201734122

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201734122 A

(43)公開日： 中華民國 106 (2017) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：105136000 (22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 11 月 04 日

(51)Int. Cl.： *C08L33/06 (2006.01)* *C08K13/02 (2006.01)*
C08K5/56 (2006.01) *C08F2/50 (2006.01)*
A61K6/00 (2006.01) *A61K6/02 (2006.01)*
A61K6/083 (2006.01)

(30)優先權：2015/11/06 美國 62/251,931

(71)申請人：３Ｍ新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國

(72)發明人：摩瑟 威廉 哈洛德 MOSER, WILLIAM HAROLD (US)；庫洛普 麥克 安卓 KROPP, MICHAEL ANDREW (US)；湯森 艾瑞克 馬修 TOWNSEND, ERIK MATTHEW (US)；比琳 羅斯 艾瑞克 BEHLING, ROSS ERIC (US)；雪芙 凱瑟琳 雪科 SHAFER, KATHLEEN SCHRECK (US)；克萊普 傑森 道格拉斯 CLAPPER, JASON DOUGLAS (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：0 共 96 頁

(54)名稱

具有光不穩定過渡金屬錯合物之氧化還原可聚合組成物

REDOX POLYMERIZABLE COMPOSITION WITH PHOTOLABILE TRANSITION METAL COMPLEXES

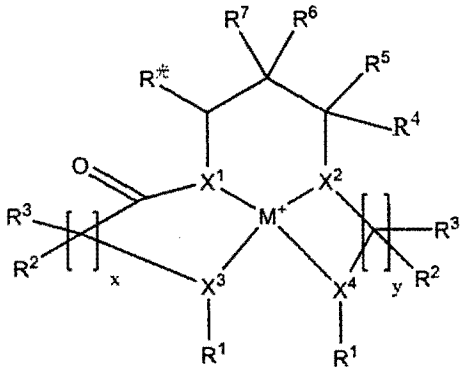
(57)摘要

所揭露者係包含氧化還原起始劑系統之可聚合組成物。該氧化還原起始劑系統包含光不穩定過渡金屬錯合物，該錯合物會光解並起始氧化還原循環。亦描述者係包含牙科樹脂及該光不穩定氧化還原起始劑系統之牙科組成物。

Polymerizable compositions comprising a redox initiator system is disclosed. The redox initiator system comprises a photolabile transition metal complex that photolyzes and initiates the redox cycle. Dental compositions comprising dental resins and the photolabile redox initiator system are also described.

特徵化學式：

式 I



201734122

發明摘要

※ 申請案號：105136000

※ 申請日：105/11/04 ※IPC分類：

C08L 33/06 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)
C08K 5/56 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
A61K 6/00 (2006.01)
A61K 6/02 (2006.01)
A61K 6/083 (2006.01)

【發明名稱】 具有光不穩定過渡金屬錯合物之氧化還原可聚合組成物

REDOX POLYMERIZABLE COMPOSITION WITH PHOTOLABILE TRANSITION METAL COMPLEXES

【中文】

所揭露者係包含氧化還原起始劑系統之可聚合組成物。該氧化還原起始劑系統包含光不穩定過渡金屬錯合物，該錯合物會光解並起始氧化還原循環。亦描述者係包含牙科樹脂及該光不穩定氧化還原起始劑系統之牙科組成物。

【英文】

Polymerizable compositions comprising a redox initiator system is disclosed. The redox initiator system comprises a photolabile transition metal complex that photolyzes and initiates the redox cycle. Dental compositions comprising dental resins and the photolabile redox initiator system are also described.

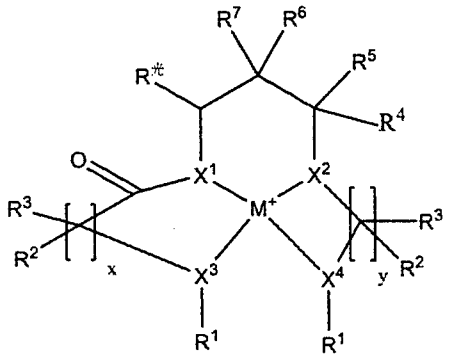
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

式 I



發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】 具有光不穩定過渡金屬錯合物之氧化還原可聚合組成物

REDOX POLYMERIZABLE COMPOSITION WITH PHOTOLABILE TRANSITION METAL COMPLEXES

【技術領域】

【先前技術】

【0001】 氧化還原反應代表一種用於起始丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及其他基於乙烯基之樹脂（包括黏著劑及牙科配方）之固化的重要方法。相較於光起始之固化，氧化還原起始之固化常更為有利，包括改善固化深度及在固化初步階段有較緩慢的應力累積。

【0002】 使用氧化還原起始系統的一個顯著挑戰是要在穩定性與反應性之間找出最佳平衡。氧化還原系統的反應性需要夠高以在短期內達成完全固化並獲得所欲之物理性質。然而，如果反應性過高，則可能遭遇過早固化、應力累積及配方儲放穩定性不佳等問題。

【發明內容】

【0003】 本揭露提供一種藉由創造「按需求」之氧化還原起始固化來克服這些問題之方法，其中該氧化還原固化起始劑系統之過渡金屬錯合物在配方儲存及遞送之時具有潛在活性，其後可在需要時加以引發。

【0004】 本揭露提供一種用於起始聚合之氧化還原起始劑系統，其包含氧化劑、還原劑、及參與氧化還原循環之光不穩定過渡金屬錯合物。在曝露於光化輻射（諸如 UV）時，該過渡金屬錯合物會光解，從

而釋出該過渡金屬並起始該氧化還原起始之聚合。有利的是，本組成物之聚合可藉由暴露於光化輻射來起始，但不需要持續照射。當該氧化還原起始劑系統與可聚合單體組合而形成可聚合組成物時，該聚合可經起始，之後隨著該組成物於光不存在下持續固化，該組成物會逐步發展分子量及物理性質。

【0005】 在一個態樣中，本揭露提供一種可聚合組成物，其包含一或多種乙烯系不飽和可聚合單體或寡聚物及參與氧化還原循環之起始劑系統。

【0006】 在另一個態樣中，本揭露提供一種可聚合牙科組成物，其包含可聚合牙科樹脂及該參與氧化還原循環之起始劑系統。

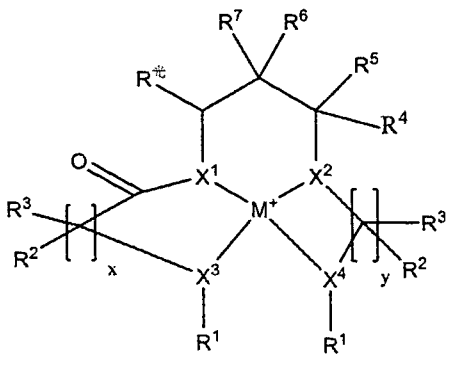
【圖式簡單說明】

【0007】 無。

【實施方式】

【0008】 該等化學可聚合組成物包含可聚合組分（乙烯系不飽和組分，包括單體及寡聚物）及氧化還原起始劑系統，該氧化還原起始劑系統包括該光不穩定過渡金屬錯合物、氧化劑、及還原劑。

【0009】 該光不穩定過渡金屬錯合物係具有下式：



I

其中

$R^{光}$係光不穩定基團；

M^{+}係參與氧化還原循環之過渡金屬；

各 X^1 及 X^2 係獨立選自–N-、-S-、及-O-；

各 X^3 及 X^4 係獨立選自由以下所組成之群組：$-NR^1-$、及

–S-；

各 R^1 係獨立選自由下列所組成之群組：H、烷基、環烷基、雜環烷基、芳烷基、雜芳烷基、烷氧基、鹵基、甲醯基、羥基、醯基、芳氧基、烷硫基、胺基、烷胺基、芳基烷基胺基、經二取代之胺基、醯基胺基、醯氧基、酯、醯胺、及羧基烷基；

各相鄰 R^1 及 R^2 對可獨立分別與雜原子 X^3 或 X^4 形成雜環烷基或雜芳基；

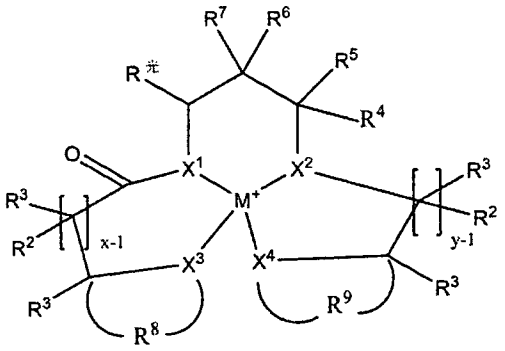
R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、及 R^7 之各者係獨立選自由下列所組成之群組：H、烷基、烯基、炔基、環烷基、環烷基烷基、環烷基烯基、環烷基炔基、雜環、雜環烷基、雜環烯基、雜環炔基、芳基、芳烷基、芳烯基、芳炔基、雜芳基、雜芳烷基、雜芳烯基、雜芳炔基、烷氧基、鹵基、巰基、疊氮基、氰基、甲醯基、羧酸、羧基烷基、羥基、硝基、醯基、芳氧基、烷硫基、胺基、烷胺基、芳基烷基胺基、經二取代之胺基、醯基胺基、醯氧基、酯、醯胺、硫氧基、磺醯基、磺酸酯、磺酸、磺醯胺、脲、烷氧基醯基胺基、及胺基醯基氧基；

前提是當 R^1 及 R^2 分別與雜原子 X^3 或 X^4 形成雜芳基時，R^3 係不存在；

R^4 與 R^5 可一起形成側氧基；或 R^6 與 R^7 可一起形成側氧基；

x 係 1 至 2；且 y 係 1 至 3；或其鹽。

【0010】 在一些較佳實施例中，該光不穩定過渡金屬錯合物具有下式：



II

其中

$R^{光}$ 係光不穩定基團；

M^+ 係參與氧化還原循環之過渡金屬；

各 X^1 及 X^2 係獨立選自–N-、-S-、及-O-；

各 X^3 及 X^4 係獨立選自由以下所組成之群組：$-NR^1-$、及

–S-；

各 R^1 係獨立選自由下列所組成之群組：H、烷基、環烷基烷基、雜環烷基、芳烷基、雜芳烷基、烷氧基、鹵基、甲醯基、羥基、醯基、芳氧基、烷硫基、胺基、烷胺基、芳基烷基胺基、經二取代之胺基、醯基胺基、醯氧基、酯、醯胺、及羧基烷基；

R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、及 R^7之各者係獨立選自由下列所組成之群組：H、烷基、烯基、炔基、環烷基、環烷基烷基、環烷基烯基、環烷基炔基、雜環、雜環烷基、雜環烯基、雜環炔基、芳基、芳烷基、芳烯基、芳炔基、雜芳基、雜芳烷基、雜芳烯基、雜芳炔基、烷氧基、鹵基、巰基、疊氮基、氰基、甲醯基、羧酸、羧基烷基、羥基、硝基、醯基、芳氧基、烷硫基、胺基、烷胺基、芳基烷基胺基、經二取代之胺基、醯基胺基、醯氧基、酯、醯胺、硫氧基、磺醯基、磺酸酯、磺酸、磺醯胺、脲、烷氧基醯基胺基、及胺基醯基氧基；

R^4與 R^5可一起形成側氧基；或 R^6與 R^7可一起形成側氧基；

當將 R^8及 R^9分別與 X^3及 X^4採用於雜環基或雜芳基時，R^8及 R^9獨立係烴基，前提是當 R^1及 R^2分別與雜原子 X^3或 X^4形成雜芳基時，R^3係不存在的；

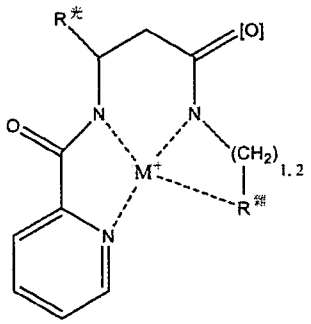
x 係 1 至 2；且 y 係 1 至 3；或其鹽。

【0011】 可使用任何可經照射且會斷裂或碎裂以釋出該過渡金屬之習知光不穩定基團。可參考 Petr Klan 等人之 Photoremovable Protecting Groups in Chemistry and Biology: Reaction Mechanisms and Efficiency, Chem. Reviews, 2013, vol. 113, pp 119-191 和 Jacob Wirz 等人之 Photoremovable Protecting Groups: Reaction Mechanisms and Applications, Photochem. Photobiol. Sci., 2002, Vol. 1, pp. 441-458。

【0012】 請參照式 I 及 II，有用之光不穩定基團「$R^{光}$」包括但不限於苯甲醯甲基、2-烷基苯甲醯甲基、伸乙基橋接之苯甲醯甲基、對羥基苯甲醯甲基、苯偶姻基團、鄰硝基苄基、鄰硝基-2-苯乙基氧基羰基、

香豆素-4-基甲基、苄基、鄰羥基苄基、鄰羥基萘基、2,5-二羥基苄基、9-苯基氧硫吨基(9-phenylthioxanthyl)、9-苯基黃黃嘌呤酸基(9-phenylxanthyl)、蒽醌-2-基、8-鹵基-7-羥基喹啉 2-基甲基、三甲基乙醯基乙二醇(pivaloylglycol)基團。

【0013】 在一些較佳實施例中，該過渡金屬錯合物可由式 III 代表：



III

其中 $R^{光}$係光不穩定基團；

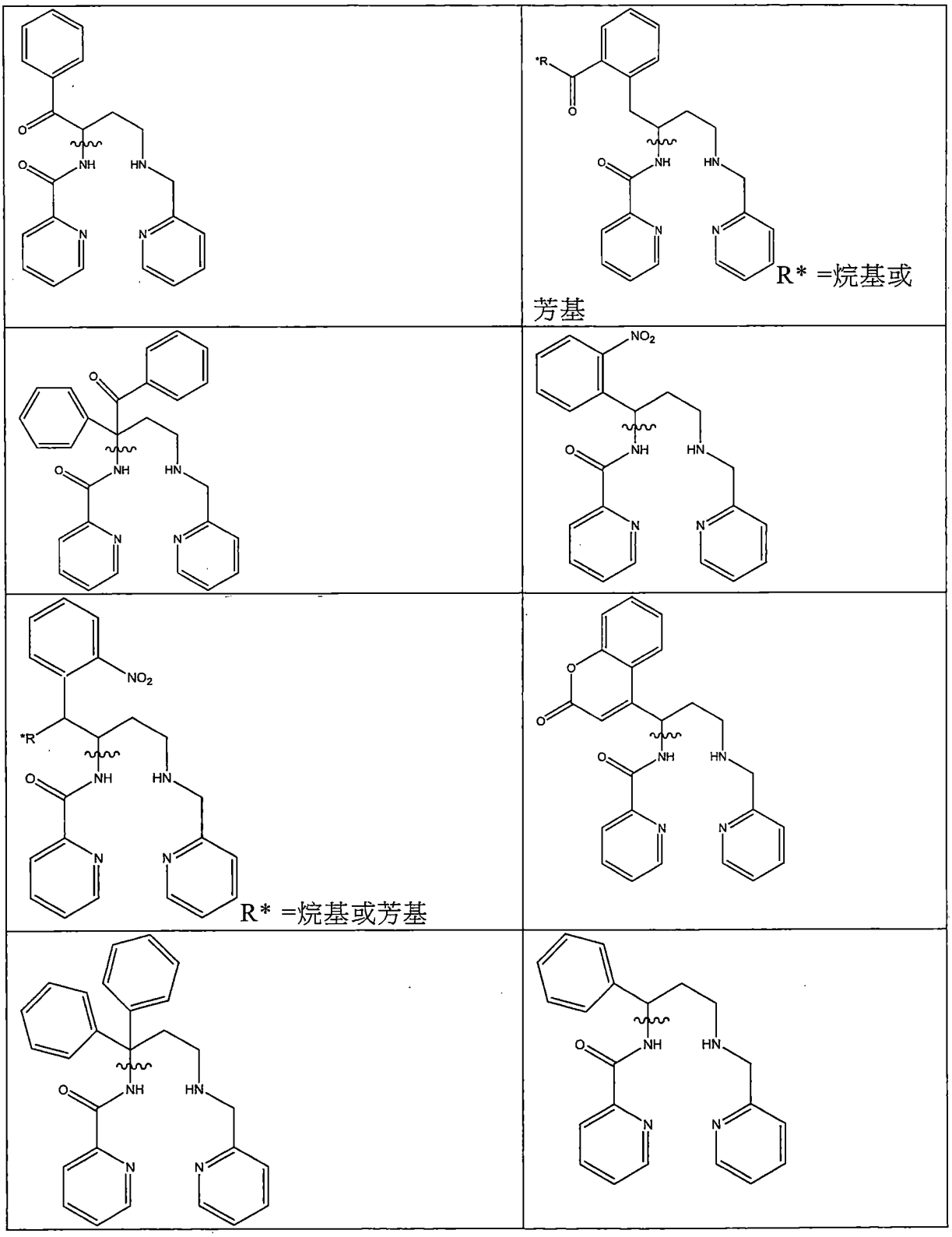
M^+係參與氧化還原循環之過渡金屬；

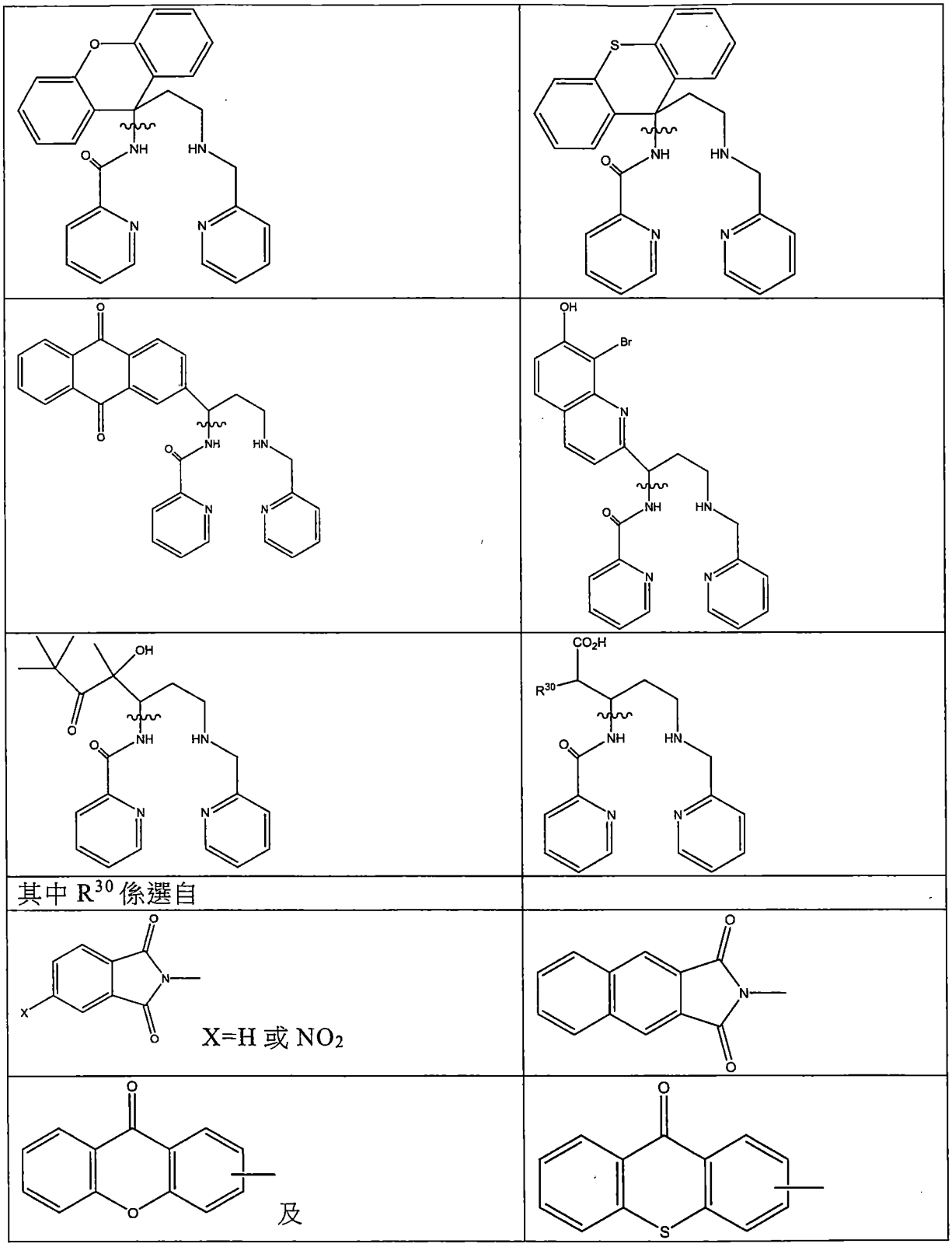
方括號內之羰基氧可係存在或不存在，並且如果不存在則係先前針對 R^4及 R^5所定義者，且較佳係 H；且

$R^{雜}$係選自吡啶、咪唑及噻吩環。

【0014】 有用之光不穩定基團包括下列者。將會瞭解到，僅為簡潔故而針對式 I 之-R^1-R^2-X^3-或-R^1-R^2-X^4-基團或式 II 之–R^8-X^3-或R^9-X^4-基團繪示吡啶基團，並且不意欲限定式 I 或 II 之化合物之範疇或解讀。再者，芳基（尤其是苯基）可進一步經烷基、芳基、鹵基、或羥基取代。該過渡金屬（顯示為 M^+）亦為簡潔故而未顯示。所繪示之苯

