系,允许该组合物通过辐射或通过不具有辐射的氧化还原反应(即通过自固化机理)进行固化,则该组合物被表征为“双固化”。

[0070] “可固化辐射”是指该组分(或组合物,可以视情况而定)可以在环境条件下在合理的时间范围内(例如,在约60秒、30秒或10秒内)通过施加辐射,优选波长在可见光光谱范围内的电磁辐射而固化。

[0071] “衍生物”是显示与相应基准化学化合物密切相关的化学结构的化合物,并且该化合物包含相应基准化合物的所有特征结构要素、但与相应基准化合物相比具有小的改变,如额外化学基团,如 CH_3 、Br、Cl或F或不带有化学基团,例如 CH_3 。即,衍生物是基准化合物的结构类似物。化学化合物的衍生物是包含所述化学化合物的化学结构的化合物。衍生物的一个示例是由化学化合物例如在酸碱反应中形成的盐。

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

[0073] 术语“可见光”用于指具有约400纳米(nm)至约800纳米(nm)波长的光。

[0074] “环境条件”是指本发明组合物在储存和处理期间通常经受的条件。环境条件可为例如约900毫巴至约1100毫巴的压力、约 -10°C 至约 60°C 的温度和约10%至约100%的相对湿度。在实验室中将环境条件调节至约 23°C 和约1013毫巴。在牙科和正畸领域,将环境条件合理地理解为约950毫巴至约1050毫巴的压力、约 15°C 至约 40°C 的温度和约20%至约80%的相对湿度。

[0075] 在本发明含义中,如果组合物不包含某种组分作为必要特征,则该组合物是“基本上或实质上不含”所述组分。因此,不有意地向所述组合物中添加所述组分本身,或不有意地将所述组分与其他组分一起,或将所述组分与其他组分的成分一起添加到所述组合物或溶液中。相对于整个组合物而言,在基本上不含某种组分的组合物中,该组分的含量通常小于约1重量%、或小于约0.1重量%、或小于约0.01重量%。理想的是,该组合物或溶液完全不包含所述组分。然而,有时存在少量的所述组分是不可避免的,例如由于杂质的原因。

[0076] “包含”包括术语“含有”、“基本上由...组成”和“由...组成”。如本文所用,“一个”、“一种”、“所述”、“至少一个”和“一个或多个”是可互换使用的。术语“包含”或“含有”及其变化形式在说明书和权利要求中出现时这些术语不具有限制的含义。另外,在本文中,通过端点表述的数值范围包括该范围内所含的所有数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0077] 为术语添加复数形式意指该术语应该包括单数和复数形式。例如,术语“添加剂(一种或多种)”意指一种添加剂和更多种添加剂(例如,2、3、4等)。除非另外指明,否则说明书和权利要求书中使用的表示成分的量、如下面描述的物理性能的量度等所有数字在所有

情况下均应理解为被术语“约”修饰。

具体实施方式

[0078] 现有技术内所述的氧化还原引发剂通常是基于过氧化物-胺、过氧化物/氢过氧化物-硫脲、过硫酸盐-抗坏血酸和巴比妥酸-过氧化物-铜-氯化物(所谓的Bredereck体系)的体系。

[0079] 然而,这些体系中的大多数在酸性条件下不起作用,并且可导致不充分固化,并因此不能用于自粘合组合物或自固化粘合剂的配制。

[0080] 此外,氧化还原引发剂体系通常不产生与光引发体系相当的机械性能。使用本文所述的体系和组合物避免了这些缺点。这些材料即使在酸性条件下也会有效地固化,因此允许自粘合组合物的配制,这些自粘合组合物具有针对牙本质和牙釉质改善的粘附力以及与在使用光引发剂体系时可获得的那些相当的机械性能。

[0081] 相比于现有技术的氧化还原引发剂体系,本文所述的氧化还原引发剂体系允许不饱和组分诸如(甲基)丙烯酸酯通过在酸性条件下的自由基聚合进行硬化。它不仅提供了有效的固化,如由非常好的机械性能(例如,弯曲强度)所表明,而且促进了对牙釉质和牙本质的粘附。因此,这种引发剂体系对于自固化复合材料、包含自粘合和自固化填充物与粘固材料的自粘合复合材料的开发十分有用。

[0082] 因此,本文所述的组合物和多部分试剂盒适于解决上面提到的目的中的至少一个,例如,提供尤其是对牙本质表面具有良好粘合性能的双组分、自蚀刻、自粘合,任选地双固化牙科用组合物。

[0083] 本文所述的组合物和多部分试剂盒也适合于粘结至高强度陶瓷诸如氧化锆或氧化铝、玻璃陶瓷、复合材料和贵金属(例如,Au)和非贵金属(例如,Ti)以及各自的合金。

[0084] 据发现,即使没有化学预处理步骤(诸如使用硅烷、氧化锆和/或金属底漆处理),本文所述的组合物和多部分试剂盒也能够粘结到这些材料的表面。

[0085] 然而,如果需要甚至更高的粘结强度,如果需要,可以应用化学预处理步骤。

[0086] 另外,出人意料地发现,本文所述的制剂产生足够稳定的组合物,即,产生了在单个部分中包含的组合物,这些部分在适当的储存期间不会固化,除非混合各个部分。

[0087] 本文所述的多部分试剂盒的部分A或部分B中包含的组合物可以是糊剂、液体或粉末形式。因此,多部分试剂盒可以作为糊剂/糊剂、粉末/液体或液体/液体制剂提供。

[0088] 部分A中包含的组合物可通常通过以下特征中的至少一个、多个或全部来表征:

[0089] -是糊剂、液体或粉末,

[0090] -在与水接触时pH值为3至12或3至8。

[0091] 部分B中包含的组合物可通常通过以下特征中的至少一个、多个或全部来表征:

[0092] -是糊剂或液体

[0093] -在与水接触时pH值低于7或低于6或低于5或低于4。

[0094] 除了足够的存储稳定性之外,通过混合本文所述的多部分试剂盒的部分A和部分B中包含的组合物所获得的组合物是自蚀刻和/或自粘合的。即,所述组合物将粘附到牙科表面而无需使用例如蚀刻剂和/或粘结体系预处理。

[0095] 除了自粘合的特征外,所述组合物通常具有总体良好的机械性能。

[0096] 通过混合本文所述的多部分试剂盒的部分A和部分B中包含的组合物所获得的组合物通常可以在硬化之前通过以下特征中的至少一个或多个或全部进行表征：

[0097] • 如果其与水接触,则pH值:在混合之后立即低于7,

[0098] • 粘度:23℃下测量为约0.01Pa*s至约1,000Pa*s

[0099] 通过混合本文所述的多部分试剂盒的部分A和部分B中包含的组合物所获得的组合物通常可以在固化之后通过以下特征中的至少一个或多个或全部进行表征：

[0100] • 根据ISO 4049:2009测得的弯曲强度:至少50MPa或至少70或至少90MPa;

[0101] • 根据弓丝环粘附力(参见实验部分)测得的对牙本质的粘附力:至少5MPa或至少7MPa或至少9MPa;

[0102] • 根据弓丝环粘附力(参见实验部分)测得的对牙釉质的粘附力:至少5MPa或至少7MPa或至少9MPa。

[0103] 通常根据预期的用途调节所述组合物的粘度。

[0104] 如果将所述组合物用作牙裂沟封闭剂或牙科可流动材料,则合适的粘度包括例如1a*s至150Pa*s或10a*s至120Pa*s (23℃;剪切速率:1001/s)。

[0105] 如果需要,可如实施例部分中描述地,确定粘度。

[0106] 组合物可以在可接受的时间范围内通过其中包含的氧化还原引发剂体系进行固化,例如,在37℃的温度下在小于300秒(s)或小于180s或小于120s内。

[0107] 单个糊剂或混合组合物的pH值可以通过使用润湿pH感光纸进行测定。

[0108] 本文所述的组合物以多部分试剂盒的形式提供,该多部分试剂盒包括基础部分和催化剂部分。除了上述部分之外,通常还包括使用说明书,该使用说明书包含如何使用多部分试剂盒并应用通过组合包含在各个部分中的组合物而获得的组合物的提示。

[0109] 通过组合各部分中包含的部分A和部分B获得的组合物包含

[0110] • 任选的填料,

[0111] • 不具有酸性部分的可聚合组分,

[0112] • 抗坏血酸,包含抗坏血酸部分或其衍生物的组分,

[0113] • 具有酸性部分的可聚合组分,

[0114] • 过渡金属组分,

[0115] • 有机过氧化物,

[0116] • 任选地光引发剂体系,以及

[0117] • 任选的添加剂。

[0118] 本文所述的多部分试剂盒的部分A和部分B可包含填料。如果需要,可以存在一种或多种填料。除非预期目的不能实现,否则对填料(一种或多种)的性质和结构没有特别的限制。

[0119] 加入填料有益于例如调节流变性能如粘度。填料的含量通常还影响组合物硬化后的物理性能,如硬度或挠曲强度。

[0120] 填料颗粒的尺寸应使得可以得到具有形成树脂基体的可硬化组分的均匀混合物。

[0121] 填料的平均粒径可在5nm至100nm的范围内。

[0122] 如果需要,填料颗粒的粒径测量可以使用TEM(透射电子显微镜)方法进行,由此分析群体以得到平均颗粒直径。

[0123] 测量粒径的一个优选方法可如下描述:

