



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101557791 B

(45) 授权公告日 2013.05.22

(21) 申请号 200780046014.5

(22) 申请日 2007.12.12

(30) 优先权数据

60/869,741 2006.12.13 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.06.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/087192 2007.12.12

(87) PCT申请的公布数据

W02008/076739 EN 2008.06.26

(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 阿弗申·法尔萨菲

乔尔·D·奥克斯曼

蒂法尼·T·托恩 琼·V·布雷南

小戴维·K·齐纳德

巴斯卡尔·V·韦拉马卡尼

苏米塔·B·米特拉

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郁春艳 樊卫民

(51) Int. Cl.

A61K 6/08 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6444725 B1, 2002.09.03, 权利要求书及说明书第 3-10 栏、实施例 2、表 1.

US 2003/0198914 A1, 2003.10.23, 权利要求 1-39 及说明书第 11-92 段、表 1.

US 2005/0175965 A1, 2005.08.11, 权利要求 1-93 及说明书表 8.

CN 1859894 A, 2006.11.08, 全文.

WO 2007/075666 A1, 2007.07.05, 全文.

审查员 谌侃

权利要求书1页 说明书32页

(54) 发明名称

使用具有酸性组分和可光漂白染料的牙科用组合物的方法

(57) 摘要

本发明公开了使用具有可光漂白染料和 pKa 小于 4.5 的酸性组分的牙科用组合物的方法。所述可光漂白染料选自氨基蒽醌染料、偶氮染料以及它们的组合组成的组。所述牙科用组合物的所述老化颜色与刚硬化后的所述牙科用组合物的所述颜色基本相同。

1. 一种用于处理口腔表面的方法的可硬化牙科用组合物,所述方法包括:
 将可硬化牙科用组合物施加到所述口腔表面,其中所述可硬化牙科用组合物包含:
 可硬化组分;
 用于引发所述可硬化牙科用组合物硬化的引发剂;
 pK_a 小于 4.5 的酸性组分;以及
 选自由氨基蒽醌染料、偶氮染料以及它们的组合组成的组的可光漂白染料;
 硬化所述可硬化牙科用组合物;以及

在硬化后立即观察所述硬化的牙科用组合物的颜色,并且硬化之后,在体温条件下老化至少 3 天后观察所述硬化的牙科用组合物的老化颜色,从而确定所述老化颜色与刚硬化后的所述颜色基本相同,

其中术语“基本相同”的颜色表示在普通光照条件下通过人眼观察无颜色变化。

2. 根据权利要求 1 所述的可硬化牙科组合物,其中所述酸性组分的 pK_a 小于 4。

3. 根据权利要求 2 所述的可硬化牙科组合物,其中所述酸性组分的 pK_a 小于 3。

4. 根据权利要求 1 所述的可硬化牙科组合物,其中所述酸性组分包括:磷酸官能团、膦酸官能团、磺酸官能团、或它们的组合。

5. 根据权利要求 1 所述的可硬化牙科组合物,其中所述酸性组分与所述可硬化组分相同。

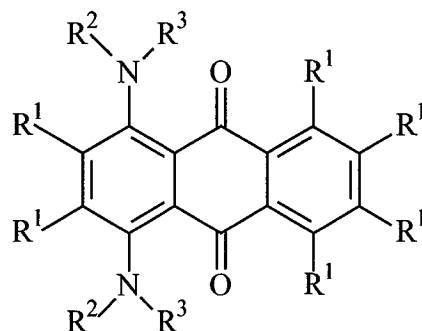
6. 根据权利要求 1 所述的可硬化牙科组合物,其中所述酸性组分与所述可硬化组分不同。

7. 根据权利要求 1 所述的可硬化牙科组合物,其中所述牙科用组合物还包含非光漂白染料。

8. 根据权利要求 1 所述的可硬化牙科组合物,其中所述方法还包括将矫正器具粘附到其上具有所述硬化的牙科用组合物的牙齿结构。

9. 根据权利要求 1 所述的可硬化牙科组合物,其中所述可光漂白染料选自由单氨基蒽醌染料和双氨基蒽醌染料组成的组。

10. 根据权利要求 9 所述的可硬化牙科组合物,其中所述双氨基蒽醌染料由化学式 I 表示:



其中每个 R^1 、 R^2 以及 R^3 独立地为氢或有机基团,

其中术语“有机基团”是指烃基基团,其被分类为脂族基团、环状基团或脂族基团和环状基团的组合;

术语“脂族基团”是指饱和的或不饱和的直链或支链烃基基团;

术语“环状基团”是指闭合环状烃基基团,它被分类为脂环烃基团、芳族基团或杂环基团。

使用具有酸性组分和可光漂白染料的牙科用组合物的方法

[0001] 本申请要求 2006 年 12 月 13 日提交的美国临时申请 No. 60/869, 741 的优先权, 该专利以引用方式全文并入本文。

背景技术

[0002] 变色牙科用组合物可适用于广泛的牙科应用和矫正应用。例如, 具有与牙齿结构颜色形成可见对比的初始颜色的可硬化牙科用组合物可帮助医师正确地布置或辨识该可硬化组合物, 随后其颜色优选地变为无色或牙齿的颜色, 以将该组合物的明显度降至最低。此类变色牙科用组合物的例子包括牙科用封闭剂, 其中该密封剂的初始颜色可帮助医师将该组合物准确地放置到所需窝沟中和 / 或所需窝沟上。此类变色牙科用组合物的其他例子包括粘接剂 (例如, 牙科用粘接剂和矫正粘接剂), 其中该粘接剂的初始颜色可帮助医师从牙齿结构中清除过量的或不需要的粘接剂。

[0003] 某些包含可光漂白染料的可硬化牙科用组合物 (优选的是光固化牙科用组合物) 已经被广泛应用到多种牙科应用和矫正应用中。例如, 可光漂白染料可赋予组合物初始颜色, 从而有助于将该组合物放置到牙齿结构的所需区域中和 / 或所需区域上。在医师确定已将可硬化牙科用组合物正确放置或清除后, 暴露于光化学辐射 (如, 以硬化光可固化组合物) 可导致该可光漂白染料掉色 (即, 漂白), 从而将已硬化的牙科用组合物的可见度降至最低。

[0004] 在牙科和矫正领域, 自蚀刻牙科用组合物的实用性正越来越广。然而, 自蚀刻牙科用组合物需要具有可用的变色性质。

发明内容

[0005] 自蚀刻牙科用组合物通常包含酸性组分, 该酸性组分通常具有酸性官能团, 其包括 (但不限于) 磷酸官能团、膦酸官能团和 / 或磺酸官能团中的一种或多种。现已发现, 将通常用于常规 (即, 非自蚀刻) 变色牙科用组合物中的可光漂白染料添加到自蚀刻牙科用组合物中, 会导致牙科用组合物的期望变色性质受到 (例如) 较差的初始颜色稳定性和 / 或不期望的漂白后颜色恢复的影响。现已发现, 某些可光漂白染料可以提供可用的自蚀刻、变色的牙科用组合物, 该组合物具有足够的初始颜色稳定性和有限的漂白后颜色恢复。

[0006] 在某些实施例中, 本发明提供了使用具有酸性组分和可光漂白染料的可硬化牙科用组合物。该可硬化牙科用组合物包含: 可硬化组分; 用于引发可硬化牙科用组合物硬化的引发剂; 酸性组分 (优选地具有磷酸官能团、膦酸官能团和 / 或磺酸官能团), 其 pK_a 小于 4.5 (而在某些实施例中, 该值小于 4 或甚至小于 3); 和可光漂白染料, 其选自氨基蒽醌染料、偶氮染料以及它们的组合组成的组。优选地, 该可硬化牙科用组合物为自蚀刻的。

[0007] 在一个实施例中, 本发明提供了处理口腔表面的方法。该方法包括以下步骤: 将具有如本文所公开的酸性组分和可光漂白染料的可硬化牙科用组合物施加到口腔表面 (如, 润湿或干燥的牙齿结构); 硬化该可硬化的牙科用组合物; 然后在硬化后立即观察硬化的

牙科用组合物的颜色,并在硬化后,在体温或接近体温(如,37°C)的条件下老化至少3天后再观察硬化的牙科用组合物的老化颜色,以确定该老化颜色与硬化之后立即观察到的颜色是否基本相同。在一些实施例中,可硬化牙科用组合物在硬化之前具有初始颜色,在硬化之后具有最终颜色,其中最终颜色不同于初始颜色。

[0008] 在另一个实施例中,本发明提供了一种将矫正器具粘合(如,使用直接方法或间接方法)到牙齿结构的方法。该方法包括以下步骤:提供矫正器具,该矫正器具具有用于将该器具粘合到牙齿结构的基部;提供可硬化牙科用组合物,其包含如本文所述的酸性组分和可光漂白染料;将该可硬化牙科用组合物与牙齿结构和矫正器具的基部进行接触;硬化该可硬化的牙科用组合物;然后在硬化后立即观察硬化的牙科用组合物的颜色,并在硬化后,在体温或接近体温(如,37°C)的条件下老化至少3天后再观察硬化的牙科用组合物的老化颜色,以确定该老化颜色与硬化之后立即观察到的颜色是否基本相同。可任选地,对于间接粘合,矫正器具的基部可以为定制基部。可使用多种方法将可硬化牙科用组合物施加到牙齿结构(例如,手动地或使用(例如)如美国专利 No. 7, 186, 950 (Cinader 等人)所述的转移装置),或施加到矫正器具的基部(例如,手动地或使用(例如)均于2006年6月21日提交的美国专利申请 No. 11/425, 461 和 11/425, 457 中所述的装置中的一个或多个)。可任选地,矫正器具的基部之上可具有可硬化牙科用组合物,在这种情况下,该器具可以优选地以预涂覆的器具提供。

[0009] 在某些优选的实施例中,本发明提供了一种用于处理牙齿结构的方法,该方法包括将可硬化牙科用组合物施加到牙齿结构(如,润湿或干燥的牙齿结构)上,其中该可硬化牙科用组合物在暴露到光化学辐射之前具有初始颜色并包含:含有酸官能团并且 pK_a 小于 4.5 的烯键式不饱和化合物;不含酸官能团的烯键式不饱和化合物;用于引发可硬化牙科用组合物硬化的硬化剂;和可光漂白染料,其选自氨基蒽醌染料、偶氮染料以及它们的组合组成的组;照射可硬化牙科用组合物以提供具有最终颜色的硬化的牙科用组合物,该最终颜色不同于初始颜色;然后在硬化后,在体温或接近体温(如,37°C)的条件下老化至少3天之后再观察硬化的牙科用组合物的老化颜色,以确定该老化颜色与其最终颜色是否大致相同。优选地,硬化的牙科用组合物以至少 6MPa 的粘合力值粘附到牙齿结构(如,未切割的牙釉质、牙质和/或牙骨质),该值使用如本文所述的测试方法(如,测试方法 B)测得。可任选地,该方法还包括将矫正器具粘合到硬化的和/或可硬化的牙科用组合物,它优选地被施加到牙齿结构表面(如,唇面或舌面)的至少一部分上。

[0010] 定义

[0011] 如本文所用,“牙科用组合物”是指能够粘附(如,粘合)到口腔表面的未填充或填充的(如,复合的)材料(如,牙科用材料或矫正材料)。牙科用组合物包含(例如)粘接剂(如,牙科用粘接剂和/或矫正粘接剂)、粘固剂(如,玻璃离子粘固剂、树脂改性玻璃离子粘固剂和/或矫正粘固剂)、底漆(如,矫正底漆)、修复剂(如,修复剂填充材料)、衬垫、密封剂(如,矫正密封剂)以及涂料。通常,牙科用组合物能够用于将牙科制品粘合到牙齿结构。

[0012] 如本文所用,“自蚀刻”组合物是指无需使用蚀刻剂来预处理牙齿结构表面而粘结到牙齿结构表面的组合物。优选地,自蚀刻组合物还可用作自身底漆,其中没有使用单独的蚀刻剂或底漆。

[0013] 如本文所用,“自粘合剂”组合物是指无需使用底漆或粘合剂预处理牙齿结构表面,就能够粘结到牙齿结构表面的组合物。优选地,自粘合剂组合物也是自蚀刻组合物,其中没有使用单独的蚀刻剂。

[0014] 如本文所用,“牙科制品”是指可以粘附(如,粘合)到口腔表面(如,牙齿结构)的制品。牙科制品包括(例如)牙冠、牙桥、镶饰、镶嵌物、填补物、填充物、矫正器具和器件、假牙(如,部分假牙或全副假牙)、牙垫和校正器保持结构(如,美国专利 No. 6, 830, 450(Knopp 等人)所述)。

[0015] 如本文所用,“矫正器具”是指旨在粘合到牙齿结构的任何器件,包括(但不限于):矫正托架、颊面管、舌侧保持器、正牙带、咬合器、按扣以及夹板。这类器具带有承接粘合剂的基部,并且它可以是由金属、塑料、陶瓷或它们的组合制成的凸缘。作为另外一种选择,基部可以是由固化的粘合剂层(即,单层或多层粘合剂)形成的定制基部。可任选地,矫正器具可以包括粘合到其基部的可压缩材料(如,至少部分地在其孔中具有可硬化牙科用组合物的多孔材料,如(例如)于2006年10月22日提交的美国专利申请 No. 11/551, 823 中所述)。