基可進一步以萘基、聯苯基、菲基(phenanthrenyl)或蒽基(anthracenyl)代替。光裂解之模式係以~來繪示。





【0015】 有用之過渡金屬 M^+包括 Cu、Fe、Ru、Cr、Mo、Pd、Ni、Pt、Mn、Rh、Re、Co、V、Au、Nb 及 Ag 之催化活性價態。較佳

低價金屬包括 Cu(II)、Fe(II)、Co(II)、Pt(II)及 Ru(II)。可使用相同金屬之其他價態，並且原位產生該等催化活性價態。

【0016】 式 I 至 III 之化合物可如 US 8440827（Franz 等人）中所述製備，該案係以引用方式併入本文中。

【0017】 （式 I 至 III 之）光不穩定過渡金屬錯合物相對於氧化劑（或還原劑）之莫耳比通常係能夠有效聚合所選之可聚合組分的莫耳比，但可係 1:1000 至 1:5、較佳 1:500 至 1:25、更佳 1:250 至 1:50、且最佳 1:200 至 1:75。該氧化還原起始劑系統之氧化劑及還原劑係以約略等莫耳數之量使用。一般而言，氧化劑與還原劑之莫耳比係 1:1.5 至 1.5:1、較佳 1:1.1 至 1.1 至 1。

【0018】 有用之還原劑包括抗壞血酸、抗壞血酸衍生物、及金屬錯合之抗壞血酸化合物，如美國專利第 5,501,727 號（Wang 等人）中所述；胺類，尤其是三級胺，諸如 4-三級丁基二甲苯胺；芳族亞磺酸鹽，諸如對甲苯亞磺酸鹽和苯亞磺酸鹽；硫脲，諸如 1-乙基-2-硫脲、四乙基硫脲、四甲基硫脲、1,1-二丁基硫脲、及 1,3-二丁基硫脲；巴比妥酸及 1-苄基-5-苯基巴比妥酸；β-二酮(beta-diketones)，包括 5,5-二甲-1,3-環己二酮(dimedone)、2-甲基環己-1,3-二酮、2-甲基環戊-1,3-二酮、及 3-甲基-2,4-戊二酮；β-二酯，包括 2,2-二甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮(2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione)、2,2,5-三甲基-1,3-二噁烷-4,6-二酮、2,2-二甲基-5-苯基-1,3-二噁烷-4,6-二酮、和丙二酸二甲酯、及其混合物。其他次要還原劑可包括氯化鈷(II)、氯化亞鐵、硫酸亞鐵、肼、

羥胺（視氧化劑的選擇而定）、二硫亞磺酸之鹽或亞硫酸陰離子之鹽、及其混合物。較佳的是，該還原劑係抗壞血酸衍生物。

【0019】 合適氧化劑對於所屬技術領域中具有通常知識者而言將亦為熟悉者，且包括但不限於過硫酸及其鹽，諸如鈉鹽、鉀鹽、銨鹽、銫鹽、及烷基銨鹽。較佳氧化劑包括過氧化物（諸如過氧化苯甲醯基）、氫過氧化物（諸如氫過氧化異丙苯基、氫過氧化三級丁基、及氫過氧化戊基），以及過渡金屬之鹽，諸如氯化鈷(III)和三氯化鐵、硫酸鈰(IV)、過硼酸和其鹽、過錳酸和其鹽、過磷酸和其鹽、及其混合物。

【0020】 該等還原劑及氧化劑存在之量係足以使自由基反應有足夠之速率。此可藉由將該可聚合組成物之所有成分（除了可選的填料外）組合，然後觀察是否獲得經硬化之團塊來評估。

【0021】 較佳的是，基於該可聚合組成物之可聚合組分的總重量，該還原劑存在之量係至少 0.01 重量%、而更佳至少 0.1 重量%。較佳的是，基於該可聚合組成物之可聚合組分的總重量（包括水），該還原劑存在之量不大於 10 重量%、而更佳不大於 5 重量%。

【0022】 較佳的是，基於該可聚合組成物之可聚合組分的總重量，該氧化劑存在之量係至少 0.01 重量%、而更佳至少 0.10 重量%。較佳的是，基於該可聚合組成物之可聚合組分的總重量，該氧化劑存在之量不大於 10 重量%、而更佳不大於 5 重量%。

【0023】 一般而言，該氧化劑及還原劑係經選擇以使得彼等不直接具有反應性，並且需要該過渡金屬存在以使該氧化還原循環發生，如在所屬技術領域中所習知。該可聚合組成物之組分可經隔開以避免過早

反應。特定而言，理想的是在反應前隔開該過渡金屬錯合物及該還原劑。特定而言，有利的是具有一「兩部分式」系統，其中該等可聚合單體、該氧化劑及該過渡金屬錯合物係在第一混合物中，而該還原劑及任何填料或其他添加劑係在第二混合物中。

【0024】 本揭露進一步提供一種可聚合組成物，其包含該氧化還原起始劑系統（包括不穩定過渡金屬錯合物、氧化劑及還原劑）、及至少一可聚合單體，諸如乙烯基單體、及(甲基)丙烯醯基單體（包括丙烯酸酯、醯胺、及酸以產生(甲基)丙烯酸酯均聚物及共聚物）。基於 100 重量份的該可聚合組成物之可聚合組分，該氧化還原起始劑系統存在於該組成物中之量係約 0.1 至約 10 重量份、較佳 0.1 至 5 重量份。

【0025】 在一些實施例中，該可聚合組成物包含該氧化還原起始劑系統及一或多種乙烯基單體。可用於該可聚合組成物中之乙烯基單體包括乙烯基醚（例如，甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚）、乙烯酯（例如，乙酸乙烯酯及丙酸乙烯酯）、苯乙烯、經取代之苯乙烯（例如，α-甲基苯乙烯）、鹵乙烯、二乙烯苯、烯烴（例如，丙烯、下列者之異構物：丁烯、戊烯、己烯上至十二烯、異戊二烯、丁二烯）及其混合物。

【0026】 在一些實施例中，該可聚合組成物包含一或多種(甲基)丙烯酸酯單體。可用於製備(甲基)丙烯酸酯(共)聚合物之(甲基)丙烯酸酯單體係非三級醇之單體性(甲基)丙烯酸酯，該醇含有 1 至 14 個碳原子而較佳係平均 4 至 12 個碳原子。

【0027】 適合作為(甲基)丙烯酸酯單體使用之單體實例包括丙烯酸或甲基丙烯酸與非三級醇之酯，該等非三級醇係諸如乙醇、1-丙醇、

2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、異辛醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、2-丙基庚醇、1-十二醇、1-十三醇、1-十四醇、香茅醇、二氫香茅醇、及類似者。雖然二或更多種不同(甲基)丙烯酸酯單體的組合是合適的，然而在一些實施例中，較佳的(甲基)丙烯酸酯單體為(甲基)丙烯酸與丁醇或異辛醇或其組合之酯。在一些實施例中，較佳(甲基)丙烯酸酯單體係(甲基)丙烯酸與衍生自可再生來源之醇的酯，該醇諸如 2-辛醇、香茅醇、或二氫香茅醇。

【0028】 在一些實施例中，對於(甲基)丙烯酸酯單體而言理想的是包括高 T_g 單體。這些高 T_g 單體之均聚物具有至少 25℃、而較佳至少 50℃之 T_g。可用於本發明之合適單體實例包括但不限於丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸二級丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸異莰酯、甲基丙烯酸異莰酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸 3,3,5 三甲基環己酯、丙烯酸環己酯、N-辛基丙烯醯胺、及甲基丙烯酸丙酯或組合。

【0029】 基於用來製備該聚合物之 100 份總單體含量（排除多官能性(甲基)丙烯酸酯之量），該(甲基)丙烯酸酯單體存在之量係至多 100 重量份、較佳 85 至 99.5 重量份。較佳的是，基於 100 份總單體含量，(甲基)丙烯酸酯單體存在之量係 90 至 95 重量份。當包括高 T_g 單體時，

該共聚物可包括至多 50 重量份、較佳至多 20 重量份的該(甲基)丙烯酸酯單體組分。

【0030】 該可聚合組成物可包含酸官能性單體，其中該酸官能基本身可係酸（諸如羧酸），或一部分可係其鹽，諸如鹼金屬羧酸鹽。有用之酸官能性單體包括但不限於選自下列者：乙烯系不飽和羧酸、乙烯系不飽和磺酸、乙烯系不飽和膦酸或磷酸、及其混合物。此等化合物之實例包括選自下列者：丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、反丁烯二酸、巴豆酸、檸康酸、順丁烯二酸、油酸、(甲基)丙烯酸 β-羧乙酯、甲基丙烯酸 2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸、乙烯膦酸、及其混合物。

【0031】 由於其可得性，該酸官能性共聚物之酸官能性單體通常係選自乙烯系不飽和羧酸，即(甲基)丙烯酸。當所欲者係還要更強的酸時，酸性單體包括乙烯系不飽和磺酸及乙烯系不飽和膦酸。基於 100 重量份總單體，該酸官能性單體使用之量一般係 0.5 至 15 重量份、較佳 1 至 15 重量份、最佳 5 至 10 重量份。

【0032】 該可聚合組成物可包含極性單體。可用於製備該共聚物之極性單體在某種程度上同時係油可溶性及水可溶性，導致該極性單體分佈在乳化聚合之水相與油相之間。如本文中所使用，用語「極性單體(polar monomers)」係排除酸官能性單體。

【0033】 合適極性單體之代表性實例包括但不限於(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯；N-乙烯基吡咯啶酮；N-乙烯基己內醯胺；丙烯醯胺；經單-N-烷基取代或二-N-烷基取代之丙烯醯胺；三級丁基丙烯醯胺；二甲基胺

乙基丙烯醯胺；N-辛基丙烯醯胺；(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲酯、多(烷氧基烷基)(甲基)丙烯酸酯，包括 2-(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-甲氧基乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-甲氧基乙基甲基丙烯酸酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯；烷基乙烯基醚，包括乙烯基甲基醚；及其混合物。較佳極性單體包括選自由(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲酯、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯及 N-乙烯基吡咯啶酮所組成之群組者。基於 100 重量份總單體，該極性單體存在之量可係 0 至 10 重量份、較佳 0.5 至 5 重量份。

【0034】 當製備丙烯酸共聚物時，該可聚合組成物可進一步包含乙烯基單體。在使用時，可用於該(甲基)丙烯酸酯聚合物中之乙烯基單體包括乙烯酯（例如，乙酸乙烯酯及丙酸乙烯酯）、苯乙烯、經取代之苯乙烯（例如，α-甲基苯乙烯）、鹵乙烯、二乙烯苯、及其混合物。如本文中所使用，乙烯基單體係排除酸官能性單體、丙烯酸酯單體及極性單體。當製備丙烯酸共聚物時，基於 100 重量份總單體，該等乙烯基單體一般以 0 至 5 重量份、較佳 1 至 5 重量份使用。

【0035】 可將多官能性(甲基)丙烯酸酯結合至可聚合單體之摻合物中。有用多官能性(甲基)丙烯酸酯之實例包括但不限於二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、及四(甲基)丙烯酸酯，諸如 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、聚胺甲酸脂二(甲基)丙烯酸酯、及丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、及其混合物。多官能性(甲基)丙烯酸酯之量及特性係取決該黏著劑組成物之應用而制定，該應用係例如黏著劑、硬塗層或牙科樹脂。

【0036】 典型而言，基於 100 重量份的其餘可聚合多官能性單體，該多官能性(甲基)丙烯酸酯存在之量係至多 100 重量份、較佳 0.1 至 100 重量份。在一些實施例中，基於 100 重量份的其餘可聚合多官能性單體，該多官能性(甲基)丙烯酸酯使用之量係大於 50 重量份。在一些實施例中，基於 100 份該可聚合組成物之總單體，針對黏著劑應用該多官能性(甲基)丙烯酸酯存在之量可係 0.01 至 5 份、較佳 0.05 至 1 份，而針對硬塗層或牙科樹脂可係更大量，如本文中所述。

【0037】 在此等實施例中，丙烯酸共聚物可製備自包含下列之可聚合組成物：

i. 至多 100 重量份、較佳 85 至 99.5 重量份的(甲基)丙烯酸酯；

ii. 0 至 15 重量份、較佳 0.5 至 15 重量份的酸官能性乙烯系不飽和單體；

iii. 0 至 15 重量份的非酸官能性乙烯系不飽和極性單體；

iv. 0 至 5 重量份乙烯基單體；

v. 相對於 i 至 iv，0 至 100 重量份的多官能性(甲基)丙烯酸酯，較佳 50 至 100 重量份；

及

vi. 相對於 100 份總單體 i 至 v，量約 0.1 重量百分比至約 5.0 重量百分比的該氧化還原起始劑系統（包括該光不穩定錯合物、氧化劑及還原劑）。

【0038】 該可固化組成物亦可包括其他添加劑。合適添加劑之實例包括膠黏劑（例如，松香酯、萜類、酚類、及脂族合成烴樹脂、芳族

合成烴樹脂及脂族合成烴樹脂與芳族合成烴樹脂之混合物）、界面活性劑、塑化劑（非為物理性發泡劑）、成核劑（例如，滑石、二氧化矽、TiO_2）、顏料、染料、強化劑、固體填料、穩定劑（例如，UV 穩定劑）、及其組合。該等添加劑添加之量係足夠獲得待生產經固化組成物之所欲性質。所欲性質主要根據所得聚合物品之預期應用來指定。

【0039】 佐劑可為可選擇地加至該等組成物，諸如著色劑、研磨粒劑、抗氧化穩定劑、熱降解穩定劑、光穩定劑、傳導性粒子、增黏劑、流動劑、稠化劑(bodying agent)、消光劑、惰性填料、黏結劑、發泡劑、殺真菌劑、殺菌劑、表面活性劑、塑化劑、橡膠增韌劑及所屬技術領域中具有通常知識者習知的其他添加劑。其等亦可實質上不具反應性，諸如無機及有機填料皆可。這些佐劑（若存在）係以對於其預期用途有效之量添加。

【0040】 在一些實施例中，可以使用韌化劑。可用於本發明之韌化劑係同時具有似橡膠相及熱塑相之聚合化合物，諸如：具有經聚合二烯似橡膠核及聚丙烯酸酯聚甲基丙烯酸酯殼之接枝聚合物；具有似橡膠聚丙烯酸酯核以及聚丙烯酸酯殼或聚甲基丙烯酸酯殼之接枝聚合物；及在環氧化物中原位聚合自可自由基聚合單體與可共聚聚合穩定劑之彈性粒子。

【0041】 可用之第一型韌化劑的實例包括具有主鏈或核以及接枝至該主鏈或核之殼的接枝共聚物，該主鏈或核係聚合二烯似橡膠型，且該殼係丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、單乙烯基芳族烴、或其混合物，諸如揭示於 U.S. 3,496,250 (Czerwinski)中者，其以引用方式併入本文中。

較佳之似橡膠主鏈包含聚合丁二烯或丁二烯與苯乙烯之聚合混合物。包含聚合甲基丙烯酸酯之較佳殼係經低碳烷基(C_1 -C_4)取代之甲基丙烯酸酯。較佳之單乙烯基芳族烴類為苯乙烯、α甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、乙基乙烯基苯、異丙基乙烯基苯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯、及乙基氯苯乙烯。重要的是，該接枝共聚物不含會毒化催化劑的官能基。

【0042】 有用第二型韌化劑之實例係丙烯酸酯核-殼接枝共聚物，其中該核或主鏈係玻璃轉移溫度低於約 0℃之聚丙烯酸酯聚合物，諸如聚丙烯酸丁酯或聚丙烯酸異辛酯，接枝至其者係玻璃轉移溫度高於約 25℃之聚甲基丙烯酸酯聚合物（殼），諸如聚甲基丙烯酸甲酯。

【0043】 可用於本發明之第三型韌化劑包含在與該組成物之其他組分混合前玻璃轉移溫度(T_g)低於約 25℃之彈性粒子。這些彈性粒子係聚合自可自由基聚合之單體與可溶於該等樹脂中之可共聚聚合穩定劑。該等自由基可聚合單體為乙烯系不飽和單體或二異氰酸酯與共反應性二官能氫化合物之組合，該等共反應性二官能氫化合物係諸如二醇、二胺、及烷醇胺。

【0044】 可用之韌化劑包括核/殼聚合物，如甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)共聚物，其中該核係交聯苯乙烯/丁二烯橡膠且該殼係聚甲基丙烯酸酯（例如，ACRYLOID KM653 及 KM680，可得自 Rohm and Haas, Philadelphia, PA）、具有包含聚丁二烯之核及包含聚(甲基丙烯酸甲酯)之殼者（例如，KANE ACE M511、M521、B11A、B22、B31 及 M901，可得自 Kaneka Corporation, Houston, TX，以及

CLEARSTRENGTH C223，可得自 ATOFINA, Philadelphia, PA）、具有聚矽氧烷核及聚丙烯酸酯殼者（例如，CLEARSTRENGTH S-2001，可得自 ATOFINA，以及 GENIOPERL P22，可得自 Wacker-Chemie GmbH, Wacker Silicones, Munich, Germany)、具有聚丙烯酸酯核及聚(甲基丙烯酸甲酯)殼者（例如 PARALOID EXL2330，可得自 Rohm and Haas，以及 STAPHYLOID AC3355 及 AC3395，可得自 Takeda Chemical Company, Osaka, Japan）、具有 MBS 核及聚(甲基丙烯酸甲酯)殼者（例如，PARALOID EXL2691A、EXL2691 及 EXL2655，可得自 Rohm and Haas）及類似者和其混合物。較佳改質劑包括以上列出之 ACRYLOID 及 PARALOID 改質劑和類似者、及其混合物。

【0045】 相對於 100 重量份的該可聚合組成物之可聚合組分，該韌化劑有用之量可等於約 1 至 35 重量份、較佳 3 至 25 重量份。該韌化劑會使該組成物在固化後增加強度而不會與該可固化組成物的組分反應或干擾固化。

【0046】 在一些實施例中，該可交聯組成物可包括填料。在一些實施例中，填料之總量係至多 50 wt.%、較佳至多 30 wt.%、而更佳至多 10 wt.%填料。填料可選自如所屬技術領域中所習知之廣泛各式材料中的一或多者，並且包括有機及無機填料。無機填料粒子包括二氧化矽、次微米二氧化矽、氧化鋁、次微米氧化鋁及美國專利第 4,503,169 號(Randklev)中所述之類型的非玻璃質微粒子。

【0047】 填料組分包括奈米大小之二氧化矽粒子、奈米大小之金屬氧化物粒子、及其組合。奈米填料亦描述於 U.S. 7,090,721（Craig

等人）、7,090,722（Budd 等人）、7,156,911（Kangas 等人）、及 7,649,029（Kolb 等人）中。

【0048】 在一些實施例中，該填料可經表面改質。有各式習用方法可用來對奈米粒子之表面進行改質，例如將表面改質劑加至奈米粒子（例如，以粉末或膠狀分散體形式），並讓該表面改質劑與奈米粒子反應。其他有用之表面改質程序係描述於以下文獻中：例如美國專利第 2,801,185 號(Iler)、以及美國專利第 4,522,958 號（Das 等人）U.S. 6,586,483（Kolb 等人），各案係以引用方式併入本文中。

【0049】 表面改質基團可衍生自表面改質劑。表面改質劑可由式 X-Y 來示意代表，其中該 X 基團能夠附接至粒子表面（即，二氧化矽粒子之矽醇基團），而該 Y 基團係反應性或非反應性官能基。非官能基不會與該系統中之其他組分（例如，基材）反應。非反應性官能基可經選擇以使得該粒子相對較具極性、相對較不具極性或相對非極性。在一些實施例中，該非反應性官能基「Y」係親水性基團，諸如酸基團（包括羧酸基、磺酸基及磷酸基）、銨基或聚(氧基伸乙基)基團、或羥基。在其他實施例中，「Y」可係反應性官能基，諸如乙烯系不飽和可聚合基團，包括乙烯基、烯丙基、乙烯基氧基、烯丙基氧基、及(甲基)丙烯醯基，其可與該可聚合樹脂或單體自由基聚合。

【0050】 此等可選之表面改質劑使用之量可使得該等二氧化矽奈米粒子之表面官能基（Si-OH 基團）的 0 至 100%、通常 1 至 90%（若存在）進行官能基化。官能基數目係以實驗方式測定，其中多量的奈米粒子係與過量的表面改質劑反應，使得所有可用反應性部位皆經表面改

質劑官能基化。較低的官能基化百分比隨後可自該結果計算得到。一般而言，表面改質劑使用之量係足夠提供表面改質劑相對於無機奈米粒子重量之等重量的至多達兩倍。在使用時，表面改質劑對無機奈米粒子之重量比較佳係 2:1 至 1:10。如果所欲者係經表面改質之二氧化矽奈米粒子，較佳係在將奈米粒子結合至該塗料組成物中前，先對奈米粒子進行改質。

【0051】 本發明之可聚合組成物亦可用於硬塗層及結構性或半結構性黏著劑之製備中。用語「硬塗層（hardcoat 或 hardcoat layer）」意指位於物體外表面上的層或塗層，其中該層或塗層係經過設計以至少保護該物體免受於磨損。

【0052】 本揭露提供硬塗層組成物，其包含式 I 及 II 之氧化還原起始劑系統、及包含二（較佳三）或更多個(甲基)丙烯酸酯基團之多官能性(甲基)丙烯酸酯單體、及/或多官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物和可選地(甲基)丙烯酸酯官能性稀釋劑。

【0053】 在一些實施例中，該可聚合組成物提供結構性及/或半結構性黏著劑組成物，其中該部分固化組成物可設置在兩基材（或黏附體）之間，然後完全固化以在該等基材之間實現結構性或半結構性接合。「半結構性黏著劑(semi-structural adhesives)」是指具有至少約 0.5 MPa、更佳至少約 1.0 MPa、而最佳至少約 1.5 MPa 之重疊剪切強度的經固化黏著劑。然而，該等具有特別高重疊剪切強度之經固化黏著劑被稱為結構性黏著劑。「結構性黏著劑(structural adhesives)」係具有至少約 3.5