[0124] 将约80nm厚的样品设置在具有碳稳定化的聚醋酸甲基乙烯酯基底(宾夕法尼亚州西切斯特(West Chester, PA)的SPI Supplies公司一结构探针有限公司(Structure Probe, Inc.)的一个部门)的200目铜网上。使用JEOL 200CX(产自日本昭岛(Akishima)的日本电子株式会社(JEOL, Ltd.),由美国的日本电子株式会社美国有限公司(JEOL USA, Inc.)售出)在200Kv拍下透射电子显微照片(TEM)。可以测出约50-100个颗粒的群体尺寸并确定平均直径。

[0125] 填料通常包含非酸反应性填料。非酸反应性填料为不与酸发生酸/碱反应的填料。

[0126] 可用的非酸反应性填料包括热解法二氧化硅、基于非酸反应性氟铝硅酸盐玻璃的填料、石英、磨砂玻璃、非水溶性氟化物如CaF₂、硅胶如硅酸(尤其是热解硅酸及其颗粒)、方石英、硅酸钙、硅酸锆、沸石(包括分子筛)。

[0127] 合适的热解法二氧化硅包括例如,以商品名Aerosil™系列0X-50、-130、-150和-200销售的产品,得自德国哈瑙的德固赛公司(Degussa AG, (Hanau, Germany))的Aerosil R8200,得自伊利诺伊州斯科拉的卡伯特公司(Cabot Corp (Tuscola, Ill))的CAB-0-SIL™ M5,以及得自瓦克公司(Wacker)的HDK类型,例如HDK-H2000、HDK H15、HDK H18、HDK H20和HDK H30。

[0128] 也可以使用填料,并且其为本文所述的牙科材料提供射线不可透性,所述填料包括重金属氧化物和氟化物。如本文所用的“射线不可透性”描述了以常规方式使用标准牙科X-射线设备而将硬化的牙科材料与牙齿结构区分开的能力。牙科材料中的射线不可透性在使用X-射线诊断牙齿状况的某些情况中是有利的。例如,射线不可透材料会允许对可能已经围绕填充物在牙齿组织形成的二级龋的检测。射线不可透性的所需程度可能改变,这取决于具体应用和执业者评估X-射线胶片的期望。

[0129] 可能优选原子数大于约28的重金属的氧化物或氟化物。重金属氧化物或氟化物的选择应使得不赋予其所分散于的硬化树脂以不期望的颜色或着色。例如,铁和钴会是不利的,因为它们施加暗色和牙科材料的中性牙齿颜色的对比色。更优选地,所述重金属氧化物或氟化物为原子数大于30的的金属的氧化物或氟化物。合适的金属氧化物为钇、锶、钡、锆、铪、铌、钽、钨、铋、钼、锡、锌、镧系元素(即,原子数范围为57至71(包括端值在内)的元素)、铈以及它们的组合的氧化物。合适的金属氟化物为例如三氟化钇和三氟化铈。最优选地,任选地在本发明的材料中包含原子数大于30但小于72的重金属的氧化物和氟化物。特别优选的射线不可透金属氧化物包括氧化镧、氧化锆、氧化钇、氧化铈、氧化钡、氧化锶、氧化铈以及它们的组合。重金属氧化物颗粒可以聚集。如果是这样的话,优选聚集颗粒的平均直径小于约200nm,并且更优选小于约90nm。

[0130] 其它提高射线不可透性的合适填料有钡和锶的盐,尤其是硫酸锶和硫酸钡。

[0131] 还可以使用的填料包括纳米尺寸的填料诸如纳米尺寸的二氧化硅。

[0132] 合适的纳米尺寸的颗粒通常具有约5至约80nm范围内的平均粒度。

[0133] 优选的纳米尺寸的二氧化硅是以产品名称NALCO COLLOIDAL SILICAS从伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科化工有限公司(Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill.))商购获得的,(例如,优选的二氧化硅颗粒可以使用NALCO产品1040,1042,1050,1060,2327和2329获得),德克萨斯州休斯敦的日产化学美国公司(Nissan Chemical America Company,

Houston, Texas) (例如, SNOWTEX-ZL, -OL, -O, -N, -C, -20L, -40, 和-50); 日本的雅都玛株式会社 (Admatechs Co., Ltd., Japan) (例如, SX009-MIE, SX009-MIF, SC1050-MJM, 和SC1050-MLV); 德国沃尔姆斯的格雷公司 (Grace GmbH&Co. KG (Worms, Germany)) (例如, 以产品名称 LUDOX, 例如P-W50, P-W30, P-X30, P-T40和P-T40AS获得的那些); 德国勒沃库森的阿克苏诺贝尔化学品公司 (Akzo Nobel Chemicals GmbH, Leverkusen, Germany) (例如, 以产品名称 LEVASIL, 例如50/50%, 100/45%, 200/30%, 200A/30%, 200/40%, 200A/40%, 300/30% 和 500/15% 获得的那些), 以及德国勒沃库森的拜耳材料科学公司, (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Germany) (例如, 以产品名称DISPERCOLLS, 例如5005, 4510, 4020和3030获得的那些)。

[0134] 在将纳米尺寸的二氧化硅颗粒负载入牙科材料之前的表面处理可提供在树脂中的更稳定的分散体。优选地, 表面处理使纳米尺寸的颗粒稳定, 从而使得颗粒良好分散于可硬化树脂中并且得到基本上均匀的组合物。此外, 优选二氧化硅可以在其至少一部分表面上用表面处理剂修饰使得稳定化的颗粒可以共聚, 或者在固化期间与可硬化树脂反应。

[0135] 因此, 二氧化硅颗粒以及其它合适的非酸反应性填料可用与树脂相容的表面处理剂处理。

[0136] 特别优选的表面处理剂或表面改性剂包括能够与树脂聚合的硅烷处理剂。优选的硅烷处理剂包括 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 以商品名A-174从康涅狄格州丹伯里的威科OSi专业公司 (Witco OSi Specialties (Danbury, Conn.)) 购得, 以及 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷, 以商品名G6720从宾夕法尼亚州布里斯托尔的联合化学科技公司 (United Chemical Technologies (Bristol, Pa.)) 购得的产品。

[0137] 可选地, 可使用表面改性剂的组合, 其中至少一种试剂具有可以与可硬化树脂共聚的官能团。例如, 所述可聚合基团可以是烯键式不饱和的官能团或者易受开环聚合的环状官能团。烯键式不饱和聚合基团可以是 (例如) 丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或乙烯基基团。易于开环聚合的环状官能团一般包含杂原子, 诸如氧、硫或氮, 并优选为包含氧的3元环, 例如环氧化物。可包含一般不与可硬化树脂反应的其它表面改性剂以提高分散度或流变特性。该类型的硅烷的示例包括例如, 烷基或芳基聚醚、烷基、羟基烷基、羟基芳基或氨基烷基官能的硅烷。

[0138] 除无机材料外, 所述填料也可基于有机材料。合适的有机填料颗粒的示例包括填充或未填充的粉状聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚环氧化物等。

[0139] 如果本文所述的多部分试剂盒的部分A不包含具有酸性部分的可聚合组分, 如果需要, 可以在部分A中包含酸反应性填料。

[0140] 可以存在于多部分试剂盒的部分A中的酸反应性填料的示例包括酸反应性氟铝硅酸盐玻璃 (有时也称为GIC玻璃), 碱性填料如钙、镁、镧、锶、锌的氧化物、氢氧化物和碳酸盐或它们的混合物。这些填料也可以经表面处理。

[0141] 合适的酸反应性填料也在GB 1,316,129和W0 95/22956 (Wang等人) 中有所描述。

[0142] 在填料基质中所用的填料量通常取决于该组合物的使用目的。

[0143] 如果存在, 填料通常以如下的量存在。该量是相对于整个组合物的重量给定的。

[0144] - 下限: 至少1重量%或至少5重量%或至少10重量%。

[0145] - 上限: 最大90重量%或最大80重量%或最大70重量%。

[0146] -范围:1重量%至90重量%或5重量%至80重量%或10重量%至70重量%。

[0147] 如果填料的量太低,则经固化的组合物的机械强度对于预期应用可能太低。

[0148] 如果填料的量太高,可能发生不期望的处理性能,如过高的粘度,或牙科硬组织的润湿和渗透较差。

[0149] 本文所述的多部分试剂盒的部分B和任选的部分A含有不具有酸性部分的可聚合组分。

[0150] 如果需要,可以存在一种或多种不具有酸性部分的可聚合组分。除非预期目的不能实现,否则对那些组分的性质和结构没有具体限制。

[0151] 在多部分试剂盒的部分A中包含的不具有酸性部分的可聚合组分可以与多部分试剂盒的部分B中包含的不具有酸性部分的可聚合组分相同或不同。

[0152] 该不具有酸性部分的可聚合组分通常为可自由基聚合的材料,包括烯键式不饱和单体、单体或低聚物或聚合物。

[0153] 合适的不具有酸性部分的可聚合组分可以由下式表征:



[0155] -其中A为烯键式不饱和基团,诸如(甲基)丙烯酸基部分,

[0156] -B选自(i)任选地被其它官能团(例如,卤化物(包括Cl、Br、I)、OH或它们的混合物)取代的直链或支链的C1-C12烷基,(ii)任选地被其它官能团(例如,卤化物、OH或它们的混合物)取代的C6-C12芳基;或者(iii)具有由一个或多个醚、硫醚、酯、硫酯、硫代羰基、酰胺、氨基甲酸酯、羰基和/或磺酰连接基键合到彼此的4至20个碳原子的有机基团,

[0157] -m、n独立地选自0、1、2、3、4、5或6,条件是n+m大于0,也就是说存在至少一个A基团。

[0158] 此类可聚合材料包括单-、二-或聚-丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、称为UDMA的二氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯(异构体的混合物,例如Röhm Plex 6661-0)(其为甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)与2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)的反应产物)、三(甲基)丙烯酸甘油酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸1,3-丙二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丙二醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯、双[1-(2-(甲基)丙烯酰氧基)]-对乙氧基苯基二甲基甲烷、双[1-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基)]-对丙氧基-苯基-二甲基甲烷(BisGMA)、双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-对丙氧基-苯基-二甲基甲烷和三甲基丙烯酸三羟乙基-异氰尿酸酯;分子量为200-500的聚乙二醇的双丙烯酸酯或双甲基丙烯酸酯,丙烯酸化单体的共聚混合物(参见例如US 4,652,274),和丙烯酸酯化低聚物(参见例如US 4,642,126);以及乙烯基化合物,诸如苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基琥珀酸酯、二乙烯基己二酸酯和二乙烯基邻苯二甲酸酯;包括氨基甲酸酯、脲或酰胺基团的多官能(甲基)丙烯酸酯。如果需要,可使用这些可自由基聚合材料的两种或更多种的混合物。

[0159] 其它可以存在的可聚合组分包括乙氧基化双酚A的二(甲基)丙烯酸酯,例如2,2'-

双(4-(甲基)丙烯酰氧基四乙氧基苯基)丙烷、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺。使用的单体还可为 α -氰基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸和山梨酸的酯。

[0160] 也可使用EP 0 235 826提到的甲基丙烯酸酯,例如双[3[4]-甲基丙烯酰-氧基甲基-8(9)-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸基甲基三乙二醇酯。合适的还有2,2-双-4(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基丙烷(双-GMA)、2,2-双-4(3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基丙烷、7,7,9-三甲基-4,13-二氧代-3,14-二氧杂-5,12-二氮杂十六烷-1,16-二氧二甲基丙烯酸酯(UDMA)、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和双羟甲基三环-(5.2.1.0^{2,6})癸烷的二(甲基)丙烯酸酯。

[0161] 可在牙科用组合中单独或与其它烯键式不饱和单体的组合来采用这些烯键式不饱和单体。除那些组分外,可加入的其它可硬化组分包括低聚或聚合化合物,诸如聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯和聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。这些化合物的分子量通常小于20,000g/mol,尤其是小于15,000g/mol,并且尤其是小于10,000g/mol。

[0162] 也可以加入包含羟基部分和/或1,3-二酮基部分的可聚合单体。合适的化合物包括(甲基)丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)、(甲基)丙烯酸2-或3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸5-羟戊酯、(甲基)丙烯酸6-羟己酯、(甲基)丙烯酸10-羟癸酯、单(甲基)丙烯酸二亚烷基二醇酯,例如单(甲基)丙烯酸二甘醇酯、单(甲基)丙烯酸三甘醇酯、单(甲基)丙烯酸四甘醇酯、单(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、单(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、单(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯和其它(甲基)丙烯酸1,2-或1,3-和2,3-二羟丙酯、2-羟丙基-1,3-二(甲基)丙烯酸酯、3-羟丙基-1,2-二(甲基)丙烯酸酯、N-(甲基)丙烯酰基-1,2-二羟基丙胺、N-(甲基)丙烯酰基-1,3-二羟基丙胺、苯酚与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的加合物,例如(甲基)丙烯酸1-苯氧基-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸1-萘氧基-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸双酚A二缩水甘油酯等,尤其优选(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯和(甲基)丙烯酸2,3-二羟丙酯。

[0163] 具有1,3-二酮基基团的可聚合组分的示例为甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEMA)。如果需要,可使用这些组分中的一种或多种的混合物。加入这些组分可以用于调节流变性能或影响机械性能。

[0164] 该不具有酸性部分的可聚合组分通常以如下量存在(相对于整个组合物的重量):

[0165] - 下限:至少5重量%或至少10重量%或至少20重量%;

[0166] - 上限:最大65重量%或最大55重量%或最大45重量%;

[0167] - 范围:5重量%至约65重量%或10重量%至55重量%或20重量%至45重量%。

[0168] 本文所述的多部分试剂盒的部分A包含抗坏血酸或抗坏血酸的一种或多种衍生物,该衍生物包括抗坏血酸的盐和酯。

[0169] 合适的盐包括碱金属盐和碱土金属盐如它们的Na盐、K盐以及它们的混合物。

[0170] 抗坏血酸的酯包括通过抗坏血酸的羟基官能团之一与羧酸尤其是C2至C30羧酸反应形成的那些。

[0171] C2至C30羧酸的合适示例包括脂肪酸,如辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山萘酸、二十四烷酸、蜡酸、肉豆蔻烯酸、棕榈油酸、十六碳烯酸、油酸、反油酸、异油酸、亚油酸、亚麻酸、 α -亚麻酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、芥酸和二十二碳六烯酸。

[0172] 特别优选的是抗坏血酸、棕榈酸抗坏血酸酯、硬脂酸抗坏血酸酯以及它们的混合物。

[0173] 抗坏血酸或其衍生物通常以如下量存在(相对于整个组合物的重量):

[0174] - 下限:至少0.01重量%或至少0.05重量%或至少0.1重量%;

[0175] - 上限:最大5重量%或最大3重量%或最大1重量%;

[0176] - 范围:0.01重量%至5重量%或0.05重量%至3重量%或0.1重量%至1重量%。

[0177] 如果抗坏血酸或其衍生物的量太高,则组合物的定形时间可能过快。

[0178] 如果抗坏血酸或其衍生物的量太低,则组合物的定形时间可能过慢。

[0179] 本文所述的多部分试剂盒的部分B含有具有酸性部分的可聚合组分。

[0180] 如果需要,具有酸性部分的可聚合组分也可以包含在多部分试剂盒的部分A中。

[0181] 如果需要,可以存在一种或多种具有酸性部分的可聚合组分。除非预期目的不能实现,否则对那些组分的性质和结构没有具体限制。

[0182] 具有酸性部分的可硬化组分通常可以由下式表示

[0183] $-A_n-B-C_m$

[0184] -其中A为烯键式不饱和基团,诸如(甲基)丙烯酰基部分,

[0185] -B为间隔基团,例如(i) 任选地被其它官能团(例如,卤化物(包括Cl、Br、I)、OH或它们的混合物)取代的直链或支链C1-C12烷基,(ii) 任选地被其它官能团(例如,卤化物、OH或它们的混合物)取代的C6-C12芳基;(iii) 具有4至20个碳原子的有机基团,所述碳原子由一个或多个醚、硫醚、酯、硫酯、硫代羰基、酰胺、氨基甲酸乙酯、羰基和/或磺酰连接基键合到彼此,并且

[0186] -C为酸性基团,或者酸性基团的前体,诸如酸酐,

[0187] -m、n独立地选自1、2、3、4、5或6,

[0188] -其中所述酸性基团包含一个或多个羧酸残基,诸如-COOH或-CO-O-CO-、磷酸残基,诸如-O-P(O)(OH)OH、磷酸残基,诸如C-P(O)(OH)OH、磺酸残基,诸如-SO₃H或亚磺酸残基,诸如-SO₂H。

[0189] 具有酸性部分的可硬化组分的示例包括,但不限于甘油磷酸单(甲基)丙烯酸酯、甘油磷酸二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯(例如,HEMA)磷酸酯、双((甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸酯、(甲基)丙烯酰氧丙基磷酸酯、双((甲基)丙烯酰氧丙基)磷酸酯、双((甲基)丙烯酰氧基)丙氧基磷酸酯、(甲基)丙烯酰氧基己基磷酸酯、双((甲基)丙烯酰氧基己基)磷酸酯、(甲基)丙烯酰氧辛基磷酸酯、双((甲基)丙烯酰氧辛基)磷酸酯、(甲基)丙烯酰氧癸基磷酸酯、双((甲基)丙烯酰氧癸基)磷酸酯、己内酯甲基丙烯酸酯磷酸酯、柠檬酸二-或三-甲基丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯化低聚马来酸、聚(甲基)丙烯酸酯化聚马来酸、聚(甲基)丙烯酸酯化聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸酯化聚羧基-聚磷酸、聚(甲基)丙烯酸酯化聚氯磷酸、聚(甲基)丙烯酸酯化聚磺酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯化聚硼酸等。这些带有酸部分的能够容易地与例如水反应以形成上述具体示例如酰卤或酸酐的可硬化组分的衍生物也是可以预期的。

