(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월10일
(11) 등록번호 10-2226633
(24) 등록일자 2021년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/20 (2006.01) *A61K 6/00* (2020.01)
A61K 6/887 (2020.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08K 5/38* (2006.01)
C08K 9/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 220/20 (2013.01)
A61K 6/20 (2020.01)
(21) 출원번호 10-2016-7010083
(22) 출원일자(국제) 2014년09월05일
심사청구일자 2019년07월30일
(85) 번역문제출일자 2016년04월18일
(65) 공개번호 10-2016-0058159
(43) 공개일자 2016년05월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/054190
(87) 국제공개번호 WO 2015/041863
국제공개일자 2015년03월26일
(30) 우선권주장
61/880,348 2013년09월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010202572 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
포노프 앤 알.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
모저 윌리엄 에이치.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

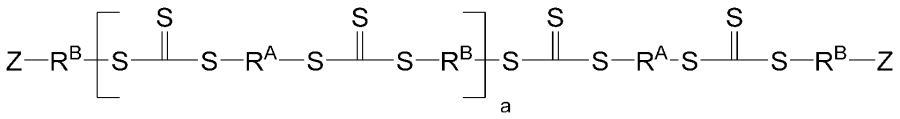
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 박수용

(54) 발명의 명칭 **트라이티오카르보네이트-함유 부가-단편화제**

(57) 요 약

본 발명은 일반 화학식 I의 부가-단편화 올리고머를 제공한다:

[화학식 I]



본 발명의 가교결합 올리고머는 중합 공정 동안 절단되고 재형성될 수 있는 불안정한 가교결합을 포함시킴으로써 응력 완화를 제공한다.

(52) CPC특허분류
A61K 6/30 (2020.01)
A61K 6/887 (2020.01)
C08F 2/38 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08K 5/38 (2013.01)
C08K 9/00 (2013.01)
(72) 발명자
아부엘리아만 아흐메드 에스.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
졸리 가이 디.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
크렙스키 래리 알.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

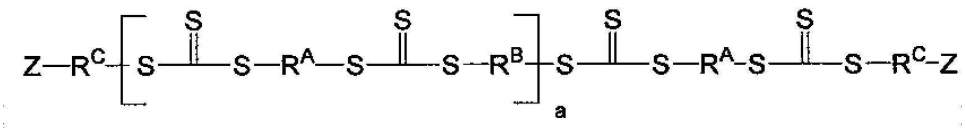
명 세 서

청구범위

청구항 1

화학식 I의 부가-단편화제(addition-fragmentation agent)로서:

[화학식 I]



상기 식에서,

R^A는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

R^B는 각각 독립적으로 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

R^C는 각각 독립적으로 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

하첨자 a는 0 내지 60이며;

Z는 에틸렌계 불포화 중합성 기를 포함하고,

R^A, R^B 및 R^C는 각각 독립적으로 2 내지 10개의 탄소 원자의 알킬렌이고,

$Z\text{-}R^C\text{-}$는 $H_2C=CH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_3H_6\text{-}$, $H_2C=CH\text{-}CH_2\text{-}C_6H_{12}\text{-}$, $H_2C=CH\text{-}$사이클로-$C_6H_{10}\text{-}$, $H_2C=CH\text{-}$페닐-, $H_2C=C(CH_3)C(O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}$, $H_2C=C(CH_3)C(O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(O\text{-}(O)C(CH_3)=CH_2)\text{-}CH_2\text{-}$, $H_2C=C(CH_3)C(O)\text{-}O\text{-}CH(CH_2OPh)\text{-}CH_2\text{-}$, $H_2C=C(CH_3)C(O)\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}N(H)\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH(CH_2OPh)\text{-}CH_2\text{-}$, $H_2C=C(CH_3)C(O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(O\text{-}(O)C\text{-}N(H)\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}(O)C(CH_3)C=CH_2)\text{-}CH_2\text{-}$, $H_2C=C(H)C(O)\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}$, $H_2C=C(CH_3)C(O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(O\text{-}(O)C\text{-}N(H)\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}(O)C(CH_3)C=CH_2)\text{-}CH_2\text{-}$, $CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH(O\text{-}(O)C\text{-}N(H)\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}(O)C(CH_3)C=CH_2)\text{-}CH_2\text{-}$, $H_2C=C(H)C(O)\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(\text{-}O\text{-}(O)C(H)=CH_2)\text{-}CH_2\text{-}$, $H_2C=C(H)C(O)\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}$, $H_2C=C(H)C(O)\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(\text{-}O\text{-}(O)C(H)=CH_2)\text{-}CH_2\text{-}$, 및 $CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH(O\text{-}(O)C\text{-}N(H)\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}(O)C(CH_3)C=CH_2)\text{-}CH_2\text{-}$로부터 선택되는, 부가-단편화제.