[0016] 如本文所用,“口腔表面”是指口腔环境中的软质表面或硬质表面。硬质表面通常包括牙齿结构,包括(例如)真牙表面和假牙表面、骨头、牙齿模型、牙质、牙釉质、牙骨质等等。

[0017] 如本文所用,“润湿的”牙齿结构表面是指其上存在肉眼可见的含水液体(如,水或唾液)的牙齿结构表面。

[0018] 如本文所用,“干燥的”牙齿结构表面是指已干燥(如,空气干燥)并且不存在可见水的牙齿结构表面。

[0019] 如本文所用,“可硬化”是对可以通过以下方法被固化(如,聚合或交联)或硬化的材料或组合物的描述,例如,通过除去溶剂(如,通过蒸发和/或加热);通过加热引发聚合反应和/或交联;通过照射引发聚合反应和/或交联;和/或通过混合一种或多种组分引发聚合反应和/或交联。“混合”可以通过(例如)混合两种或更多种组分并配制成均匀组合物来实现。作为另外一种选择,两种或更多种组分可以作为单独层提供,这些单独层在界面处相互混合(如,自发地混合或依靠施加剪切应力来混合)以引发聚合反应。

[0020] 如本文所用,“硬化的”是指已经固化(如,聚合或交联)或硬化的材料或组合物。

[0021] 如本文所用,“硬化剂”是指引发树脂硬化的物质。硬化剂可以包括(例如)聚合引发剂体系、光引发剂体系和/或氧化还原引发剂体系。

[0022] 如本文所用,“可光漂白的”是指暴露在光化学辐射之后会发生掉色。如本文所用,“光化学”辐射是指所发出的光位于电磁光谱的紫外光(UV)和/或可见光部分中,通常其波长为250至800纳米(nm)。如本文所公开的方法优选地包括暴露在波长为400至800nm的可见光中。

[0023] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸酯”是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或它们的组合的缩略词,而“(甲基)丙烯酸”是丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的组合的缩略词。如本文所用,“(甲基)丙烯酸酯官能化化合物”是除了其他部分外,还包含(甲基)丙烯酸酯部分的化合物。

[0024] 当术语“包括/包含”及其变型出现在说明书和权利要求中时,其不具有限定性的

含义。

[0025] 如本文所用,可互换使用“一个”、“所述(该)”、“至少一种(个)”以及“一种或多种(一个或多个)”。

[0026] 另外在本文中,由端点表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0027] 本发明的上述发明内容不旨在描述本发明的每个公开的实施例或每一实施方式。以下描述更具体地举例说明示例性实施例。在本专利申请全文的好几处,指导是通过列举的实例提供的,可以以不同的组合使用这些实例。在每一种情况下,所列举的实例均仅作为一个代表性的群组,不应被理解为是排他性的。

具体实施方式

[0028] 在某些实施例中,本发明提供了使用具有酸性组分和可光漂白染料的可硬化牙科用组合物的方法。该可硬化牙科用组合物包含:可硬化组分;用于引发可硬化牙科用组合物硬化的引发剂;酸性组分(优选地具有磷酸官能团、膦酸官能团和/或磺酸官能团),其 pK_a 小于4.5(而在某些实施例中,该值小于4或甚至小于3);和可光漂白染料,其选自氨基蒽醌染料、偶氮染料以及它们的组合组成的组。优选地,可硬化牙科用组合物为自蚀刻的。

[0029] 可用于本发明方法中的牙科用组合物,优选经暴露于光化学辐射源中足以影响组合物中的颜色的时间,从而发生从初始颜色到最终颜色的颜色变化。初始颜色和最终颜色彼此不同。优选地,初始颜色是一种易于通过肉眼察觉的颜色,以确认是否正确地将该组合物放置到口腔表面上。如本文所用,“初始颜色”优选地是指可硬化牙科用组合物被施加到口腔表面后,但暴露到光化学辐射之前的颜色。如本文所用,“最终颜色”是指在硬化后经过某段时间,硬化的牙科用组合物立即呈现的颜色,这段时间为(例如)至多1小时,优选地为至多15分钟,更优选地为至多5分钟,并在某些时候为至多1分钟或甚至更短(如,15秒或更短)。

[0030] 另外,优选的是,最终颜色具有天然长出的牙齿色调以便与周围环境紧密融合,或者充分透明以便透射下面的生齿的颜色。“天然长出的牙齿色调”可以是与用来表征生齿色度的熟知的数字字母混合式VITA比色板颜色命名系统或其他比色系统相对应的色度。在某些实施例中,最终颜色能够透射下表面的颜色。

[0031] 而且在定量方面,从初始颜色到最终颜色的颜色变化优选地通过比色法测试(如下面的测试方法一节中所述)进行量化。使用颜色测试来测定 ΔE^* 值,该值表示三维颜色空间中的总颜色变化。在普通光照条件下,人眼可以察觉出大约3个 ΔE^* 单位的颜色变化。如本文所公开的牙科用组合物优选地能够具有大于10的 ΔE^* 颜色变化;更优选地, ΔE^* 大于15;最优选地, ΔE^* 大于20。

[0032] 牙科用组合物中的颜色变化可由光引发。优选地,通过光化学辐射足够长的时间来引发颜色变化,该光化学辐射使用(例如)发出可见光的牙科用固化灯来提供。引发牙科用组合物颜色变化的机制与硬化可硬化牙科用组合物的硬化机制可分开或基本上同时进行。例如,接触光化学辐射时,可以使可硬化牙科用组合物在化学引发(如,氧化还原反应)或热引发聚合反应时硬化,并在硬化过程之后可发生从初始颜色变到最终颜色的颜色

变化。

[0033] 然后在硬化后,在体温或接近体温(如,37°C)的条件下老化至少3天之后再观察硬化的牙科用组合物的老化颜色,以确定该老化颜色与其最终颜色是否基本相同。如本文所用,“基本相同”的颜色表示在普通光照条件下通过人眼观察无颜色变化。而且在定量方面,从最终颜色到老化颜色的颜色变化优选地通过比色法测试(如下面的测试方法一节中所述)进行量化。使用颜色测试来测定 ΔE^* 值,该值表示三维颜色空间中的总颜色变化。在普通光照条件下,3个 ΔE^* 单位或更小的颜色变化被视为基本相同的颜色。

[0034] 因此,观察颜色或颜色变化可优选地在普通光照条件下由人眼来完成。作为另外一种选择,观察颜色或颜色变化可由比色法测试(如下面的测试方法一节中所述)来进行检测并量化。

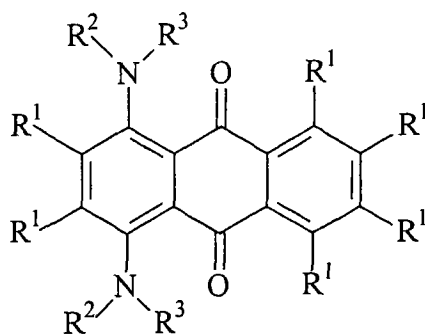
[0035] 可光漂白染料

[0036] 适用于本发明方法中的可光漂白染料包括选自由氨基蒽醌染料、偶氮染料以及它们的组合组成的组的染料。已经发现,通过在含有酸性组分(pKa 小于 4.5)的可硬化牙科用组合物中使用氨基蒽醌和/或偶氮染料,可以避免至少一些在使用其他可光漂白染料时所观察到的问题,包括(例如)较差的初始颜色稳定性和/或不期望的漂白后颜色恢复。

[0037] 如本文所用,术语“氨基蒽醌染料”是指包含(但不限于)氨基蒽醌基团(即,至少一个氨基基团直接连接到蒽醌环的碳上)的染料。每个氨基基团均可以独立地为伯胺(即, $-\text{NH}_2$)、仲胺(即, $-\text{NHR}$)或叔胺(即, $-\text{NR}^2\text{R}^3$),其中 R 、 R^2 和 R^3 均独立地表示有机基。可用的氨基蒽醌染料包括(例如)单氨基蒽醌染料、二氨基蒽醌染料、三氨基蒽醌染料和四氨基蒽醌染料。优选的氨基蒽醌染料包括(例如)2-氨基蒽醌染料、1,4-二氨基蒽醌染料、1,5-二氨基蒽醌染料、1,8-二氨基蒽醌染料、1,4,5-三氨基蒽醌染料和1,4,5,8-四氨基蒽醌染料。

[0038] 优选种类的可光漂白二氨基蒽醌染料包括由下列化学式(化学式 I)表示的1,4-二氨基蒽醌染料:

[0039]



[0040] 其中,每个 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为氢或有机基团。在某些实施例中,每个 R^1 和每个 R^2 均为氢,而每个 R^3 均为有机基团(并且优选地为有机部分)。

[0041] 由该化学式(化学式 I)表示的染料包括(例如)那些以商品名 REACTINT 蓝色染料 X17AB(REACTINT Blue Dye X17AB)得自 Millikin Research Corp., Spartanburg, SC 的染料(一种氨基蒽醌化合物,基于 NMR 光谱分析);以商品名 REACTINT 黑色染料 X95AB(REACTINT Black Dye X95AB)得自 Millikin Research Corp., Spartanburg, SC 的染料(单偶氮和氨基蒽醌化合物的共混物,基于 NMR 光谱分析);得自 Sigma-Aldrich

的溶剂蓝 35(即,1,4-二(丁氨基)-9,10-蒽二酮;另请参见“The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators”(西格玛奥德里奇染色剂、染料和指示剂手册), Floyd J. Green, Aldrich Chemical 公司, 1990, 第 647 页); 得自 Sigma-Aldrich 的分散蓝 3(散利通快蓝 FFR)(Celliton Fast Blue FFR); 一种氨基蒽醌染料, 通过在异丁醇中使甲胺和乙醇胺与醌茜和醌茜隐色体缩合, 然后氧化其缩合产物而制成; 另请参见“The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators”(西格玛奥德里奇染色剂、染料和指示剂手册), Floyd J. Green, Aldrich Chemical 公司, 1990, 第 284 页); 以及它们的组合。

[0042] 如本文所用, 术语“偶氮”染料是指包含(但不限于)偶氮(即, $-N=N-$)基团的染料。因此, 典型的偶氮染料由化学式 $R-N=N-R$ 表示, 其中每个 R 独立地表示有机基团(并优选的是有机部分)。偶氮染料包括那些含有一个偶氮基团(即, 单偶氮染料)、两个偶氮基团(即, 重氮基或双偶氮染料)或者甚至多个偶氮基团的染料。

[0043] 优选种类的可光漂白偶氮染料包括由化学式 $Ar^1-N=N-Ar^2$ 表示的那些, 其中每个 Ar^1 和 Ar^2 独立地表示芳基基团或杂芳基基团。 Ar^1 和 Ar^2 可以相同, 也可不同。

[0044] 由化学式 $Ar^1-N=N-Ar^2$ 表示的适合的单偶氮染料包括(例如)那些可以商品名 REACTINT 红色染料 X64(Reactint Red Dye X64)得自 Millikin Research Corp., Spartanburg, SC 的染料(一种单偶氮化合物, 基于 NMR 光谱分析); 以商品名 REACTINT 黑色染料 X95AB(Reactint Black Dye X95AB)得自 Millikin Research Corp., Spartanburg, SC 的染料(单偶氮和氨基蒽醌化合物的共混物, 基于 NMR 光谱分析); 得自 Sigma-Aldrich 的分散红 1(散利通猩红 B)(Celliton Scarlet B); 一种红色单偶氮染料, 通过将重氮化 4-硝基苯胺偶合至 2-(N-乙基苯胺基)乙醇而制成; 另请参见“The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators”(西格玛奥德里奇染色剂、染料和指示剂手册), Floyd J. Green, Aldrich Chemical 公司, 1990, 第 290 页); 得自 Sigma-Aldrich 的分散红 13(散利通快宝石红 B)(Celliton Fast Ruby B); 一种单偶氮染料, 通过将重氮化 2-氯代-4-硝基苯胺偶合至 2-(N-乙基苯胺基)乙醇而制成; 另请参见“The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators”(西格玛奥德里奇染色剂、染料和指示剂手册), Floyd J. Green, Aldrich Chemical 公司, 1990, 第 291 页); 得自 Sigma-Aldrich 的钙羧酸(3-羟基-4-(2-羟基-4-磺基-1-萘基偶氮)萘-2-羧酸); 通过将重氮化 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸偶合至 3-羟基-2-萘甲酸而制成; 另请参见“The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators”(西格玛奥德里奇染色剂、染料和指示剂手册), Floyd J. Green, Aldrich Chemical 公司, 1990, 第 398 页); 以及它们的组合。

[0045] 由化学式 $Ar^1-N=N-Ar^2$ 表示的适合的重氮基染料包括(例如)得自 Sigma-Aldrich 的苏丹黑 B(脂肪黑 HB、溶剂黑 3); 一种中性重氮基染料, 通过首先将重氮化苯胺偶合至 1-萘胺形成中间体, 然后对该中间体进行重氮化, 并将所得产物偶合至 2,3-二氢-2,2-二甲基嘧啶而制成; 另请参见“The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators”(西格玛奥德里奇染色剂、染料和指示剂手册), Floyd J. Green, Aldrich Chemical 公司, 1990, 第 660 页); 以及它们的组合。