[0190] 也可使用不饱和羧酸如(甲基)丙烯酸、芳族(甲基)丙烯酸酯化酸(例如,甲基丙烯酸化偏苯三酸)和它们的酸酐的单体、低聚物和聚合物。

[0191] 这些化合物中的一些可例如作为(甲基)丙烯酸异氰酸根合烷基酯与羧酸之间的

反应产物获得。具有酸官能组分和烯键式不饱和组分两者的该类型的附加化合物描述于US 4,872,936 (Engelbrecht) 和US 5,130,347 (Mitra) 中。可以使用多种兼含烯键式不饱和部分与酸部分的这类化合物。如果需要,可使用此类化合物的混合物。

[0192] 使用(甲基)丙烯酸酯官能化的聚烯酸经常是优选的,因为那些组分被发现有助于改善如下性能,如对硬质牙科组织的粘附、形成均一化层,粘度或耐湿性。

[0193] 根据一个实施方案,所述组合物含有(甲基)丙烯酸酯官能化的聚烯酸,例如,AA:ITA: IEM(丙烯酸:具有侧链甲基丙烯酸酯的衣康酸的共聚物)。

[0194] 这些组分可以通过将例如AA:ITA共聚物与甲基丙烯酸2-异氰酸乙酯反应从而将共聚物的酸基团的一部分转化成侧链甲基丙烯酸酯基团而制备。制备这些组分的方法描述于例如US 5,130,347 (Mitra) 的实施例11中;以及US 4,259,075 (Yamauchi等人)、US 4,499,251 (Omura等人)、US 4,537,940 (Omura等人)、US 4,539,382 (Omura等人)、US 5,530,038 (Yamamoto等人)、US 6,458,868 (Okada等人) 和EP 0 712 622 A1 (德山 (Tokuyama) 公司) 及EP 1 051 961 A1 (可乐丽 (Kuraray) 公司) 中所述的那些。

[0195] 具有酸性部分的可聚合组分通常以如下的量存在:

[0196] - 下限:至少2重量%或至少3重量%或至少4重量%;

[0197] - 上限:最大50重量%或最大40重量%或最大30重量%;

[0198] - 范围:2重量%至约50重量%或约3重量%至约40重量%或约4重量%至约30重量%;

[0199] 重量%是相对于整个组合物的重量而言,该组合物通过组合多部分试剂盒的部分A和部分B中包含的组合物获得。

[0200] 本文所述的多部分试剂盒的部分B包含一种或多种过渡金属组分。

[0201] 合适的一种或多种过渡金属组分包括一种或多种来自钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜和/或锌的有机和/或无机盐,有时优选铜和铁的有机和/或无机盐。

[0202] 可用的盐包括一种或多种醋酸盐、一种或多种氯化物、一种或多种硫酸盐、一种或多种苯甲酸盐、一种或多种乙酰丙酮盐、一种或多种环烷酸盐、一种或多种羧酸盐、双(1-苯基戊烷-1,3-二酮)络合物、一种或多种水杨酸盐、任一过渡金属与乙二胺四乙酸的络合物、以及它们的混合物。

[0203] 根据一个实施例,过渡金属组分为氧化阶段,这允许该组分被还原。视实际情况,可用的氧化阶段包括+2、+3、+4、+5、+6和+7。

[0204] 有时优选一种或多种铜组分。一种或多种铜组分中铜的氧化阶段优选为+1或+2。

[0205] 可使用的一种或多种铜组分的典型示例包括铜的盐和络合物,包括醋酸铜、氯化铜、苯甲酸铜、乙酰丙酮酸铜、环烷酸铜、羧酸铜、铜双(1-苯基戊烷-1,3-二酮)络合物(铜蛋白盐)、水杨酸铜、铜与硫脲、乙二胺四乙酸的络合物和/或它们的混合物。铜化合物可以水合形式或无水形式使用。尤其优选的是醋酸铜。

[0206] 可使用的过渡金属组分的量不受具体限制。过渡金属盐应以足以实现预期目的的量使用。

[0207] 过渡金属组分通常以如下的量存在:

[0208] - 下限:至少0.00001重量%或至少0.0001重量%或至少0.001重量%;

[0209] - 上限:最大3重量%或最大2重量%或最大1.5重量%;

[0210] -范围:0.00001重量%至3重量%或0.0001重量%至2重量%或0.001重量%至1.5重量%,重量%是相对于整个组合物的重量而言,该组合物通过组合多部分试剂盒的部分A和部分B中包含的组合物获得。如果使用的过渡金属组分的量过高,则组合物的定形时间可能过快。

[0211] 如果使用的过渡金属组分的量过低,则组合物的定形时间可能过慢,并且粘附力可能被降低。

[0212] 通常,如果合适,可以使用所有的有机过氧化物以实现期望的结果。

[0213] 相比于无机过氧化物,有机过氧化物不包含金属或金属离子。因此,有机过氧化物通常仅包含C、O、H和任选的卤素(例如F、Cl、Br)。可以使用的有机过氧化物包括二过氧化物和氢过氧化物。

[0214] 根据一个实施方案,有机过氧化物为二过氧化物,优选地为包含部分 $R_1-O-O-R_2-O-O-R_3$ 的二过氧化物,其中 R_1 和 R_3 独立地选自H、烷基(例如C1至C6)、支链烷基(例如C1至C6)、环烷基(例如C5至C10)、烷基芳基(例如C7至C12)、芳基(例如C6至C10),并且 R_2 选自烷基(例如C1至C6)或支链烷基(例如C1至C6)。

[0215] 根据另一个实施方案,有机过氧化物为氢过氧化物,特别是包含结构部分

[0216] $R-O-O-H$

[0217] 的氢过氧化物,其中R为(例如C1至C20)烷基、(例如C3至C20)支链烷基、(例如C6至C12)环烷基、(例如C7至C20)烷基芳基或(例如C6至C12)芳基。

[0218] 合适的有机氢过氧化物的示例包括叔丁基氢过氧化物、叔戊基氢过氧化物、对二异丙基苯氢过氧化物、氢过氧化枯烯、蒎烷氢过氧化物、对甲烷氢过氧化物和1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物以及它们的混合物。

[0219] 合适的有机二过氧化物的示例包括2,2-二-(叔丁基过氧基)-丁烷和2,5-二甲基-2,5-二-(叔丁基过氧基)己烷以及它们的混合物。

[0220] 在文献中经常描述的其它过氧化物为酮过氧化物、二酰基过氧化物、二烷基过氧化物、过氧缩酮、过氧化酯和过氧化二碳酸酯。

[0221] 酮过氧化物的示例包括甲基乙基酮过氧化物、甲基异丁基酮过氧化物、甲基环己酮过氧化物和环己酮过氧化物。

[0222] 过氧化酯的示例包括过氧化新癸酸枯基酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、2,2,4-三甲基戊基过氧化-2-乙基己酯、叔戊基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、过氧化间苯二甲酸二叔丁酯、过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯、叔丁基过氧化-3,3,5-三甲基己酸酯、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯和叔丁过氧基马来酸。

[0223] 过氧化二碳酸酯的示例包括二-3-甲氧基过氧化二碳酸酯、二-2-乙基己基过氧化二碳酸酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二异丙基-1-过氧化二碳酸酯、二正丙基过氧化二碳酸酯、二-2-乙氧基乙基过氧化二碳酸酯和二烯丙基过氧化二碳酸酯。

[0224] 二酰基过氧化物的示例包括过氧化乙酰、过氧化苯甲酰、过氧化癸酰、过氧化3,3,5-三甲基己酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰和过氧化月桂酰。

[0225] 二烷基过氧化物的示例包括二叔丁基过氧化物、过氧化二异丙苯、叔丁基枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯和2,5-

二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己烷。

[0226] 过氧缩酮的示例包括1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧)环己烷、2,2-双(叔丁基过氧)丁烷、2,2-双(叔丁基过氧)辛烷和4,4-双(叔丁基过氧)戊酸正丁酯。

[0227] 有机过氧化物通常以如下的量存在：

[0228] -下限：至少0.01重量%或至少0.05重量%或至少0.1重量%；

[0229] -上限：最大5重量%或最大4重量%或最大3重量%；

[0230] -范围：0.01重量%至5重量%或0.05重量%至4重量%或0.1重量%至3重量%；

[0231] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

[0232] 如果有机过氧化物的量过高，则组合物的定形时间可能过快。

[0233] 如果有机过氧化物的量过低，则组合物的定形时间可能过慢。

[0234] 除了所述的包含抗坏血酸或其衍生物、过渡金属组分和有机过氧化物的氧化还原引发剂体系之外，本文所述的多部分试剂盒还可另外包含光引发剂体系。

[0235] 除非预期目的未受到不利影响，否则对任选的光引发剂体系的性质没有具体限制。

[0236] 通过加入光引发剂体系获得可表征为“双固化”的组合物，即，它包含适用于在没有辐射（“暗固化或自固化”）的情况下硬化组合物的氧化还原引发剂体系以及适用于在施加辐射时硬化组合物（“光固化”）的光引发剂体系。