청구항 2

제1항의 부가-단편화 올리고머, 적어도 하나의 자유-라디칼 중합성 단량체, 및 개시제를 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 중합성 조성물은

a) 85 내지 100 중량부의 (메트)아크릴산 에스테르;

b) 0 내지 15 중량부의 산 작용성 에틸렌계 불포화 단량체;

c) 0 내지 10 중량부의 산 비작용성 에틸렌계 불포화 극성 단량체;

d) 0 내지 5 중량부의 비닐 단량체; 및

e) a) 내지 d)의 총 단량체 100 중량부를 기준으로 0 내지 100 중량부의 다작용성 (메트)아크릴레이트와,

f) a) 내지 e) 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 20 중량부의 상기 부가-단편화 올리고머, 및

g) 개시제

를 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 중합성 조성물은 0.01 내지 100 중량부의 다작용성 (메트)아크릴레이트를 추가로 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합성 조성물은 강인화제(toughening agent)를 추가로 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 6

기재 상에 제2항 내지 제4항 중 어느 한 항의 경화된(cured) 중합성 조성물을 포함하는, 물품.

청구항 7

하드코트 조성물로서,

a) 0.1 내지 10 중량%의 제1항의 부가-단편화 올리고머;

b) 20 내지 80 중량%의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 및/또는 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머;

c) 0 내지 25 중량% 범위의 (메트)아크릴레이트 희석제; 및

d) 20 내지 75 중량%의 실리카

를 포함하는, 하드코트 조성물.

청구항 8

경화성 치과용 조성물로서,

a) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 적어도 하나의 치과용 수지;

b) 제1항의 부가-단편화 올리고머; 및

c) 선택적으로 무기 산화물 충전제

를 포함하는, 경화성 치과용 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 치과용 수지는 저 부피 수축 수지인, 치과용 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 치과용 조성물은 에톡실화 비스페놀 A 다이메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 비스페놀 A 다이글리시딜 다이메타크릴레이트, 우레탄 다이메타크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 글리세롤 다이메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 다이메타크릴레이트(NPGDMA), 폴리에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 다른 (메트)아크릴레이트 단량체를 추가로 포함하는, 치과용 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 저-응력(low-stress) 중합성 조성물에 사용하기 위한 신규한 부가-단편화 올리고머(addition-fragmentation oligomer)를 제공한다.

배 경 기 술

[0002] 자유-라디칼 중합은 전형적으로 단량체가 중합체로 전환됨에 따라 부피 감소를 동반한다. 부피 수축은 경화된(cured) 조성물에서 응력을 생성하고, 미세균열(microcrack) 및 변형(deformation)을 유발한다. 경화된 조성물과 기재(substrate) 사이의 계면에 전달된 응력은 접착 파괴를 유발할 수 있고, 경화된 조성물의 내구성에 영향을 미칠 수 있다.