[0046] 如本文所用, 本发明中使用术语“有机基团”是为了表示烃基基团, 它被分类为脂族基团、环状基团或脂族基团和环状基团的组合(如, 烷芳基和芳烷基)。在本发明的上下

文中,适合的基团是那些不影响组合物的硬化或变色性质的基团。在本发明的上下文中,术语“脂族基团”是指饱和的或不饱和的直链或支链烃基基团。此术语用于涵盖(例如)烷基、烯基和炔基基团。术语“烷基基团”是指饱和的直链或支链单价烃基基团,包括(例如)甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、戊基、庚基等等。术语“烯基基团”是指不饱和的直链或支链单价烃基基团,其具有一个或多个烯烃化不饱和基团(即,碳-碳双键),例如乙烯基基团。术语“炔基基团”是指不饱和的直链或支链单价烃基基团,其具有一个或多个碳-碳三键。术语“环状基团”是指闭合环状烃基基团,它被分类为脂环烃基团、芳族基团或杂环基团。术语“脂环烃基团”是指环状烃基基团,其具有与脂族基团类似的性质。术语“芳族基团”或“芳基”是指单核或多核芳香烃基团。术语“杂环基团”是指闭合环状烃,其中环上的一个或多个原子不是碳元素(如,氮、氧、硫等)。

[0047] 作为对此专利申请全文中所使用的某些术语的讨论和表述进行简化的方法,使用术语“基团”和“部分”(如,“有机基团”和“有机部分”)来区分允许取代或可以被取代的化学物质和那些不允许取代或不可以被取代的化学物质。因此,当使用术语“基团”描述化学取代基时,所述的化学物质包含未取代的基团,和(例如)在链中具有非过氧化 O、N、S、Si 或 F 原子的基团,以及羰基或其他常规取代基。如果使用术语“部分”来描述化合物或取代基,旨在仅包括未取代的化学物质。例如,短语“烷基基团”旨在不仅仅包括纯开链饱和和烷烷基取代基,例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等等,还包括含有本领域已知的其他取代基的烷基取代基,例如羟基、烷氧基、烷磺酰基、卤素原子、氰基、氨基、羧基等。因此,“烷基基团”包括醚基、卤代烷基、羧烷基、羟烷基、磺烷基等。另一方面,短语“烷基部分”被限制为仅包括纯开链饱和和烷烷基取代基,例如甲基、乙基、丙基、叔丁基等等。

[0048] 通过照射其中具有酸性组分和可光漂白染料的牙科用组合物,然后按照如本文所述的方法评估颜色变化,可以很容易地确定可光漂白染料的漂白性。优选地,至少一种可光漂白染料至少部分地可溶于可硬化树脂中。

[0049] 基于可硬化牙科用组合物的总重量,用于本发明方法中的可硬化牙科用组合物通常包含至少 0.001 重量%的可光漂白染料,并且更优选地包含至少约 0.01 重量%的可光漂白染料。基于可硬化牙科用组合物的总重量,可硬化牙科用组合物优选地包含至多约 1 重量%的可光漂白染料,并且更优选地包含至多约 0.1 重量%的可光漂白染料。可光漂白染料的含量可根据其消光系数、人眼辨别初始颜色的能力和所需的颜色变化而不同。

[0050] 酸性组分

[0051] 用于本发明方法中的可硬化牙科用组合物包含 pK_a 小于 4.5,并在某些实施例中小于 4 或甚至小于 3 的酸性组分。该酸性组分可以是无机酸(如,盐酸、氢溴酸和/或硝酸)或有机酸(如,单体酸、低聚酸和/或聚合酸),包括(例如)一种或多种碳、硫和/或磷的含氧酸。有机酸可以是可聚合的或不可聚合的。

[0052] 可硬化牙科用组合物可以包含多种单体有机酸中的任何种类,例如甲酸、三氟乙酸、三氯乙酸、二氯乙酸、氯乙酸、三溴乙酸、二溴乙酸、溴乙酸、乙酸、 α -氯丙酸、丙酸、马来酸、富马酸、柠康酸、特戊酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、三羟基苯甲酸、苯甲酸、樟脑醌磺酸、樟脑磺酸、甲苯磺酸、三氟甲基磺酸、苯磺酸、2-羟基-4-甲氧基二苯酮-5-磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、2-萘磺酸、对硝基酚、2,4-二硝基苯酚、苯酚、以及它们的组合。

[0053] 低聚和/或聚合有机酸包括(例如)通常用于制备玻璃离子粘固剂的聚烷烯

羧酸, 以及那些 (例如) 在美国专利 No. 3, 655, 605 (Smith)、4, 016, 124 (Crisp 等人)、4, 089, 830 (Tezuka 等人)、4, 143, 018 (Crisp 等人)、4, 342, 677 (Muramatsu 等人)、4, 360, 605 (Schmitt 等人) 和 4, 376, 835 (Schmitt 等人) 中所述的有机酸。示例性低聚和 / 或聚合有机酸包括 (但不限于) 不饱和单、双和 / 或三羧酸和 / 或它们的酸酐的羧酸官能化聚合物 (如, 均聚物和 / 或共聚物), 并且可任选地被一个或多个烯键式不饱和基团取代。这类低聚和 / 或聚合有机酸包括 (例如) 聚 (甲基) 丙烯酸的均聚物; (甲基) 丙烯酸和衣康酸的共聚物; (甲基) 丙烯酸和马来酸的共聚物; 甲基乙烯基醚和马来酸酐或马来酸的共聚物; 乙烯和马来酸酐或马来酸的共聚物; 以及苯乙烯和马来酸酐或马来酸的共聚物; 其中每个都可任选地被一个或多个可聚合的烯键式不饱和基团取代。在某些实施例中, 优选的低聚和 / 或聚合酸包括如 (例如) EP 0 323120 B1 (Mitra) 中所述的丙烯酸、(甲基) 丙烯酸、马来酸和衣康酸的 (甲基) 丙烯酸酯官能化的共聚物。可根据需要使用低聚和 / 或聚合有机酸的混合物。在下文中, 还描述了多种可聚合有机酸 (如, 酸性可硬化组分)。

[0054] 通常, 酸性组分包含磷酸官能团、膦酸官能团、磺酸官能团或它们的组合。除了这些酸性组分外, 可硬化牙科用组合物还可以包含其他酸性组分, 例如具有羧酸官能团的酸性组分 (如, 柠檬酸二甲基丙烯酸酯, CDMA)。该酸性组分可以与本文另外描述的酸性可硬化组分相同, 或者不同。

[0055] pK_a 小于 4.5 的示例性酸性组分包括 (例如) 甘油二甲基丙烯酸酯磷酸酯 (GDMA-P)、6- 甲基丙烯酰氧基己基磷酸酯 (MHP)、双 (甲基丙烯酰氧基乙基) 磷酸酯 (可以商品名 KAYAMER PM-2 得自 Nippon Kayaku, Japan)、10- 甲基丙烯酰氧基癸基磷酸酯、以及它们的组合。

[0056] 牙科用组合物

[0057] 用于本发明方法中的牙科用组合物包含硬化剂。在某些实施例中, 该硬化剂包括敏化化合物 (如, 光敏剂)。优选地, 该敏化化合物不同于可光漂白染料。在某些实施例中, 该硬化剂还包括电子供体和碘鎓盐。

[0058] 可任选地, 如本文所述的可硬化牙科用组合物还可包含 (例如) 引发剂体系、烯键式不饱和化合物和 / 或一种或多种填料。如本文所述的可硬化和硬化的牙科用组合物可用于多种牙科和矫正应用, 这些应用使用能粘附 (如, 粘合) 到牙齿结构的材料。此类可硬化和硬化的牙科用组合物的用途包括 (例如) 作为粘接剂 (如, 牙科和 / 或矫正粘接剂)、粘固剂 (如, 玻璃离子粘固剂、树脂改性玻璃离子粘固剂以及矫正粘固剂)、底漆 (如, 矫正底漆)、修复剂、衬垫、密封剂 (如, 矫正密封剂)、涂料、以及它们的组合。可通过多种方法将这种可硬化牙科用组合物施用到牙齿结构。例如, 可通过手动方式 (如, 使用刷子或注射器) 或使用托具 (如, 牙印模托盘) 将密封剂施用到牙齿结构。

[0059] 如本文所述的可硬化组合物 (如, 可硬化牙科用组合物) 通常包含可硬化的 (如, 可聚合的) 组分, 从而形成可硬化的 (如, 可聚合的) 组合物。可硬化组分可以包括多种化学物质, 例如烯键式不饱和化合物 (带或不带酸官能团)、环氧 (环氧乙烷) 树脂、乙烯基醚、光聚合体系、氧化还原固化体系、玻璃离子粘固剂、聚醚、聚硅氧烷等等。在一些实施例中, 可以先使组合物硬化 (如, 采用传统的光聚合和 / 或化学聚合技术使其聚合), 然后再施用硬化的牙科用组合物。在其他实施例中, 可以先涂覆牙科用组合物, 然后使牙科用组合物硬化 (如, 采用传统的光聚合和 / 或化学聚合技术使其聚合)。

[0060] 在某些实施例中,组合物是可光聚合的,即,组合物包含在用光化辐射照射时引发组合物聚合(或硬化)的光引发剂(即,光引发剂体系)。这种可光聚合的组合物可以是可自由基聚合的或可阳离子聚合的。在其他实施例中,组合物为可化学硬化的,即组合物包含化学引发剂(即,引发剂体系),此类化学引发剂可以聚合、固化、或以其他方式硬化组合物,而无需依靠光化学辐射的照射。此类可化学硬化的组合物有时称为“自固化”组合物,并可以包含玻璃离子粘固剂(如,传统的玻璃离子粘固剂和树脂改性玻璃离子粘固剂)、氧化还原固化体系、以及它们的组合。

[0061] 可用于如本文所公开的牙科用组合物的适合的可光聚合组分包括(例如)环氧树脂(包含阳离子活性环氧基团)、乙烯基醚树脂(包含阳离子活性乙烯基醚基团)、烯键式不饱和化合物(包含自由基活性不饱和基团,如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯)、以及它们的组合。在单个化合物中同时包含阳离子活性官能团和自由基活性官能团的可聚合材料也是适合的。例子包括环氧官能化的丙烯酸酯、环氧官能化的甲基丙烯酸酯以及它们的组合。

[0062] 烯键式不饱和化合物

[0063] 如本文所公开的牙科用组合物可包含一种或多种带或不带酸官能团的烯键式不饱和化合物形式的可硬化组分,从而形成可硬化组合物。

[0064] 适合的可硬化组合物可包含可硬化组分(如,光致聚合型化合物),所述组分包括烯键式不饱和化合物(其包含自由基活性不饱和基团)。可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、羟基官能化的丙烯酸酯、羟基官能化的甲基丙烯酸酯以及它们的组合。

[0065] 组合物(如光致聚合型组合物)可以包括具有自由基活性官能团的化合物,所述化合物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。适合的化合物包含至少一个烯键式不饱和键,并且能够经历加成聚合反应。此类可自由基聚合型化合物包括单、双或聚(甲基)丙烯酸酯(即,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯),例如,(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸烯丙酯、三丙烯酸甘油酯、二丙烯酸乙二醇酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、双[1-(2-丙烯酰氧基)]-对-乙氧基苯基二甲基甲烷、双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-对-丙氧基苯基二甲基甲烷、乙氧基化双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯和三羟乙基-异氰尿酸酯三甲基丙烯酸酯;(甲基)丙烯酰胺(即,丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺),例如(甲基)丙烯酰胺、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺和双丙酮(甲基)丙烯酰胺;聚氨酯(甲基)丙烯酸酯;聚乙二醇(优选的是分子量为 200 至 500)的双(甲基)丙烯酸酯,诸如美国专利 No. 4,652,274(Boettcher 等人)中的那些丙烯酸酯化单体的共聚混合物,诸如美国专利 No. 4,642,126(Zador 等人)中的那些丙烯酸酯化低聚物,以及诸如美国专利 No. 4,648,843(Mitra)中所公开的那些聚(烯键不饱和)氨基甲酰基异氰尿酸酯;以及乙烯基化合物,例如苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、琥珀酸二乙烯酯、己二酸二乙烯酯和邻苯二甲酸二乙烯酯。其他适合的可自由基聚合化合物包括例如 W0-00/38619(Guggenberger 等人)、W0-01/92271(Weinmann 等人)、W0-01/07444(Guggenberger 等人)、W0-00/42092(Guggenberger 等人)中公开的硅氧

烷官能化的(甲基)丙烯酸酯,和例如美国专利 No. 5, 076, 844(Fock 等人)、美国专利 No. 4, 356, 296(Griffith 等人)、EP-0373384(Wagenknecht 等人)、EP-0201 031(Reiners 等人)和 EP-0201 778(Reiners 等人)中公开的含氟聚合物官能化的(甲基)丙烯酸酯。根据需要,可以使用两种或更多种可自由基聚合的化合物的混合物。

[0066] 可硬化组分还可以在单个分子中包含羟基基团和烯键式不饱和基团。此类材料的例子包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯,例如(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯和(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯;单或双(甲基)丙烯酸甘油酯;三羟甲基丙烷单或双(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇单、双和三(甲基)丙烯酸酯;山梨醇单、双、三、四或五(甲基)丙烯酸酯;以及 2, 2-双[4-(2-羟基-3-乙基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷(bisGMA)。适合的烯键式不饱和化合物还可得自于多种商业来源,例如 Sigma-Aldrich, St. Louis。如果需要,可使用烯键式不饱和化合物的混合物。