MPa、更佳至少約 5 MPa、而最佳至少約 7 MPa 之重疊剪切強度的經固化黏著劑。

【0054】 有用之多官能性(甲基)丙烯酸酯單體包含三或更多個(甲基)丙烯酸酯基團。多官能性(甲基)丙烯酸酯單體可用於本發明之實施中，因為其等會使該硬塗層增加耐磨性。包含三或更多個(甲基)丙烯酸酯基團之較佳多官能性(甲基)丙烯酸酯單體包括三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(TMPTA)、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯(Sartomer 355)、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(Sartomer 399)、二新戊四醇羥基五(甲基)丙烯酸酯(DPHPA)、甘油丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲丙烷三(甲基)丙烯酸酯、及其混合物。本發明之另一種有用輻射可固化組分係多官能性(甲基)丙烯酸酯單體寡聚物類，其具有二或更多個(甲基)丙烯酸酯基團，並且具有在約 400 至 2000 之範圍內的平均分子量(Mw)。

【0055】 有用之多官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物包括聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、及(甲基)丙烯酸酯化環氧(甲基)丙烯酸酯。(甲基)丙烯酸酯化環氧(甲基)丙烯酸酯及聚酯(甲基)丙烯酸酯係最佳者，因為其等傾向具有相對低黏度，因而容許藉由旋轉塗佈方法施加出更均勻的層。具體而言，較佳之多官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物包括可購自 UCB Radcure, Inc. of Smyrna, Georgia 且以下列商標名稱銷售者：Ebecryl (Eb): Eb40（四官能性丙烯酸酯化聚酯寡聚物）、ENO（聚酯四官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物）、Eb81（多官能性(甲基)烯酸酯化聚酯寡聚物)、Eb600(雙酚 A 環氧二(甲基)丙烯酸酯)、Eb605

（以25%三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯稀釋之雙酚A環氧二(甲基)丙烯酸酯）、Eb639（酚醛清漆聚酯寡聚物）、Eb2047（三官能性丙烯酸酯化聚酯寡聚物）、Eb3500（二官能性雙酚A寡聚物丙烯酸酯）、Eb3604（多官能性聚酯寡聚物丙烯酸酯）、Eb6602（三官能性芳族胺甲酸脂丙烯酸酯寡聚物）、Eb8301（六官能性脂族胺甲酸脂丙烯酸酯）、EbW2（二官能性脂族胺甲酸脂丙烯酸酯寡聚物）、及其混合物。其中，最佳者係Eb 600、Eb605、Eb80、及Eb81。

【0056】 在一些實施例中，該等多官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物可包含具有側接可聚合基團之反應性寡聚物，其包含：

a) 大於50重量份、較佳大於75重量份、最佳大於80重量份的(甲基)丙烯酸酯單體單元；

b) 0.5至10重量份、較佳1至5重量份、最佳1至3重量份的具有側接自由基可聚合官能基之單體單元；

c) 0至20重量份的其他極性單體單元，其中該等單體單元之總和係100重量份。

【0057】 該反應性寡聚物可自身氧化還原聚合，或與多官能性丙烯酸酯（諸如己二醇二(甲基)丙烯酸酯）氧化還原聚合。該單體組分可進一步包含如所述之稀釋劑單體。該具有側接可聚合基團之反應性寡聚物可如US 7598298（Lewandowski等人）、US 7342047（Lewandowski等人）及US 7074839（Fansler等人）中所述製備，各案係以引用方式併入本文中。

【0058】 該等(甲基)丙烯酸酯官能性稀釋劑（本文中亦稱為「反應性稀釋劑」）係相對低分子量之單或二官能性非芳族(甲基)丙烯酸酯單體。這些相對低分子量反應性稀釋劑係有利地具有相對低黏度，例如在 25℃小於約 30 厘泊(cps)。二官能性非芳族(甲基)丙烯酸酯相較於單官能性非芳族(甲基)丙烯酸酯通常係較佳者，因為二官能性非芳族(甲基)丙烯酸酯容許更快速之固化時間。較佳反應性稀釋劑包括 1,6 -己二醇二(甲基)丙烯酸酯（HDDA，來自 UCB Radcure, Inc. of Smyrna, Georgia）、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異莰酯(1130A, Radcure)、2(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯（以商標名稱 Sartomer 256 銷售，來自 SARTOMER Company, Inc. of Exton, Pennsylvania）、N-乙烯基甲醯胺(Sartomer 497)、(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲酯(Sartomer 285)、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(Sartomer 344)、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯(Radcure)、新戊二醇二烷氧基二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、及其混合物。

【0059】 在一些實施例中，該可聚合組成物可包含：

20 至 80 wt.%的多官能性(甲基)丙烯酸酯單體及/或多官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物；

0 至 25 wt.%範圍的(甲基)丙烯酸酯稀釋劑，（0 至 25 wt.%）；

20 至 75 wt.%的二氧化矽（自身，無論是否經官能基化），以及

基於該可聚合組成物之總重量，約 0.1 重量百分比至約 5.0 重量百分比的該氧化還原起始劑。

【0060】 在一些實施例中，二氧化矽（包括經習用表面改質劑改質之二氧化矽及未經改質之二氧化矽）之量係 20 至 75 wt.%、較佳 50 至 70 wt.%。

【0061】 填料組分包括奈米大小之二氧化矽粒子、奈米大小之金屬氧化物粒子、及其組合。奈米填料亦描述於美國專利第 7,090,721 號（Craig 等人）、第 7,090,722 號（Budd 等人）、第 7,156,911 號（Kangas 等人）、及第 7,649,029 號（Kolb 等人）中。

【0062】 本案聚合可以大批量方式進行，或在溶劑中進行。溶劑（較佳係有機者）可用來協助該起始劑及起始劑系統在該等可聚合單體中之溶解，並且作為加工助劑。較佳的是，此等溶劑不會與組分反應。在少量溶劑中製備該過渡金屬錯合物之濃縮溶液以簡化該可聚合組成物的製備可能是有利的。

【0063】 合適溶劑包括醚類，諸如二乙基醚、乙基丙基醚、二丙基醚、甲基三級丁基醚、二-三級丁基醚、甘醇二甲醚（二甲氧基乙烷）、二甘醇二甲醚(diglyme)、二乙二醇二甲基醚；環狀醚類如四氫呋喃及二噁烷；烷烴；環烷烴；芳族烴溶劑如苯、甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯；鹵化烴溶劑；乙腈；內酯如丁內酯、及戊內酯；酮類如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、及環己酮；碸類如環丁碸、3-甲基環丁碸、2,4-二甲基環丁碸、丁二烯碸、甲基碸、乙基碸、丙基碸、丁基碸、甲基乙烯基碸、2-(甲基磺醯基)乙醇、及 2,2'-磺醯基二乙醇；亞碸如二甲亞碸；環狀碳酸酯如碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯和碳酸伸乙烯酯；羧酸酯如乙酸乙酯、甲基賽路蘇™ (Methyl Cellosolve™)及甲酸甲

酯；及其他溶劑，諸如二氯甲烷、硝基甲烷、乙腈、亞硫酸乙二醇酯及1,2-二甲氧基乙烷（甘醇二甲醚）、此等溶劑之混合物、及超臨界溶劑（諸如 CO_2）。本發明之聚合亦可根據習知懸浮、乳液及沉澱聚合方法來進行。

【0064】 較佳的是，該氧化還原起始劑系統之單體及組分係經選擇，以使得起始速率不低於比該聚合物自由基之增長速率及/或所產生自由基至該聚合物自由基之轉移速率慢上 1,000 倍（較佳不低於 100 倍）。在本申請案中，「增長(propagation)」係指聚合物自由基與單體形成聚合物-單體加成自由基之反應。

【0065】 聚合可在-78 至 200℃、較佳 0 至 160℃而最佳 20 至 100℃之溫度下進行。反應進行之時間長度應足夠將至少 10%（較佳至少 50%、更佳至少 75%而最佳至少 90%）的單體轉化為聚合物。一般而言，反應時間將係數分鐘至 5 天、較佳 30 分鐘至 3 天、而最佳 1 至 24 小時。

【0066】 較佳的是該可聚合組成物包含「兩部分式」系統，其中該等可聚合單體及該過渡金屬錯合物係在第一混合物中，而該氧化劑、該還原劑及任何填料係在第二混合物中。可將這兩部分組合、可選地塗佈在一基材上、且藉由曝露於光化輻射來起始氧化還原。

【0067】 可加以組合之該可聚合組成物及該氧化還原起始劑系統，可經活化 UV 輻射照射以斷裂或碎裂出該光不穩定過渡金屬錯合物、起始該氧化還原循環並聚合該（等）可聚合組分。UV 光源可以有兩種類型：1)相對低強度的光源，例如背光，其通常提供 10 mW/cm^2

或更低強度（如根據 United States National Institute of Standards and Technology 所認可之程序，例如使用 Electronic Instrumentation & Technology, Inc., Sterling, VA 所製造之 Uvimap™ UM 365 L-S 輻射計測量）之波長範圍 280 至 400 奈米的光，及 2)相對高強度的光源，例如中壓汞燈，其通常提供大於 10 mW/cm^2、較佳地在 15 及 450 mW/cm^2 之間之強度。若將光化輻射用來完全或部分聚合該可聚合組成物，高強度及短曝露時間係較佳者。強度範圍可從約 0.1 至約 150 mW/cm^2、較佳地從約 0.5 至約 100 mW/cm^2、及更佳地從約 0.5 至約 50 mW/cm^2。亦可使用 UV LED，諸如 Clearstone UV LED 燈 (Clearstone Technologies Inc., Hopkins, MN 385 nm)。

【0068】 上述組成物可使用針對特定基材加以適當修改的習知塗佈技術而塗佈於基材上。舉例而言，這些組成物可藉由諸如輥塗、淋塗、浸塗、旋轉塗佈、噴塗、刮刀塗佈及模塗等方法而施加至各種固體基材。此等各種塗佈方法允許組成物以可變厚度置於基材上，從而允許組成物之更廣範圍用途。

【0069】 該等可聚合組成物可使用習用塗佈技術塗佈於各式可撓性及不可撓性基材上以產生經塗佈物品。可撓性基材在本文中定義為習用為膠帶背襯之任何材料或可為任何其他可撓性材料。實例包括但不限於塑膠膜，諸如聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚酯（聚苯二甲酸乙二酯）、聚碳酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA)、乙酸纖維素酯、三乙酸纖維素酯、及乙基纖維素。可使用發泡體背襯。

【0070】 在一些較佳實施例中，該基材可經選擇以對於用來起始氧化還原循環之 UV 輻射而言係為透明。之後可穿透該透明基材之厚度而起始該經塗佈物品。在其他實施例中，該基材對於入射光化輻射而言可係不透明。可在接合封閉前起始該具有一層可聚合組成物之經塗佈物品，而一旦起始聚合將會持續進行。

【0071】 本揭露進一步提供包含該氧化還原起始劑系統之可固化牙科組成物。雖然各式可固化牙科組成物已有所描述，在具有改善之性質（諸如改善的作業時間、減少的應力撓曲及/或降低的收縮）同時又維持足夠機械性質和固化深度的組成物中，業界會發現有利之處。

【0072】 如本文中所使用，「牙科組成物(dental composition)」係指能夠黏附至或被接合至口腔表面之材料，其可選地包含填料。一種可固化牙科組成物可用來將牙科物品接合至牙齒結構、在牙齒表面上形成塗層（例如，密封劑或清漆）、用作為直接置入口中並原位固化之贋復物、或另用來在口外製造義體並隨後將該義體黏附於口內。

【0073】 可固化牙科組成物包括例如黏著劑（例如，牙科及/或矯正黏著劑）、膠合劑（例如，樹脂改質玻璃離子聚合物膠合劑、及/或矯正膠合劑）、底劑（例如，矯正底劑）、襯墊（施用至蛀洞底部以降低牙齒敏感度）、塗料如密封劑（例如，小凹裂溝(pit and fissure)）、和清漆；和樹脂贋復物（亦稱為直接複合物）如牙科填補物、以及牙冠、牙橋、及用於牙科植體之物品。經高度填充之牙科組成物亦用於研磨胚料，可自該等研磨胚料研磨出牙冠。複合物係經高度填充之糊體，其設計適用於填補牙齒結構中的顯著缺陷。牙科膠合體係填充度及黏度比複

合物低之材料，並且一般作為額外材料之接合劑，諸如嵌體、鑲體及類似者，或者如果施加並固化在層中，則作為填補材料。牙科膠合劑亦可用於永久接合牙科贋復體，諸如將牙冠或牙橋接合至牙齒表面或植體支台(implant abutment)。

【0074】 如本文中所使用：

「牙科物品(dental article)」係指可黏附（例如，接合）至牙齒結構或牙科植體之物品。牙科物品包括例如牙冠、牙橋、貼片、嵌體、鑲體、填補物、矯正器械和裝置。

【0075】 「矯正器械(orthodontic appliance)」係指任何預期用來接合至牙齒結構之裝置，包括但不限於矯正托架(orthodontic bracket)、頰側管(buccal tube)、舌側固持器(lingual retainer)、矯正環帶(orthodontic band)、咬合擴張器(bite opener)、鈕件(button)、及扣件(cleat)。該器械具有用於承接黏著劑之底座並且其可係由金屬、塑膠、陶瓷、或其組合所製成之凸緣。或者，該底座可係自經固化黏著層（即單層或多層黏著劑）所形成之訂製底座。

【0076】 「口腔表面(coral surface)」係指口腔環境中之軟質或硬質表面。硬質表面一般包括牙齒結構，包括例如天然或人造牙齒表面、骨頭、及類似者。

【0077】 「可固化(curable)」係描述可藉由自由基方式聚合或交聯之材料或組成物，諸如藉由用光化輻射照射以引發聚合及/或交聯；「經硬化(hardened)」係指已經固化（例如，聚合或交聯）之材料或組成物。

【0078】 「起始劑(initiator)」係指起始樹脂之固化的事物。起始劑可包括例如聚合起始劑系統、光起始劑系統、熱起始劑系統及/或氧化還原起始劑系統。

【0079】 「自蝕刻(self-etching)」組成物係指無需用蝕刻劑預處理牙科結構表面即會接合至牙科結構表面之組成物。較佳的是，自蝕刻組成物亦可作用為自底劑(self-primer)，其中未另行使用蝕刻劑或底劑。

【0080】 「自黏著劑(self-adhesive)」組成物係指無需用底劑或接合劑預處理牙科結構表面即能夠接合至牙科結構表面之組成物。較佳的是，自黏著劑組成物亦係其中未另行使用蝕刻劑之自蝕刻組成物。

【0081】 「牙科結構表面(dental structure surface)」係指牙齒結構（例如，琺瑯質、牙本質、及齒骾質）及骨頭。

【0082】 「未經切割(uncut)」牙科結構表面係指尚未藉由切削、研磨、鑽孔等來預備之牙科結構表面。

【0083】 「未經處理(untreated)」牙科結構表面係指在施用本發明之自蝕刻黏著劑或自黏著劑組成物前，尚未用蝕刻劑、底劑、或接合劑處理之牙齒或骨頭表面。

【0084】 「未經蝕刻(unetched)」牙科結構表面係指在施用本發明之自蝕刻黏著劑或自黏著劑組成物之前，尚未用蝕刻劑處理之牙齒或骨頭表面。

【0085】 該未經填充可固化牙科組成物之可聚合樹脂部分中的該氧化還原起始劑系統總量一般係不大於 5 wt.%。一般而言，氧化還原

起始劑系統之量係該未經填充牙科組成物之可聚合部分的約 0.1 至 5 wt.%。

【0086】 該等可固化牙科組成物包含至少一種乙烯系不飽和樹脂單體或寡聚物並結合該氧化還原起始劑系統。在一些實施例中，諸如底劑，該乙烯系不飽和單體可係單官能性，即具有單一個（例如，末端）乙烯系不飽和基團。在其他實施例中，諸如牙科贋復體，該乙烯系不飽和單體係多官能性。詞組「多官能性乙烯系不飽和(multifunctional ethylenically unsaturated)」意指該等單體各包含至少兩個乙烯系不飽和（例如，自由基）可聚合基團，諸如(甲基)丙烯酸酯基團。

【0087】 該牙科組成物中之可固化樹脂量會隨所欲之終端用途（黏著劑、膠合劑、贋復物等）而變化並且可用相對於該牙科組成物之（未經填充）可聚合樹脂部分的方式來表示。對於該組成物進一步包含填料之有利實施例而言，單體濃度亦可用相對於總（即經填充）組成物的方式來表示。當該組成物不含填料時，該可聚合樹脂部分即等同於總組成物。

【0088】 在有利實施例中，該可固化牙科樹脂之此等乙烯系不飽和基團包括(甲基)丙烯醯基，諸如(甲基)丙烯醯胺及(甲基)丙烯酸酯。其他乙烯系不飽和可聚合基團包括乙烯基及乙烯基醚。該等乙烯系不飽和末端可聚合基團較佳係(甲基)丙烯酸酯基團，尤其是針對於該氧化還原起始劑系統存在下藉由曝露於光化（例如，UV 及可見光）輻射而經硬化之組成物。再者，相較於丙烯酸酯官能性，甲基丙烯酸酯官能性在

可固化牙科組成物中一般係較佳者。該乙烯系不飽和單體可包含如所屬技術領域中所習知之各式用於牙科組成物的乙烯系不飽和單體。

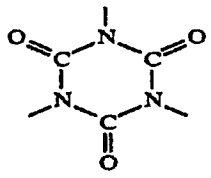
【0089】 在有利實施例中，該牙科組成物包含一或多種具有低體積收縮率單體之牙科樹脂。較佳（例如，經填充）可固化牙科組成物（可用於贗復體如填補物及牙冠）包含一或多種低體積收積率樹脂，使得該組成物展現小於約 2%、較佳不大於 1.80%、更佳不大於 1.60%之沃次收縮率(Watts Shrinkage)。在有利實施例中，沃次收縮率不大於 1.50%、或不大於 1.40%、或不大於 1.30%，而在一些實施例中不大於 1.25%、或不大於 1.20%、或不大於 1.15%、或不大於 1.10%。

【0090】 較佳低體積收縮率單體包括三聚異氰酸酯(isocyanurate)樹脂，諸如 U.S.S.N.2013/0012614（Abuelyaman 等人）中所述；三環癸烷樹脂，諸如 U.S.S.N 2011/041736（Eckert 等人）中所述；具有至少一個環狀烯丙系硫化物部分(cyclic allylic sulfide moiety)之可聚合樹脂，諸如 U.S. 7,888,400（Abuelyaman 等人）中所述；亞甲基二硫雜環庚烷矽烷(methylene dithiepane silane)樹脂，如 US 6,794,520（Moszner 等人）中所述；及含二、三、及/或四(甲基)丙烯醯基之樹脂，諸如 U.S. 2010/021869（Abuelyaman 等人）中所述；以上各案均以引用方式併入本文中。

【0091】 在有利實施例中，大部分的該未經填充可聚合樹脂組成物包含一或多種低體積收縮率單體（「低收縮率單體」）。舉例而言，至少 50%、60%、70%、80%、90%或更高的該未經填充可聚合樹脂可包含低體積收縮率單體。

【0092】 在一個實施例中，該牙科組成物包含至少一種三聚異氰酸樹脂。該三聚異氰酸酯樹脂包含作為三聚異氰酸酯核結構之三價三聚異氰酸及至少兩個經由一個（例如，二價）鍵聯基團鍵結至該三聚異氰酸酯核結構之至少二個氮原子的乙烯系不飽和（例如，自由基）可聚合基團。該鍵聯基團係在該三聚異氰酸酯核結構之氮原子與該末端乙烯系不飽和基團之間的整個原子鏈。該乙烯系不飽和自由基可聚合基團一般係經由一（例如，二價）鍵聯基團鍵結至核或主鏈單位。

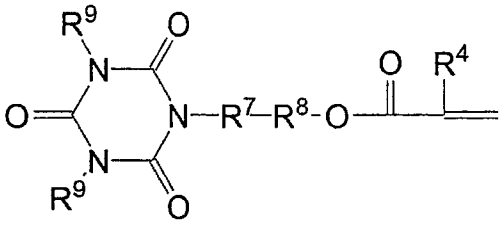
【0093】 該三價三聚異氰酸酯核結構通常具有下式：



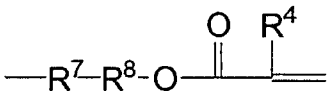
。

【0094】 該二價鍵聯基團包含至少一個氮、氧或硫原子。此類氮、氧或硫原子會形成胺甲酸酯、酯、硫酯、醚、或硫醚鍵聯。對於提供改善之性質（諸如降低的收縮率、及/或提高的機械性質，例如對徑抗張強度(DTS)）而言，醚及特別是酯鍵聯可能比包含胺甲酸酯鍵聯之三聚異氰酸酯樹脂來得有利。因此，在一些實施例中，該三聚異氰酸酯樹脂之二價鍵聯基團不含胺甲酸酯鍵聯。在一些有利的實施例中，該二價鍵聯基團包含酯鍵聯，諸如脂族或芳族二酯鍵聯。

【0095】 該三聚異氰酸酯單體一般具有下列通式：



其中 R^7 係(雜)烴基(hydrocarbyl)，包括直鏈、支鏈或環狀伸烷基、伸芳基、或伸烷芳基(alkarylene)，並且可選地包括一雜原子（例如，氧、氮、或硫）；R^4 係氫或 C1-C4 烷基；R^8 係雜烴基，包括伸烷基、伸芳基、或伸烷芳基鍵聯基團，該等鍵聯基團包含至少一個選自胺甲酸脂、酯、硫酯、醚、或硫醚之部分、及此等部分之組合；並且該等 R^9 基團之至少一者係



。

【0096】 R^7 一般係具有不多於 12 個碳原子之直鏈、支鏈或環狀伸烷基，可選地包括雜原子。在一些有利的實施例中，R^7 具有不多於 8、6、或 4 個碳原子。在一些有利的實施例中，R^7 包含至少一羥基部分。