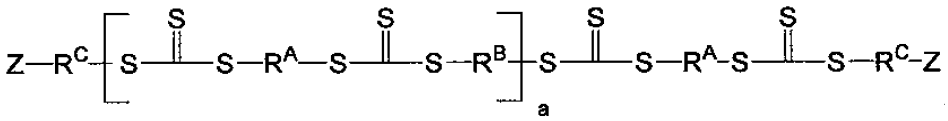
[0003] 본 발명의 가교결합 올리고머는 중합 공정 동안 절단되고 재형성될 수 있는 불안정한 가교결합(labile crosslink)을 포함시킴으로써 응력 완화를 제공한다. 가교결합 절단은 네트워크 재구성(reorganization)을 허용하고, 중합 응력을 완화하고, 고 응력 영역의 전개를 방지하기 위한 메커니즘을 제공할 수 있다. 본 발명의 가교결합 올리고머는 겔화점(gel point) - 겔화점에서 중합성 조성물이 점성 물질로부터 점탄성 고체로 전이됨 - 을 지연시킴으로써 응력 완화를 추가로 제공할 수 있다. 중합성 혼합물이 점성인 상태로 더 오래 유지될수록, 재료 유동이 중합 공정 동안 응력을 경감시키도록 작용할 수 있는 시간을 더 많이 이용할 수 있게 된다.

발명의 내용

[0004] 부가-단편화 가교결합 올리고머는 치과용 수복재, 박형 필름(thin film), 하드코트(hardcoat), 복합재, 접착제, 및 응력 감소의 대상이 되는 다른 용도에서 응용을 갖는 신규한 응력-감소 가교결합 올리고머를 제공한다. 또한, 가교결합의 부가-단편화 방법은 추가로 작용화될 수 있는 신규한 중합체를 제공하는 사슬-이동 사건(chain-transfer event)을 유발한다.

[0005] 본 발명은 일반 화학식 I의 부가-단편화 올리고머를 제공한다:

[0006] [화학식 I]

[0007] 

[0008] 상기 식에서,

[0009] R^A는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0010] R^B는 각각 독립적으로 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0011] R^C는 각각 독립적으로 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0012] 하첨자 a는 0 또는 60이며, 바람직하게는 0 내지 20이며, 가장 바람직하게는 0 내지 10이고;

[0013] Z는 에틸렌계 불포화 중합성 기를 포함한다.

[0014] a가 0일 때, 올리고머는 2개의 트라이티오카르보네이트 기를 가질 것이다. 일부 실시 형태에서, a는 1 이상이다. 일부 실시 형태에서, a는 0 내지 60이며, 바람직하게는 0 내지 20이다. 일부 실시 형태에서, 하첨자 a는 1 내지 10일 것이다. 화학식 I은 올리고머들의 혼합물일 수 있으며, 이에 따라 a의 평균값은 정수가 아닐 수 있음이 이해될 것이다. 일부 실시 형태에서, 각각의 R^A, R^B 및 R^C는 독립적으로, 하나 이상의 사슬형 산소, 질

소 또는 황 헤테로원자로 선택적으로 치환된 알킬렌 기이다. 각각의 바람직한 실시 형태에서, 각각의 R^A, R^B 및 R^C는 독립적으로, 20 내지 20개, 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이다.

[0015] 화학식 I의 부가-단편화 올리고머는 중합-유도 응력을 감소시키기 위해 중합성 단량체 혼합물에 첨가될 수 있다. 부가-단편화 올리고머가 2개의 에틸렌계 불포화 "Z" 기를 갖기 때문에, 올리고머는 추가로 부가-단편화 가교결합 올리고머로서 기능하는데, 여기서 가교결합은 불안정하다. 본 발명은, 본 명세서에 추가로 개시된 바와 같이, 화학식 I의 부가-단편화 올리고머를 제조하는 방법을 추가로 제공한다.

[0016] 본 발명은 부가-단편화 올리고머 및 하나 이상의 자유-라디칼 중합성 단량체를 포함하는 중합성 조성물을 추가로 제공하며, 부가-단편화 올리고머는 생성된 중합체의 수축 및 응력의 감소를 제공한다. 부가-단편화 올리고머는 부가-단편화 공정을 통해 사슬-이동 올리고머로서 작용하는데, 이러한 공정에서 가교결합은 중합 동안 불안정하고 연속적으로 절단되고 재형성되어서, 중합-기반 응력의 감소를 제공한다.