[0067] 在某些实施例中,可硬化组分包括:PEGDMA(分子量为大约 400 的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯)、bisGMA、UDMA(聚氨酯二甲基丙烯酸酯)、GDMA(二甲基丙烯酸甘油酯)、TEGDMA(二甲基丙烯酸三甘醇酯)、如美国专利 No. 6, 030, 606(Holmes)中所述的 bisEMA6、以及 NPGDMA(新戊二醇二甲基丙烯酸酯)。可根据需要使用各种组合的可硬化组分。

[0068] 优选的是,基于未填充组合物的总重量,如本文所公开的牙科用组合物包含至少 5 重量%,更优选地至少 10 重量%,并且最优选地至少 15 重量%的烯键式不饱和化合物。优选的是,基于未填充组合物的总重量,如本文所公开的牙科用组合物包含至多 95 重量%,更优选地至多 90 重量%,并且最优选地至多 80 重量%的烯键式不饱和化合物。

[0069] 优选的是,如本文所公开的牙科用组合物包含不带酸官能团的烯键式不饱和化合物。优选的是,基于未填充组合物的总重量,如本文所公开的牙科用组合物包含至少 5 重量%,更优选地至少 10 重量%,并且最优选地至少 15 重量%的不带酸官能团的烯键式不饱和化合物。优选的是,基于未填充组合物的总重量,如本文所公开的牙科用组合物包含至多 95 重量%,更优选地至多 90 重量%,并且最优选地至多 80 重量%的不带酸官能团的烯键式不饱和化合物。

[0070] 具有酸官能团的烯键式不饱和化合物

[0071] 如本文所公开的牙科用组合物可包含一种或多种具有酸官能团的烯键式不饱和化合物形式的可硬化组分,从而形成可硬化组合物。

[0072] 如本文所用,具有酸官能团的烯键式不饱和化合物旨在包括具有烯键式不饱和度和酸官能团和/或酸前体官能团的单体、低聚物和聚合物。酸前体官能团包括例如酐、酸性卤化物和焦磷酸盐。酸官能团可包括羧酸官能团、磷酸官能团、膦酸官能团、磺酸官能团或它们的组合。

[0073] 具有酸官能团的烯键式不饱和化合物包括(例如) α , β -不饱和酸性化合物,例如甘油磷酸单(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(如,HEMA)磷酸酯、二((甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸酯、((甲基)丙烯酰氧基丙基)磷酸酯、二((甲基)丙烯酰氧基丙基)磷酸酯、二((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、二((甲基)丙烯酰氧基己基)磷酸酯、(甲基)丙烯酰氧基辛基磷酸酯、二((甲基)丙烯酰氧基辛基)磷酸酯、(甲基)丙烯酰氧基癸基磷酸酯、二((甲基)丙烯酰氧基癸基)磷酸酯、己内酯甲基丙烯酸磷酸酯、柠檬酸二甲基丙烯酸酯或柠檬酸

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)丙烯酸酯化多羧基多磷酸、聚(甲基)丙烯酸酯化多氯化磷酸、聚(甲基)丙烯酸酯化聚磺酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯化多硼酸等等,其可被用作可硬化组分体系中的组分。也可使用不饱和碳酸诸如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯化的芳酸(如,甲基丙烯酸酯化的偏苯三甲酸)及其酸酐的单体、低聚物和聚合物。在本发明的优选方法中使用的某些组合物包含带有具有至少一个 P-OH 部分的酸官能团的烯键式不饱和化合物。

[0074] 例如,这些化合物中的某些可作为异氰酸酯(甲基)丙烯酸酯与羧酸间的反应产物而获得。同时具有酸官能团和烯键式不饱和组分的此类其他化合物在美国专利 4,872,936(Engelbrecht)和 5,130,347(Mitra)中有所描述。可使用多种同时包含烯键式不饱和部分和酸部分的此类化合物。如果需要,可使用此类化合物的混合物。

[0075] 另外的具有酸官能团的烯键式不饱和化合物包括(例如)可聚合双磷酸,如例如在美国专利申请公开 No. 2004/0206932(Abuelyaman 等人)中所公开;AA:ITA:IEM(通过 AA:ITA 共聚物与足量的 2-甲基丙烯酸异氰基乙酯反应,以将共聚物中部分酸性基团转变为侧链甲基丙烯酸酯基团而制得的具有侧链甲基丙烯酸酯的丙烯酸:衣康酸共聚物,如例如美国专利 5,130,347(Mitra)实例 11 中所述);以及美国专利 4,259,075(Yamauchi 等人)、4,499,251(Omura 等人)、4,537,940(Omura 等人)、4,539,382(Omura 等人)、5,530,038(Yamamoto 等人)、6,458,868(Okada 等人)和欧洲专利申请公开 EP 712,622(Tokuyama Corp.)和 EP1,051,961(Kurary Co.Ltd.)中所详述的那些。

[0076] 本文所公开的牙科用组合物也可包括含有带酸官能团的烯键式不饱和化合物的组合的组合物。优选地,该组合物为自粘接剂并且为非水性的。例如,此类组合物可包含:第一化合物,所述化合物包含至少一个(甲基)丙烯酰氧基团和至少一个 $-O-P(O)(OH)_x$ 基团,其中 $x = 1$ 或 2 ,并且其中所述至少一个 $-O-P(O)(OH)_x$ 基团和所述至少一个(甲基)丙烯酰氧基团通过 C1-C4 烃基链接在一起;第二化合物,所述化合物包含至少一个(甲基)丙烯酰氧基团和至少一个 $-O-P(O)(OH)_x$ 基团,其中 $x = 1$ 或 2 ,并且其中所述至少一个 $-O-P(O)(OH)_x$ 基团和所述至少一个(甲基)丙烯酰氧基团通过 C5-C12 烃基链接在一起;不含酸官能团的烯键式不饱和化合物;引发剂体系;和填料。此类组合物在(例如)美国专利申请公开 No. 2007/0248927 A1(Luchterhandt 等人)中有所描述。

[0077] 优选的是,基于未填充组合物的总重量,如本文所公开的牙科用组合物包含至少 1 重量%,更优选地至少 3 重量%,并且最优选地至少 5 重量%的带酸官能团的烯键式不饱和化合物。优选的是,基于未填充组合物的总重量,如本文所公开的牙科用组合物包含至多 80 重量%,更优选地至多 70 重量%,并且最优选地至多 60 重量%的带酸官能团的烯键式不饱和化合物。

[0078] 玻璃离聚物

[0079] 如本文所述的可硬化组合物可以包含玻璃离子粘固剂,例如通常将烯键式不饱和和羧酸的均聚物或共聚物(如,聚丙烯酸、丙烯酸和衣康酸的共聚物等等)、氟铝硅酸盐(“FAS”)玻璃、水以及诸如酒石酸的螯合剂用作其主要成分的传统玻璃离子粘固剂。传统的玻璃离聚物(即,玻璃离子粘固剂)通常以粉末/液体制剂的形式提供,其在即将使用前混合。混合物将由于多元羧酸的酸性重复单元和从玻璃滤出的阳离子之间的离子反应而在

黑暗中发生自硬化。

[0080] 玻璃离子粘固剂还可以包括树脂改性玻璃离子(“RMGI”)粘固剂。与传统的玻璃离聚物类似, RMGI 粘固剂采用 FAS 玻璃。然而, RMGI 的有机部分不同。在一类 RMGI 中, 多元羧酸经过改性, 用可固化侧基置换或封端某些酸性重复单元, 并且添加了光引发剂从而提供了第二个固化机制, 例如, 如美国专利 No. 5, 130, 347 (Mitra) 中所述。通常采用丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团作为可固化侧基。在另一类 RMGI 中, 粘固剂包含多元羧酸、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能化单体和光引发剂, 例如, 如 Mathis 等人在“Properties of a New GlassIonomer/Composite Resin Hybrid Restorative”(新型玻璃离聚物/复合树脂混合修复剂之特性), 第 51 号摘要, J. Dent Res. (牙科研究杂志), 66:113(1987) 中所述, 以及如美国专利 No. 5, 063, 257 (Akahane 等人)、5, 520, 725 (Kato 等人)、5, 859, 089 (Qian)、5, 925, 715 (Mitra) 和 5, 962, 550 (Akahane 等人) 中所述。在另一类 RMGI 中, 粘固剂可以包含多元羧酸、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能化单体以及氧化还原或其他化学固化体系, 例如, 如美国专利 No. 5, 154, 762 (Mitra 等人)、5, 520, 725 (Kato 等人) 以及 5, 871, 360 (Kato) 中所述。在另一类 RMGI 中, 粘固剂可以包含多种含单体或含树脂的组分, 如美国专利 No. 4, 872, 936 (Engelbrecht)、5, 227, 413 (Mitra)、5, 367, 002 (Huang 等人) 以及 5, 965, 632 (Orlowski) 中所述。RMGI 粘固剂优选地配制为粉末/液体或糊剂/糊剂体系, 并在混合和应用时含有水。组合物可以由于多元羧酸的酸性重复单元和从玻璃滤出的阳离子之间的离子反应而在黑暗中硬化, 并且商业 RMGI 产品通常还在粘固剂暴露于牙科固化灯的光线下时固化。包含氧化还原固化体系以及可以在黑暗中不使用光化学辐射即可固化的 RMGI 粘固剂在美国专利 No. 6, 765, 038 (Mitra) 中有所描述。

[0081] 光引发剂体系

[0082] 在某些实施例中, 本发明的组合物是可光聚合的, 即该组合物包含可光聚合组分和在光化学辐射照射时可引发所述组合物聚合(或硬化)的光引发剂(即, 光引发剂体系)。这种可光聚合的组合物可以是可自由基聚合的或可阳离子聚合的。

[0083] 用于使自由基光致聚合型组合物聚合的适合光引发剂(即, 包含一种或多种化合物的光引发剂体系)包括二元和三元体系。典型的三元光引发剂包含碘鎓盐、光敏剂和电子供体化合物, 如美国专利 No. 5, 545, 676 (Palazzotto 等人) 中所述。优选的碘鎓盐是二芳基碘鎓盐, 例如二苯基碘鎓氯化物、二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓四氟硼酸盐和甲苯基异丙苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐。优选的光敏剂是可吸收在 400nm 至 520nm(优选 450nm 至 500nm)范围内的某些光的一元酮和二元酮。更优选的化合物是可吸收在 400nm 至 520nm(甚至更优选 450nm 至 500nm)范围内的某些光的 α -二元酮。优选的化合物是樟脑醌、苯偶酰、糠偶酰、3,3,6,6-四甲基环己二酮、菲醌、1-苯基-1,2-丙二酮以及其他 1-芳基-2-烷基-1,2-乙二酮和环状 α -二元酮。最优选的是樟脑醌。优选的电子供体化合物包括取代的胺, 例如二甲氨基苯甲酸乙酯。其他适用于使可阳离子聚合的树脂光聚合的三元光引发剂体系在例如美国专利 6, 765, 036 (Dede 等人) 中有所描述。

[0084] 其他适用于使自由基光致聚合型组合物聚合的光引发剂包括通常具有 380nm 至 1200nm 作用波长范围的氧化膦类光引发剂。具有 380nm 至 450nm 作用波长范围的优选氧化膦自由基引发剂为酰基和二酰基氧化膦, 例如在美国专利 No. 4, 298, 738 (Lechtken 等人)、4, 324, 744 (Lechtken 等人)、4, 385, 109 (Lechtken 等人)、4, 710, 523 (Lechtken 等人)、

4, 737, 593 (Ellrich 等人)、6, 251, 963 (Kohler 等人) ; 和 EP 申请 No. 0 173 567 A2 (Ying) 中描述的那些。

[0085] 当在大于 380nm 至 450nm 波长范围内照射时, 能够引发自由基的可商购获得的氧化膦光引发剂包括二(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦(IRGACURE 819, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY)、二(2,6-二甲氧基苯甲酰)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦(CGI 403, Ciba Specialty Chemicals)、按重量计 25 : 75 的二(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦与 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮的混合物(IRGACURE 1700, Ciba Specialty Chemicals)、按重量计 1 : 1 的二(2,4,6-三甲基苯甲酰)苯基氧化膦与 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮的混合物(DAROCUR 4265, Ciba Specialty Chemicals)、以及 2,4,6-三甲基苄基苯基亚膦酸乙酯(LUCIRIN LR8893X, BASF Corp., Charlotte, NC)。

[0086] 通常, 氧化膦引发剂以催化有效量存在于光致聚合型组合物中, 例如基于所述组合物的总重量, 其量为 0.1 重量% 至 5.0 重量%。

[0087] 叔胺还原剂可用于和酰基氧化膦联合使用。可用于本发明的示例性叔胺包括 4-(N,N-二甲氨基)苯甲酸乙酯和 N,N-二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯。当存在时, 基于所述组合物的总重量, 所述胺还原剂在光致聚合型组合物中的含量为 0.1 重量% 至 5.0 重量%。其他引发剂的可用量是本领域的技术人员所熟知的。