[0237] 用于自由基聚合的合适的光引发剂体系通常对于处理牙科材料的领域技术人员是已知的。典型的光引发剂体系包含敏化剂和还原剂的组合。

[0238] 作为敏化剂，优选可以通过具有390nm至830nm波长的可见光的作用使可聚合单体聚合的那些。

[0239] 它们的示例包括樟脑醌、苯偶酰、二乙酰、苄基二甲基缩酮、苄基二乙基缩酮，苄基二(2-甲氧基乙基)缩酮、4,4'-二甲基苄基二甲基缩酮、蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、1,2-苯并蒽醌、1-羟基蒽醌、1-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、1-溴蒽醌、硫代咕吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-硝基噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基硫代咕吨酮、2-氯-7-三氟甲基噻吨酮、噻吨酮-10,10-二氧化物、硫代咕吨酮-10-氧化物、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙醚、异丙基醚、苯偶姻异丁基醚、二苯甲酮、双(4-二甲基氨基苯基)酮、4,4'-双二乙基氨基二苯甲酮。

[0240] 作为还原剂，通常使用叔胺等。叔胺的合适示例包括N,N-二甲基-对甲苯胺、甲基丙烯酸N,N-二甲基-氨基乙酯、三乙醇胺、4-二甲基氨基苯甲酸甲酯、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯和4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯。作为其它还原剂，也可以使用亚磺酸钠衍生物和有机金属化合物。这些化合物可单独使用或混合使用。

[0241] 此外，可以使用如US 6,187,833、US 6,025,406、US 6,043,295、US 5,998,495、US 6,084,004、US 5,545,676和WO 2009151957以及US专利申请序列号10/050218中所述的由敏化剂、电子供体和鎗盐组成的三元光聚合引发体系，并且这些专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0242] 在二元光引发剂体系中，第一组分是碘鎗盐，即二芳基碘鎗盐。当在敏化剂和供体存在情况下溶解时，碘鎗盐优选可溶解在单体中且是架藏稳定的（即，不会自发促进聚合）。

因此,特定碘鎊盐的选择可以在某些程度上取决于所选的特定单体、聚合物或低聚物、敏化剂和供体。US 3,729,313、US 3,741,769、US 3,808,006、US 4,250,053和US 4,394,403描述了合适的碘鎊盐,这些专利公开的碘鎊盐以引用方式并入本文中。碘鎊盐可为简单盐(例如,包含阴离子,如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 或 $\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_3^-$)或金属络合盐(例如,包含 SbF_5OH^- 或 AsF_6^-)。如果需要,可以使用碘鎊盐的混合物。优选的碘鎊盐包括二苯基碘鎊盐,例如氯代二苯基碘鎊、六氟磷酸二苯基碘鎊和四氟磷酸二苯基碘鎊。

[0243] 三元光引发剂体系中的第二组分是敏化剂。理想的敏化剂溶于单体并且能够在如下的波长范围内有光吸收:大于400纳米至1200纳米,更优选大于400纳米至700纳米,且最优选大于400纳米至约600纳米。敏化剂也能够使用US 3,729,313所述测试工序敏化2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪,该专利以引用方式并入本文。优选地,除了通过该测试,敏化剂也可部分基于架藏稳定性考虑选择。因此,特定敏化剂的选择可以在某种程度上取决于所选的特定单体、低聚物或聚合物、碘鎊盐和供体。

[0244] 合适的敏化剂包括下述类别的化合物:酮、香豆素染料(例如:香豆素酮)、氧杂蒽染料、吡啶橙染料、三唑类染料、噻唑类染料、噻嗪类染料、噁嗪类染料、吡嗪类染料、氨基酮染料、卟啉、芳香多环芳烃、对位-取代的氨基苯乙烯基酮化合物、氨基三芳基甲烷、部花青、方酸染料和吡啶染料。酮(如,单酮或 α -二酮)、香豆素酮、氨基芳香酮类和对位-取代的氨基苯乙烯基酮化合物是优选的敏化剂。对于要求深度固化的应用(例如,固化高度填充的复合材料)而言,优选采用具有在光聚合所需的照射波长处消光系数低于约1000的敏化剂,更优选低于约100的敏化剂。另选地,可以使用在照射时激发波长处显示光吸收减小的染料。

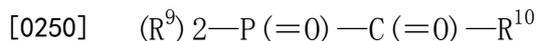
[0245] 例如,优选类别的酮敏化剂具有下式: $\text{ACO}(\text{X})_b\text{B}$,其中X为CO或 CR^5R^6 ,其中 R^5 和 R^6 可以相同或不同,并且可为氢、烷基、烷芳基或芳烷基,b为0或1,并且A和B不同,并且可以是取代的(具有一个或多个互不干扰的取代基),可以是相同或未取代的芳基、烷基、烷芳基或芳烷基基团,或A和B可一起形成环状结构,所述环状结构可为取代或未取代的环脂族、芳族、杂芳族或稠合芳环。

[0246] 上述式中合适的酮包括单酮($b=0$),例如2,2-、4,4-或2,4-二羟基二苯甲酮、双-2-吡啶酮、双-2-咪喃酮、双-2-硫苯基酮、安息香、茛酮、查尔酮、Michler's酮、2-氟-9-茛酮、2-氯硫咕吨酮、苯乙酮、二苯甲酮、1-或2-萘乙酮、9-乙酰基蒽、2-、3-或9-乙酰基菲、4-乙酰基联苯、苯丙酮、正丁酰苯、苯戊酮、2-、3-或4-乙酰基吡啶、3-乙酰基香豆素等等。合适的二酮包括芳烷基二酮,例如蒽醌、菲醌、邻-、间-和对-二乙酰基苯、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-和1,8-二乙酰基萘、1,5-、1,8-和9,10-二乙酰基蒽等等。合适的 α -二酮($b=1$ 和 $\text{X}=\text{CO}$)包括2,3-丁二酮、2,3-戊二酮、2,3-己二酮、3,4-己二酮、2,3-庚二酮、3,4-庚二酮、2,3-辛二酮、4,5-辛二酮、苯偶酰、2,2'-3,3'-和4,4'-二羟基苯偶酰、糠偶酰、二-3,3'-吡啶基乙二酮、2,3-茨烷二酮(樟脑醌)、联乙酰、1,2-环己二酮、1,2-萘醌等。

[0247] 三元引发剂体系的第三种组分是供体。优选的供体包括,例如,胺(包括氨基醛和氨基硅烷)、酰胺(包括磷酰胺)、醚(包括硫醚)、脲(包括硫脲)、二茂铁、亚磺酸及其盐类、氰亚铁酸盐、抗坏血酸及其盐类、二硫代氨基甲酸及其盐、黄源酸盐、乙二胺四乙酸盐和四苯基硼酸盐。供体可为未取代的或由一个或多个互不干扰的取代基取代的。特别优选的供体包含电子供体原子,例如氮、氧、磷或硫原子,以及粘结到电子供体原子的 α 位碳或硅原子的可吸取氢原子。US 5,545,676公开了多种供体,该专利以引用的方式并入本文。

[0248] 另选地,可用于本发明中的自由基引发剂包括酰基氧化膦和双酰基氧化膦类。

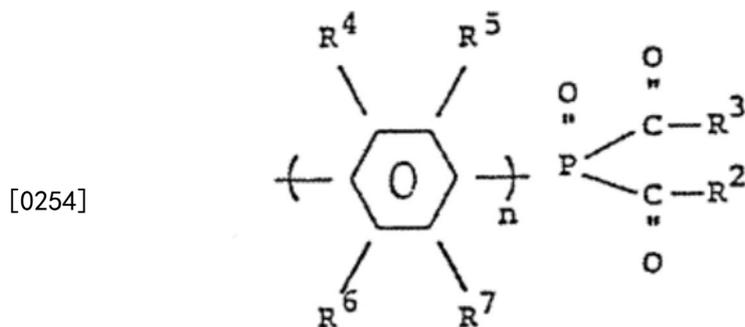
[0249] 合适的酰基氧化膦可由以下通式描述



[0251] 其中每个 R^9 可以单独地是烃基基团例如烷基、环烷基、芳基和芳烷基,其中任何基团均可以被卤素、烷基或烷氧基基团取代,或两个 R^9 基团可以接合与磷原子形成环,并且其中 R^{10} 是烃基基团、包含S-、O-、或N-的五元-或六元杂环基团、或 $-Z-C(=O)-P(=O)-(R^9)_2$ 基团,其中Z代表二价烃基基团例如具有2至6个碳原子的亚烷基或亚苯基。

[0252] 优选的酰基氧化膦是其中 R^9 和 R^{10} 基团是苯基或低级烷基或低级烷氧基取代的苯基的那些。所谓“低级烷基”和“低级烷氧基”是指具有1至4个碳原子的这类基团。示例也可见于例如US 4,737,593中。

[0253] 合适的双酰基氧化膦可由以下通式描述



[0255] 其中n是1或2,并且 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 是H、C1-4烷基、C1-4烷氧基、F、Cl或Br; R^2 和 R^3 相同或不同,代表环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基基团,被F、Cl、Br、I、C1-4烷基和/或C1-4烷氧基取代的环戊基、环己基、苯基、萘基或联苯基基团,或者含S或N的5元或6元杂环;或者 R^2 和 R^3 接合形成含有4至10个碳原子的环并且任选地被1至6个C1-4烷基基团取代。