【0097】 在一些實施例中，R^8 包含脂族或芳族酯鍵聯，諸如二酯鍵聯。

【0098】 在一些實施例中，R^8 進一步包含一或多個醚部分。因此，該鍵聯基團可包含酯或二酯部分與一或多個醚部分之組合。

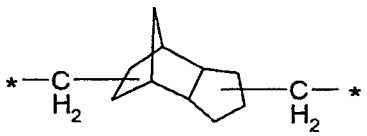
【0099】 對於該三聚異氰酸酯係二(甲基)丙烯酸酯單體之實施例而言，R^9 係氫、烷基、芳基、或烷芳基，可選地包括雜原子。

【0100】 本文中所述之可固化未經填充牙科組成物的可聚合樹脂部分可包含至少 10 wt.%、15 wt.%、20 wt.%、或 25 wt.%的多官能性乙烯系不飽和三聚異氰酸酯樹脂。該三聚異氰酸酯樹脂可只包含一種單體或包含二或更多種三聚異氰酸酯樹脂之摻合物。該可固化牙科組成物之未經填充可聚合樹脂部分的三聚異氰酸酯樹脂總量一般不高於 90 wt.%、85 wt.%、80 wt.%、或 75 wt.%。

【0101】 本文中所述之經填充可固化牙科組成物一般包含至少 5 wt.%、6 wt.%、7 wt.%、8 wt.%、或 9 wt.%的多官能性乙烯系不飽和三聚異氰酸酯樹脂。該經填充可硬化（即可聚合）牙科組成物之三聚異氰酸酯樹脂總量一般不大於 20 wt.%、或 19 wt.%、或 18 wt.%、或 17 wt.%、或 16 wt.%、或 15 wt.%。

【0102】 在另一個實施例中，該牙科組成物包含至少一種三環癸烷樹脂。該三環癸烷樹脂可只包含一種單體或包含二或更多種三環癸烷樹脂之摻合物。該（即未經填充）可聚合樹脂部分或經填充可硬化（即可聚合）組成物中之多官能性乙烯系不飽和三環癸烷單體濃度可相同於剛才針對該多官能性乙烯系不飽和三聚異氰酸酯單體所述者。

【0103】 三環癸烷單體通常具有下列核結構（即主鏈單元(U)）：

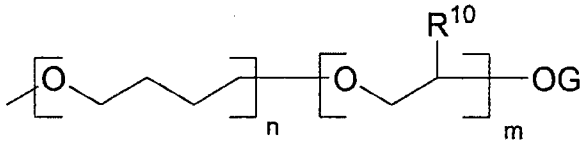


。

【0104】 若為三環癸烷樹脂該主鏈單元(U)一般包含一或兩個經由醚鍵聯鍵結至該主鏈單元(U)之間隔單元(S)。至少一個間隔單元(S)

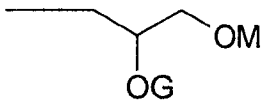
包含 $CH(R^{10})$-OG 鍵，其中各基團 G 包含(甲基)丙烯酸酯部分，而 R^{10} 包含至少一個選自氫、烷基、芳基、烷芳基及其組合之基團。在一些實施例中，R^{10} 係氫、甲基、苯基、苯氧甲基、及其組合。G 可經由胺甲酸酯部分而鍵結至間隔單元(S)。

【0105】 在一些實施例中，間隔單元(S)一般包含



其中 m 係 1 至 3；n 係 1 至 3；且 R^{10} 係氫、甲基、苯基、苯氧甲基。

【0106】 在其他實施例中，間隔單元(S)一般包含



其中 M =芳基。

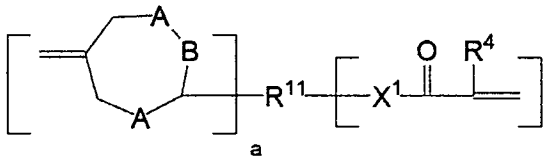
【0107】 在一些實施例中，該組成物以約 1.5:1 至 1:1.5 範圍之重量比包含多官能性乙烯系不飽及三聚異氰酸酯單體及多官能性乙烯系不飽和三環癸烷單體。

【0108】 在一些實施例中，該可固化牙科組成物包含一種具有至少一個環狀烯丙系硫化物部分之可聚合樹脂，該環狀烯丙系硫化物部分帶有至少一個(甲基)丙烯醯基部分。

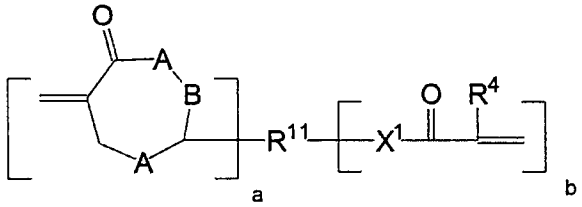
【0109】 該環狀烯丙系硫化物部分一般包含至少一個 7 或 8 員環，該環具有兩個雜原子在環中，其中一個雜原子係硫。更一般而言兩個雜原子皆係硫，其可選地存在為 SO、SO_2、或 S-S 部分之部分。在

其他實施例中，該環可包含硫原子加上不同之第二雜原子在環中，諸如氧或氮。此外，該環狀烯丙系部分可包含多個環結構，即可具有二或更多個環狀烯丙系硫化物部分。該(甲基)丙烯醯基部分較佳係(甲基)丙烯醯基氧基（即(甲基)丙烯酸酯部分）或(甲基)丙烯醯基胺基（即(甲基)丙烯醯胺部分）。

【0110】 在一個實施例中，該低收縮率樹脂包括由下式所代表者：



、或



在以上式中，各 A 可獨立選自 S、O、N、C（例如，$C(R^{10})_2$，其中各 R^{10} 獨立係 H 或有機基團）、SO、SO_2、N-烷基、N-醯基、NH、N-芳基、羧基或羰基，前提是至少一個 X 係 S 或包含 S 之基團。較佳的是，各 A 係硫。

【0111】 B 係伸烷基（例如，亞甲基、伸乙基等），其可選地包括雜原子、羰基、或醯基；或者不存在，從而指出該環之大小，一般係 7 至 10 員環，然而更大之環亦已設想到。較佳的是，該環係 7 或 8 員環，而 B 因此分別係不存在的或係亞甲基。在一些實施例中，B 係不存

在的或係 C1 至 C3 伸烷基（可選地包括雜原子）、羰基、醯基、或其組合。

【0112】 X^1 獨立係–O-或–NR^4-，其中 R^4 係 H 或 C_1-C_4 烷基。

【0113】 R^{11} 基團代表選自伸烷基（一般具有多於一個碳原子，即排除亞甲基）、可選地包括雜原子（例如，O、N、S、S-S、SO、SO_2）之伸烷基、伸芳基、環脂族、羰基、矽氧烷、醯胺基(-CO-NH-)、醯基(-CO-O-)、胺甲酸酯(-O-CO-NH-)、和脲(-NH-CO-NH-)基團、及其組合。在某些實施例中，R'包含伸烷基，一般係亞甲基或更長基團，其可係直鏈或支鏈，並且可係未經取代，或經芳基、環烷基、鹵素、腈、烷氧基、烷胺基、二烷胺基、烷硫基、羰基、醯基、醯氧基、醯胺基、胺甲酸酯基團、脲基團、環狀烯丙系硫化物部分、或其組合。

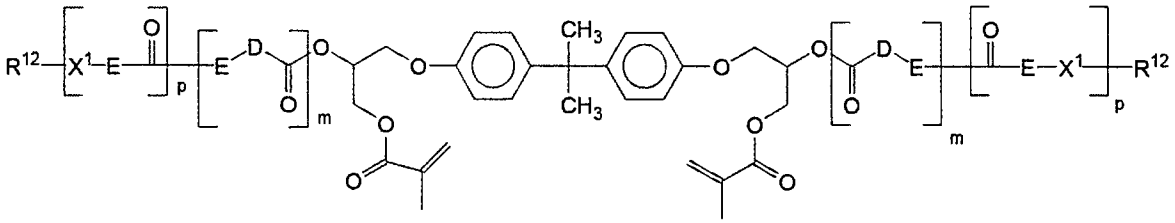
【0114】 R^4 係 H 或 C_1-C_4 烷基，且「a」及「b」獨立係 1 至 3。

【0115】 可選地該環狀烯丙系硫化物部分可進一步在環上經一或多個選自下列之基團所取代：直鏈或支鏈烷基、芳基、環烷基、鹵素、腈、烷氧基、烷胺基、二烷胺基、烷硫基、羰基、醯基、醯氧基、醯胺基、胺甲酸酯基團、及脲基團。較佳的是，所選取代基不會干擾硬化反應。較佳者係包含未經取代亞甲基成員之環狀烯丙系硫化物結構。

【0116】 典型低收縮率單體可包含 8 員環狀烯丙系硫化物部分，該部分具有兩個硫原子在環中且其鍵聯基係以一醯基（即環-OC(O)-）直接附接至環之 3-位置。一般而言，該混合單體之重量平均分子量(MW)係在約 400 至約 900 之範圍內，且在一些實施例中係至少 250、更一般至少 500、而最一般至少 800。

【0117】 納入具有至少一個環狀烯丙系硫化物部分之可聚合化合物可帶來低體積收縮率結合高對徑抗張強度之增效組合。

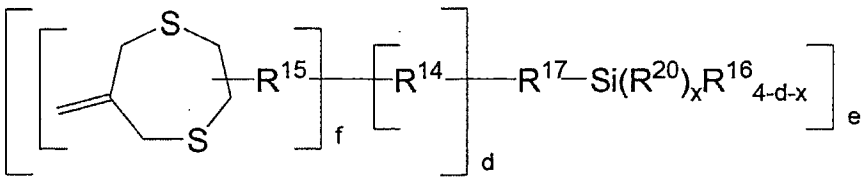
【0118】 在另一個實施例中，該牙科組成物包含一種低收縮率樹脂，該樹脂包括至少一種具有下列通式之含二、三及/或四(甲基)丙烯醯基的樹脂：



其中：各 X^1 獨立係–O-或–NR^4-，其中 R^4 係 H 或 C_1-C_4 烷基；

D 及 E 各獨立代表有機基團，而 R^{12} 代表-C(O)C(CH_3)=CH_2，且/或 p= 0 而 R^{12} 代表 H、-C(O)CH=CH_2、或-C(O)C(CH_3)=CH_2，前提是至少一個 R^{12} 係(甲基)丙烯酸酯；各 m 係 1 至 5；p 及 q 獨立係 0 或 1。雖然此材料係雙酚 A 之衍生物，當採用其他低體積收縮率單體諸如三聚異氰酸酯及/或三環癸烷單體時，該牙科組成物不含衍生自雙酚 A 之(甲基)丙烯酸酯單體。此等樹脂係描述於 WO 2008/082881（Abuelyaman 等人）中。

【0119】 在另一個實施例中，該低收縮率牙科樹脂可選自 U.S. 6,794,520（Moszner 等人）中所述之亞甲基二硫雜環庚烷矽烷，該案係以引用方式併入本文中。此等樹脂具有下列通式



其中 R^{14} 係具有 1 至 10 個碳原子之飽和或不飽和脂族或脂環族烴基，其可經一或多個氧及/或硫原子插入並且可含有一或多個酯、羰基、醯胺及/或胺甲酸酯基團，或者係具有 6 至 18 個碳原子之芳族或雜芳族烴基，該等烴基能夠係經取代或未經取代；R^{15} 具有賦予 R^{14} 的意涵之一者或不存在；R^{16} 具有賦予 R^{14} 的意涵之一者或不存在；R^{17} 係等於 $-(CHR^{19})_n-$、$-W-CO-NH-(CHR^{19})_n-$、$-Y-CO-NH-R^{18}-$、$-(CHR^{19})_n$、$-SR^{18}-$、$-CO-O-R^{18}-$或係不存在的，而 n 係等於 1 至 4，R^{19} 係氫、C_1 至 C_{10} 烷基或 C_6 至 C_{10} 芳基，R^{18} 具有賦予 R^{14} 的意涵之一者，而 W 代表 O 或 S 原子或係不存在的；並且 R^{18} 及 R^{19} 能夠係經取代或未經取代；R^{20} 係可水解基團；d、e、f 及 x 彼此各獨立係 1、2 或 3；且 d+x 之總和=2 至 4。

【0120】 該多官能性低收縮率樹脂在約 25℃下係（例如，高度）黏性液體，但仍可流動。可用 Haake RotoVisco RV1 裝置測量（如 2010 年 7 月 2 日提出申請之 EP 申請案第 10168240.9 號中所述）之黏度一般係至少 300、或 400、或 500 Pa*s 並且不高於 10,000 帕斯卡-秒(Pa*s)。在一些實施例中，黏度不大於 5000 或 2500 Pa*s。

【0121】 該牙科組成物之乙烯系不飽和樹脂在約 25℃下一般係穩定液體，代表當在室溫（約 25℃）下儲存至少 30、60、或 90 天（典

型儲放壽命）時該等樹脂不會實質聚合、結晶、或以其他方式固化。該等樹脂之黏度變化（例如，增加）程度一般不會多於初始黏度的 10%。

【0122】 尤其對於牙科贋復體組成物而言，該乙烯系不飽和樹脂通常具有至少 1.50 之折射率。在一些實施例中，折射率係至 1.51、1.52、1.53、或更高。硫原子之納入及/或一或多個芳族部分之存在可提高折射率（相對於缺乏此等取代基之相同分子量樹脂）。

【0123】 在一些實施例中，該（未經填充）可聚合樹脂可僅包含一或多種低收縮樹脂並結合該氧化還原起始劑系統。在其他實施例中，該（未經填充）可聚合樹脂包含低濃度的其他單體。所謂「其他」意指非為低體積收縮率單體之乙烯系不飽和單體，諸如(甲基)丙烯酸酯單體。

【0124】 此等其他單體之濃度一般不大於該（未經填充）可聚合樹脂部分的 20 wt.%、19 wt.%、18 wt.%、17 wt.%、16 wt.%、或 15 wt.%。此等其他單體之濃度一般不大於該經填充可聚合牙科組成物的 5 wt.%、4 wt.%、3 wt.%、或 2 wt.%。

【0125】 在一些實施例中，該牙科組成物之「其他單體」包含低黏度反應性(即可聚合)稀釋劑。反應性稀釋劑一般具有不大於 300 Pa*s 且較佳不大於 100 Pa*s、或 50 Pa*s、或 10 Pa*s 之黏度。在一些實施例中，該反應性稀釋劑具有不大於 1 或 0.5 Pa*s 之黏度。反應性稀釋劑之分子量一般相對低，具有小於 600 g/莫耳、或 550 g/莫耳、或 500 g/莫耳之分子量。反應性稀釋劑一般包含一或兩個乙烯系不飽和基團，諸如在單(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯單體之情況中。

【0126】 在一些實施例中，該反應性稀釋劑係三聚異氰酸酯或三環癸烷單體。三環癸烷反應性稀釋劑可具有大致如同先前所述之結構。在有利實施例中，該三環癸烷反應性稀釋劑包含一或兩個經由醚鍵聯連接至主鏈單元(U)之間隔單元(S)；諸如 U.S. 2011/041736（Eckert 等人）中所述；該案以引用方式併入本文中。

【0127】 該可固化牙科組成物之可固化組分可以包括廣泛各式「其他」乙烯系不飽和化合物（有或無酸官能性）、環氧官能性(甲基)丙烯酸酯樹脂、乙烯基醚、及類似者。

【0128】 該牙科組成物可包括具有一或多個乙烯系不飽和基團之自由基可聚合單體、藥劑、及聚合物。合適化合物含有至少一個乙烯系不飽和鍵結並且能夠進行加成聚合。有用乙烯系不飽和化合物之實例包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、羥基官能性丙烯酸酯、羥基官能性甲基丙烯酸酯、及其組合。

【0129】 此等自由基可聚合化合物包括單、二或多(甲基)丙烯酸酯（即丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯），諸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯、1,4-環己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲酯、雙[1-(2-丙烯醯基氧基)]-對乙氧基苯基二甲基甲烷、雙[1-(3-丙烯醯基氧

基-2-羥基)]-對丙氧基苯基二甲基甲烷、乙氧基化雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、及參羥乙基三聚異氰酸酯三(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯醯胺（即丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺），諸如(甲基)丙烯醯胺、亞甲基雙-(甲基)丙烯醯胺、及二丙酮(甲基)丙烯醯胺；胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯；聚乙二醇之雙-(甲基)丙烯酸酯（較佳具有 200 至 500 之分子量）；及乙烯基化合物，諸如苯乙烯、酞酸二烯丙酯、琥珀酸二乙烯酯、己二酸二乙烯酯及酞酸二乙烯酯。其他合適自由基可聚合化合物包括矽氧烷官能性(甲基)丙烯酸酯。如果需要，可使用二或更多種自由基可聚合化合物之混合物。

【0130】 作為「其他單體」之實例，該可固化牙科組成物亦可含有具有羥基及乙烯系不飽和基團之單體。此等材料之實例包括(甲基)丙烯酸羥烷酯，諸如(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯及(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯；甘油單或二(甲基)丙烯酸酯；三羥甲丙烷單或二(甲基)丙烯酸酯；新戊四醇單、二、及三(甲基)丙烯酸酯；山梨醇單、二、三、四、或五(甲基)丙烯酸酯；及 2,2-雙[4-(2-羥基-3-甲基丙烯醯基氧基丙氧基)苯基]丙烷(bisGMA)。合適乙烯系不飽和化合物可得自廣泛各式商業來源，諸如 Sigma-Aldrich, St. Louis。

【0131】 基於該未經填充組成物之總重量，該可固化牙科組成物可包括至少 1 wt.%、至少 3 wt.%、或至少 5 wt.%具有羥基官能性之乙烯系不飽和化合物。該等組成物可包括至多 80 wt.%、至多 70 wt.%、或至多 60 wt.%具有羥基官能性之乙烯系不飽和化合物。

【0132】 作為「其他」單體之實例，本文中所述之牙科組成物可包括一或多種呈具有酸官能性之乙烯系不飽和化合物之形式的可固化組分。當存在時，該可聚合組分可選地包含具有酸官能性之乙烯系不飽和化合物。較佳的是，該酸官能性包括碳、硫、磷或硼之含氧酸（即含有氧的酸）。此等酸官能性「其他」單體會促進該等牙科組成物之自黏著或自蝕刻，如 U.S. 2005/017966（Falsafi 等人）中所述，該案係以引用方式併入本文中。

【0133】 如本文中所使用，具有酸官能性之乙烯系不飽和化合物係意欲包括具有乙烯系不飽和官能性與酸官能性及/或酸前驅物官能性之單體、寡聚物、及聚合物。酸前驅物官能性包括例如酸酐、醯鹵化物、焦磷酸化物。酸官能性可包括羧酸官能性、磷酸官能性、膦酸官能性、磺酸官能性、或其組合。

【0134】 具有酸官能性之乙烯系不飽和化合物包括例如 α,β-不飽和酸性化合物，諸如甘油磷酸酯單(甲基)丙烯酸酯、甘油磷酸酯二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯（例如，HEMA）磷酸酯、雙((甲基)丙烯醯基氧基乙基)磷酸酯、雙((甲基)丙烯醯基氧基丙基)磷酸酯、雙((甲基)丙烯醯基氧基)丙基氧基磷酸酯、(甲基)丙烯醯基氧基己基磷酸酯、雙((甲基)丙烯醯基氧基己基)磷酸酯、(甲基)丙烯醯基氧基辛基磷酸酯、雙((甲基)丙烯醯基氧基辛基)磷酸酯、(甲基)丙烯醯基氧基癸基磷酸酯、雙((甲基)丙烯醯基氧基癸基)磷酸酯、己內酯甲基丙烯酸酯磷酸酯、檸檬酸二或三-甲基丙烯酸酯、多(甲基)丙烯酸酯化寡順丁烯二酸、多(甲基)丙烯酸酯化多順丁烯二酸、多(甲基)丙烯酸酯化多(甲基)丙烯

酸、多(甲基)丙烯酸酯化多羰基-多磷酸、多(甲基)丙烯酸酯化多氯磷酸、多(甲基)丙烯酸酯化多磺酸根、多(甲基)丙烯酸酯化多硼酸、及類似者可用作為組分。並且，可使用不飽和碳酸、及其酸酐之單體、寡聚物、及聚合物，諸如(甲基)丙烯酸、伊康酸、芳族(甲基)丙烯酸酯化酸（例如，甲基丙烯酸酯化 1,2,4-苯三甲酸）。

【0135】 該等牙科組成物可包括具有帶至少一個 P-OH 部分之酸官能性的乙烯系不飽和化合物。此等組成物係自黏著且非水性。舉例而言，此等組成物可包括：包括至少一個(甲基)丙烯醯基氧基及至少一個-O-P(O)(OH)$_x$ 基團之第一化合物，其中 x=1 或 2，且其中該至少一個-O-P(O)(OH)$_x$ 基團及該至少一個(甲基)丙烯醯基氧基係藉由 C_1-C_4 烴基來鍵聯在一起；包括至少一個(甲基)丙烯醯基氧基及至少一個-O-P(O)(OH)$_x$ 基團之第二化合物，其中 x=1 或 2，且其中該至少一個-O-P(O)(OH)$_x$ 基團及該至少一個(甲基)丙烯醯基氧基係藉由 C_5-C_{12} 烴基來鍵聯在一起；沒有酸官能性之乙烯系不飽和化合物；起始劑系統；及填料。

【0136】 基於該未經填充組成物之總重量，該可固化牙科組成物可包括至少 1 wt.%、至少 3 wt.%、或至少 5 wt.%具有酸官能性之乙烯系不飽和化合物。該等組成物可包括至多 80 wt.%、至多 70 wt.%、或至多 60 wt.%具有酸官能性之乙烯系不飽和化合物。

【0137】 該等可固化牙科組成物可包括樹脂改質玻璃離子聚合物膠合劑，諸如 U.S. 5,130,347 (Mitra)、U.S. 5,154,762 (Mitra)、U.S. 5,925,715（Mitra 等人）及 5,962,550 (Akahane)中所述者。此等組成物