[0088] 用于使阳离子光致聚合型组合物聚合的适合光引发剂包括二元和三元体系。典型的三元光引发剂包含碘鎓盐、光敏剂和电子供体化合物, 如在 EP 0 897 710 (Weinmann 等人) 中; 以及在美国专利 No. 5, 856, 373 (Kaisaki 等人)、6, 084, 004 (Weinmann 等人)、6, 187, 833 (Oxman 等人)、6, 187, 836 (Oxman 等人) 和 6, 765, 036 (Dede 等人) 中所述。本发明的组合物可以包含一种或多种蒽类化合物作为电子供体。在一些实施例中, 组合物包含多种取代的蒽化合物或取代的蒽化合物与未取代的蒽的组合。与相同基质中可比较的单供体光引发剂体系进行比较, 作为光引发剂体系一部分的这些混合的蒽电子供体组合提供显著增强的固化深度和固化速度以及温度不敏感性。具有蒽类电子供体的此类组合物在美国专利公开 No. 2005/0113477 A1 (Oxman 等人) 中有所描述。

[0089] 适合的碘鎓盐包括甲苯基异丙苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、甲苯基异丙苯基碘鎓四(3,5-双(三氟甲基)-苯基)硼酸盐以及二芳基碘鎓盐, 如, 氯化二苯基碘鎓、二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓六氟锑酸盐以及二苯基碘鎓四氟硼酸盐。适合的光敏剂为吸收 450nm 至 520nm (优选 450nm 至 500nm) 范围内的某些光的一元酮和二酮。更合适的化合物为吸收 450nm 至 520nm (甚至更优选 450nm 至 500nm) 范围内的某些光的 α 二酮。优选的化合物为樟脑醌、苯偶酰、糠偶酰、3,3,6,6-四甲基环己二酮、菲醌以及其他的环 α 二酮。最优选的是樟脑醌。适合电子供体化合物包括取代的胺, 如, 4-(二甲氨基)苯甲酸乙酯和 2-丁氧基乙基 4-(二甲氨基)苯甲酸酯; 以及聚缩芳族化合物(如, 蒽)。

[0090] 引发剂体系的用量足以提供所期望的硬化(如, 聚合和/或交联)速率。对于光引发剂, 该用量将部分取决于光源、暴露于辐射能下的层厚度、以及光引发剂的消光系数。基于组合物的重量, 引发剂体系的总用量优选地为至少 0.01 重量%, 更优选地至少 0.03 重量%, 最优选地至少 0.05 重量%。基于组合物的重量, 引发剂体系的总用量优选地不超过 10 重量%, 更优选地不超过 5 重量%, 最优选地不超过 2.5 重量%。

[0091] 氧化还原引发剂体系

[0092] 在某些实施例中,本发明的组合物为化学可硬化的,即组合物包含化学可硬化组分和化学引发剂(即,引发剂体系),它们可以聚合、固化、或以其他方式硬化组合物,而无需依靠光化学辐射的照射。此类化学可硬化组合物有时称为“自固化”组合物,并可以包含玻璃离子粘固剂、树脂改性玻璃离子粘固剂、氧化还原固化体系、以及它们的组合。

[0093] 化学可硬化组合物可以包含具有可硬化组分(如,烯键式不饱和可聚合组分)和氧化还原剂的氧化还原固化体系,氧化还原剂包括氧化剂和还原剂。可用于本发明的合适的可硬化组分、氧化还原剂、可选的酸官能化组分、以及可选的填料在美国专利 No. 6, 982, 288(Mitra 等人)和 7, 173, 074(Mitra 等人)中有所描述。

[0094] 还原剂和氧化剂应该互相反应或以其他方式互相协作以产生能够引发树脂系统(例如,烯键式不饱和组分)聚合的自由基。这种类型的固化是暗反应,也就是说,不依赖于光的存在,可以在没有光的情况下进行。还原剂和氧化剂优选具有充分的架藏稳定性,并且没有不良的染色,从而使得可以在典型的牙科条件下储存和使用。还原剂和氧化剂应该能与树脂体系充分混溶(优选的是水溶性),从而能快速溶解于(并抑制分离)可硬化组合物的其他组分。

[0095] 可用的还原剂包括抗坏血酸、抗坏血酸衍生物和金属配位的抗坏血酸化合物,如美国专利 5, 501, 727(Wang 等人)中所述;胺,特别是叔胺,例如 4-叔丁基二甲基苯胺;芳族亚磺酸盐,例如对甲苯亚磺酸盐和苯亚磺酸盐;硫脲,例如 1-乙基-2-硫脲、四乙基硫脲、四甲基硫脲、1,1-二丁基硫脲和 1,3-二丁基硫脲;以及它们的混合物。其他次级还原剂可包括氯化钴(II)、氯化亚铁、硫酸亚铁、胍、羟胺(取决于氧化剂的选择)、连二亚硫酸盐或亚硫酸阴离子盐、以及它们的混合物。优选的是,还原剂是胺。

[0096] 适合的氧化剂也是本领域内的技术人员所熟知的,并且包括但不限于过硫酸及其盐,诸如钠盐、钾盐、铵盐、铯盐和烷基铵盐。其他氧化剂包括过氧化物诸如过氧化苯甲酰、氢过氧化物诸如异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢和戊基过氧化氢,以及过渡金属盐,诸如氯化钴(III)和氯化铁、硫酸铈(IV)、过硼酸及其盐、高锰酸及其盐、过磷酸及其盐、以及它们的混合物。

[0097] 可能有利的是使用一种以上的氧化剂或一种以上的还原剂。还可以加入少量的过渡金属化合物以加快氧化还原固化的速率。在一些实施例中,可能优选的是包含次级离子盐以增强可聚合组合物的稳定性,如美国专利 No. 6, 982, 288(Mitra 等人)中所述。

[0098] 还原剂和氧化剂的存在量足以提供足够的自由基反应速率。通过将可硬化组合物中除可选填料以外的所有成分混合在一起,并观测是否获得硬化的物质,来评价此速率。

[0099] 基于可硬化组合物的组分的总重量(包括水),还原剂存在的量优选地为至少 0.01 重量%,更优选地为至少 0.1 重量%。基于可硬化组合物的组分的总重量(包括水),还原剂存在的量优选地不大于 10 重量%,更优选地不大于 5 重量%。

[0100] 基于可硬化组合物的组分的总重量(包括水),氧化剂存在的量优选地为至少 0.01 重量%,更优选地为至少 0.10 重量%。基于可硬化组合物的组分的总重量(包括水),氧化剂存在的量优选地不大于 10 重量%,更优选地不大于 5 重量%。

[0101] 所述还原剂和氧化剂可被微胶囊包封,如美国专利 5, 154, 762(Mitra 等人)中所述。这通常将增强可硬化组合物的架藏稳定性,并且必要时将还原剂和氧化剂包装在一起。

例如,通过适当选择密封剂可以使氧化剂和还原剂与酸官能化组分和任选的填料结合,并保存在储存稳定的状态。同样,通过适当选择水不溶性密封剂,可使还原剂和氧化剂与 FAS 玻璃和水混合并保持储存稳定状态。

[0102] 氧化还原固化体系可与其他固化体系结合,如与(例如)美国专利 No. 5, 154, 762(Mitra 等人)中所述的可硬化组合物结合。

[0103] 填料

[0104] 如本文所述的可硬化组合物可以任选地包含填料。填料可选自适于结合到牙科应用组合物中的多种材料的一种或多种,例如目前在牙科修复剂组合物中使用的填料,等等。

[0105] 对于某些实施例,填料优选的是细分的。填料可具有单峰或多峰(例如双峰)粒度分布。对于某些实施例,填料的粒度(粒子的最大尺寸,通常为直径)小于 50 微米,通常小于 20 微米,并且有时小于 10 或甚至 5 微米。在某些实施例中,填料的平均粒度小于 0.1 微米,并且有时小于 0.075 微米。

[0106] 填料可以是无机材料。其也可以为不溶于树脂体系(即,可硬化组分)的交联有机材料,并可选地填充有无机填料。填料在任何情况下都应该无毒,并且适合在口腔中使用。填料可以是不透射线的或可透射线的。填料通常基本上不溶于水。

[0107] 适合的无机填料的例子是天然存在的或合成的材料,包括但不限于:石英(即,硅石 SiO_2);氮化物(例如,氮化硅);玻璃以及衍生自例如 Zr、Sr、Ce、Sb、Sn、Ba、Zn 和 Al 的填料;长石;硼硅酸盐玻璃;高岭土;滑石粉;氧化锆;二氧化钛;低莫氏硬度的填料,如美国专利 No. 4, 695, 251(Randklev)中描述的那些;和亚微米硅石粒子(如,热解硅石,诸如可以商品名 AEROSIL(包括“OX 50”、“130”、“150”和“200”硅石)得自 Degussa Corp., Akron, OH 和以商品 CAB-0-SIL M5 硅石得自 Cabot Corp., Tuscola, IL 的那些)。适合的有机填料粒子的例子包括填充或未填充的粉化聚碳酸酯、聚环氧化合物等。

[0108] 优选的非酸反应填料粒子为石英(即,二氧化硅)、亚微米二氧化硅、氧化锆、亚微米氧化锆和美国专利 No. 4, 503, 169(Randklev)中所述类型的非玻化微粒。也可以设想这些非酸反应填料的混合物,以及由有机和无机材料制备的组合填料。

[0109] 填料也可以是酸反应性填料。适合的酸反应性填料包括金属氧化物、玻璃和金属盐。典型的金属氧化物包括氧化钡、氧化钙、氧化镁和氧化锌。典型的玻璃包括硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃和氟铝硅酸盐(“FAS”)玻璃。FAS 玻璃是尤其优选的。FAS 玻璃通常包含足量的可洗提阳离子,以使得当所述玻璃与可硬化组合物组分混合时,可形成硬化的牙科用组合物。该玻璃通常还包含足量的可洗提氟离子,以使得固化的组合物具有防龋特性。所述玻璃可通过使用 FAS 玻璃制造领域技术人员熟悉的技术,由含氟金属、氧化铝和其他玻璃形成成分制成。FAS 玻璃通常为充分细分的粒子形式,以使得它们可方便地与其他粘固剂组分混合,并且当所得混合物用于口腔中时可有效地工作。

[0110] 一般来讲,使用例如沉降分析仪来测定,FAS 玻璃的平均粒度(通常为直径)不超过 12 微米,典型地不超过 10 微米,并且更典型地不超过 5 微米。适合的 FAS 玻璃是本领域内技术人员所熟悉的,并且可得自多种商业来源,并且许多存在于目前可用的玻璃离子粘固剂中,诸如可以商品名 VITREMER、VITREBOND、RELY X LUTING CEMENT、RELY X LUTING PLUS CEMENT、PHOTAC-FIL QUICK、KETAC-MOLAR 和 KETAC-FIL PLUS(3M ESPE Dental Products, St. Paul, MN),FUJI II LC 和 FUJI IX(G-C Dental Industrial Corp., Tokyo, Japan) 以及

CHEMFIL Superior (Dentsply International, York, PA) 商购获得的那些。如果需要,可使用填料的混合物。

[0111] 为了增强填料与树脂之间的键合,还可以用偶联剂处理填料粒子的表面。使用的合适偶联剂包括 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷等。在某些实施例中,尤其优选硅烷处理过的氧化锆-硅石 (ZrO_2-SiO_2) 填料、硅烷处理过的硅石填料、硅烷处理过的氧化锆填料、以及它们的组合。

[0112] 其他适合的填料公开于美国专利 No. 6, 387, 981 (Zhang 等人) 和 6, 572, 693 (Wu 等人) 以及 PCT 国际专利公开 WO 01/30305 (Zhang 等人)、WO 01/30306 (Windisch 等人)、WO 01/30307 (Zhang 等人) 和 WO 03/063804 (Wu 等人) 中。这些参考文献中所述的填料组分包括纳米级硅石粒子、纳米级金属氧化物粒子、以及它们的组合。纳米填料还在美国专利 No. 7, 090, 721 (Craig 等人) 和 7, 090, 722 (Budd 等人); 以及美国专利申请公开 No. 2005/0252413 A1 (Kangas 等人) 和 2005/0256223 A1 (Kolb 等人) 中有所描述。

[0113] 对于包含填料(如,牙科用粘合剂组合物、矫正底漆、矫正密封剂等等)的本发明的某些实施例,基于组合物的总重量,所述组合物优选地包含至少 1 重量%,更优选至少 2 重量%,并且最优选至少 5 重量%的填料。对上述实施例而言,基于所述组合物的总重量,本发明组合物优选包含至多 40 重量%,更优选至多 20 重量%,并且最优选至多 15 重量%的填料。

[0114] 对其他实施例而言(例如,其中所述组合物为牙齿修复剂或矫正粘合剂),基于组合物的总重量,本发明的组合物优选地包含至少 40 重量%,更优选至少 45 重量%,并且最优选至少 50 重量%的填料。对上述实施例而言,基于所述组合物的总重量,本发明组合物优选地包含至多 90 重量%,以及更优选至多 85 重量%的填料。

[0115] 各种可选的添加剂

[0116] 可任选地,本发明的组合物可包含溶剂(例如醇(如丙醇、乙醇)、酮(例如丙酮、甲基乙基酮)、酯(例如乙酸乙酯)、其他非水溶剂(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、1-甲基-2-吡咯烷酮))和水。