[0017] 일부 실시 형태에서, 중합성 조성물은 코팅, 특히 하드코트에 사용될 수 있다.

[0018] 본 명세서에 사용되는 바와 같이:

[0019] "(메트)아크릴로일"은 아크릴로일 및 메타크릴로일 기 둘 모두를 포함하며; 즉, 에스테르 및 아미드 둘 모두를 포함하고;

[0020] "경화성" 또는 "중합성"은 조성물이 자유-라디칼 중합, 화학적 가교결합, 방사선 가교결합 등에 의해 실질적으로 비유동성인 고체 재료로 변환될 수 있음을 의미하고;

[0021] "알킬"은 직쇄형 알킬 기, 분지형 알킬 기, 및 사이클릭 알킬 기를 포함하고, 비치환 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 나타내지 않는 한, 알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "알킬"의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, 아이소부틸, t-부틸, 아이소프로필, n-옥틸, n-헵틸, 에틸헥실, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 아다만틸, 및 노르보르닐 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 달리 기재되지 않는 한, 알킬 기는 1가 또는 다가, 즉 1가 알킬 또는 다가 알킬렌일 수 있고;

[0022] "헤테로알킬"은 S, O, 및 N으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 직쇄형, 분지형, 및 환형 알킬 기 모두를 포함하며, 이때 이들 알킬 기는 비치환 및 치환된 알킬 기 둘 모두를 포함한다. 달리 나타내지 않는 한, 헤테로알킬 기는 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. "헤테로알킬"은 하기에 기재된 "하나 이상의 S, N, O, P, 또는 Si 원자를 함유하는 하이드로카르빌"의 하위세트이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "헤테로알킬"의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 3,6-다이옥사헵틸, 3-(트라이메틸실릴)-프로필, 4-다이메틸아미노부틸 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 달리 기재되지 않는 한, 헤테로알킬 기는 1가 또는 다가, 즉 1가 헤테로알킬 또는 다가 헤테로알킬렌일 수 있고;

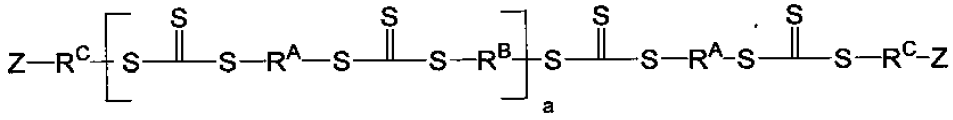
[0023] "아릴"은 5 내지 18개의 고리 원자를 함유하는 방향족 기이고, 선택적인 융합 고리를 함유할 수 있는데, 이때 융합 고리는 포화, 불포화, 또는 방향족일 수 있다. 아릴 기의 예에는 페닐, 나프틸, 바이페닐, 페난트릴, 및 안트라실이 포함된다. 헤테로아릴은 1 내지 3개의 헤테로원자, 예컨대 질소, 산소, 또는 황을 함유하는 아릴이고, 융합 고리를 함유할 수 있다. 헤테로아릴 기의 일부 예는 피리딜, 푸라닐, 피롤릴, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 인돌릴, 벤조푸라닐, 및 벤즈티아졸릴이다. 달리 기재되지 않는 한, 아릴 및 헤테로아릴 기는 1가 또는 다가, 즉 1가 아릴 또는 다가 아릴렌일 수 있고;