可係粉體-液體、糊體-液體或糊體-糊體系統。或者，共聚物配方如 US 6,126,922 (Rozzi)中所述者係已設想到。

【0138】 該等可固化牙科組成物包括該氧化還原固化系統，該系統包括可聚合組分（例如，乙烯系不飽和可聚合組分，包括單體及寡聚物）及氧化還原劑，該氧化還原劑包括氧化劑、還原劑及光不穩定過渡金屬錯合物。

【0139】 該光不穩定過渡金屬錯合物、及該還原劑和該氧化劑會彼此反應或以其他方式彼此協作，以產生能夠起始該樹脂系統（例如，乙烯系不飽和組分）之聚合的自由基。一旦起始，此類型固化即不用依賴持續照射並且可以於光不存在下繼續進行。該還原劑及該氧化劑較佳係具有足夠儲放穩定性且無非所欲之著色，以允許其在典型條件下之儲存及使用。

【0140】 有用之還原劑包括抗壞血酸、抗壞血酸衍生物、及金屬錯合之抗壞血酸化合物，如美國專利第 5,501,727 號（Wang 等人）中所述；胺類，尤其是三級胺，諸如 4-三級丁基二甲苯胺；芳族亞磺酸鹽，諸如對甲苯亞磺酸鹽和苯亞磺酸鹽；硫脲，諸如 1-乙基-2-硫脲、四乙基硫脲、四甲基硫脲、1,1-二丁基硫脲、及 1,3-二丁基硫脲；以及上述者之混合物。其他次要還原劑可包括氯化鈷(II)、氯化亞鐵、硫酸亞鐵、肼、羥胺（視氧化劑的選擇而定）、二硫亞磺酸或亞硫酸陰離子之鹽、及其混合物。較佳的是，該還原劑係抗壞血酸衍生物。

【0141】 合適氧化劑對於所屬技術領域中具有通常知識者而言將亦為熟悉者，且包括但不限於過硫酸及其鹽，諸如鈉鹽、鉀鹽、銨鹽、

銫鹽、及烷基銨鹽。較佳氧化劑包括過氧化物（諸如過氧化苯甲醯基）、氫過氧化物（諸如氫過氧化異丙苯、氫過氧化三級丁基、及氫過氧化戊基），以及過渡金屬之鹽，諸如氯化鈷(III)和三氯化鐵、硫酸銫(IV)、過硼酸和其鹽、過錳酸和其鹽、過磷酸和其鹽、及其混合物。

【0142】 可為理想的是使用多於一種氧化劑或多於一種還原劑。

【0143】 該光不穩定過渡金屬錯合物之添加係用來加速氧化還原固化之速率、改善作業時間、並簡化該牙科樹脂之配製，使得僅在曝露於光解該錯合物之光化輻射並起始聚合時才起始或加速該反應。

【0144】 該還原劑或氧化劑可如 U.S. 5,154,762（Mitra 等人）中所述來微囊封。此通常會增進該可聚合組成物之儲放穩定性，並且若有必要允許將該還原劑及該氧化劑包裝在一起。舉例而言，透過適當選擇囊封劑，該氧化劑及該還原劑可與酸官能性組分及可選填料組合並保持在儲存穩定狀態。該氧化還原起始劑使用之量係能夠有效促成該等可聚合組分之自由基加成、及所欲之聚合物分子量和官能基化程度。基於 100 份總單體，該起始劑系統使用之量可係約 0.1 重量份至約 5 重量份。

【0145】 該等光可聚合組成物一般係藉由混摻該等組成物之各式組分來製備。對於該光可聚合組成物於空氣存在下不會固化之實施例而言，該起始劑系統係在「安全光」條件（即，不會造成該組成物之過早硬化的條件）下組合。在準備混合物時，如有需要可利用合適的惰性溶劑。

【0146】 固化係藉由使該組成物曝露於輻射源（較佳 UV 光源）來實行。方便的是採用發射介於 320 nm 至 400 nm 之光化輻射光（尤

其是波長係 380 至 520 nm 之藍光）的光源，諸如石英鹵素燈、鎢鹵素燈、汞弧、碳弧、低、中及高壓汞燈、電漿弧、發光二極體、及雷射。一般而言，有用光源具有在 500 至 1500 mW/cm^2 範圍內之強度。可將各式習用燈（包括 UV LED）用於固化此等組成物。

【0147】 曝露可用多種方式來達成。雖然該可聚合組成物可在整個硬化過程（例如，約 2 秒至約 60 秒）中連續曝露於輻射，但本發明之起始劑系統可讓該組成物曝露於單一劑量輻射，然後後移除輻射源，藉以讓聚合發生。

【0148】 在有利實施例中，諸如當採用該牙科組成物作為牙科贋復物（例如，牙科填補物或牙冠）或矯正膠合劑時，該牙科組成物一般包含可觀量的（例如，奈米粒子）填料。此等填料之量會隨本文中所進一步描述之終端用途而變化。基於組成物之總重量，此等組成物較佳包括至少 40 wt.%、更佳至少 45 wt.%、而最佳至少 50 wt.%填料。在一些實施例中，填料之總量係至多 90 wt.%、較佳至多 80 wt.%、而更佳至多 75 wt.%填料。

【0149】 該等經填充之牙科複合物材料一般會展現出至少約 70、75、或 80 MPa 之對徑抗張強度(DTS)及/或至少約 60、或 65、或 70 之巴氏硬度(Barcol Hardness)。ISO 4049 固化深度係在約 4 至約 5 mm 之範圍，並且與適用於贋復體之市售可得（例如，經填充）牙科組成物相當。

【0150】 適用於作為牙科黏著劑使用之牙科組成物亦可選地可包括填料，基於組成物之總重量，填料包括之量係至少 1 wt.%、2 wt.%、

3 wt.%、4 wt.%、或 5 wt.%。對於此等實施例而言，基於組成物之總重量，填料之總濃度係至多 40 wt.%、較佳至多 20 wt.%、而更佳至多 15 wt.%填料。

【0151】 填料可選自適用於結合在用於牙科應用之組成物中之廣泛各式材料的一或多者，諸如目前用於牙科贋復物組成物之填料、及類似者。

【0152】 該填料可係無機材料。其亦可係一種交聯有機材料，該材料係不可溶於該可聚合樹脂，並且可選地係經無機填料填充。該填料通常不具毒性且適用於在口中使用。該填料可係不透射線的、可透射線的、或非不透射線的。用於牙科應用中之填料在性質上一般係陶瓷。

【0153】 合適無機填料粒子包括石英（即二氧化矽）、次微米二氧化矽、氧化鋯、次微米氧化鋯、及 U.S. 4,503,169 (Randklev)中所述之類型的非玻璃質微粒子。

【0154】 該填料亦可係酸反應性填料。合適的酸反應性填料包括金屬氧化物、玻璃、及金屬鹽。典型金屬氧化物包括氧化鋇、氧化鈣、氧化鎂、及氧化鋅。典型玻璃包括硼酸鹽玻璃、磷酸鹽玻璃、及氟鋁矽酸鹽(「FAS」)玻璃。FAS 玻璃一般含有足夠可洗脫(elutable)陽離子，使得當該玻璃與可硬化組成物之組分混合時會形成經硬化牙科組成物。該玻璃一般亦含有足夠可洗脫氟離子，使得該經硬化組成物會具有止齲(cariostatic)性質。該玻璃可使用在 FAS 玻璃製作技術領域中具有通常知識者所熟悉之技術自含有氟化物、氧化鋁、及其他玻璃形成成分的熔體製成。FAS 玻璃一般係呈足夠精細分開之粒子形態，所以其等可

以方便地與其他膠合劑組分混合，並且當所得混合物用於口中時有良好性能。

【0155】 一般而言，FAS 玻璃之平均粒子大小（一般而言，直徑）不大於 12 微米、一般不大於 10 微米、而更一般不大於 5 微米，如使用例如沉積粒徑分析儀所測得。合適 FAS 玻璃將係所屬技術領域中具有通常知識者所熟悉且可得自廣泛各式商業來源，並且許多會在目前可得之玻璃離子聚合物膠合劑中發現，諸如可以下列商標名標購得者：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) 及 CHEMFIL Superior (Dentsply International, York, PA)。如果需要，可使用填料之混合物。

【0156】 其他合適填料係揭示於美國專利第 6,387,981 號（Zhang 等人）及第 6,572,693 號（Wu 等人）以及 PCT 國際公開案第 WO 01/30305 號（Zhang 等人）、美國專利第 6,730,156（Windisch 等人）、第 WO 01/30307 號（Zhang 等人）、及第 WO 03/063804 號（Wu 等人）中。這些參考文獻中所述之填料組分包括奈米大小之二氧化矽粒子、奈米大小之金屬氧化物粒子、及其組合。奈米填料亦描述於美國專利第 7,090,721 號（Craig 等人）、第 7,090,722 號（Budd 等人）和第 7,156,911 號；及美國專利第 7,649,029 號（Kolb 等人）。

【0157】 合適有機填料粒子之實例包括經填充或未經填充粉狀聚碳酸酯、聚環氧化物、聚(甲基)丙烯酸酯及類似者。常用牙科填料粒子係石英、次微米二氧化矽、及美國專利第 4,503,169 號(Randklev)中所述之類型的非玻璃質微粒子。

【0158】 亦可使用這些填料之混合物，以及製作自有機及無機材料之組合填料。

【0159】 填料在性質上可係粒狀或纖維狀。粒狀填料通常可定義為具有 20:1 或更小、而更經常 10:1 或更小之長度對寬度比，或長寬比。纖維可定義為具有大於 20:1、或更經常大於 100:1 之長寬比。粒子形狀可有變化，範圍從球形至橢球形、或更平面之形狀如薄片狀或圓盤狀。巨觀性質可高度取決於填料粒子之形狀，尤其是形狀之均勻性。

【0160】 微米大小粒子對於改善固化後磨耗性質非常有效。相比之下，奈米尺度填料常用作為黏度及搖變性改質劑。由於彼等之小尺寸、高表面積、及締合氫鍵結，這些材料已知可配置到聚集網路中。

【0161】 在一些實施例中，該牙科組成物較佳包含奈米尺度粒狀填料（即包含奈米粒子之填料），並且該填料具有小於約 0.100 微米（即百萬分之一公尺）、而更佳小於 0.075 微米之平均一次粒徑。如本文中所使用，用語「一次粒徑(primary particle size)」係指非締合單一粒子之大小。平均一次粒徑可藉由下列方式來測量：切割出經硬化牙科組成物之薄樣本，然後使用穿透式電子顯微鏡以 300,000 之放大率測量約 50 至 100 個粒子之粒徑，並計算平均值。填料可具有單峰或多峰（例如，雙峰）粒徑分佈。奈米尺度粒狀材料一般具有至少約 2 奈米(nm)、

而較佳至少約 7 nm 之平均一次粒徑。較佳的是，奈米尺度粒狀材料在尺寸上具有不大於約 75 nm、而更佳不大於約 20 nm 之平均一次粒徑。此等填料之平均表面積較佳係至少約 20 平方公尺/克(m^2/g)、更佳至少約 50 m^2/g、而最佳至少約 100 m^2/g。

【0162】 在一些較佳實施例中，該牙科組成物包含二氧化矽奈米粒子。合適奈米大小二氧化矽可以商品名稱 NALCO COLLOIDAL SILICAS 購自 Nalco Chemical Co. (Naperville, IL)。舉例而言，較佳二氧化矽粒子可使用 NALCO 產品 1040、1041、1042、1050、1060、2327 及 2329 來獲得。

【0163】 二氧化矽粒子較佳係自二氧化矽之水性膠態分散液（即溶膠或水溶膠）製成。膠態二氧化矽在二氧化矽溶膠中之濃度一般係約 1 至 50 重量百分比。可使用之膠態二氧化矽溶膠係市售可得者且具有不同膠態尺寸，請參見 Surface & Colloid Science, Vol. 6, ed. Matijevic, E., Wiley Interscience, 1973。用於製作該等填料之較佳二氧化矽溶膠係以非晶二氧化矽在水性介質中之分散液形式供應（諸如 Nalco Chemical Company 製作之 Nalco 膠態二氧化矽）及具有低鈉濃度且可藉由與合適酸混摻而酸化者（例如，E. I. Dupont de Nemours & Co.製作之 Ludox 膠態二氧化矽，或來自 Nalco Chemical Co.之 Nalco 2326）。

【0164】 較佳的是，溶膠中之二氧化矽粒子具有約 5 至 100 nm、更佳 10 至 50 nm、而最佳 12 至 40 nm 之平均粒子直徑。尤其較佳之二氧化矽溶膠係 NALCO™ 1042 或 2327。

【0165】 在一些實施例中，該牙科組成物包含氧化鋯奈米粒子。合適奈米大小氧化鋯奈米粒子可使用水熱技術來製備，如 U.S. 7,241,437（Davidson 等人）中所述。

【0166】 在一些實施例中，採用低折射率（例如，二氧化矽）奈米粒子與高折射率（例如，氧化鋯）奈米粒子之組合，以使該填料之折射率與該可聚合樹脂之折射率匹配（折射率之差在 0.02 內）。

【0167】 在一些實施例中，即使當分散於可硬化樹脂中時，該等奈米粒子係呈奈米叢集之形態，即二或更多個粒子以相對弱的分子間力締合（造成粒子聚集在一起）而形成之集團。

【0168】 較佳奈米叢集可包含非重（例如，二氧化矽）粒子之實質非晶叢集、及非晶重金屬（即具有大於 28 之原子數）氧化物粒子如氧化鋯。奈米叢集之一次粒子較佳具有小於約 100 nm 之平均直徑。合適奈米叢集填料係描述於 U.S. 6,730,156（Windisch 等人）中；該案以引用方式併入本文中。

【0169】 在一些較佳實施例中，該牙科組成物包含經有機金屬偶合劑表面處理之奈米粒子及/或奈米叢集，以增進填料與樹脂之間的接合。該有機金屬偶合劑可用反應性固化基團（諸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基及類似者）來官能基化，並且可包含矽烷、鋯酸鹽或鈦酸鹽偶合劑。較佳偶合劑包括 γ-甲基丙烯醯基氧基丙基三甲氧矽烷、γ-巰基丙基三乙氧矽烷、γ-胺基丙基三甲氧矽烷、及類似者。

【0170】 合適可共聚或反應性有機金屬化合物可具有下列通式：$CH_2=C(R^{22})-R^{21}Si(OR)_nR_{3-n}$ 或 $CH_2=C(R^{22})-C=OOR^{21}Si(OR)_nR_{3-n}$；其

中 R 係 C_1-C_4 烷基，R^{21} 係二價有機雜烴基鍵聯基團、較佳係伸烷基；R^{22} 係 H 或 C1-C4 烷基；且 n 係 1 至 3。較佳偶合劑包括 γ-甲基丙烯醯基氧基丙基三甲氧矽烷、γ-巰基丙基三乙氧矽烷、γ-胺基丙基三甲氧矽烷、及類似者。

【0171】 在一些實施例中，本揭露提供一種通用牙復物複合物，其包含：

a) 15 至 30 wt.%的可固化牙科樹脂，其包含至少兩個可聚合乙烯系不飽和基團；

b) 70 至 85 wt.%的無機填料，較佳係經表面改質之填料；

c) 相對於 100 重量份 a)，0.1 至 5 wt.%的氧化還原起始劑系統。

【0172】 在一些實施例中，本揭露提供一種可流動牙復物（可流動）複合物，其包含：

a) 25 至 50 wt.%的可固化牙科樹脂，其包含至少兩個可聚合乙烯系不飽和基團；

b) 30 至 75 wt.%的無機填料，較佳係經表面改質之填料；

c) 相對於 100 重量份 a)，0.1 至 5 wt.%的該氧化還原起始劑系統，該可固化組成物進一步包含起始劑及< 2%的穩定劑、顏料等。

【0173】 在一些實施例中，本揭露提供一種樹脂改質玻璃離子聚合物黏著劑，其包含：

a) 10 至 25 wt.%的部分(甲基)丙烯酸酯化多(甲基)丙烯酸，其包括丙烯酸如伊康酸；

b) 5 至 20 wt.%的(甲基)丙烯酸羥烷酯；

c) 30 至 60 wt.%的氟鋁矽酸鹽(FAS)酸反應性玻璃；

d) 0 至 20 wt.%的非酸反應性填料，較佳係經表面處理的；

e) 10 至 20 wt.%的水；及

f) 相對於 100 重量份的 a)至 c)，0.1 至 5 wt.%的氧化還原起始劑系統，

【0174】 該可固化組成物進一步包含起始劑及＜2%的穩定劑、或顏料。

【0175】 較佳的是，該氟鋁矽酸鹽係經矽烷甲基丙烯酸酯表面處理之氟鋁矽酸鹽。

【0176】 在一些實施例中，本揭露提供一種牙科黏著劑，其包含：

a) 30 至 80 wt.%的單(甲基)丙烯酸酯單體；

b) 1 至 10 wt.%的多官能性(甲基)丙烯酸酯單體；

c) 5 至 60 wt.%的具有酸官能性基團（包括磷酸酯、膦酸酯、羧酸酯、磺酸）之單體；

d) 0 至 10、較佳 1 至 10 wt.%的多(甲基)丙烯酸甲基丙烯酸酯單體；

e) 相對於 100 重量份的 a)至 d)，0.1 至 5 wt.%的氧化還原起始劑系統；

f) 相對於 100 重量份的 a)至 d)，0 至 30 wt.%的無機填料，較佳係經表面改質；

g) 相對於 100 重量份的 a)至 d)，0 至 25 wt.%的溶劑；

h) 相對於 100 重量份的 a)至 d)，0 至 25 wt.%的水；及

＜2%的穩定劑、顏料。

【0177】 在一些實施例中，該牙科組成物可具有不同於經固化牙科結構之初始顏色。可透過使用可光致褪色或熱致變色的染料來將顏色賦予給該組成物。如本文中所使用，「可光致褪色(photobleachable)」係指在曝露於光化輻射後之顏色喪失。基於組成物之總重量，該組成物可包括至少 0.001 wt.%的可光致褪色或熱致變色染料、而一般至少 0.002 wt.%的可光致褪色或熱致變色染料。基於組成物之總重量，該組成物一般包括至多 1 wt.%的可光致褪色或熱致變色的染料、而更一般至多 0.1 wt.%的可光致褪色或熱致變色的染料。可光致褪色及/或熱致變色染料之量可隨其消光係數、人眼識別初始顏色之能力、及所欲之顏色變化而有不同。合適熱致變色染料係揭示於例如 U.S. 6,670,436（Burgath 等人）中。

【0178】 對於包括可光致褪色染料之實施例而言，該可光致褪色染料之顏色形成及褪色特性會隨各式因素而有不同，包括例如酸強度、介電常數、極性、氧量、及大氣中之水分含量。然而，該染料之褪色性質可藉由照射該組成物並評估顏色變化來迅速判定。該可光致褪色染料通常係至少部分可溶於可硬化樹脂中。

【0179】 可光致褪色染料包括例如孟加拉玫紅(Rose Bengal)、亞甲基紫(Methylene Violet)、亞甲基藍(Methylene Blue)、螢光黃(Fluorescein)、曙紅黃(Eosin Yellow)、曙紅 Y (Eosin Y)、乙基曙紅(Ethyl Eosin)、曙紅藍(Eosin Bluish)、曙紅 B (Eosin B)、原藻紅 B (Erythrosin B)、原藻紅摻黃(Erythrosin Yellowish Blend)、甲苯胺藍(Toluidine Blue)、4',5'-二溴螢光黃(4',5'-Dibromofluorescein)、及其組合。

【0180】 顏色變化可藉由光化輻射(諸如由牙科固化燈所提供者)來起始，牙科固化燈會發射可見光或近紅外(IR)光一段足夠時間。起始組成物中之顏色變化的機制可與硬化該樹脂之硬化機制分開或可實質上同時發生。舉例而言，組成物可在化學起始（例如，氧化還原起始）或熱起始聚合時硬化，而從初始顏色到最終顏色之顏色變化可接在硬化程序之後，曝露於光化輻射而發生。

【0181】 可選地，組成物可含有溶劑（例如，醇類（例如，丙醇、乙醇）、酮類（例如，丙酮、甲基乙基酮）、酯類（例如，乙酸乙酯）、其他非水性溶劑（例如，二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞碸、1-甲基-2-吡咯啶酮））、及水。

【0182】 如有需要，該等組成物可含有添加劑，諸如指示劑、染料、顏料、抑制劑、加速劑、黏度改質劑、潤濕劑、緩衝劑、自由基和陽離子性穩定劑（例如，BHT）、及其他對於所屬技術領域中具有通常知識者會係顯而易知之類似成分。

【0183】 此外，藥物或其他治療物質可以可選地添加至該牙科組成物。實例包括但不限於牙科組成物常用類型之氟源、增白劑、抗齲劑（例如，木糖醇）、鈣源、磷源、再礦化劑（例如，磷酸鈣化合物）、酵素、口氣清新劑、麻醉劑、凝結劑、酸中和劑、化學治療劑、免疫反應調節劑、搖變劑、多元醇、消炎劑、抗菌劑、抗真菌劑、口乾症治療劑、減敏劑、及類似者。亦可採用任何以上添加劑之組合。任一此等添加劑之選擇及用量可由所屬技術領域中具有通常知識者來加以選擇，以達到所欲結果而無需過度實驗。

【0184】 該可固化牙科組成物可用來處理口腔表面如牙齒，如所屬技術領域中所習知。在一些實施例中，該等組成物可在施用該牙科組成物後，藉由固化而硬化。舉例而言，當該可固化牙科組成物係用作為贋復物如牙科填補物時，該方法通常包含將該可固化組成物施用至口腔表面（例如，蛀洞）；以及使該組成物固化。在一些實施例中，可在施用本文中所述之可固化牙科贋復體材料前，先施用牙科黏著劑。牙科黏著劑典型亦藉由與固化該經高度填充之牙科贋復體組成物的同時加以固化而硬化。該處理口腔表面之方法可包含提供一種牙科物品並將該牙科物品黏附至口腔（例如，牙齒）表面。