[0117] 如果需要,本发明的组合物可包含添加剂,诸如指示剂、染料、颜料、抑制剂、促进剂、粘度调节剂、润湿剂、缓冲剂、稳定剂、以及对本领域内的技术人员而言显而易见的其他类似成分。粘度调节剂包括热敏性粘度调节剂(诸如可得自 BASF Wyandotte Corporation, Parsippany, NJ 的 PLURONIC F-127 和 F-108),并且可以可选地在调节剂上包含可聚合部分或不同于所述调节剂的可聚合组分。此类热敏性粘度调节剂在美国专利 No. U. S. 6, 669, 927 (Trom 等人) 和美国专利申请公开 No. 2004/0151691 (Oxman 等人) 中有所描述。

[0118] 另外,还可以任选地向牙科用组合物中加入药剂或其他治疗性物质。例子包括但不限于,氟化物源、增白剂、防龋剂(如木糖醇)、钙源、磷源、再矿化剂(例如磷酸钙化合物)、酶、口气清新剂、麻醉剂、凝结剂、酸中和剂、化学治疗剂、免疫响应调节剂、触变胶、多元醇、抗炎剂、抗微生物剂(除了抗微生物类脂组分以外的)、抗真菌剂、治疗口腔干燥的试剂、脱敏剂等通常用于牙科用组合物中的类型。还可使用上述任何添加剂的组合。上述任何一种添加剂的选择和量可由本领域内的技术人员来选择以达到所期望的结果而没有不适当的状况。

[0119] 通过下列实例示出本发明。应当理解,具体的实例、材料、量及步骤应结合本发明的范围和精神进行广义地解释。除非另有说明,否则所有的份数和百分比均按重量计,所有的水均为去离子水,所有的分子量均为重均分子量。

[0120] 实例

[0121] 测试方法

[0122] 未切割牙釉质的粘合力测试方法 A

[0123] 通过以下步骤,评价给定试验样本对未切割牙釉质的粘合力。

[0124] 准备牙齿。从当地屠宰场获得牛的门牙,切除牙根并移除牙髓。将不含软组织的牙齿嵌入到圆形丙烯酸盘中,以使得暴露牙齿的唇面。将嵌入的牙齿在室温下保存在水中。在粘合之前使用磨光糊剂清洁嵌入牙齿的暴露唇面。

[0125] 牙齿处理。用水润性牙科用涂敷刷在釉质表面的整个暴露表面上涂上一层大约 1mm 厚的自蚀刻密封剂试验样本。一分钟后,将涂覆有 TRANSBOND XT 光固化粘合剂 (3M Unitek) 的 Victory 系列上中托架向下按在涂覆有密封剂的牙齿表面上,并用 ORTHOLUX LED 固化灯 (3M Unitek) 在内侧面上固化 5 秒钟,在外侧面上固化 5 秒钟。固化后,将所得的组件放置在 37°C 的水浴中,直至完成粘合剂强度的测量。

[0126] 粘合剂粘合强度测试。

[0127] 在牙齿托架组件上按如下方法测量粘合剂的粘合强度。将 0.50mm 的圆形不锈钢线环(如,部件号 211-200,3M Unitek)咬合到托架的咬合面结扎翼下。使用 Qtest/5 测试仪 (MTS Systems),以剪切/剥离模式加上负荷,直至托架从牙齿脱离。以 5 毫米每分钟的速率拉引连接到测试仪的线材。将最大的力记录为托架的粘合强度。下面的表格中记录的 10 个单个测量值的平均值,这些测量值是使用粘合到牙齿的 10 个不同的粘合剂涂布的托架测量的。此平均值对粘合面积进行归一化,并且以兆帕 (MPa) 为单位记录。

[0128] 未切割牙釉质的粘合力测试方法 B

[0129] 通过以下步骤,评价给定试验样本对未切割牙釉质的粘合力。

[0130] 准备牙齿。

[0131] 与未切割牙釉质的粘合力测试方法 A 所述相同

[0132] 牙齿处理。用水润性牙科用涂敷刷在矫正粘合剂测试样本(所述样本已经涂覆在 Victory 系列上中托架的基部)的整个表面上涂上一层大约 1.5mm 厚的自蚀刻密封剂试验样本。将托架立即放置在牙齿表面上,并在一分钟后将托架向下压到牙齿上,并且清洁毛边。使用 ORTHOLUX LED 固化灯 (3M Unitek) 将托架固化 5 秒钟(使用 TRANSBOND XT 光固化粘合剂时),或固化 10 秒钟(使用实例 3 的自粘合矫正粘合剂时)。固化后,将所得的组件放置在 37°C 的水浴中,直至完成粘合剂强度的测量。

[0133] 粘合剂粘合强度测试。在牙齿托架组件上按如下方法测量粘合剂的粘合强度。将 0.50mm 的圆形不锈钢线环(如,部件号 211-200,3M Unitek)咬合到托架的咬合面结扎翼下。使用 Qtest/5 测试仪 (MTS Systems),以剪切/剥离模式加上负荷,直至托架从牙齿脱离。以 5 毫米每分钟的速率拉引连接到测试仪的线材。将最大的力记录为托架的粘合强度。下面的表格中记录的值是 10 个单个测量值的平均值,这些测量值是使用粘合到牙齿的 10 个不同的粘合剂涂布的托架测量的。此平均值对粘合面积进行归一化,并且以兆帕 (MPa) 为单位记录。

[0134] 切割牙釉质的粘合力测试方法 C

[0135] 通过以下步骤,评价给定试验样本对切割牙釉质的粘合强度。

[0136] 准备牙齿。对每个试验样本,将五颗相似年龄和外观的牛齿部分嵌入圆形丙烯酸盘中。使用安装在宝石磨盘上的 120 级碳化硅纸背衬磨料,将每颗牙齿的暴露部分磨平并与丙烯酸盘平行,以便暴露牙釉质。在此期间以及后续的磨削和抛光步骤中,用水连续冲洗牙齿。通过在宝石磨盘上安装 600 级碳化硅纸背衬磨料,对牙齿进行进一步的磨削和抛光。将抛光的牙齿保存在去离子水中,并在抛光后 2 小时内用于测试。从水中取出抛光的牙齿并吸干,使牙齿表面在粘结剂涂敷时在总表面的最多 50% 上有可见的水。

[0137] 牙齿处理。向每根直径都为 5 毫米的玻璃管中填充 FILTEK Z100 修复剂复合物(可得自 3M ESPE Dental Products, St. Paul, MN)。将填充管在 0.275MPa 压力下保持 5 分钟,并用 XL 3000 型牙科用固化灯(3M ESPE Dental Products)照射 60 秒钟。从管中取出所得的固化复合物,并切成 2mm 厚的 Z100 测试按扣。用 120 粗砂纸将每个按扣的一侧磨粗糙。在 24°C 和 50% 相对湿度的受控环境中,并在一分钟的制备试验样本过程中,用刮刀将一层试验样本涂覆到 Z100 按扣的粗糙面上。将涂覆有试验样本的按扣面向牙齿按到牙齿表面上(牙齿表面已用去离子水刷过 50% 的牙齿表面),以制成组件。让该组件再放置一分钟。此后,用 XL 3000 牙科用固化灯照射试验样本层 40 秒钟。在相对湿度为 97% 和温度为 37°C 的湿度箱中,将整个组件放置 20 分钟。然后,将组件在温度为 37°C 的去离子水中放置 24 小时。

[0138] 粘合剂粘合强度测试。通过将组件(上述)安装到 INSTRON 测试机(Instron 4505, Instron Corp. Canton, Massachusetts)的夹具中夹持的支架上,使抛光的牙齿表面取向与拉引方向平行,从而评价硬化测试实例的粘合强度。将矫正丝(0.44mm 直径)的环围绕与抛光的牙齿表面相邻的 Z100 按扣布置。将矫正丝的末端夹在 INSTRON 装置的拉引夹具中,并以 2 毫米每分钟(mm/min)的夹头速度进行拉引,从而以剪切应力确定粘合剂粘性。记录粘结失效处的力(以千克为单位测量),并且采用已知的按扣表面积,将此数值转化成每单位面积上的力。每个牙釉质粘合力或牙质粘合力的值表示 5 次重复的平均值,并以兆帕(MPa)为单位记录在表格中。

[0139] 切割牙釉质的粘合力测试方法 D

[0140] 切割牙釉质的粘合力测试方法 D 类似于测试方法 B,不同的是将大约 10 毫克粘合剂涂覆到托架上,然后扩展到托架的整个表面上。固定到牙齿表面上以后,用 ORTHOLUX LED 固化灯(3M Unitek)将内侧面的粘合剂固化 10 秒钟,并将外侧面的粘合剂固化 10 秒钟。然后,在测试前将带粘合托架的牙齿保存在 37°C 的水中 24 小时。以 2 毫米每分钟的速率拉引连接到托架的线材。

[0141] 抗压强度(CS)测试方法 CS

[0142] 通过以下方法评价抗压强度:首先将试验样本注射到内径为 4mm 的玻璃管中。用有机硅塞子堵住玻璃管的末端。使填充的玻璃管承受 0.275 兆帕(MPa)的压力并保持 5 分钟,用 XL 1500 固化灯(3M 公司)照射玻璃管 80 秒,并将玻璃管放在 KULZER UniXS(Kulzer, Inc., Germany)灯箱中 180 秒。将五个这样的固化样本切成 8mm 长并放入 37°C 的水中 1 天。根据 ISO 标准 7489,使用以 1 毫米每分钟(mm/min)的夹头速度运行的 INSTRON 万能试验机(Instron Corp., Canton, MA)测定抗压强度。将 5 次重复测试的平均值记录为结果。

[0143] 径向抗拉强度 (DTS) 测试方法 DTS

[0144] 基本上按照上述测定 CS 的步骤测定径向抗拉强度,不同之处在于将样本切成 2mm 长。将 5 次重复测试的平均值记录为结果。

[0145] 颜色测试方法

[0146] 用 HunterLab Ultrascan XE 分光测色仪 (Reston, Va.) 测定初始颜色和最终颜色。使用漫射 /8° 光阱,然后采用漫射 /8° 仪器标准 (U3322) (L^* :98.99 ; a^* :-0.29 ; b^* :-0.21) 使分光测色仪标准化。通过与源自 NIST(国家标准与技术研究所)的 HunterLab 母版转印标准 (HunterLabMaster Transfer Standards) 的直接对比来校准仪器标准。在此方法中,将小区域视图与直径为 0.375" (9.5mm) 的口径配合使用。将未固化的试验样本(通常为糊剂)放入圆形模具(直径为 15mm)中,并将样本的 1mm 厚的部分夹在两聚酯膜中间,然后测量。通过使用 XL 1500 固化灯(3M 公司)在两个侧面上固化试验样本 1 分钟得到固化的样本。

[0147] 作为老化研究的一部分,相对白色背景 (L^* :94.00 ; a^* :-0.92 ; b^* :-0.27) 测量未固化的试验样本的颜色,并生成反射光谱和 $L^*a^*b^*$ 颜色数据(如在 Billmeyer 和 Saltzman 的“Principles of Color Technology”(色彩技术原理)1981 年第二版中所述)。在当天以及在黑暗(“黑暗”是指无光,如保存在铝箔小袋中)中于室温(RT,大约 22°C 至 24°C)下老化 7 天至 6 个月后生成未固化的试验样本的数据(含和不含酸性单体)。

[0148] 就固化的试验样本而言,在当天和在黑暗中于室温下老化 3 天至 6 个月后测量反射光谱和 $L^*a^*b^*$ 颜色数据。

[0149] 另外,固化的试验样本于 37°C 在去离子(DI)水中在光(紫外光、日光、得自 Heraeus 7011-59000 用于 ISO 4049 的灯箱)下老化 24 小时后,采集其反射光谱和 $L^*a^*b^*$ 颜色数据。

[0150] $L^*a^*b^*$ 系统基于三维颜色空间,其中正 X 轴表示红色,负 X 轴表示绿色,正 Y 轴表示黄色,负 Y 轴表示蓝色,Z 轴从 0(黑色)至 100(白色)并且原点在 50。 ΔE 是这三个颜色维度的总体颜色变化的计算结果,并用以下公式描述: $\Delta E = [(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2]$ 的平方根其中下标“1”表示初始状态,“2”表示最终状态。

[0151] 在普通光照条件下,人眼可以察觉出大约 3 个 ΔE 单位的颜色变化。

[0152] 材料的缩写、说明和来源

[0153] 除非另有说明,否则试剂和溶剂均得自 Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO。偶氮染料(分散红 1、分散红 13、以及苏丹黑 B)、氨基蒽醌染料(分散蓝 3 和溶剂蓝 35)、以及醌茜(1,4-二羟基蒽醌)均得自 Sigma-Aldrich Corp.。

[0154] 如本文所用,

[0155] “TEGDMA”是指二甲基丙烯酸三甘醇酯,得自 Sartomer Co., Inc., Exton, PA ;

[0156] “UDMA”是指二甲基丙烯酸二氨基甲酸酯,以商品名“ROHAMERE 6661-0”得自 Rohm America LLC, Piscataway, NJ ;

[0157] “SR340”是指甲基丙烯酸-2-苯氧基乙酯,以商品名 SR340 得自 Sartomer Co., Inc., Exton, PA ;

[0158] “BisEMA”是指乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯,得自 SartomerCo., Inc., Exton, PA ;