[0256] 另外的示例包括:双-(2,6-二氯苯甲酰)苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-4-乙氧基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-4-联苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-4-丙基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-2-萘基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-1-萘基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-4-氯苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-2,4-二甲氧基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)癸基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰)-4-辛基苯基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰)苯基氧化膦、双-(2,4,6-三甲基苯甲酰)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯-3,4,5-三甲氧基苯甲酰)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯-3,4,5-三甲氧基苯甲酰)-4-乙氧基苯基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)苯基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)-4-联苯基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)-4-乙氧基苯基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)-2-萘基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)-4-丙基苯基氧化膦、双-(2-甲基-1-萘酰)-2,5-二甲基氧化膦、双-(2-甲氧基-1-萘酰)-4-乙氧基苯基氧化膦、双-(2-甲氧基-1-萘酰)-4-联苯基氧化膦、双-(2-甲氧基-1-萘酰)-2-萘基氧化膦和双-(2-氯-1-萘酰)-2,5-二甲基苯基氧化膦。

[0257] 有时优选酰基氧化膦:双(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦(IRGACURE™819,纽约

州塔里敦的汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY))。叔胺还原剂可以与酰基氧化膦组合使用。可用于本发明的示例性叔胺包括4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯和N,N-二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯。

[0258] 当在大于400nm至1200nm的波长处照射时能够发生自由基引发的可商购获得的氧化膦光引发剂包括重量比为25:75的双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的混合物(IRGACURE™1700,汽巴精化公司)、2-苄基-2-(N,N-二甲基氨基)-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮(IRGACURE™369,汽巴精化公司)、双(η⁵-2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛(IRGACURE™784Dc,汽巴精化公司),重量比为1:1的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的混合物(DAROCUR™4265,汽巴精化公司),以及乙基-2,4,6-三甲基苄基苯基次膦酸盐(LUCIRIN™ LR8893X,北卡罗来纳州夏洛特的巴斯夫公司(BASF Corp., Charlotte, NC))。

[0259] 敏化剂和还原剂通常一起存在于本文所述的多部分试剂盒的一部分中。另选地,光引发剂体系的组分可以分散在部分A和部分B之间。

[0260] 出于稳定性的原因,如果光引发剂体系包含在部分A(即含有抗坏血酸或其衍生物的部分)中,则可以是优选的。

[0261] 除了上面提到的组分之外,本文所述的组合物或多部分试剂盒的部分还可包含一种、两种或多种添加剂。可使用的添加剂或助剂包括促进剂、抑制剂或阻滞剂、吸收剂、稳定剂、颜料、染料、表面张力抑制剂和润湿助剂、抗氧化剂及本领域技术人员熟知的其它成分。在聚合之前和之后,应调节组合物中每种成分的量 and 类型以提供所需的物理和处理性能。

[0262] 可使用的染料或颜料的示例包括二氧化钛或硫化锌(锌钡白)、红色氧化铁3395、Bayferrox 920Z黄、Neazopon蓝807(基于铜酞菁的染料)或Helio Fast黄ER。这些添加剂可用于牙科用组合物的单独染色。

[0263] 可存在的可光漂白着色剂的示例包括玫瑰红、亚甲紫、亚甲蓝、荧光素、伊红黄、伊红Y、乙基伊红、伊红蓝、伊红B、赤藓红B、赤藓红黄共混物、甲苯胺蓝、4',5'-二溴荧光素以及它们的共混物。可光漂白着色剂的其它示例可见于US 6,444,725中。本发明的组合物的颜色还可由敏化剂赋予。

[0264] 可存在的氟化物脱模剂的示例包括天然存在或合成的氟化物矿物。这些氟化物源可任选地用表面处理剂加以处理。

[0265] 可以加入的其它添加剂包括稳定剂,尤其是自由基清除剂,例如取代和/或未取代的羟基芳族化合物(如丁基化羟基甲苯(BHT)、对苯二酚、对苯二酚单甲醚(MEHQ)、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚(2,6-二叔丁基-4-乙氧基苯酚)、2,6-二叔丁基-4-(二甲氨基)-甲基苯酚或2,5-二叔丁基-对苯二酚、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(UV-9)、2-(2'-羟基-4',6'-二叔戊基苯基)-2H-苯并三唑、2-羟基-4-正-辛氧基二苯甲酮、2-(2'-羟基-5'-甲丙烯酰氧乙基苯基)-2H-苯并三唑、吩噻嗪和HALS(受阻胺型光稳定剂)。此类助剂可任选地包含反应性部分以使得它们与树脂共聚。

[0266] 可加入的其它添加剂包括阻滞剂(如1,2-二苯基乙烯)、增塑剂(包括聚乙二醇衍生物、聚丙二醇、低分子量聚酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二壬酯和邻苯二甲酸二苯酯、二(己二酸异壬酯)、磷酸三甲苯酯、石蜡油、三醋酸甘油酯、双酚A二

醋酸酯、乙氧基化双酚A二醋酸酯和有机硅油)、香料、抗微生物剂、芳香剂、赋予荧光和/或乳光的试剂。

[0267] 为了增加牙科材料的柔韧性,可以加入包括聚醋酸乙烯酯的可溶性有机聚合物和它们的共聚物。

[0268] 对这些助剂或添加剂的存在没有绝对的需要,故助剂或添加剂可根本不存在。然而,如果存在,它们通常以对预期目的无害的量存在。

[0269] 如果存在,添加剂通常以如下的量存在。该量是相对于整个组合物的重量给定的。

[0270] - 下限:至少0.01重量%或至少0.05重量%或至少0.1重量%;

[0271] - 上限:最大15重量%或最大10重量%或最大5重量%;

[0272] - 范围:0.01重量%至15重量%或0.05重量%至10重量%或0.1重量%至5重量%。

[0273] 根据另一个实施方案,本文所述的多部分试剂盒包含:

[0274] 部分A,其包含

[0275] • 填料,

[0276] • 具有酸性部分的可聚合组分(任选)

[0277] • 不具有酸性部分的可聚合组分,

[0278] • 抗坏血酸,包含抗坏血酸部分或其衍生物的组分,

[0279] • 敏化剂,其包含 α 二酮基部分,

[0280] • 还原剂,其包含叔胺部分,

[0281] 部分B,其包含

[0282] • 填料,

[0283] • 不具有酸性部分的可聚合组分,

[0284] • 具有酸性部分的可聚合组分,

[0285] • 过渡金属组分,其包含含有铜或铁离子的盐,

[0286] • 具有如上文所述的结构R--O-O-H的有机过氧化物,在混合部分A和部分B之后立即获得的组合物,该组合物在与水接触时pH值低于7,

[0287] • 部分A或部分B都不包含选自包含亚磺酸盐部分的组分的组分,

[0288] • 包含巴比妥酸部分的组分,

[0289] • 包含硫代巴比妥酸部分的组分,

[0290] • 包含芳基硼酸部分的组分,

[0291] • 包含硫脲部分的组分,

[0292] 在组合自粘合、自蚀刻、自固化或任选地双固化牙科用组合物时,包含在部分A和部分B中的组合物。

[0293] 本文所述的组合物可通过优选在“安全光”条件下组合(包括混合和捏合)组合物的各个组分而获得。

[0294] 如果需要,当提供混合物时,可采用合适的惰性溶剂。可使用任何不会与本发明组合物的组分显著反应的溶剂。

[0295] 溶剂的示例包括但不限于具有2至10个C原子的直链、支链或环状饱和或不饱和醇、酮、酯或所述溶剂类型中两者或更多者的混合物。优选的醇溶剂包括甲醇、乙醇、异丙醇和正丙醇。

[0296] 其它合适的有机溶剂有THF、丙酮、甲基乙基酮、环己醇、甲苯、链烷和乙酸烷基酯，尤其是乙酸乙酯。

[0297] 可以单独使用上面提到的溶剂或以任何这些溶剂中的两者或更多者的混合物使用，前提条件是溶剂混合物不削弱粘合性能至不能获得所需结果的程度。

[0298] 本文所述的组合物极其适用作多种可填充或未填充的牙科材料。

[0299] 此类牙科材料包括直接美学修复剂材料(例如，前牙和后牙修复剂)、用于口腔硬组织的粘合剂、密封剂、洞衬剂、与任何类型托架(如金属、塑料和陶瓷)一起使用的正畸托架粘合剂、牙冠和牙桥粘固剂等。

[0300] 这些牙科材料用于口腔中，并且邻近自然牙齿放置。如本文所用，短语“邻近设置”是指放置临时或持久与自然牙齿粘结(如粘合)或接触(如咬合或接近)的牙科材料。本文所用的涉及牙科材料的术语“复合材料”是指填充的牙科材料。本文所用的术语“修复剂”是指在将其邻近牙齿放置后发生聚合的牙科用复合材料。本文所用的术语“修补物假体”是指在将其邻近牙齿放置前定型且聚合以用于其最终用途的复合材料(如用作牙冠、牙桥、贴面、镶嵌物、填补物等)。本文所用的术语“密封剂”是指在将其邻近牙齿设置后固化的稍稍填充的牙科用复合材料，或未填充的牙科材料。

[0301] 本文所述的组合物在牙科领域中的可能用途包括用作前牙或后牙填充物、粘合剂、洞衬剂、可流动材料、粘固剂、涂料组合物、根管填充物、根管密封剂或桩核构建材料。