【0185】 在其他實施例中，該等組成物可在施用前先固化至牙科物品中。舉例而言，一種牙科物品如牙冠可預成形自本文中所述之可固化牙科組成物。牙科複合物（例如，牙冠）物品可藉由使本文中所述之可固化組成物與模具接觸而澆注且固化該組成物，而自該可固化組成物製成。或者，牙科複合物或物品（例如，牙冠）可藉由先使該組成物固化而形成研磨胚料，然後將該組成物機械研磨成所欲之物品來製成。

【0186】 另一種處理牙齒表面之方法包含提供如本文中所述之牙科組成物，其中該組成物係呈現具有第一半完成形狀之（部分經固化）可固化、自支撐、可研磨結構的形態；將該可固化牙科組成物放置在一對象口中之牙齒表面上；客製化該可固化牙科組成物之形狀；以及硬化該可固化牙科組成物。該客製化可發生在患者口中或在患者口外的模型上，諸如 U.S. 7,674,850（Karim 等人）中所述；該案以引用方式併入本文中。

實例

【0187】 材料用量係以重量或重量百分比(「wt.%」)表示，除非另有指明。

使用之材料：

丙酮(EMD Millipore Corporation, Billerica, MA)

氧化鋁，粉末，</=10 平均粒徑(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

3-胺基-3-(2-硝苯基)丙酸，98% (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)

氯化銨(EMD Chemicals, Inc. Gibbstown, NJ)

BENZOFLEX 9-88，塑化劑(Eastman Chemical Co., Kingsport, TN)

苄基三丁基氯化銨(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

BisGMA：2,2-雙[4-羥基-3-甲基丙烯醯基氧基)丙氧基苯基]丙烷 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

CAB-O-SIL TS720 (Cabot Corporation, Billerica, MA)

$CDCl_3$：氘氯仿(Cambridge Isotope Laboratories, Andover, MA)

CH_2Cl_2：二氯甲烷(EMD Millipore Corporation, Billerica, MA)

CHP：氫過氧化異丙苯，80%工業級(Alfa Aesar, Heysham, England)

乙酸銅(II) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

氯化銅(II)二水合物(Alfa Aesar, Heysham, England)

氯化鈷(II)六水合物(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)

CSA：10-樟腦磺酸(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)

1,1-二甲氧環己烷(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

2,2-二甲氧丙烷(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

DMF：二甲基甲醯胺(EMD Millipore Corporation, Billerica, MA)

d_6-DMSO：二甲亞碸-d_6 (Cambridge Isotope Laboratories, Andover, MA)

DVB：二乙烯苯，80%工業級(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

EtOAc：乙酸乙酯(VWR International, Radnor, PA)

EtOH：乙醇(EMD Chemicals, Gibbstown, NJ)

HDDA：己二醇二丙烯酸酯，Sartomer SR238B (Warrington, PA)

HDK H-2000 疏水性熱解二氧化矽(Wacker Silicones.Wacker Chemical Corp., Adrian, MI)

HEMA：甲基丙烯酸 2-羥乙酯(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

己烷(EMD Millipore Corporation, Billerica, MA)

氯化鐵(II)四水合物(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)

L-抗壞血酸(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)

MeOH：甲醇(EMD Millipore Corporation, Billerica, MA)

$MgSO_4$：硫酸鎂，無水(EMD Chemicals, Inc. Gibbstown, NJ)

N-甲基味啉(Aldrich, Milwaukee, WI)

2-氯甲基吡啶鹽酸鹽(2-Picolyl chloride hydrochloride) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

PyBOP：苯并三唑-1-基-氧基三吡咯啶基六氟磷酸鏻(benzotriazol-1-yl-oxytripyrrolidinophosphonium hexafluorophosphate)(Oakwood Chemical, West Columbia, SC)

SARTOMER SR203：甲基丙烯酸四氫呋喃酯(Sartomer, Warrington, PA)

SARTOMER SR541：乙氧基化(6)雙酚 A 二甲基丙烯酸酯(Sartomer, Warrington, PA)

TEGDMA：四乙二醇二甲基丙烯酸酯(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)

2-噻吩乙胺(Aldrich, Milwaukee, WI)

2-噻吩甲胺(Aldrich, Milwaukee, WI)

三乙胺(EMD Chemicals Inc., Gibbstown, NJ)

VTBN：1300X33 VTBNX (Emerald Performance Materials, Akron, OH)；甲基丙烯酸酯官能性丁二烯-丙烯腈液態橡膠

Z250：Filtek™ Z250 S/T Universal Restorative (3M ESPE)

測試方法

巴氏硬度測試方法

【0188】 測試樣本之「巴氏硬度」係根據下列程序來測定。將未固化複合物樣本放置在 TEFLON 模具(4 mm 厚度，且在中央具有 7 mm 直徑圓孔）中，並夾置在一片聚酯(PET)膜與一玻片之間，然後用 OMNICURE LX-400 LED 燈(Lumen Dynamics, Mississauga, Ontario, Canada)在 365 nm 下照射 10 秒，接著讓其在 37℃/ 95% RH 腔室中固

化，或在環境溫度下固化，如所指定者。接著在指定時間長度後，將PET膜移除，然後測量樣本在模具頂部及底部處之硬度，硬度測量使用Barber-Coleman IMPRESSOR（手持可攜式硬度測試儀；MODEL GYZJ 934-1，得自 Barber-Coleman Company, Industrial Instruments Division, Lovas Park, IN），其配備有壓痕器。所記述之「頂部巴氏硬度」及「底部巴氏硬度」係來自三次重複測量之平均值，且標準偏差係列在括號中。

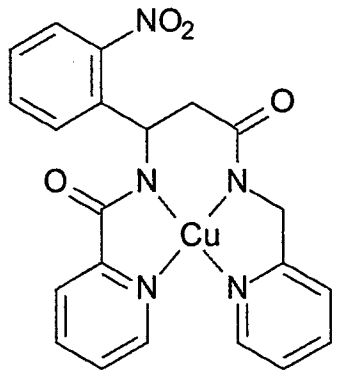
撓曲強度/撓曲模數測試方法

【0189】 將糊體樣本擠壓至 2 mm × 2 mm × 25 mm 石英玻璃模具中以形成測試棒。使所有測試棒在 37℃/ 95% RH 腔室中固化 30 分鐘，接著在 37℃下儲存在水中 24 小時。在進行如上固化前，將照射樣本用 OMNICURE LX400 LED 燈(Lumen Dynamics, Mississauga, Ontario, Canada)在 365 nm 下照射 10 秒。測試棒之撓曲強度及撓曲模數係在 INSTRON 測試儀(INSTRON 4505 or INSTRON 1123, Instron Corp., Canton, MA) 上依據 ANSI/ADA (American National Standard/American Dental Association)規範 No. 27 (1993)以 0.75 mm/分鐘之十字頭速度測量。結果係以百萬帕斯卡(MPa)記述。所記述之所得撓曲強度及撓曲模數值係來自最少五次測量之平均值，且標準偏差係列在括號中。

製備實例

製備例 1 (PE-1)：銅錯合物

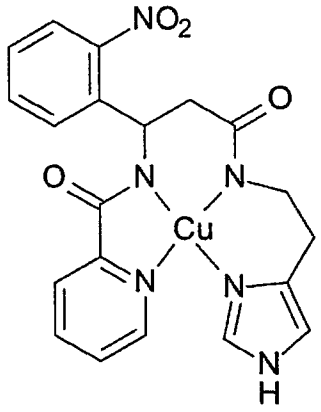
【0190】 所指定之此銅金屬錯合物的製備係根據 Ciesienski, K. L.；Haas, K.L.; Dickens, M.G.; Tesema, Y.T.; Franz, K.J.「A Photolabile Ligand for Light-Activated Release of Caged Copper」J. Am. Chem.Soc. 2008, vol. 130, 12246 至 12247 頁。



PE-1

製備例 2 (PE-2)：銅錯合物

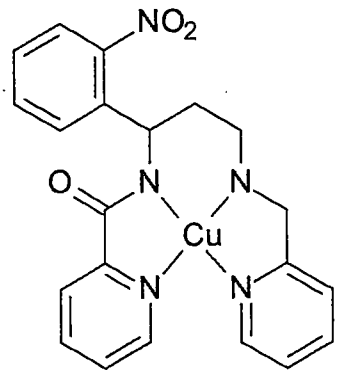
【0191】 此銅金屬錯合物的製備係根據 Ciesienski, K.L.; Haas, K.L.；Franz, K.J.「Development of Next-generation Photolabile Cages with Improved Copper Binding Properties」Dalton Trans.2010, vol. 39, 9538 至 9546 頁。



PE-2

製備例 3 (PE-3)：銅錯合物

【0192】 此銅金屬錯合物的製備係根據 Ciesienski, K.L.；Haas, K.L.；Franz, K.J.「Development of Next-generation Photolabile Cages with Improved Copper Binding Properties」Dalton Trans.2010, vol. 39, 9538 至 9546 頁。

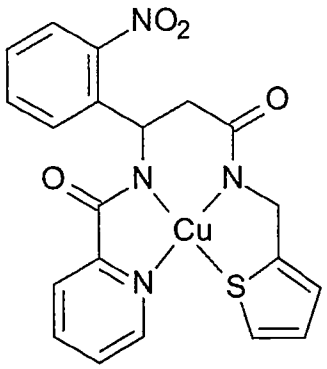


PE-3

製備例 4 (PE-4)：銅錯合物

【0193】 將 3-胺基-3-(2-硝苯基)丙酸(30.0 mmol, 6.31 g)及 N-甲基味啉(60.0 mmol, 6.07 g)在 DMF (100 mL)中之漿液用加熱包在 70℃下在氮氛圍中加熱。將 2-氯甲基吡啶鹽酸鹽(30.0 mmol, 5.34 g)在 DMF (20 mL)中之溶液經由吸量管加入。將所得溶液在 70℃下加熱整夜。接著加入 H_2O (200 mL)，將反應混合物用 EtOAc（75 ml，4 次）萃取。接著將合併之有機層用以下萃取：1N 水性 NaOH（75 ml，2 次）。將合併之 1N 水性 NaOH 層經由加入濃 HCl 來酸化至 pH 約 3，接著用 EtOAc（75 ml，3 次）萃取。將這些合併之 EtOAc 層用 H_2O（2 次）及飽和水性 NaCl（1 次）洗滌、以 $MgSO_4$ 乾燥、過濾、且在減壓下濃

縮成淡黃褐色油。使此材料在真空下發泡以提供所欲之醯胺產物（5.86 g，62%產率），^{1}H NMR 顯示其足夠純淨因而無需額外純化即可進行後續使用。於此醯胺(18.6 mmol, 5.86 g)、2-噻吩甲胺(18.6 mmol, 2.10 g)、及 N-甲基味啉(18.6 mmol, 1.88 g)在 CH_2Cl_2 (150 mL)中之溶液中加入 PyBOP (18.6 mmol, 9.67 g)。將所得反應混合物用加熱包在回流下加熱，同時在氮氛圍中攪拌整夜。接著將反應混合物用 H_2O（2 次）及飽和水性 NaCl（1 次）洗滌、以 $MgSO_4$ 乾燥、過濾、然後濃縮成橘色油。將此粗反應產物經由矽膠快速層析術純化（洗提液從 1:1 己烷/EtOAc 升至 2:3 己烷/EtOAc）以提供黃色固體。將此固體進一步經由用己烷/EtOAc 混合物研製來純化，以提供呈白色固體之配位子（3.51 g，46%產率）。^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz)顯示此係純淨材料，且與所報導之結構一致。將一份此配位子(1.7 mmol, 0.70 g)加至 EtOH (40 mL)。接著將氯化銅(II)二水合物(1.7 mmol, 0.29 g)加入，然後所得混合物迅速變成均勻藍色溶液。將溶液在回流下加熱整夜並伴隨攪拌。接著在減壓下將 EtOH 移除，然後將 MeOH 加至殘餘物。使混合物通過氧化鋁之短柱塞過濾。將藍色濾液濃縮並在真空下乾燥，以提供呈帶綠色-棕色固體(0.91 g)之所欲銅金屬錯合物(PE-4)。

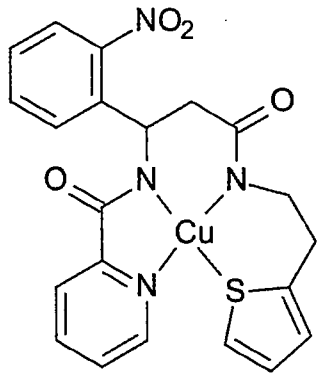


PE-4

製備例 5 (PE-5)：銅錯合物

【0194】 將 3-胺基-3-(2-硝苯基)丙酸(20.0 mmol, 4.20 g)及 N-甲基味啉(40.0 mmol, 4.05 g)在 DMF (100 mL)中之漿液用加熱包在 70℃下在氮氛圍中加熱。將 2-氯甲基吡啶鹽酸鹽(20.0 mmol, 3.56 g)在 DMF (20 mL)中之溶液經由吸量管加入。將所得溶液在 70℃下加熱整夜。接著加入 H_2O (200 mL)，將反應混合物用 EtOAc（75 ml，4 次）萃取。接著將合併之有機層用以下萃取：1N 水性 NaOH（75 ml，2 次）。將合併之 1N 水性 NaOH 層經由加入濃 HCl 來酸化至 pH 約 3，接著用 EtOAc（75 ml，3 次）萃取。將這些合併之 EtOAc 層用 H_2O（2 次）及飽和水性 NaCl（1 次）洗滌、以 $MgSO_4$ 乾燥、過濾、且在減壓下濃縮以提供淡黃褐色油。使此材料在真空下發泡以提供所欲之醯胺產物（3.79 g，60%產率），^1H NMR 顯示其足夠純淨因而無需額外純化即可進行後續使用。於此醯胺(7.29 mmol, 2.30 g)、2-噻吩乙胺(7.29 mmol, 0.93 g)、及 N-甲基味啉(7.29 mmol, 0.74 g)在 CH_2Cl_2 (80 mL)中之溶液中加入 PyBOP (7.29 mmol, 3.79 g)。將所得反應混合物用加熱包在回流下加熱，同時在氮氛圍中攪拌整夜。接著將反應混合物用 H_2O（2 次）

及飽和水性 NaCl（1 次）洗滌、以 $MgSO_4$ 乾燥、過濾、然後濃縮成橘色油。將此粗反應產物經由矽膠快速層析術純化（1:1 己烷/EtOAc 洗提液）以提供黃色固體。將此固體進一步經由用己烷/EtOAc 混合物研製來純化，以提供呈白色固體之配位子（0.85 g，28%產率）。^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz)顯示此係純淨材料，且與所報導之結構一致。將一份此配位子(1.0 mmol, 0.42 g)加至 EtOH (40 mL)。接著將氯化銅(II)二水合物(1.0 mmol, 0.17 g)加入，然後所得混合物迅速變成均勻藍色溶液。將溶液在回流下加熱整夜並伴隨攪拌。接著在減壓下將 EtOH 移除，然後將 MeOH 加至殘餘物。使混合物通過氧化鋁之短柱塞過濾。將藍色濾液濃縮並在真空下乾燥，以提供呈帶綠色-棕色固體(0.54 g)之所欲銅金屬錯合物(PE-5)。

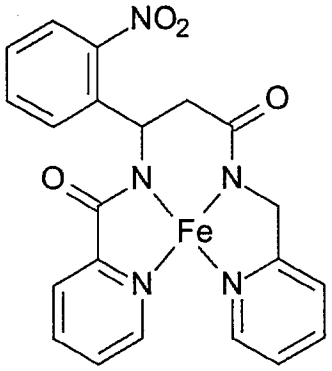


PE-5

製備例 6 (PE-6)：鐵錯合物

【0195】 用於此錯合物之配位子的製備係如以下文獻中所記述：Ciesienski, K. L.；Haas, K.L.；Dickens, M.G.；Tesema, Y.T.；Franz, K.J.「A Photolabile Ligand for Light-Activated Release of Caged Copper」

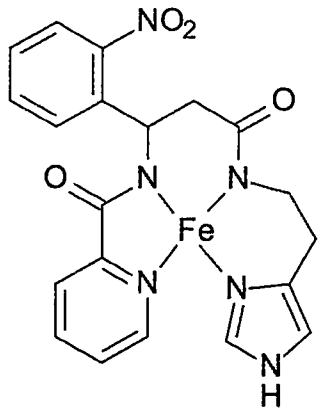
J. Am. Chem.Soc. 2008, vol. 130, 12246 至 12247 頁。將此配位子(1.00 g, 2.47 mmol)加至 100 mL EtOH，且在溫和回流下加熱。將氯化鐵(II)四水合物(0.49 g, 2.47 mmol)加入，導致暗紅色溶液立即形成。在加熱整夜後，將 EtOH 在減壓下移除，然後將所得紅色固體溶於 MeOH 中。使混合物通過氧化鋁柱塞過濾，以移除殘餘固體。將濾液濃縮並在真空下乾燥，提供呈紅棕色固體(1.10 g)之鐵錯合物(PE-6)。



PE-6

製備例 7 (PE-7)：鐵錯合物

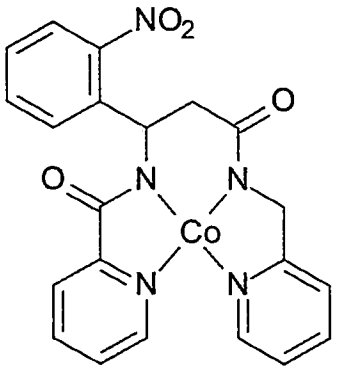
【0196】 用於此錯合物之配位子的製備係根據 Ciesienski, K. L.; Haas, K.L.；Franz, K.J.「Development of Next-generation Photolabile Cages with Improved Copper Binding Properties」Dalton Trans.2010, vol. 39, 9538 至 9546 頁。將此配位子(0.95 g, 2.33 mmol)溶於 100 ml EtOH 中。將氯化鐵(II)四水合物(0.46 g, 2.33 mmol)加入，導致紅色溶液形成，將該溶液在回流下加熱整夜。在減壓下將 EtOH 移除，然後使殘餘物通過氧化鋁柱塞過濾，並用甲醇洗提。將濾液濃縮並在真空下乾燥<以提供呈紅棕色固體(0.92 g)之鐵錯合物(PE-7)。



PE-7

製備例 8 (PE-8)：鈷錯合物

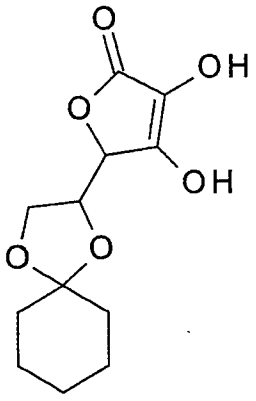
【0197】 用於此錯合物之配位子的製備係根據 Ciesienski, K. L.；Haas, K.L.；Dickens, M.G.；Tesema, Y.T.；Franz, K.J.「A Photolabile Ligand for Light-Activated Release of Caged Copper」J. Am. Chem.Soc. 2008, vol. 130, 12246 至 12247 頁。將此配位子(1.24 g, 3.06 mmol)溶於 75 ml EtOH 中。將氯化鈷(II)六水合物(0.73 g, 3.06 mmol)加入，導致亮藍色漿液形成，將該漿液在回流下加熱整夜。在減壓下將 EtOH 移除，然後使殘餘物通過氧化鋁柱塞過濾，並用甲醇洗提。將濾液濃縮並在真空下乾燥，以提供呈藍色固體(0.72 g)之鈷錯合物(PE-8)。



PE-8

製備例 9 (PE-9)：Cyc-AA 之合成

【0198】 於 L-抗壞血酸(10.0 g, 56.8 mmol)在 100 mL 丙酮中之懸浮液中加入 1,1-二甲氧環己烷(13.9 g, 96.6 mmol)及 10-樟腦磺酸(0.66 g, 2.84 mmol)。所得混合物在室溫下在氮氛圍中攪拌，並且緩慢變成清透、幾乎無色的溶液。在 48 小時後，溶液顏色已經變成淡黃色。將約 0.4 g 的三乙胺加入，此導致溶液再度變成幾乎無色。將溶劑在減壓下移除以提供白色固體，將該固體用 9:1 己烷/EtOAc 混合物研製。將沉澱物經由過濾收集並在真空下乾燥，以提供呈白色固體之產物（13.0 g，89%產率）。^{1}H NMR 訊號與所欲產物一致。

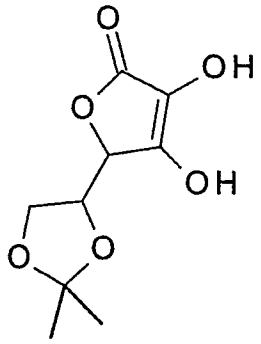


cyc-AA

製備例 10 (PE-10)：5,6-O-亞異丙基-L-抗壞血酸(p-AA)之合成

【0199】 此材料係依據文獻範例來製備(Bioorg. Med. Chem. 2003, vol. 11, 827)。於 L-抗壞血酸(20.0 g, 114 mmol)在丙酮(200 mL)中之懸浮液中加入 2,2-二甲氧丙烷(20.4 g, 196 mmol)及 10-樟腦磺酸(1.32 g, 5.68 mmol)。讓所得反應混合物在室溫下攪拌整夜。於所得漿液中加入約 0.6 g 三乙胺。將一份已烷加至混合物，然後將白色沉澱物