- [0159] “GDMA-P”是指根据 J. Dent. Res. (牙科研究杂志), 35, 8466 (1956) 中的描述制备的甘油二甲基丙烯酸酯磷酸酯;
- [0160] “MHP”是指甲基丙烯酰氧基己基磷酸酯;
- [0161] “PM-2”是指二(甲基丙烯酰氧基乙基)磷酸酯, 以商品名 KAYAMER PM-2 得自 Nippon Kayaku, Tokyo, Japan;
- [0162] “RN-50”是指可聚合非离子表面活性剂, 以商品名 NOIGENRN-50 得自 DAI-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd., Japan;
- [0163] “BHT”是指丁基化羟基甲苯;
- [0164] “Zr-Si 填料”是指根据美国专利 No. 4, 503, 169 (Randklev) 中所述制备的硅烷处理过的氧化锆-硅石填料;
- [0165] “R812S”是指硅烷处理过的气相二氧化硅, 以商品名 AEROSILR812S 得自 Cabot Corp., Tuscola, IL;
- [0166] “TS-720”是指二甲基硅氧烷处理过的气相二氧化硅, 以商品名 AEROSIL TS-720 得自 Cabot Corp., Tuscola, IL;
- [0167] “S/T TiO₂”是指硅烷处理过的二氧化钛粉末, 以商品名 MT-500HD 得自 Daicolor-Pope, Clifton, NJ;
- [0168] “IRGACURE”是指光引发剂, 以商品名 IRGACURE 819 得自 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY;
- [0169] “CPQ”是指樟脑醌;
- [0170] “EDMAB”是指 4-二甲氨基苯甲酸乙酯;
- [0171] “EDMOA”是指 2-乙基-9,10-二甲氧基蒽;
- [0172] “DPIPF6”是指二苯基碘鎓六氟磷酸盐, 得自 Alfa Aesar, WardHill, MA;
- [0173] “RED X64”是指聚合染料, 以商品名 REACTINT 红 X64 (REACTINT RED X64) 得自 Milliken Chemical, Inman, SC。核磁共振光谱分析表明其为偶氮染料;
- [0174] “BLUE X17AB”是指聚合染料, 以商品名 REACTINT 蓝 X17AB (REACTINT BLUE X17AB) 得自 Milliken Chemical, Inman, SC。核磁共振光谱分析表明其为氨基蒽醌染料;
- [0175] “BLACK X95AB”是指聚合染料, 以商品名 REACTINT 黑 X95AB (REACTINT BLACK X95AB) 得自 Milliken Chemical, Inman, SC。核磁共振光谱分析表明其为偶氮染料和氨基蒽醌染料的混合物;
- [0176] “CC ACID”是指 3-羟基-4-(2-羟基-4-磺基-1-萘基偶氮)-2-萘羧酸, 其为偶氮染料;
- [0177] “EE”是指乙基曙红, 其为占吨染料;
- [0178] “EYB”是指赤藓红微黄色共混物, 即 90 重量%的赤藓红 B 和 10 重量%的曙红 Y 的占吨染料混合物;
- [0179] “MB”是指亚甲蓝, 其为占吨染料;
- [0180] 制备性实例 1
- [0181] MHP 的制备
- [0182] 将 1,6-己二醇 (1000.00g) 置于配有机械搅拌器和小直径入口管 (向烧瓶输送干燥空气) 的 1 升的 3 颈烧瓶中。将烧瓶加热至 90°C, 在此温度下所有化合物都呈熔融

态。一边持续搅拌一边加入对-甲苯磺酸 (18.95g), 然后加入 BHT (2.42g) 和甲基丙烯酸 (728.32g)。使混合物在 90°C 下受热并搅拌 5 小时, 在此时间段中每隔大约半小时的反应时间使用吸水器施加真空 5 至 10 分钟。然后让反应混合物冷却至室温。依次用 10 重量% 的碳酸钠水溶液 (2×240mL)、水 (2×240mL)、以及饱和氯化钠水溶液 (100mL) 洗涤粘滞液体粗产物。然后用无水硫酸钠干燥该粘滞液体, 再通过真空过滤分离, 得到 1067g 黄色油状的 6-羟己基甲基丙烯酸酯。

[0183] 在氮气环境下将 P₂O₅ (178.66g) 与二氯甲烷 (500mL) 在配有机械搅拌器的 1 升烧瓶中混合从而形成浆液。将烧瓶在冰浴中冷却 15 分钟。在 2 小时内, 一边持续搅拌一边向烧瓶中缓慢加入 6-羟己基甲基丙烯酸酯 (962.82g)。完成添加后, 将混合物在冰浴中搅拌 1 小时, 然后在室温下搅拌 2 小时。将 BHT (0.5g) 加入到烧瓶中, 然后升温使混合物回流 45 分钟。然后使混合物冷却至室温。在真空下除去溶剂, 得到 1085g 黄色油状的 6-甲基丙烯酰氧基己基磷酸酯 (MHP)。通过 NMR 分析进行化学表征。

[0184] 制备性实例 2

[0185] 包含 UDMA 的可固化牙科用组合物

[0186] 制备具有表 1 给出的组成的树脂混合物。使用 DAC 150 FVZ 型高速混合器 (Model DAC 150 FVZ SpeedMixer, 由 FlackTek, Inc., Landrum, SC 制造) 将表 1 中列出的组分混合两次, 每次以 3000rpm 的转速混合一分钟。使用上述高速混合器, 将树脂混合物 (19 重量%)、TS-720 (1.5 重量%) 以及硅烷处理过的石英 (79.5 重量%, 如美国专利 No. 6, 960, 079 (Brennan 等人) 所述进行制备) 进行混合, 制备可固化牙科用组合物。

[0187] 表 1. 制备性实例 2 的树脂组合物。

[0188]

组分	重量%
SR340	20.10
UDMA	46.90
PM-2	12.07
MHP	18.11
BHT	0.13
CPQ	0.31
EDMAB	0.76
EDMOA	0.31
DPIPF6	0.31
IRGACURE	0.99

[0189] 制备性实例 3

[0190] 包含 UDMA 和 2 重量%的偶氮染料的可固化牙科糊剂

[0191] 使用 DAC 150FVZ 型高速混合器 (Model DAC 150FVZSpeedMixer, 由 FlackTek, Inc., Landrum, SC 制造) 将制备性实例 2 的组合物 (5.0g) 与 RED X64 (0.1g) 混合两次, 每次以 3000rpm 的转速混合一分钟, 从而得到产物。

[0192] 制备性实例 4

[0193] 包含 UDMA 和 2 重量%的氨基蒽醌染料

[0194] 的可固化牙科糊剂

[0195] 使用 DAC 150FVZ 型高速混合器 (Model DAC 150FVZSpeedMixer, 由 FlackTek, Inc., Landrum, SC 制造) 将制备性实例 2 的组合物 (5.0g) 与 BLUE X17AB (0.1g) 混合两次, 每次以 3000rpm 的转速混合一分钟, 从而得到产物。

[0196] 实例 1 至 8

[0197] 包含偶氮染料的牙科用组合物

[0198] 按照以下通用步骤, 混合表 2 中列出的组分以制备实例 1 至 8 的牙科用组合物: 混合可固化烯键式未取代组分以形成均匀混合物。然后将此混合物与引发剂体系组分混合。最后, 添加填料、染料以及其他组分, 并使其充分分散以获得均匀的牙科用组合物。实例 1 至 8 的组合物中的每一个都包含偶氮染料。实例 1 至 3 包含 RED X64, 实例 4 包含 BLACK X95AB, 实例 5 包含分散红 1, 实例 6 包含分散红 13, 实例 7 包含苏丹黑 B, 而实例 8 包含 CC ACID。实例 1 的组合物包含相对较低含量的填料, 此填料含量可能类似于 (例如) 自蚀刻牙科粘接剂、牙科密封剂、矫正底漆和 / 或矫正密封剂中的填料含量。实例 2 至 8 的组合物包含相对较高含量的填料, 此填料含量可能类似于 (例如) 自蚀刻牙科修复剂和 / 或矫正粘接剂中的填料含量。

[0199]

表 2. 实例 1 至 8 的组合物。

	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6	实例 7	实例 8
染料	0.0033	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.002	0.004
TEGDMA	28.00	0	0	0	0	0	0	0
BisEMA6	28.00	17.00	14.20	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00
BHT	0.13	0.073	0.03	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073
CPQ	0.30	0.23	0.07	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
EDMAB	1.55	0.58	0.33	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
DPIPF6	0.59	0.23	0.12	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
RN-50	1.60	0	0	0	0	0	0	0
GDMA-P	0	3.22	0	3.22	3.22	3.22	3.22	3.22
PM-2	27.00	0.47	5.2	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
MHP	2.60	2.75	0	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
IRGACURE	0	0	0.21	0	0	0	0	0
TBA-BF4	4.10	0	0	0	0	0	0	0
Zr-Si 填料	0	75.50	78.30	75.50	75.50	75.50	75.50	75.50
S/T TiO ₂	0.70	0	0	0	0	0	0	0
R812S	5.20	0	0	0	0	0	0	0
TS-720	0	0	1.5	0	0	0	0	0
总计:	100	100	100	100	100	100	100	100

[0200] 实例 9 至 11 和比较例 1 至 5

[0201] 包含氨基蒽醌染料的牙科用组合物

[0202] 按照大致如实例 1 至 8 所述的步骤混合如表 3 中列出的组分,以制备实例 9 至 11 和比较例 (CE) 1 至 5 的组合物。实例 9 至 11 的每种牙科用组合物包含不同的氨基蒽醌染料,然而比较例 1 至 5 的每种组合物包含的染料既不是偶氮染料也不是氨基蒽醌染料。实例 9 包含 BLUE X17AB,实例 10 包含分散蓝 3,实例 11 包含溶剂蓝 35,比较例 1 包含 MB,比较例 2 和 3 包含 EYB,比较例 4 包含 EE,而比较例 5 包含靛茜。实例 9 至 11 的牙科用组合物包含相对高含量的填料,此填料含量可能类似于(例如)牙科自蚀刻修复剂和/或矫正粘接剂中的填料含量。

[0203]

表 3.实例 9 至 11 和比较例 1 至 5 的组合物

	实例 9	实例 10	实例 11	CE 1	CE 2	CE 3	CE 4	CE 5
染料	0.004	0.002	0.00067	0.015	0.015	0.006	0.015	0.004
BisEMA6	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00	17.00
BHT	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073
CPQ	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
EDMAB	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
DPIPF6	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
GDMA-P	3.22	3.22	3.22	3.22	3.22	3.22	3.22	3.22
PM-2	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47
MHP	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
Zr-Si 填料	75.50	75.50	75.50	75.50	75.50	75.50	75.50	75.50
总计	100	100	100	100	100	100	100	100

[0204] 实例 12 至 14

[0205] 根据本文所述的测试方法,对实例 1 的组合物两个样本独立地评价与未切割牙釉质的粘合力 (A;使用测试方法 A),对实例 1 和 2 的每种组合物一个样本评价与切割牙釉质的粘合力 (C;使用测试方法 C)、抗压强度 (CS) 以及径向抗拉强度 (DTS)。结果在表 4 中给出。在表 4 中,“n/a”是指未进行相应测试。

[0206] 表 4. 实例 12 至 14 的测试数据。

		测试方法			
实例	组合物	A	C	CS	DTS
[0207] 12	实例 1	16.9MPa	10.7MPa	293MPa	42MPa
13	实例 1	17.5MPa	n/a	n/a	n/a
14	实例 2	n/a	17.7MPa	327MPa	74MPa

[0208] 实例 15 至 16

[0209] 评价实例 3 的组合物与未切割牙釉质的粘合力 (测试方法 B)。对于实例 15, 按照如上所述执行测试方法 B。在此实例中, 实例 3 的组合物示出 3.8MPa 的粘合力值。对于实例 16, 修改测试方法 B 以包括: 在施加实例 3 的组合物之前将实例 1 的组合物施加到矫正托架的粘合表面。在这种情况下, 实例 1 的组合物基本上作为托架的粘合表面与实例 3 的粘合剂组合物之间的底漆层。在此实例中, 实例 3 的组合物示出 11.2MPa 的粘合力值。

[0210] 实例 17

[0211] 固化的牙科用组合物的最终颜色和老化颜色的测定

[0212] 评价实例 1 的组合物初始颜色 (即, 暴露在光化学辐射之前的组合物的颜色)、最终颜色 (即, 暴露在光化学辐射之后的组合物的颜色) 以及老化颜色 (即, 在 37°C 下老化后的组合物的颜色) 之间的差值。实例 1 的组合物表现出在未固化的组合物中显而易见的淡白色。采用本文所述的颜色测试方法测定未固化组合物圆盘的颜色。当使用矫正固化灯 (可以商品名 ORTHOLUX LED 固化灯 (ORTHOLUX LEDCURING LIGHT) 得自 3M Unitek, Monrovia, CA) 固化样本圆盘时, 颜色发生光漂白。采用本文所述的颜色测试方法测定固化的组合物圆盘的颜色。然后使固化的组合物圆盘在 37°C 的黑暗条件下于水中老化。使用颜色测试方法, 以 3 天、7 天、14 天、21 天以及 28 天的时间间隔测定固化的圆盘的颜色。如样本 b^* 值的增加所证实的那样, 数据表明固化的圆盘在老化至约 14 天时蓝色渐渐变浅, 黄色渐渐变深。