[0302] 本文所述的牙科用组合物可以被施用到硬牙组织的表面并通过自固化机理或任选地通过施加辐射固化。

[0303] 本文中所描述的组合物的典型施用方法通常以所需的顺序包括以下步骤：

[0304] • 提供通过组合(如混合)本文所述的多部分试剂盒的部分A和部分B中包含的组合物获得的组合物，

[0305] • 将所述组合物与硬质牙科组织，尤其是其表面接触放置，

[0306] • 通过自固化机理或任选地向所述组合物施加辐射(例如，可见光)，持续足以引发聚合过程的时间(例如，约5s至约20s)以固化所述组合物。

[0307] 由于所述组合物是自粘合的，故无需在先的蚀刻步骤或是使用粘结/底涂剂。因此，本文所述的组合物可以用作自粘合剂、自蚀刻粘固剂。

[0308] 然而，如果需要，也可以施用先前的蚀刻步骤或使用粘合剂/底漆体系。因此，本文所述的组合物也可用于粘合剂粘固过程(即，粘合剂组合物与粘合剂结合)。

[0309] 出人意料地发现，如果例如在施用本文所述的组合物之前，使用自蚀刻粘合剂处理牙齿的表面，本文所述的经固化的组合物物理/机械性能并未受到不利影响。然而，如果进行先前的蚀刻和/或粘合剂粘固步骤，则本文所述的经固化的组合物粘固强度通常得到进一步改善。

[0310] 因此，根据一个实施方案，本文所述的组合物的施用过程包括以下步骤：

[0311] • 将自蚀刻粘合剂施用到硬牙科组织的表面，

[0312] • 任选地固化自蚀刻粘合剂，

[0313] • 提供通过组合(如混合)本文所述的多部分试剂盒的部分A和部分B中包含的组合物获得的组合物，

[0314] • 将该组合物放置成与已经过可固化自蚀刻粘合剂处理的硬牙组织接触，

[0315] • 通过自固化机理或任选地向所述组合物施加辐射(例如,可见光),持续足以引发聚合过程的时间(例如,约5s至约20s)以固化所述组合物。

[0316] 与牙科用粘固剂相比,自蚀刻粘合剂通常具有较低的粘度。可以使用的合适的自蚀刻粘合剂包括,例如,Scotchbond™通用粘合剂或Adper™Prompt™ L-Pop(均得自3M ESPE公司(3M ESPE))。自蚀刻粘合剂是不需要单独的蚀刻步骤(例如通过磷酸)的粘合剂。

[0317] 根据另一个实施方案(总蚀刻过程),用于本文所述的组合物的施加过程包括以下步骤:

[0318] • 蚀刻硬牙组织的表面(例如通过使用磷酸)以及用水冲洗,

[0319] • 将粘合剂施用到经蚀刻的硬牙组织的表面,

[0320] • 任选地固化粘合剂,

[0321] • 提供通过组合(如混合)本文所述的多部分试剂盒的部分A和部分B中包含的组合物获得的组合物,

[0322] • 将该组合物放置成与已经过粘合剂处理的硬牙组织接触,

[0323] • 通过自固化机理或任选地向所述组合物施加辐射(例如,可见光),持续足以引发聚合过程的时间(例如,5s至约20s)来固化所述组合物,

[0324] 与牙科用粘固剂相比,粘合剂通常具有较低的粘度。合适的总蚀刻粘合剂包括例如Adper™ Scotchbond™1XT和Adper™ Scotchbond™Multipurpose(均得自3M ESPE公司(3M ESPE))。

[0325] 合适的施加辐射的工具包括牙科固化灯。合适的牙科固化灯描述在US2005/0236586中。此文献的内容以引用方式并入本文。合适的牙科固化灯也是例如可以商品名Elipar™ S10(3M ESPE)商购获得的。

[0326] 本文所述的多部分试剂盒通常存储在双室容器或双室药筒中,并且在使用之前混合。根据所述制剂,可以使用多种容器。

[0327] 可使用的药筒描述于例如US 2007/0090079或US 5,918,772中,这些专利的公开内容以引用方式并入本文。可使用的一部分药筒可从例如瑞士的苏尔寿化工公司(SulzerMixpac AG(Switzerland))商购获得。可使用的静态混合头描述于例如US 2006/0187752或US 5,944,419中,这些专利的公开内容以引用方式并入本文。可以使用的混合头可从瑞士的苏尔寿化工公司(SulzerMixpac AG,Switzerland)商购获得。

[0328] 容器可以包括壳体,该壳体具有带有喷嘴的前端和后端以及至少一个在壳体内可移动的活塞。

[0329] 另选地,但次优选地,本文所述的糊剂/糊剂组合物可以两个单独的注射器形式提供并且各种糊剂可在使用之前手动混合。

[0330] 低粘度组合物可以被储存在小瓶或瓶子中。合适的小瓶描述于例如EP 0 944 364 B1和W0 2011/056814 A1中。这些文献中针对小瓶或瓶子的描述内容以引用方式并入本文。

[0331] 低粘度组合物还可以被储存在由两块薄片形成的容器中,两块薄片通过热密封互连,并共同形成用于接收液体的隔室和用于接收刷子的口袋。这些种类的装置描述在例如US 6,105,761中。

[0332] 也可以将组合物储存在牙科用混合胶囊中。牙科用混合胶囊的示例包括例如在EP 1 759 657(3M)、US 4,674,661(Herold)、EP 0 783 872(Voco)或US 2003/0176834(Horth

等人)中所述的那些。这些参考文献的内容均以引用的方式并入本文。

[0333] 如果需要,本文所述的氧化还原引发剂体系的一部分也可以位于施用装置(例如刷子)上。在使用时,使包含相应的氧化还原引发剂组分(如还原剂)的刷子与氧化还原引发剂体系的其余部分接触,该氧化还原引发剂体系可包含在水泡眼、瓶子或小瓶中。该施用形式具体用于低粘度组合物,例如,牙科用粘合剂组合物。

[0334] 容器的容积范围通常为约0.1mL至约100mL、或约0.5mL至约50mL、或约1mL至约30mL。

[0335] 根据所选择的制剂,本文所述的组合物可以液体/液体、糊剂/糊剂或液体/粉末制剂形式提供。

[0336] 本发明还涉及引发剂体系,该引发剂体系包含

[0337] • 包含抗坏血酸部分或其衍生物的组分,

[0338] • 含铜或铁离子的盐,

[0339] • 有机过氧化物,优选地包含具有氢过氧化物或二过氧化物部分的组分。

[0340] 本发明还涉及引发剂体系,该引发剂体系包含

[0341] • 包含抗坏血酸部分或其衍生物的组分,

[0342] • 过渡金属组分,优选地包含含有铜或铁离子的盐,

[0343] • 具有氢过氧化物或二过氧化物部分的组分。

[0344] 本发明还涉及引发剂体系,该引发剂体系包含

[0345] • 包含抗坏血酸部分或其衍生物的组分,

[0346] • 含铜或铁离子的盐,

[0347] • 具有氢过氧化物部分或二过氧化物的组分。

[0348] • 任选地敏化剂和还原剂。

[0349] 此类引发剂体系具体用于固化酸性组合物以及具体用于配制自粘合剂、自蚀刻牙科用组合物或自固化粘合剂。

[0350] 因此,本发明还涉及使用本文所述的引发剂体系以用于固化本文所述的包含具有酸性部分的可聚合组分的组合物,或者涉及如本文所述的包含具有酸性部分的可聚合组分的组合物以及引发剂体系。

[0351] 本发明还涉及通过使用如本文所述的氧化还原引发剂体系来硬化牙科用组合物(包含如本文所述的具有酸性部分的可聚合组分)的方法。

[0352] 本发明还涉及一种组合物,该组合物包含如本文所述的具有酸性部分的可聚合组分、大于20重量%的填料以及引发剂体系。此类组合物具体用作牙科填充物或复合材料。

[0353] 本发明还涉及一种组合物,该组合物包含如本文所述的具有酸性部分的可聚合组分、小于15重量%的填料以及引发剂体系。此类组合物具体用作牙科用粘合剂材料。

[0354] 引发剂体系的各个组分如在本文中针对多部分试剂盒所描述的一样。

[0355] 本发明的组合物通常不包含含有亚磺酸盐部分(尤其是亚磺酸盐如甲苯亚磺酸钠)、巴比妥酸部分、硫代巴比妥酸部分、芳基硼酸盐部分、硫脲部分的组分或它们的混合物的组分。

[0356] 因此,根据另一个实施方案,本发明的组合物可不包含以下组分或它们的组合中的任一种:

[0357] -包含巴比妥酸部分或硫代巴比妥酸部分的组分,

[0358] -包含芳基硼酸部分的组分,

[0359] -包含亚磺酸盐部分的组分,

[0360] -硫脲部分,

[0361] -包含芳基硼酸盐部分的组分和包含亚磺酸盐部分的组分。

[0362] 根据一个实施方案,本文所述的组合物不包含大于1重量%或3重量%或5重量%(相对于整个组合物的重量)的量的双-GMA。根据一个实施方案,本文所述的组合物基本上不含双-GMA。

[0363] 根据另一个实施方案,本文所述的组合物不包含大于1重量%或3重量%或5重量%(相对于整个组合物的重量)的量的HEMA。根据一个实施方案,本文所述的组合物基本上不含HEMA。