[0024] "(헤테로)하이드로카르빌"은 하이드로카르빌 알킬 및 아릴 기, 및 헤테로하이드로카르빌 헤테로알킬 및 헤테로아릴 기를 포함하며, 후자는 하나 이상의 카테나형(catenary)(사슬형(in-chain)) 헤테로원자, 예컨대 에테르, 티아 또는 아미노 기를 포함한다. 헤테로하이드로카르빌은 선택적으로 하나 이상의 카테나형(사슬형) 작용기를 함유할 수 있으며, 이러한 작용기에는 에스테르, 아미드, 우레아, 우레탄, 및 카르보네이트 작용기가 포함된다. 달리 나타내지 않는 한, 비중합체 (헤테로)하이드로카르빌 기는 전형적으로 1 내지 60개의 탄소 원자를 함유한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 그러한 헤테로하이드로카르빌의 일부 예에는, 상기에서 "알킬", "헤테로알킬", "아릴", 및 "헤테로아릴"에 대해 기재된 것들에 더하여, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 4-다이페닐아미노부틸, 2-(2'-페녹시에톡시)에틸, 3,6-다이옥사헵틸, 3,6-다이옥사헥실-6-페닐이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은 화학식 I의 부가-단편화 올리고머를 제공한다:

[0026] [화학식 I]

[0027] 

[0028] 상기 식에서,

[0029] R^A는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0030] R^B는 각각 독립적으로 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0031] R^C는 각각 독립적으로 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0032] 하첨자 a는 0 또는 60이며, 바람직하게는 0 내지 20이며, 가장 바람직하게는 0 내지 10이고;

[0033] Z는 에틸렌계 불포화 중합성 기를 포함한다.

[0034] 더 구체적으로는, 각각의 R^A, R^B 및 R^C 기는 34개 이하, 바람직하게는 18개 이하, 더 바람직하게는 2 내지 10개의 탄소 원자, 및 선택적으로 산소 및 질소 원자, 선택적으로 카테나형(사슬형) 에테르, 에스테르, 아미드, 우레아, 우레탄 및 카르보네이트 기를 함유한다. 바람직하게는, R^A, R^B 및 R^C 기는 독립적으로, 에테르 산소 원자로 선택적으로 치환되거나(예를 들어, $-C_2H_4-O-C_2H_4-$) 또는 티아 황 원자로 선택적으로 치환된(예를 들어, $-C_2H_4-S-C_2H_4-$) C_2-C_{10} 알킬렌으로부터 선택된다. 일부 실시 형태에서, R^A, R^B 및 R^C 기는 하이드록시-치환된 알킬렌, 예를 들어

[0035] $-CH_2-CHOH-CH_2-$일 수 있다. 또한, 화학식 I의 화합물 내에는 과산화물 결합, 즉 O-O, N-O, S-O, N-N, N-S 결합이 없어야 한다.

[0036] Z 기와 관련하여, 특히 유용한 Z-R^C- 기는 $H_2C=CH-CH_2-O-C_3H_6-$, $H_2C=CH-CH_2-C_6H_{12}-$, $H_2C=CH-$사이클로-$C_6H_{10}-$, $H_2C=CH-$페닐-CH_2-, $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C(CH_3)=CH_2)-CH_2-$, $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-$, $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2CH_2-N(H)-C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-$, $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$, $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$, $CH_3-(CH_2)_7-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$, $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(-O-(O)C(H)=CH_2)-CH_2-$ 및 $H_2C=C(H)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(-O-(O)C(H)=CH_2)-CH_2-$, 및 $CH_3-(CH_2)_7-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$를 포함한다.

[0037] 본 발명은 하기 작용기들을 갖는 부가-단편화 올리고머를 제공한다: 1) 절단되고 재형성되어 변형을 완화시킬 수 있는 적어도 2개의 불안정한 부가-단편화 기, 2) 자유-라디칼 중합성 기. 게다가, 부가-단편화 올리고머는 중합체를 가교결합시킬 수 있다. 가교결합된 중합체는 자유-라디칼 중합성 단량체들의 존재 하에서 부가-단편화 올리고머를 중합함으로써 계내에서(*in situ*) 가교결합될 수 있거나, 또는 중합성 기를 갖는 현존하는 중합체가 부가-단편화 올리고머와 배합되어 가교결합될 수 있다.