經由真空過濾收集，並用額外已烷洗滌。將材料在真空下乾燥以提供所欲產物（21.0 g，86%產率）。^{1}H NMR (d_6-DMSO, 500 MHz)與所欲產物一致。



p-AA

兩部分式基於甲基丙烯酸酯之配方的實例

【0200】 所提供之兩部分式配方的實例包括可聚合的基於甲基丙烯酸酯之單體。

實例 1 (EX-1)：使用 PE-1 銅錯合物之兩部分式配方

【0201】 代表性之兩部分式牙科複合物配方係製備如下。「混合物 A」糊體包括作為可聚合的基於甲基丙烯酸酯之單體的 BisGMA 與 TEGDMA 之 1:1 混合物、5,6-O-亞異丙基-L-抗壞血酸(p-AA)、作為流動劑的 HDK H-2000 煙化二氧化矽、及 Z250 作為填料材料，以上係根據表 1 中所列出之量。「混合物 B」糊體包括 BisGMA 與 TEGDMA 之 1:1 混合物、溶於 1:1 BisGMA / TEGDMA 中之 2 wt.%溶液的 PE-1 銅錯合物、氫過氧化異丙苯(CHP)、作為流動劑的 HDK H-2000 煙化二氧化矽、及 Z250 填料，以上係根據表 1 中所列出之量。

表 1

混合物 A			混合物 B		
材料	Wt.%	質量(g)	材料	Wt.%	質量(g)
BisGMA	19.5	1.95	BisGMA	18.95	1.90
TEGDMA	19.5	1.95	TEGDMA	18.95	1.90
--	--	--	Cu 籠型物溶液 (Cu cage soln)*	0.10	0.01
p-AA	0.5	0.05	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	2.0	0.20	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250 填料	58.5	5.85	Z250 填料	59.00	5.90
總量	100.0	10.00	總量	100.00	10.00

* EX-1 之「Cu 籠型物溶液」係製備為 PE-1 Cu 錯合物在 1:1 BisGMA/TEGDMA 中之 2 wt.%溶液；因此，混合物 B 糊體係 0.002 wt.%的 PE-1 Cu 錯合物。

【0202】 為了用 EX-1 兩部分式配方執行固化實驗，將 EX-1 之混合物 A 部分及混合物 B 部分的各 60 mg 份秤出至一混合墊上並手動混合在一起 20 秒。在時間= 30 秒時，將混合物用固定在距混合物 2 cm 處之 LX-400 LED 燈(Lumen Dynamics, Mississauga, Ontario, Canada)在指定波長下照射指定時間，如表 2 中所歸納。接著使用牙科探針來評估材料之固化。作業時間係定義為直到可偵測到第一個固體大塊的經固化材料為止所經過的時間，而完全固化係定義為直到整個樣本已固化成固體為止的經過時間。結果係歸納於表 2 中。

表 2*

照射時間，秒	365 nm		385 nm		400 nm	
	作業時間，分鐘	完全固化，分鐘	作業時間，分鐘	完全固化，分鐘	作業時間，分鐘	完全固化，分鐘
0	5.25	6.50	5.25	6.50	5.25	6.50
5.0	4.00	5.50	4.25	5.50	4.75	5.75
7.5	2.25	4.25	3.25	4.75	4.50	5.25
10	1.00	3.75	1.50	4.25	4.25	5.00

* 作業時間=直到可偵測到第一個經固化材料的量為止的時間；
完全固化=到整個糊體樣本變得硬化為止的時間。

實例 2 (EX-2)：使用 PE-4 銅錯合物之兩部分式配方

【0203】 兩部分式配方係依據實例 1 中所述之方法製備，不同之處在於使用 PE-4 銅錯合物材料取代 PE-1 銅錯合物材料，並使用表 3 中所歸納之量。

表 3

混合物 A			混合物 B		
材料	Wt.%	質量(g)	材料	Wt.%	質量(g)
BisGMA	19.5	1.95	BisGMA	18.95	1.90
TEGDMA	19.5	1.95	TEGDMA	18.95	1.90
--	--	--	Cu 籠型物溶液*	0.10	0.01
p-AA	0.5	0.05	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	2.0	0.20	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250 填料	58.5	5.85	Z250 填料	59.00	5.90
總量	100.0	10.00	總量	100.00	10.00

* EX-2 之「Cu 籠型物溶液」係製備為 PE-4 Cu 錯合物在 1:1 BisGMA/TEGDMA 中之 2 wt.%溶液；因此，混合物 B 糊體係 0.002 wt.%的 PE-4 Cu 錯合物。

【0204】 為了用 EX-2 兩部分式配方執行固化實驗，將 EX-2 之混合物 A 及混合物 B 部分的各 60 mg 份秤出至一混合墊上並手動混合在一起 20 秒。在時間= 30 秒時，將混合物用固定在距混合物 2 cm 處之 LX-400 LED 燈(Lumen Dynamics, Mississauga, Ontario, Canada)在指定波長（365 nm、385 nm、或 400 nm）下照射指定時間，如表 4 中所歸納。接著使用牙科探針來評估材料之固化。作業時間係定義為直到可偵測到第一個固體大塊的經固化材料為止所經過的時間，而完全固化係

定義為直到整個樣本已固化成固體為止的經過時間。結果係歸納於表 4 中。

表 4*

照射時間，秒	365 nm		385 nm		400 nm	
	作業時間，分鐘	完全固化，分鐘	作業時間，分鐘	完全固化，分鐘	作業時間，分鐘	完全固化，分鐘
0	6.50	7.75	6.50	7.75	6.50	7.75
5.0	5.25	7.00	5.50	7.00	6.25	7.50
7.5	3.00	4.75	3.75	5.50	6.00	7.00
10	1.00	3.25	2.25	4.00	5.00	6.50

* 作業時間=直到可偵測到第一個經固化材料的量為止的時間；
完全固化=到整個糊體樣本變得硬化為止的時間。

實例 3 (EX-3)：使用 PE-3 銅錯合物之兩部分式配方

【0205】 兩部分式配方係依據 EX-1 中所述之方法製備，不同之處在於使用 PE-3 銅錯合物材料取代 PE-1 銅錯合物材料，並使用表 5 中所歸納之量。

表 5

混合物 A			混合物 B		
材料	Wt.%	質量(g)	材料	Wt.%	質量(g)
BisGMA	19.5	1.95	BisGMA	18.95	1.90
TEGDMA	19.5	1.95	TEGDMA	18.95	1.90
--	--	--	Cu 籠型物溶液*	0.10	0.01
p-AA	0.5	0.05	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	2.0	0.20	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250 填料	58.5	5.85	Z250 填料	59.00	5.90
總量	100.0	10.00	總量	100.00	10.00

* EX-3 之「Cu 籠型物溶液」係製備為 PE-3 銅錯合物在 1:1 BisGMA/TEGDMA 中之 2 wt.%溶液；因此，混合物 B 糊體係 0.002 wt.%的 PE-3 銅錯合物。

【0206】 為了用 EX-3 兩部分式配方執行固化實驗，將 EX-3 之混合物 A 及混合物 B 部分的各 60 mg 份秤出至一混合墊上並手動混合在一起 20 秒。在時間= 30 秒時，將混合物用固定在距混合物 2 cm 處之 LX-400 LED 燈(Lumen Dynamics, Mississauga, Ontario, Canada)在指定波長（365 nm、385 nm、或 400 nm）下照射指定時間，如表 6 中所歸納。接著使用牙科探針來評估材料之固化。作業時間係定義為直到可偵測到第一個固體大塊的經固化材料為止所經過的時間，而完全固化係定義為直到整個樣本已固化成固體為止的經過時間。結果係歸納於表 6 中。

表 6*

	365 nm		385 nm		400 nm	
照射時間，秒	作業時間，分鐘	完全固化，分鐘	作業時間，分鐘	完全固化，分鐘	作業時間，分鐘	完全固化，分鐘
0	7.50	12.00	7.50	12.00	7.50	12.00
5.0	1.50	3.25	2.75	3.75	4.25	5.50
7.5	0.75	1.50	1.25	2.50	3.50	4.50
10	<0.75	1.00	0.75	1.50	2.75	3.50

* 作業時間=直到可偵測到第一個經固化材料的量為止的時間；
完全固化=到整個糊體樣本變得硬化為止的時間。

實例 4 (EX-4)：使用 PE-6 鐵錯合物之兩部分式配方

【0207】 針對含有此 PE-6 鐵錯合物之實驗，「混合物 A」糊體包括 BisGMA 與 TEGDMA 之 1:1 混合物、5,6-O-亞異丙基-L-抗壞血酸(p-AA)、氫過氧化異丙苯(CHP)、HDK H-2000 煙化二氧化矽、及 Z250 填料，以上係基於表 7 中所列出之量。「混合物 B」糊體包括作為可聚合的基於甲基丙烯酸酯之單體的 BisGMA 與 TEGDMA 之 1:1 混合物、

PE-6 鐵錯合物溶於 1:1 BisGMA / TEGDMA 中之 2 wt.%溶液、氯化銨溶於甲基丙烯酸 2-羥乙酯(HEMA)中之 20 wt.%溶液、作為流動劑的 HDK H-2000 煙化二氧化矽、及作為填料材料的 Z250，以上係基於表 7 中所列出之量。

表 7

混合物 A			混合物 B		
材料	Wt.%	質量(g)	材料	Wt.%	質量(g)
BisGMA	20.00	2.00	BisGMA	18.00	1.80
TEGDMA	20.00	2.00	TEGDMA	18.00	1.80
p-AA	0.50	0.05	Fe 籠型物溶液(Fe cage soln)*	2.00	0.20
CHP	2.00	0.20	氯化銨溶液(Am. Cl soln)**	5.00	0.50
HDK H-2000	1.00	0.10	HDK H-2000	1.00	0.10
Z250 填料	56.50	5.65	Z250 填料	56.00	5.60
總量	100.00	10.00	總量	100.00	10.00

* EX-4 之「Fe 籠型物溶液」係製備為 PE-6 鐵錯合物在 1:1 BisGMA/TEGDMA 中之 2 wt.%溶液；因此，混合物 B 糊體係 0.04 wt.%的 PE-6 鐵錯合物。

** 「氯化銨溶液(Am. Cl. soln)」係 HEMA 中的 20 wt.%苄基三丁基氯化銨。

【0208】 為了用 EX-4 兩部分式配方執行固化實驗，接著將 EX-4 之混合物 A 及混合物 B 部分的各 60 mg 份秤出至一混合墊上並手動混合在一起 20 秒。在時間= 30 秒時，然後將混合物用固定在距混合物 2 cm 處之 LX-400 LED 燈(Lumen Dynamics, Mississauga, Ontario, Canada)在指定波長（365 nm、385 nm、或 400 nm）下照射指定時間，或者在 450 nm 照射的情況中，則用固定在距樣本<1 cm 處之 ELIPAR S10 LED 固化燈(3M ESPE, St. Paul, MN)照射指定時間。接著將樣本放置在 37 ℃腔室中。接著使用牙科探針來評估材料之固化。作業時間係定義為直

到可偵測到第一個固體大塊的經固化材料為止所經過的時間，而完全固化係定義為直到整個樣本已固化成固體為止的經過時間。

表 8*

照射時間，秒	365 nm 完全固化，分鐘	385 nm 完全固化，分鐘	400 nm 完全固化，分鐘	450 nm 完全固化，分鐘
0	10.0	10.0	10.0	10.0
2.0	3.5	4.0	5.5	6.0
4.0	2.5	3.0	4.5	5.5
6.0	1.0	2.0	3.5	5.0

* 完全固化=到整個糊體樣本變得硬化為止的時間。

比較例 1 (CE-1)：使用 $Cu(OAc)_2$ 之兩部分式配方

【0209】 兩部分式配方之比較例係依據用於 EX-1 之方法製備，不同之處在於乙酸銅(II)係其銅源，量係歸納於表 9 中。

表 9

混合物 A			混合物 B		
材料	Wt.%	質量(g)	材料	Wt.%	質量(g)
BisGMA	19.5	11.7	BisGMA	18.95	3.79
TEGDMA	19.5	11.7	TEGDMA	18.95	3.79
--	--	--	$Cu(OAc)_2$ 溶液*	0.60	0.12
p-AA	0.5	0.3	CHP	1.00	0.20
HDK H-2000	2.0	1.2	HDK H-2000	2.00	0.40
Z250 填料	58.5	35.1	Z250 填料	59.00	11.70
總量	100.0	60.0	總量	100.00	20.00

* CE-1 之「$Cu(OAc)_2$ 溶液」係製備為 $Cu(OAc)_2$ 在 1:1 BisGMA/TEGDMA 中之 1.7 wt.%溶液；因此，混合物 B 糊體係 0.0102 wt.%的 $Cu(OAc)_2$。

【0210】 來自 CE-1、EX-1、及 EX-3 之測試樣本的巴氏硬度值係根據上述「巴氏硬度測試方法」來測定，並在固化期間使用 37℃/ 95%

RH 腔室進行處理。表 10 中所記述之「頂部巴氏硬度」及「底部巴氏硬度」係來自三次重複測量之平均值，且標準偏差係列在括號中。

表 10

兩部分式配方	照射（在 365 nm 下 10 秒）	固化時間	頂部巴氏硬度	底部巴氏硬度
CE-1	否	15 min	30.0 (0.8)	29.3 (0.5)
		30 min	47.0 (1.4)	50.0 (1.6)
		45 min	57.7 (0.5)	59.3 (0.9)
		60 min	63.3 (1.3)	61.7 (0.5)
EX-1	否	15 min	28.0 (0.0)	30.0 (1.6)
		30 min	42.0 (0.0)	42.7 (0.5)
		45 min	48.0 (0.8)	49.3 (0.5)
		60 min	53.3 (0.9)	55.3 (0.9)
	是	15 min	40.0 (1.6)	41.7 (0.5)
		30 min	49.3 (0.9)	50.7 (0.9)
		45 min	54.7 (0.9)	55.0 (0.8)
		60 min	57.3 (0.9)	57.3 (0.5)
EX-3	否	10 min	0	0
		20 min	0	0
		30 min	5.3 (0.6)	5.3 (0.6)
		40 min	9.7 (0.6)	9.3 (0.6)
		60 min	22.7 (1.2)	23.0 (1.0)
		90 min	48.0 (1.0)	47.3 (1.2)
	是	10 min	0	0
		20 min	11.3 (1.2)	10.3 (1.5)
		30 min	22.7 (0.6)	23.0 (1.0)
		40 min	31.0 (1.0)	33.7 (1.2)
		60 min	40.0 (1.0)	39.7 (0.6)
		90 min	55.0 (1.0)	56.3 (0.6)

【0211】 來自 CE-1、EX-1、及 EX-3 之測試樣本的撓曲強度及撓曲模數值係依據上述「撓曲強度/撓曲模數測試方法」來測定。表 11 中所列出之所得撓曲強度及撓曲模數值（以 MPa 為單位）係來自最少五次測量之平均值，且標準偏差（以 MPa 為單位）係列在括號中。

表 11

兩部分式配方	照射 （在 365 nm 下 10 秒）	撓曲強度，MPa	撓曲模數，MPa
CE-1	否	98.6 (11.7)	6.11 (0.4)
EX-1	否	83.9 (12.2)	5.36 (0.4)
	是	108.0 (12.0)	5.40 (0.4)
EX-3	否	63.5 (13.9)	3.60 (0.4)
	是	88.6 (14.8)	4.62 (0.8)

兩部分式基於丙烯酸酯之配方的實例

【0212】 所提供之兩部分式配方的實例包括可聚合的基於丙烯酸酯之單體。

實例 5 (EX-5)：使用 PE-1 銅錯合物之兩部分式配方

【0213】 代表性之兩部分式配方係製備如下。「混合物 A」糊體包括作為可聚合的基於丙烯酸酯之單體的 SARTOMER SR238B（己二醇二丙烯酸酯，HDDA）、5,6-O-亞異丙基-L-抗壞血酸(p-AA)、作為流動劑的 HDK H-2000 煙化二氧化矽、及作為填料材料的 Z250，以上係基於表 13 中所列出之量。「混合物 B」糊體包括 SARTOMER SR238B（己二醇二丙烯酸酯，HDDA）、PE-1 銅(II)籠型錯合物溶於 1:1 BisGMA / TEGDMA 中之 2 wt.%溶液、氫過氧化異丙苯(CHP)、HDK H-2000 煙化二氧化矽、及 Z250 填料，以上係基於表 12 中所列出之量。

表 12

混合物 A			混合物 B		
材料	Wt.%	質量(g)	材料	Wt.%	質量(g)
HDDA	37.5	3.75	HDDA	36.50	7.30
p-AA	0.5	0.05	Cu 籠型物溶液*	0.15	0.03
--	--	--	CHP	1.00	0.20

HDK H-2000	4.0	0.40	HDK H-2000	4.00	0.80
Z250 填料	58.0	5.80	Z250 填料	58.35	11.67
總量	100.0	10.00	總量	100.00	20.00

* 實例 5 之「Cu 籠型物溶液」係製備為 PE-1 Cu 錯合物在 1:1 BisGMA/TEGDMA 中之 2 wt.%溶液；因此，混合物 B 糊體係 0.003 wt.%的 PE-1 Cu 錯合物。

【0214】 為了用 EX-5 兩部分式配方執行固化實驗，將 EX-5 之混合物 A 及混合物 B 部分的各 60 mg 份秤出至一混合墊上並手動混合在一起 20 秒。在時間= 30 秒時，將混合物用固定在距混合物 2 cm 處之 LX-400 LED 燈(Lumen Dynamics, Mississauga, Ontario, Canada)在指定波長下照射指定時間（如表 13 中所歸納），或者在 450 nm 的情況中，則用固定在距混合物<1 cm 處之 ELIPAR S10 LED 固化燈(3M ESPE, St. Paul, MN)照射指定時間。接著使用牙科探針來評估材料之固化。作業時間係定義為直到可偵測到第一個固體大塊的經固化材料為止所經過的時間，而完全固化係定義為直到整個樣本已固化成固體為止的經過時間。結果係歸納於表 13 中。

表 13*

照射時間，秒	365 nm		385 nm		400 nm		450 nm	
	作業時間，分鐘	完全固化，分鐘	作業時間，分鐘	完全固化，分鐘	作業時間，分鐘	完全固化，分鐘	作業時間，分鐘	完全固化，分鐘
0	5.50	8.00	5.50	8.00	5.50	8.00	5.50	8.00
5.0	3.50	4.50	4.50	6.00	5.25	7.00	5.00	6.00
10.0	2.00	3.00	4.00	5.75	4.50	6.00	4.00	4.50
15.0	<0.75	0.75	2.25	4.00	4.00	5.75	3.50	4.00

* 作業時間=直到可偵測到第一個經固化材料的量為止的時間；
完全固化=到整個糊體樣本變得硬化為止的時間。

比較例 2 (CE-2)：使用 $Cu(OAc)_2$ 之兩部分式配方

【0215】 兩部分式配方之比較例係依據用於 EX-5 之方法製備，不同之處在於乙酸銅(II)係其銅源，量係歸納於表 14 中。

表 14

混合物 A			混合物 B		
材料	Wt.%	質量(g)	材料	Wt.%	質量(g)
HDDA	37.5	3.75	HDDA	36.50	7.30
p-AA	0.5	0.05	$Cu(OAc)_2$ 溶液*	0.15	0.03
--	--	--	CHP	1.00	0.20
HDK H-2000	4.0	0.40	HDK H-2000	4.00	0.80
Z250 填料	58.0	5.80	Z250 填料	58.35	11.67
總量	100.0	10.00	總量	100.00	20.00

* CE-2 之「$Cu(OAc)_2$ 溶液」係製備為 $Cu(OAc)_2$ 在 1:1 BisGMA/TEGDMA 中之 1.7 wt.%溶液；因此，混合物 B 糊體係 0.0026 wt.%的 $Cu(OAc)_2$。

【0216】 來自 CE-2 及 EX-5 之測試樣本的巴氏硬度值係根據上述「巴氏硬度測試方法」來測定，並在固化期間使用環境溫度。表 15 中所記述之「頂部巴氏硬度」及「底部巴氏硬度」係來自三次重複測量之平均值，且標準偏差係列在括號中。

表 15

兩部分式配方	照射（在 365 nm 下 10 秒）	固化時間	頂部巴氏硬度	底部巴氏硬度
CE-2	否	5 min	0	0
		10 min	47.3 (0.3)	47.0 (1.0)
		15 min	65.0 (0.0)	65.0 (1.0)
		20 min	65.0 (1.0)	65.7 (0.6)
EX-5	否	5 min	0	0
		10 min	53.3 (1.2)	53.0 (1.0)
		15 min	66.3 (0.6)	66.0 (0.0)
		20 min	65.7 (0.6)	66.7 (0.6)
	是	5 min	37.7 (0.6)	37.0 (1.0)
		10 min	65.0 (1.0)	64.3 (0.6)
		15 min	66.3 (0.6)	67.0 (0.0)
		20 min	66.3 (1.2)	67.0 (1.0)

用基於乙烯基之配方進行的固化實驗

【0217】 所提供之一部分式配方的實例包括可聚合的基於乙烯基之單體。

實例 6 (EX-6)：使用 PE-1 銅錯合物之一部分式配方

【0218】 所製備之代表性配方包括作為可聚合的基於乙烯基之單體的二乙烯基苯(DVB)、乙酸乙酯(EtOAc)、受環己基縮酮保護之抗壞血酸(cyc-AA)、氫過氧化異丙苯(CHP)、及 PE-1 銅錯合物在乙酸乙酯中之 1.7 wt.%溶液，以上係根據表 16 中之量。

表 16

材料	Wt.%	質量(g)
DVB	49.0	44.10
EtOAc	49.0	44.10
cyc-AA	0.5	0.45
CHP	1.0	0.90
Cu 籠型物溶液*	0.5	0.45
總量	100.0	90.00

* 實例 6 之「Cu 籠型物溶液」係製備為 PE-1 Cu 錯合物在 1:1 BisGMA/TEGDMA 中之 1.7 wt.%溶液；因此，該樹脂係 0.0085 wt.%的 PE-1 Cu 錯合物。