[0364] 可能存在不可避免的痕量的这些组分(例如由于所用原材料中的杂质)。然而,通常不故意以参与固化反应的量加入那些组分。

[0365] 实施例

[0366] 除非另外指明,否则所有份数和百分比均以重量计,所有水均为去离子水,并且所有分子量均为重均分子量。此外,除非另外指明,否则所有的实验均在环境条件(23°C;1013毫巴)下进行。此外,几乎所有的方法步骤在干燥空气的大气环境下进行:

[0367] 测量结果

[0368] 粘度

[0369] 如果需要,可以使用具有锥/板几何结构CP25-1的物理流变仪MCR301(奥地利格拉茨的安东帕公司(Anton Paar,Graz,Austria)),在23°C的受控剪切速率下测量粘度。直径为25mm,锥角为1°,并且锥头与板之间的间距为49 μm 。剪切速率从100 s^{-1} 呈对数下降至0.001 s^{-1} 。

[0370] 弯曲强度和E-模量

[0371] 该测量根据ISO 4049:2000进行。

[0372] 粘附力(弓丝环方法)

[0373] 该测量如下进行:

[0374] 将作为基材的牛牙齿包埋在冷固化环氧树脂中并用320号粒度SiC纸研磨以暴露出牙本质或牙釉质。最后,用水冲洗每个牙齿的表面并轻轻风干。

[0375] 将测试材料填充在测试模具(直径:5mm)中,将其直接固定在牙齿表面上,并且在36°C和100%相对湿度下自固化或光固化20秒。

[0376] 分别在自来水中储存24小时(光固化)以及36°C下100%相对湿度下储存24小时(自固化)后,在万能试验机(Zwick)中以2mm/min的夹头速度测试已粘结的样本。为剪掉测试牙扣,使用环状正畸弓丝。

[0377] 为了测定弯曲强度和对牙釉质和牙本质的粘附力,将相应的催化剂糊剂和基础糊剂以1:1的比率(按体积计)混合。在自固化模式下,经混合的糊剂的定形在约10分钟内(在28°C下)进行。

[0378] 缩写:

[0379] Sr-玻璃:锶玻璃填料,经4.6%硅烷处理

- [0380] HDK H 2000:热解法二氧化硅
- [0381] Aerosil R805:热解法二氧化硅
- [0382] UDMA:尿烷二甲基丙烯酸酯(Plex 6661);7,7,9-三甲基-4,13-二氧代-3,14-二氧杂-5,12-二氮杂-十六烷-1,16-二氧基二甲基丙烯酸酯和7,9,9-三甲基-4,13-二氧代-3,14-二氧杂-5,12-二氮杂-十六烷-1,16-二氧基二甲基丙烯酸酯(异构体的混合物)
- [0383] GDMA:甘油二甲基丙烯酸酯
- [0384] MHP:甲基丙烯酰基六磷酸酯
- [0385] GDP:二甲基丙烯酸磷酸甘油酯
- [0386] MPDADM:甲氧基丙基二乙醇胺二甲基丙烯酸酯
- [0387] CC:苝醌
- [0388] EDMAB:4-二甲氨基苯甲酸乙酯
- [0389] AA:抗坏血酸
- [0390] AP:棕榈酸抗坏血酸酯
- [0391] 硫脲:N,N-二苯基硫脲
- [0392] Na-TSS:甲苯亚磺酸钠
- [0393] CHP:异丙基苯氢过氧化物
- [0394] AHP:戊基过氧化氢
- [0395] TBPB:叔丁基过氧化苯甲酸酯
- [0396] DBPO:过氧化二苯甲酰
- [0397] BHT:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚
- [0398] 表1:实施例1-6(本发明)和实施例6a(比较例)的催化剂糊剂组合物

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 6a
组分	重量%						
Sr-玻璃	62.59	62.72	61.9	62.59	61.9	62.72	61.90
Aerosil	-	-	-	-	-	-	1.49
HDK H-2000	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-
UDMA	12.68	12.85	13.00	12.68	13.00	13.00	13.0
[0399] GDMA	19.87	20.14	20.19	19.96	20.19	20.17	20.19
MHP	1.95	1.98	2.00	1.95	2.00	2.0	2.0
MPDADM	1.0	-	1.0	1.0	1.0	-	1.0
CC	0.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1
EDMAB	-	-	-	-	-	0.2	-
AA	0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
AP	-	0.7	-	-	-	-	-
BHT	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01

- [0400] 表2:实施例1-6(本发明)和实施例6a(比较例)的基础糊剂组合物

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 6a
组分	重量%						
[0401] Sr-玻璃	59.43	59.43	59.43	59.43	59.43	59.43	59.43
HDK H-2000	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
UDMA	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
GDMA	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
MHP	13.04	13.04	13.05	13.05	13.04	13.04	13.04
醋酸铜(II)一水合物	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
CHP	1.0	1.0	-	1.0	-	1.0	-
AHP	-	-	1.0	-	-	-	-
[0402] TBPB	-	-	-	-	1.0	-	-
BPO	-	-	-	-	-	-	1.0
BHT	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

[0403] 表3:在光固化 (lc) 和自固化 (sc) 模式下的弯曲强度和对牙本质和牙釉质的粘附力的结果汇总。

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 6a
[0404] 弯曲强度[MPa]; lc	120.0	110.0	100.0	-	104.0	140.0	100.0
弯曲强度[MPa]; sc	105.0	118.0	100.0	95.0	83.0	80.0	100.0
对牙本质的粘附力 [MPa]; lc	11.2	10.1	12.2	-	5.6	10.3	4.1
对牙本质的粘附力 [MPa]; sc	13.2	9.4	12.8	13.4	8.6	11.8	4.7
对牙釉质的粘附力 [MPa]; lc	10.1	7.0	6.3	-	6.6	14.9	6.3
对牙釉质的粘附力 [MPa]; sc	9.0	9.7	8.6	7.1	5.4	9.2	4.6

[0405] 表4:实施例1 (本发明) 和实施例7-8 (比较例) 的催化剂糊剂组合物

	实施例 1	实施例 7 (硫脲, 而不是 AA)	实施例 8 (Na-TSS, 而不是 AA)
组分	重量%	重量%	重量%
[0406] Sr-玻璃	62.59	62.00	60.09
HDK H-2000	1.5	1.5	1.5
UDMA	12.68	13.00	13.00
GDMA	19.87	20.19	20.19
MHP	1.95	2.00	2.00
MPDADM	1.0	1.0	1.0
CC	0.1	0.1	0.1
EDMAB	-	-	-
AA	0.3	-	-
AP	-	-	-
BHT	0.01	0.01	0.01
硫脲	-	0.2	-
Na-TSS	-	-	1.3

[0407] 表5:实施例1(本发明)和实施例7-8(比较例)的基础糊剂组合物

	实施例 1	实施例 7 (硫脲, 而不是 AA)	实施例 8 (Na-TSS, 而不是 AA)
组分	重量%	重量%	重量%
Sr-玻璃	59.43	59.43	59.43
HDK H-2000	2.5	2.5	2.5
UDMA	15.0	15.0	15.0
GDMA	9.0	9.0	9.0
MHP	13.04	13.04	13.04
醋酸铜(II)一水合物	0.02	0.02	0.02
CHP	1.0	1.0	1.0
AHP	-	-	-
TBPB	-	-	-
BHT	0.01	0.01	0.01

[0409] 表6:实施例9(比较例)的催化剂糊剂的组合物

	实施例 9
组分	重量%
Sr-玻璃	60.77
Aerosil R805	1.49
UDMA	13.29
GDMA	21.57
GDP	1.99
CC	0.1
EDMAB	0.08
AP	0.70
BHT	0.01

[0411] 表7:实施例9(比较例)的基础糊剂组合物

	实施例 9
组分	重量%
Sr-玻璃	55.94
Aerosil R805	2.48
UDMA	16.83
GDMA	9.90
GDP	13.86

[0413]

醋酸铜(II)一水合物	-
CHP	0.99

[0414] 表8:在光固化(lc)和自固化(sc)模式下的弯曲强度和对牙本质和牙釉质的粘附力的结果汇总

[0415]

	实施例1	实施例7	实施例8	实施例9
弯曲强度[MPa];lc	120.0	63.0	117.0	22.0
弯曲强度[MPa];sc	105.0	35.0	90.0	不适用
对牙本质的粘附力[MPa];lc	11.2	5.1	8.7	0

对牙本质的粘附力[MPa];sc	13.2	0	4.7	不适用
对牙釉质的粘附力[MPa];lc	10.1	5.6	7.0	7.9
对牙釉质的粘附力[MPa];sc	9.0	6.5	3.0	不适用

[0416] 不适用:因为在自固化模式下没有固化,所以不适用

[0417] 只有在如本文所述混合根据本发明的基础糊剂和催化剂糊剂中包含的组合物时获得的组合物才一方面显示出足够的机械性能(例如弯曲强度),并且另一方面显示出在自固化和光固化模式下对牙釉质和牙本质的改善的粘附力。

[0418] 如本文所述但不包含铜组分的组合物不能自固化和光固化,导致低弯曲强度和对牙本质没有粘附力。

[0419] 不包含抗坏血酸或其衍生物作为还原剂但包含其它还原剂(例如,硫脲或甲苯亚磺酸钠)的组合物显示出不充足的性能。

[0420] 还发现,特别是包含具有R-O-O-H部分的有机过氧化物(氢过氧化物)的组合物在弯曲强度和粘附力方面显示出优异的结果,而与固化模式无关。