[0038] 부가-단편화 올리고머는 중합-유도 응력을 감소시키기 위해 중합성 단량체 혼합물에 첨가될 수 있다. 올리고머는 부가-단편화 가교결합 올리고머로서 추가로 작용하며, 여기서 가교결합은 불안정하다. 본 발명은, 본 명세서에 추가로 개시된 바와 같이, 화학식 I의 부가-단편화 올리고머를 제조하는 방법을 추가로 제공한다.

[0039] 본 발명은 부가-단편화 올리고머 및 하나 이상의 자유-라디칼 중합성 단량체를 포함하는 경화성 조성물을 추가로 제공하며, 부가-단편화 올리고머는 생성된 중합체의 응력의 감소를 제공한다. 부가-단편화 올리고머는 부가-단편화 공정을 통해 사슬-이동 올리고머로서 작용하는데, 이러한 공정에서 가교결합은 중합 동안 불안정하고

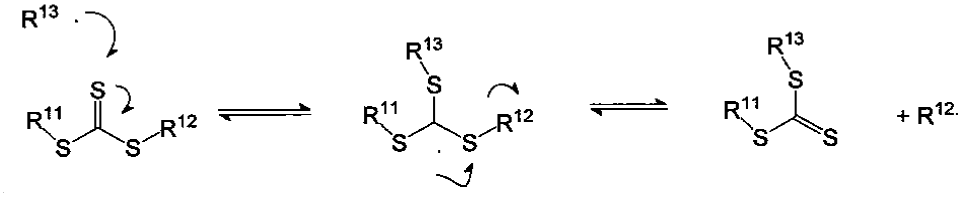
연속적으로 절단되고 재형성되어서, 중합-기반 응력의 감소를 제공한다.

[0040] 많은 실시 형태에서, 부가-단편화 작용기의 효과(응력 완화)는 올리고머의 분자량을 제어함으로써 가교결합 밀도와 무관할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 필요한 부가 단편화 올리고머의 중량은, 동일한 수준의 응력 완화에 대하여, 구조적으로 등가인(즉, 연결 기 및 말단 기) 비-올리고머성 부가-단편화 올리고머보다 작다. 또한, 본 부가-단편화 올리고머는 비견되는 비-올리고머성 부가-단편화 올리고머보다 높은 점도를 갖는데, 이는 점도를 개질하는 데 사용될 수 있으며, 이러한 점도 개질은, 예를 들어 소정 코팅 기술에 바람직할 수 있다.

[0041] 부가-단편화 올리고머는 하기 반응도식 1에 나타낸 바와 같은 부가-단편화 경로를 따르는 것으로 여겨진다. 이 반응도식에서, 화학식 I의 부가-단편화 올리고머성 가교결합 올리고머는 간소화된 형태로 나타나 있으며, R^{11} 및 R^{12}는 화학식 I의 올리고머의 올리고머성 사슬, 또는 그의 중합된 반응 생성물을 나타낸다. 단계 1에서는, 자유-라디칼 종 $R^{13}\cdot$이 가교결합 올리고머에 부가되어 비교적 안정한 3차 라디칼을 형성한다. 이어서, 가교결합 올리고머는 단계 2에 나타낸 바와 같이 단편화되어 자유-라디칼 종 $R^{13}\cdot$의 잔기를 갖는 것으로 나타난 구조를 형성하며, 이와 함께 R^{12} 라디칼이 제거된다. 이러한 라디칼 부가는 개시제 또는 중합체성 라디칼에 의해 개시될 수 있다.

[0042] 에틸렌계 불포화 Z 기들 사이의 결합은 불안정한 결합을 형성할 것이다. 부가-단편화 가교결합 올리고머의 단편화는 가교결합 절단을 위한 메커니즘을 제공한다. 불안정한 부가-단편화 기의 절단은, 중합체 네트워크가, 특히 고 응력 영역에서 완화 또는 재구성될 수 있게 하여, 응력 완화를 위한 잠재적인 메커니즘을 제공할 수 있다.