【0219】 為了執行固化實驗，使氮鼓泡通過 EX-6 配方數分鐘，接著將 6.0 克樣本放置在 20 mL 玻璃小瓶中，將小瓶用氮沖洗，然用螺旋頂蓋蓋上。接著將樣本使用 LX400 LED 燈(Lumen Dynamics, Mississauga, Ontario, Canada)在 365 nm 下透過小瓶底部照射 5 × 1 分鐘。之後，在表 17 中所指定之時間，將任何已聚合材料藉由真空過濾

來收集。接著將收集到的沉澱物研磨成細粉、用乙酸乙酯攪拌 30 分鐘、再次經由真空過濾收集、在真空下乾燥、然後秤重。收集到的已聚合材料量及相應轉化百分比數值係歸納於表 17 中。

表 17

時間，小時	UV 照射		無 UV 照射	
	聚(DVB)，克	轉化%	聚(DVB)，克	轉化%
0	0	0	0	0
8	0.74	25.2	0	0
16	1.24	42.2	0	0
24	1.58	53.7	0.30	10.2
40	1.92	65.3	1.10	37.4
48	1.96	66.7	1.40	47.6
64	2.16	73.5	1.71	58.2
70	2.21	75.2	1.81	61.6

用基於甲基丙烯酸酯之配方進行的額外固化實驗

實例 7 (EX-7)：使用 PE-1 銅錯合物之兩部分式配方

【0220】 代表性之兩部分式配方係如以下所示製備。「混合物 A」糊體包括 SARTOMER SR203（THF 甲基丙烯酸酯）及 PE-1 銅錯合物溶於 BisGMA / TEGDMA 之 1:1 混合物的溶液，以上係根據表 18 中之量。「混合物 B」糊體包括 BENZOFLEX 9-88、CAB-O-SIL TS720 煙化二氧化矽、受亞異丙基保護之抗壞血酸(p-AA)、及氫過氧化異丙苯(CHP)，以上係根據表 18 中之量。

表 18

混合物 A			混合物 B		
材料	Wt.%	質量，克	材料	Wt.%	質量，克
SR203	98.8	19.75	BENZOFLEX 9-88	89.0	4.45

Cu 籠型物溶液 *	1.2	0.25	CAB-O-SIL TS720	1.8	0.09
--	--	--	p-AA	7.4	0.37
--	--	--	CHP	1.8	0.09
總量	100.0	20.00	總量	100.0	5.00

* EX-7 之「Cu 籠型物溶液」係製備為 PE-1 Cu 錯合物在 1:1 BisGMA/TEGDMA 中之 2 wt.%溶液；因此，混合物 A 樹脂係 0.024 wt.%的 PE-1 Cu 錯合物。

【0221】 為了用 EX-7 兩部分式配方執行固化實驗，在 8-mL 玻璃小瓶中將 0.25 mL 的混合物 B 加至 2.00 g 的混合物 A，然後稍微搖晃以混合。將小瓶用固定在距玻璃小瓶 1 cm 內之 LX-400 LED 燈(Lumen Dynamics, Mississauga, Ontario, Canada)在指定波長下照射指定時間。作業時間係定義為材料完全凝固並且不再能夠流動的時點。照射及作業時間係歸納於表 19 中。

表 19

在 365 nm 下之照射，秒	作業時間，分鐘
0	9.0
30	6.0
60	4.5

實例 8 (EX-8)：使用 PE-3 銅錯合物之兩部分式配方

【0222】 代表性之兩部分式配方係如以下所示製備。「混合物 A」糊體包括 SARTOMER SR203（THF 甲基丙烯酸酯）及 PE-3 銅錯合物溶於 BisGMA / TEGDMA 之 1:1 混合物的溶液，以上係根據表 20 中之量。「混合物 B」糊體包括 BENZOFLEX 9-88、CAB-O-SIL TS720 煙化二氧化矽、受亞異丙基保護之抗壞血酸(p-AA)、及氫過氧化異丙苯(CHP)，以上係根據表 20 中之量。

表 20

混合物 A			混合物 B		
材料	Wt.%	質量，克	材料	Wt.%	質量，克
SR203	98.8	19.75	BENZOFLEX 9-88	89.0	4.45
Cu 籠型物溶液*	1.2	0.25	Cab-o-Sil TS720	1.8	0.09
--	--	--	p-AA	7.4	0.37
--	--	--	CHP	1.8	0.09
總量	100.0	20.00	總量	100.0	5.00

* EX-8 之「Cu 籠型物溶液」係製備為 PE-3 Cu 錯合物在 1:1 BisGMA/TEGDMA 中之 2 wt.%溶液；因此，混合物 A 樹脂係 0.024 wt.%的 PE-3 Cu 錯合物。

【0223】 為了用 EX-8 兩部分式配方執行固化實驗，在 8-mL 玻璃小瓶中將 0.25 mL 的混合物 B 加至 2.00 g 的混合物 A，然後稍微搖晃以混合。將小瓶用固定在距玻璃小瓶 1 cm 內之 LX-400 LED 燈在指定波長下照射指定時間。作業時間係定義為材料完全凝固並且不再能夠流動的時點。照射及作業時間係歸納於表 21 中。

表 21

在 365 nm 下之照射，秒	作業時間，分鐘
0	6.50
15	5.75
30	4.75
60	4.25

實例 9 (EX-9)：使用 PE-1 銅錯合物之兩部分式配方

【0224】 代表性之兩部分式結構性黏著劑配方係如以下所示製備。「混合物 A」糊體包括 SARTOMER SR203 中之 15 wt.% VTBN、SARTOMER SR541、CAB-O-SIL TS720 煙化二氧化矽、及 PE-1 銅錯

合物溶於 BisGMA / TEGDMA 之 1:1 混合物中的溶液，以上係基於表 22 中所列出之量。亦將 5 密耳間隔珠體（E-Spheres SL300 Ceramic Microspheres，得自 Envirospheres PTY Ltd., Lindfield NSW, Australia）加至混合物 A，相對於總 100 重量份的其他混合物 A 組分，珠體加入之量係 0.5 重量份。「混合物 B」糊體包括受亞異丙基保護之抗壞血酸(p-AA)、BENZOFLEX 9-88、過氧化異丙苯(CHP)、及 CAB-O-SIL TS720 煙化二氧化矽，以上係基於表 22 中所列出之量。

表 22.

混合物 A			混合物 B		
材料	Wt.%	質量，克	材料	Wt.%	質量，克
SR203 中之 15 wt.% VTBN	79.6	7.96	BENZOFLEX 9-88	89.0	4.45
SR541	14.7	1.47	CAB-O-SIL TS720	1.8	0.09
Cu 籠型物溶液*	0.17	0.02	p-AA	7.4	0.37
CAB-O-SIL TS720	5.50	0.55	CHP	1.8	0.09
總量	100.0	10.00	總量	100.0	5.00

* 「Cu 籠型物溶液」係製備為 PE-1 Cu 錯合物在 1:1 BisGMA/TEGDMA 中之 2 wt.%溶液；因此，混合物 A 糊體係 0.0034 wt.%的 PE-1 Cu 錯合物。

比較例 3 (CE-3)：使用 $Cu(OAc)_2$ 之兩部分式配方

【0225】 兩部分式配方之比較例係依據用於 EX-9 之方法製備，不同之處在於乙酸銅(II)係其銅源，量係歸納於表 23 中。

表 23.

混合物 A			混合物 B		
材料	Wt.%	質量，克	材料	Wt.%	質量，克
SR203 中之 15 wt.% VTBN	79.6	7.96	BENZOFLEX 9-88	89.0	4.45

SR541	14.7	1.47	CAB-O-SIL TS720	1.8	0.09
$Cu(OAc)_2$ 溶液*	0.17	0.02	p-AA	7.4	0.37
CAB-O-SIL TS720	5.50	0.55	CHP	1.8	0.09
總量	100.0	10.00	總量	100.0	5.00

* 「$Cu(OAc)_2$ 溶液」係製備為 $Cu(OAc)_2$ 在 1:1 BisGMA/TEGDMA 中之 2 wt.% 溶液；因此，混合物 A 糊體係 0.0034 wt.%的 $Cu(OAc)_2$。

【0226】 針對使用 CE-3 或 EX-9 之固化實驗，將 8:1 比例的對應混合物 A 糊體及混合物 B 糊體秤出並手動混合，接著塗在用手粗糙化的鋁薄片（用 3M SCOTCH-BRITE GENERAL PURPOSE HAND PADS #7447 擦刷，得自 3M Co., St. Paul, MN）上。使照射樣本（即，使用具有銅籠型錯合物之配方的樣本；對照樣本 CE-3 未經照射）通過熔合處理器（2 J/cm^2 D 燈(D-bulb)，得自 Heraeus Noblelight America, Gaithersburg, MD）並且以 0.5 英吋（約 1.3 cm）之重疊夾合。在以 0.5 英吋（約 1.3 cm）之重疊夾合前，含有乙酸銅之樣本(II)未經照射。在重疊剪切測試前，讓所有樣本在室溫下靜置 24 小時。使用 MTS SINTECH TENSILE TESTER（得自 MTS Systems, Eden Prairie, MN）在環境溫度下執行動態重疊剪切測試。將測試樣品裝載至夾具中，並以每分鐘 0.1 英吋（約 2.5 mm）操作十字頭，增加樣品之負載至失效。對樣本執行三次重複並將結果記述為平均值。斷裂時應力係以每平方英吋磅數(「psi」)之單位記錄，其亦轉換為百萬帕斯卡(「MPa」)之單位；而峰值負載係以磅力量(「lbf」)之單位記錄，其亦轉換為牛頓(「N」)。結果係列出於表 24 中。

表 24

樣本	峰值應力，psi (MPa)	峰值負載，lbf (N)
CE-3	1159.3 (7.99)	579.6 (2578)
EX-9	1057.9 (7.29)	528.9 (2353)

【0227】 使用了經照射銅籠型錯合物之樣本展現出基本上等同於使用乙酸銅(II)對照樣本的黏附力，顯示出黏著劑材料的光觸發氧化還原固化之耐久力。

【符號說明】

無。

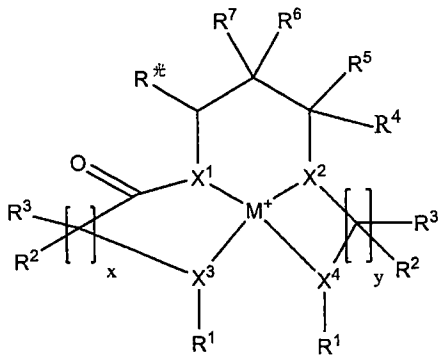
申請專利範圍

1. 一種可聚合組成物，其包含可聚合乙烯系不飽和組分、及氧化還原起始系統，該系統包含：

a) 氧化劑

b) 還原劑、及

c) 具有下式之光不穩定過渡金屬錯合物：



其中

$R^{光}$係光不穩定基團；

M^+係參與氧化還原循環之過渡金屬；

各 X^1 及 X^2 係獨立選自–N-、-S-、及-O-；

各 X^3 及 X^4 係獨立選自由以下所組成之群組：$-NR^1-$、及

–S-；

各 R^1 係獨立選自由下列所組成之群組：H、烷基、環烷基、雜環烷基、芳烷基、雜芳烷基、烷氧基、鹵基、甲醯基、羥基、醯基、芳氧基、烷硫基、胺基、烷胺基、芳基烷基胺基、經二取代之胺基、醯基胺基、醯氧基、酯、醯胺、及羧基烷基；

各相鄰 R^1 及 R^2 對可獨立分別與雜原子 X^3 或 X^4 形成雜環烷基或雜芳基；

R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、及 R^7 之各者係獨立選自由下列所組成之群

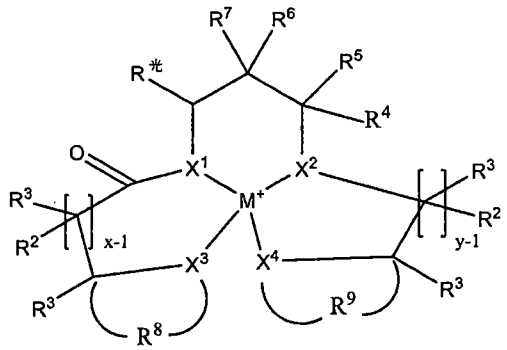
組：H、烷基、烯基、炔基、環烷基、環烷基烷基、環烷基烯基、環烷基炔基、雜環、雜環烷基、雜環烯基、雜環炔基、芳基、芳烷基、芳烯基、芳炔基、雜芳基、雜芳烷基、雜芳烯基、雜芳炔基、烷氧基、鹵基、巰基、疊氮基、氰基、甲醯基、羧酸、羧基烷基、羥基、硝基、醯基、芳氧基、烷硫基、胺基、烷胺基、芳基烷基胺基、經二取代之胺基、醯基胺基、醯氧基、酯、醯胺、硫氧基、磺醯基、磺酸酯、磺酸、磺醯胺、脲、烷氧基醯基胺基、及胺基醯基氧基；

前提是當 R^1 及 R^2 分別與雜原子 X^3-X^4 形成雜芳基時，R^3 係不存在的；

R^4 與 R^5 可一起形成側氧基；或 R^6 與 R^7 可一起形成側氧基；

x 係 1 至 2；且 y 係 1 至 3；或其鹽。

2. 如請求項 1 之可聚合組成物，其中該過渡金屬錯合物具有下式：



其中

$R^{光}$ 係光不穩定基團；

M^+ 係參與氧化還原循環之過渡金屬；

各 X^1 及 X^2 係獨立選自–N-、-S-、及-O-；

各 X^3 及 X^4 係獨立選自由以下所組成之群組：-NR^1-、及

–S-；

各 R^1 係獨立選自由下列所組成之群組：H、烷基、環烷基、雜環烷基、芳烷基、雜芳烷基、烷氧基、鹵基、甲醯基、羥基、醯基、芳氧

基、烷硫基、胺基、烷胺基、芳基烷基胺基、經二取代之胺基、醯基胺基、醯氧基、酯、醯胺、及羧基烷基；

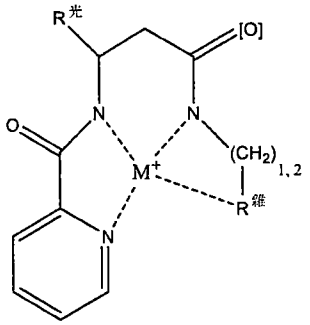
R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、及 R^7 之各者係獨立選自由下列所組成之群組：H、烷基、烯基、炔基、環烷基、環烷基烷基、環烷基烯基、環烷基炔基、雜環、雜環烷基、雜環烯基、雜環炔基、芳基、芳烷基、芳烯基、芳炔基、雜芳基、雜芳烷基、雜芳烯基、雜芳炔基、烷氧基、鹵基、巰基、疊氮基、氰基、甲醯基、羧酸、羧基烷基、羥基、硝基、醯基、芳氧基、烷硫基、胺基、烷胺基、芳基烷基胺基、經二取代之胺基、醯基胺基、醯氧基、酯、醯胺、硫氧基、磺醯基、磺酸酯、磺酸、磺醯胺、脲、烷氧基醯基胺基、及胺基醯基氧基；

R^4 與 R^5 可一起形成側氧基；或 R^6 與 R^7 可一起形成側氧基；

當將 R^8 及 R^9 分別與 X^3 及 X^4 採用於雜環基或雜芳基時，R^8 及 R^9 獨立係烴基，前提是當 R^1 及 R^2 分別與雜原子 X^3 或 X^4 形成雜芳基時，R^3 係不存在的；

x 係 1 至 2；且 y 係 1 至 3；或其鹽。

3. 如請求項 1 之可聚合組成物，其中該過渡金屬錯合物具有下式：



III

其中

$R^{光}$係光不穩定基團；

M^+係參與氧化還原循環之過渡金屬；

方括號內之羰基可係存在或不存在，並且如果不存在則係先前針對

R^4及R^5所定義者，且較佳係H；且

$R^{雜}$係選自吡啶、咪唑及噻吩環。

4. 如請求項1、2或3之可聚合組成物，其中M^+係選自銅、鐵、鈷及鉑。

5. 如請求項2之可聚合組成物，其中該R^8-X^3及/或該R^9-X^4部分係吡啶、吡咿、嘧啶、噻唑、噻吩、異喹啉咪唑或吡咯啶雜芳族基團。

6. 如請求項1、2或3中任一項之可聚合組成物，其中該光不穩定基團$R^{光}$係選自苯甲醯甲基、2-烷基苯甲醯甲基、伸乙基橋接之苯甲醯甲基、對羥基苯甲醯甲基、苯偶姻基團、鄰硝基苄基、鄰硝基-2-苯乙基氧基羰基、香豆素-4-基甲基、苄基、鄰羥基苄基、鄰羥基萘基、2,5-二羥基苄基、9-苯基氧硫吨基(9-phenylthioxanthyl)、9-苯基黃嘌呤酸基(9-phenylxanthyl)、蒽醌-2-基、8-鹵基-7-羥基喹啉 2-基甲基、及三甲基乙醯基乙二醇(pivaloylglycol)基團。

7. 如請求項1之可聚合組成物，其中基於100重量份的該可聚合組成物之該可聚合組分，該氧化還原起始劑系統存在於該組成物中之量係0.1至約10重量份。

8. 如請求項1之可聚合組成物，其中該氧化還原起始劑系統之該還原劑係選自下列之群組：抗壞血酸及其衍生物、三級胺、芳族亞磺酸鹽、硫脲；巴比妥酸及1-苄基-5-苯基巴比妥酸；β-二酮；β-二酯、及其混合物。

9. 如請求項7之可聚合組成物，其進一步包含選自下列之次要還原劑：三級胺；芳族亞磺酸鹽；硫脲；及其混合物。

10. 如請求項1之可聚合組成物，其中該氧化還原起始劑系統之該氧化劑係選自過硫酸和其鹽；過氧化物、過渡金屬、過硼酸和其鹽、過錳酸和其鹽、過磷酸和其鹽、及其混合物。

11. 如請求項1之可聚合組成物，其包含多於一種氧化劑及/或多於一種還原劑。

12. 如請求項 1、2 或 3 中任一項之可聚合組成物，其中該可聚合乙烯系不飽和組分包含：

i. 85 至 100 重量份的(甲基)丙烯酸酯；

ii. 0 至 15 重量份的酸官能性乙烯系不飽和單體；

iii. 0 至 10 重量份的非酸官能性乙烯系不飽和極性單體；

iv. 0 至 5 份乙烯基單體；及

v. 0 至 5 份的多官能性(甲基)丙烯酸酯；

vi. 基於 100 重量份的 i)至 v)，0.1 至 10 重量份的該氧化還原起始劑系統。

13. 如請求項 12 之可聚合組成物，其進一步包含 0.01 至 5 份的多官能性(甲基)丙烯酸酯。

14. 如請求項 1、2 或 3 中任一項之可聚合組成物，其進一步包含無機填料。

15. 如請求項 1 之可聚合組成物，其包含一或多種可聚合乙烯基單體及該氧化還原起始劑系統。

16. 如請求項 15 之可聚合組成物，其中該乙烯基單體係選自乙烯基醚、乙烯酯、苯乙烯、經取代之苯乙烯、鹵乙烯、二乙烯苯、烯烴、異戊二烯、丁二烯及其混合物。

17. 如請求項 1、2 或 3 中任一項之可聚合組成物，其中該光不穩定過渡金屬錯合物相對於該氧化劑之莫耳比係 1:1000 至 1:5。

18. 如請求項 1、2 或 3 中任一項之可聚合組成物，其中該氧化劑對該還原劑之莫耳比係 1:1.5 至 1.5:1。

19. 如請求項 1、2 或 3 中任一項之可聚合組成物，其中基於該可聚合組成物之該可聚合組分的總重量，該氧化劑及該還原劑存在之量係 0.01 重量%至 10 重量%。

20. 如請求項 1、2 或 3 中任一項之可聚合組成物，其中該可聚合組分包

含：

i. 至多 100 重量份的(甲基)丙烯酸酯；

ii. 0 至 15 重量份、較佳 0.5 至 15 重量份的酸官能性乙烯系不飽和單體；

iii. 0 至 15 重量份的非酸官能性乙烯系不飽和極性單體；

iv. 0 至 5 份乙烯基單體；

v. 相對於 100 份的 i 至 iv，0 至 100 份的多官能性(甲基)丙烯酸酯；及

vii. 相對於 100 份總單體 i 至 v，量約 0.1 重量百分比至約 5.0 重量百分比的該氧化還原起始劑系統。

21. 如請求項 20 之可聚合組成物，其基於 100 重量份的 i 至 iv，包含大於 50 重量份的多官能性(甲基)丙烯酸酯。

22. 如請求項 1、2 或 3 中任一者之可聚合組成物，其相對於 100 重量份的該可聚合組成物之該可聚合組分，進一步包含 1 至 35 重量份的韌化劑。

23. 如請求項 1、2 或 3 中任一項之可聚合組成物，其中該可聚合乙烯系不飽和組分包含具有側接可聚合基團之反應性寡聚物。

24. 如請求項 23 之可聚合組成物，其中該反應性寡聚物包含：

a) 大於 50 重量份、較佳大於 75 重量份、最佳大於 80 重量份的(甲基)丙烯酸酯單體單元；

b) 0.5 至 10 重量份、較佳 1 至 5 重量份、最佳 1 至 3 重量份的具有側接自由基可聚合官能基之單體單元，

c) 0 至 20 重量份的其他極性單體單元，其中該等單體單元之總和係 100 重量份。

25. 一種包含如請求項 1 至 24 項中任一項之組成物的聚合方法，其包含下列步驟：組合包含該乙烯系不飽和可聚合組分、該氧化劑及該光不

穩定過渡金屬錯合物之第一混合物與包含該還原劑之第二混合物，以及照射所得組合混合物以光解該光不穩定過渡金屬錯合物並起始該氧化還原聚合循環。

26. 如請求項 25 之方法，其中該第二混合物進一步包含乙烯系不飽和可聚合組分。