[0213] 实例 18

[0214] 未固化的牙科用组合物的颜色稳定性

[0215] 以未固化圆盘 (0.020mm 厚) 的形式评价实例 1 的组合物颜色稳定性, 即在不会导致组合物固化的条件下, 经暴露在环境白光下初始颜色的基本保持力。使未固化的组合物圆盘暴露于环境白光, 并周期性地定性 (即, 在视觉上) 和定量 (即, 采用本文所述的颜色测试方法) 地评价圆盘的颜色。在连续暴露于环境光的总共 20 分钟时间内, 圆盘未表现出可见的颜色变化 (即, 圆盘看起来未发生光漂白), 并且平均 b^* 值基本上未发生改变。

[0216] 实例 19 至 22

[0217] 含染料的牙科用组合物的颜色测试结果

[0218] 采用本文所述的颜色测试方法, 测定以下每种组合物的颜色: 实例 1 至 2 和 4 至 8 (包含偶氮染料)、实例 9 至 11 (包含氨基蒽醌染料) 以及比较例 1 至 4 (包含的染料既不是偶氮染料也不是氨基蒽醌染料)。在将它们制备好以后 (“当天”, 实例 19), 以及使它们在室温下于黑暗中老化一周后 (“第 7 天”, 实例 20) 测定每种未固化的组合物的颜色。在

紧接固化后（“当天”，实例 21），以及使它们在室温下于黑暗中老化一周后（“第 7 天”，实例 22）测定每种固化的组合物（使用牙科或矫正固化灯使其固化）圆盘的颜色。每个实例的数据（ L^* 、 a^* 和 b^* ）给定在表 5 中。在表 5 中，“n/a”是指未对该组合物计算相应值。

[0219] 表 5. 含染料的组合物的颜色测试结果。

	实例			
	19	20	21	22
组合物	$L^*/a^*/b^*$ 未固化， 当天	$L^*/a^*/b^*$ 未固化， 第 7 天	$L^*/a^*/b^*$ 固化， 当天	$L^*/a^*/b^*$ 固化， 第 7 天
实例 1	79.3/-9.2/11.8	78.4/-8.9/11.1	89.3/-4.7/22.5	86.6/-4.1/19.1
实例 2	67.8/-6.4/8.0	68.3/-5.5/8.1	79.1/-4.2/26.4	76.3/-2.1/21.8
实例 4	65.6/1.2/13.7	64.2/1.2/12.3	76.7/-5.4/33.7	77.0/-6.1/32.6
实例 5	73.1/21.9/18.0	73.5/21.1/18.2	78.8/-2.5/18.1	78.8/-2.3/19.6
[0220] 实例 6	66.6/25.2/13.0	66.7/25.1/13.3	79.8/-3.1/22.4	75.3/3.6/21.2
实例 7	70.1/-5.2/14.8	69.5/-4.7/14.5	79.0/-2.4/20.2	77.9/-2.4/21.6
实例 8	73.2/0.7/15.5	70.5/1.6/12.4	78.9/-2.6/19.1	78.0/-2.3/19.1
实例 9	68.7/-9.1/12.1	69.3/-9.7/10.6	74.5/-2.1/29.2	71.9/-4.9/20.8
实例 10	71.9/-9.8/12.7	71.7/-9.9/12.0	77.4/-1.6/24.5	75.6/-2.5/20.0
实例 11	75.3/-13.3/16.7	74.3/-13.6/16.3	78.4/-2.2/23.2	77.4/-3.4/20.6
CE 1	60.0/-27.1/-4.5	n/a	74.3/-3.1/9.9	59.1/-26.9/-11.0
CE 2	80.3/7.9/33.1	n/a	79.1/-2.9/18.0	78.5/-0.6/24.6
CE 3	82.9/2.2/32.0	n/a	81.3/-2.6/13.5	n/a
CE 4	73.6/28.8/49.3	n/a	78.6/-3.1/22.3	74.2/10.7/40.9

[0221] 实例 23 至 24

[0222] 含染料的未固化牙科用组合物的颜色变化 (ΔE)

[0223] 采用本文所述的颜色测试方法，测定以下每种未固化组合物的颜色变化 (ΔE)：实例 1 至 2 和 4 至 8（包含偶氮染料）、实例 9 至 11（包含氨基蒽醌染料）以及比较例 1 至 4（包含的染料既不是偶氮染料也不是氨基蒽醌染料）。使用以下颜色测定每种未固化组合物的颜色变化 (ΔE)：制备后每种未固化组合物的初始颜色，使它们在室温下于黑暗中老化一周后的颜色（“第 7 天”，实例 23），以及使它们在室温下于黑暗中老化至少 5 个月后的颜色（“扩展测试”，实例 24）。每个实例的数据 (ΔE) 给定在表 6 中。在表 5 中，给出每个样本的“扩展”老化测试的时间。在表 6 中，“n/a”是指未对该组合物计算相应值。

[0224] 表 6. 含染料的未固化牙科用组合物的颜色变化 (ΔE)。

[0225]

	实例	
	23	24
组合物	ΔE 第 7 天	ΔE 扩展测试
实例 1	1.2	5.1 (5 个月)
实例 2	1.0	6.7 (6 个月)
实例 4	2.0	2.1 (6 个月)
实例 5	0.9	11.8 (6 个月)
实例 6	0.3	n/a
实例 7	0.9	n/a
实例 8	4.2	n/a
实例 9	1.8	4.7 (6 个月)
实例 10	0.8	n/a
实例 11	1.1	n/a
CE 1	n/a	n/a
CE 2	n/a	n/a
CE 3	n/a	n/a
CE 4	n/a	n/a

[0226] 实例 25 至 28[0227] 含染料的固化牙科用组合物的颜色变化 (ΔE)

[0228] 采用本文所述的颜色测试方法,测定以下每种固化组合物的颜色变化 (ΔE):实例 1 至 2 和 4 至 8(包含偶氮染料)、实例 9 至 11(包含氨基蒽醌染料)、以及比较例 1 至 4(包含的染料既不是偶氮染料也不是氨基蒽醌染料)。使用以下颜色测定每种固化组合物的颜色变化 (ΔE):固化后每种固化组合物的初始颜色 (“当天”,实例 25),使它们在 37°C 的黑暗条件下于水中老化 24 小时后的颜色 (“第 1 天”,实例 26),使它们在 37°C 的黑暗条件下于水中老化 1 周后的颜色 (“1 周”,实例 26),以及使它们在 37°C 的黑暗条件下于水中老化 3 或 6 个月后的颜色 (“扩展测试”,实例 24)。每个实例的数据 (ΔE) 给定在表 7 中。在表 7 中,给出每个样本的“扩展”老化测试的时间。在表 7 中,“n/a”是指未对该组合物计算相应值。

[0229] 表 7. 含染料的固化牙科用组合物的颜色变化 (ΔE)。

[0230]

	实例			
	25	26	27	28
组合物	ΔE 当天	ΔE 第 1 天	ΔE 1 周	ΔE 扩展测试
实例 1	15	7.3	4.4	6.2 (3 个月)
实例 2	22	6.2	5.7	1.4 (6 个月)
实例 4	24	11.7	1.4	2.3 (6 个月)
实例 5	25	4.4	1.5	n/a
实例 6	27	5.1	8.1	n/a
实例 7	11	5.1	1.9	n/a
实例 8	7	4.5	0.9	n/a
实例 9	19	8.4	9.5	10.6 (6 个月)
实例 10	15	4.4	4.9	n/a
实例 11	13	4.5	3.1	n/a
CE 1	28	n/a	35.2	n/a
CE 2	16	n/a	7.0	n/a
CE 3	19	n/a	n/a	n/a
CE 4	38	n/a	23.5	n/a

[0231] 实例 29 至 34 和比较例 1

[0232] 包含 UDMA 的牙科用组合物

[0233] 对于实例 29 至 31, 使用 DAC 150 FVZ 型高速混合器 (Model DAC150 FVZ SpeedMixer, 由 FlackTek, Inc., Landrum, SC 制造), 按照表 8 中给定的量将制备性实例 2 和 3 的组合物混合物混合两次, 每次以 3000rpm 的转速混合一分钟。实例 29 至 31 的每种牙科用组合物包含表 8 中给定重量百分比的偶氮染料。对于实例 32 至 34, 使用 DAC 150 FVZ 型高速混合器 (Model DAC 150 FVZ SpeedMixer), 按照表 8 中给定的量将制备性实例 2 和 4 的组合物混合物混合两次, 每次以 3000rpm 的转速混合一分钟。实例 32 至 34 的每种牙科用组合物包含表 8 中给定重量百分比的氨基蒽醌染料。对于比较例 1, 制备性实例 2 的组合物既不与制备性实例 3 的组合物也不与制备性实例 4 的组合物混合。采用如本文所述的测试方法 D, 测定实例 29、30、32 以及比较例 1 的每种组合物与切割牙釉质的粘合力。粘合剂的粘合强度数据在表 8 中给出。

[0234] 表 8. 实例 29 至 34 和比较例 1 的组合物。

[0235]

实例	制备性实例 2	制备性实例 3	制备性实例 4	染料的重量%	粘合剂的粘合强度
29	5g	0.025g	n/a	0.01%	17.4MPa
30	5g	0.05g	n/a	0.02%	18.4MPa
31	5g	0.1g	n/a	0.04%	---
32	5g	n/a	0.025g	0.01%	18.1MPa
33	5g	n/a	0.05g	0.02%	---
34	5g	n/a	0.1g	0.04%	---
CE 1	5g	n/a	n/a	0%	18.4MPa

[0236] 在表 8 中，“n/a”是指在该实例中不含相应组合物，而“---”是指未获得数据。

[0237] 实例 35 至 39

[0238] 包含 UDMA 和偶氮染料的牙科用组合物的颜色测试结果

[0239] 采用本文所述的颜色测试方法测定实例 29 至 31 的每种组合物的颜色。在制备后（“未固化”，实例 32），紧接使用 ORTHOLUX LED 矫正固化灯使它们固化后（“固化”，实例 33），以及使它们在 37°C 的黑暗条件下于水中老化三天后（“老化”，实例 34）测定组合物的颜色。每个实例的数据（L*、a* 和 b*）在表 9 中给出。对于实例 29 至 31 的每种组合物，分别计算“固化”和“老化” ΔE 值，即初始颜色（即，暴露到光化学辐射之前的组合物的颜色）与最终颜色（即，暴露到光化学辐射之后的组合物的颜色，“固化”，实例 35）之间的差值，以及最终颜色与老化颜色（即，在 37°C 的黑暗条件下于水中老化三天后的组合物的颜色，“老化”，实例 36）之间的差值。当使用矫正固化灯（可以商品名 ORTHOLUX LED 固化灯（ORTHOLUX LEDCURING LIGHT）得自 3M Unitek, Monrovia, CA）固化样本圆盘时，每个样本的颜色发生光漂白。采用本文所述的颜色测试方法测定固化组合物圆盘的颜色。然后使固化的组合物圆盘在 37°C 的黑暗条件下于水中老化三天。数据在表 9 中给出。在表 9 中，“n/a”是指未获得或未计算该数据。在固化条件下，实例 32 至 34 的组合物未表现出高 ΔE 值。

[0240]

表 9.实例 35 至 39 的颜色测试结果。

实例	颜色数据	实例 29	实例 30	实例 31	实例 32	实例 33	实例 34
35	L*/a*/b* 未固化	58.1/-6.2/-18.8	52.0/-2.06/-23.3	45.8/1.9/23.9	67.3/3.46/3.6	59.2/6.6/-1.9	49.7/3.2/-12.2
36	L*/a*/b* 固化	79.9/-8.0/-5.5	77/-8.7/1.9	61.6/-9.4/-13.9	65.9/1.9/4.3	55.5/7.2/-1.1	46.6/4.2/-7.0
37	L*/a*/b* 老化	68.7/-5.3/-5.5	62.9/-3.0/-11.1	55.7/0.2/-13.8	n/a	n/a	n/a
38	ΔE , 固化	32.6	36.1	21.8	2.2	3.8	6.1
39	ΔE , 老化	15.8	20	11.3	n/a	n/a	n/a

[0241] 实例 40 至 42 和比较例 2

[0242] 包含 UDMA 的牙科用组合物的粘合强度

[0243] 采用测试方法 D, 评价实例 29、30、32 以及制备性实例 2 的每种组合物 (分别为实例 40 至 42 和比较例 2) 与未切割牙釉质的粘合力。粘合剂的粘合强度数据在表 10 中给出。

[0244] 表 10. 实例 40 至 42 和比较例 2 的粘合剂粘合强度数据。

实例	粘合剂	粘合剂的粘合强度
40	实例 29	17.4MPa
41	实例 30	18.4MPa
42	实例 32	18.1MPa
CE 2	制备性实例 2	18.4MPa

[0246] 本文引用的所有专利、专利申请和专利公开的全部公开内容以及可供使用的电子版材料均以引用方式并入本文。上述具体实施方式和实例仅为清楚理解本发明而给出。应当了解, 它们不是为了限制本发明。本发明并不限于所示和所述的具体细节, 对本领域的技术人员显而易见的变型亦包含在由权利要求书所限定的本发明中。