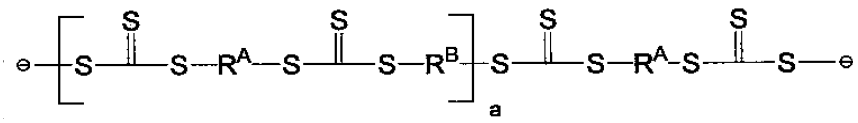
[0043] [반응도식 1]

[0044] 

[0045] 응력 완화는 또한 부가-단편화 물질의 존재 하에서 약화된 반응 속도(더 느린 경화 속도)의 결과일 수 있다. 부가-단편화 가교결합 올리고머에 대한 라디칼의 부가는 잠재적으로 긴 수명의 3차 라디칼(단계 1의 생성물, 반응도식 1)을 생성한다. 이러한 긴 수명의 라디칼 중간체는 출발 물질로 다시 되돌아가거나, 단량체에 부가되거나 또는 단편화될 수 있다. 단편화, 역부가(retro-addition) 및 단량체 부가가 부가에 비해서 느리면, 중간체 3차 라디칼은 비교적 긴 수명일 것이다. 이어서, 이러한 긴 수명의 라디칼 중간체는 라디칼 저장소로서 작용할 것이며, 이는 전체 중합 공정을 감속시킬 것이다. 약화된 경화 속도는 점성 물질로부터 점탄성 고체로의 물질의 전이를 지연시켜서, 겔화점을 지연시킬 수 있다. 겔 후 수축(post-gel shrinkage)은 응력 전개의 주 요소이며; 이에 따라, 약간이라도 겔화점을 지연시키는 것은 경화 공정 동안 물질이 유동하는 추가의 시간을 허용함으로써 응력 완화를 유발할 수 있다.

[0046] 화학식 I의 부가-단편화 올리고머는, 화학식 II의 2가 음이온을,

[0047] [화학식 II]

[0048] 

[0049] 상기 식에서,

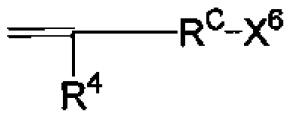
[0050] 각각의 R^A는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0051] R^B는 각각 독립적으로 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0052] 하첨자 a는 0 내지 60일 수 있음,

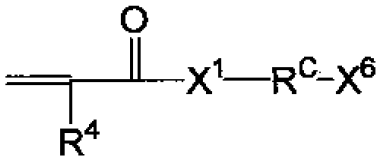
[0053] 화학식 IIIa 또는 화학식 IIIb의 불포화 화합물과 접촉시킴으로써 제조될 수 있다.

[0054] [화학식 IIIa]



[0055]

[0056] [화학식 IIIb]



[0057]

[0058] 상기 식에서,

[0059] X^6은 화학식 II의 화합물의 트라이티오카르보네이트 기와 공반응성인, 토실레이트, 메실레이트, 아세톡시, 및 할라이드를 포함하는 이탈 기이고, X^1은 -O- 또는 $-NR^4$-이고, R^4는 수소, C_1 내지 C_4 알킬 기이고, R^C는 에틸렌계 불포화 기를 이탈 기 X^6에, 그리고 궁극적으로는 트라이티오카르보네이트 기에 결합하는 (헤테로)하이드로카르빌 연결 기임.

[0060] 하첨자 a가 0인 화학식 II의 화합물은 화학식 $HS-R^A-SH$의 다이티올 화합물을 염기의 존재 하에서 이황화탄소와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 다이티올의 예에는 2,2'-옥시다이에탄티올, 1,2-에탄티올, 3,7-다이티아-1,9-노난다이티올, 1,4-부탄다이티올, 1,6-헥산다이티올, 1,7-헵탄다이티올, 1,8-옥탄다이티올, 1,9-노난다이티올, 3,6-다이옥사-1,8-옥탄다이티올, 1,10-데칸다이티올, 1,12-다이메르캅토도데칸, 에틸렌 글리콜 비스(3-메르캅토프로피오네이트), 1,4-부탄다이올 비스(3-메르캅토프로피오네이트) 등이 포함된다. 더 고차의 티올이 또한 사용될 수 있음이 이해될 것이다.

[0061] 하첨자 a가 0이 아닌 화학식 II의 화합물은, a가 0인 화학식 II의 2가 음이온성 트라이티오카르보네이트 화합물을 화학식 IV의 화합물과 접촉시킴으로써 제조될 수 있다:

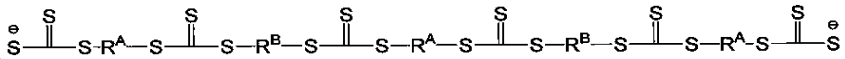
[0062] [화학식 IV]

[0063] $X-R^B-X$

[0064] 상기 식에서, R^B는 기재된 바와 같고, X는 토실레이트, 메실레이트, 아세톡시, 및 할라이드를 포함하는 이탈 기이다. 과량의 화학식 I의 화합물은 트라이티오카르보네이트 말단 기를 보장할 것이다.

[0065] 화합물 II(여기서 a는 0이고, 과량임)와 화합물 IV의 반응 생성물은 하기 화학식 V를 가지며:

[0066] [화학식 V]

[0067] 

[0068] 이어서, 화학식 IIIa 또는 화학식 IIIb의 화합물과 반응시킴으로써, 이것에 에틸렌계 불포화 기 Z가 제공될 수 있다. 대안적으로, 화학식 V의 올리고머가 다시 화학식 IV의 화합물과 반응하여 더 고차의 올리고머를 생성할 수 있다. 예를 들어, 4개의 트라이티오카르보네이트 기를 갖는 화학식 V의 화합물은 다시 화학식 IV의 화합물과 반응하여 8개의 트라이티오카르보네이트 기를 갖는 올리고머를 생성할 수 있다.

[0069] 대안적으로, 화학식 II의 화합물 및 화학식 V의 화합물이 화학식 IV의 화합물과 반응하여, 6개의 트라이티오카르보네이트 기를 갖는 올리고머를 생성할 수 있으며, 이 생성물에, 필요한 $-R^C-Z$ 기가 제공될 수 있다.

[0070] 본 발명은, (메트)아크릴레이트 단일중합체 및 공중합체를 제조하기 위한, 화학식 I의 부가-단편화 올리고머,

및 하나 이상의 중합성 단량체, 예를 들어 아크릴레이트 에스테르, 아미드, 및 산을 비롯한 (메트)아크릴로일 단량체를 포함하는 중합성 조성물을 추가로 제공한다. 일반적으로, 화학식 I의 부가-단편화 올리고머는 총 단량체 100 중량부를 기준으로 바람직하게는 0.1 내지 20 부, 더 바람직하게는 0.1 내지 10 중량부, 가장 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부의 양으로 사용된다.

[0071] (메트)아크릴레이트 중합체를 제조하는 데 유용한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 알코올이 1 내지 14개의 탄소 원자, 바람직하게는 평균 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 비-3차(non-tertiary) 알코올의 단량체 (메트)아크릴 에스테르이다.

[0072] (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체로서 사용하기에 적합한 단량체의 예에는 아크릴산 또는 메타크릴산과 비-3차 알코올, 예를 들어 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 3,5,5-트라이메틸-1-헥산올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 아이소옥틸알코올, 2-에틸-1-헥산올, 1-데칸올, 2-프로필헵탄올, 1-도데칸올, 1-트라이데칸올, 1-테트라데칸올, 시트로넬롤, 다이하이드로시트로넬롤 등의 에스테르가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 (메트)아크릴산과 부틸 알코올 또는 아이소옥틸 알코올의 에스테르, 또는 이들의 조합이지만, 둘 이상의 상이한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체의 조합이 적합하다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 (메트)아크릴산과, 재생가능한 자원으로부터 유래된 알코올, 예를 들어 2-옥탄올, 시트로넬롤, 또는 다이하이드로시트로넬롤의 에스테르이다.

[0073] 일부 실시 형태에서, (메트)아크릴산 에스테르 단량체는 고 T_g 단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 고 T_g 단량체의 단일중합체는 25℃ 이상, 그리고 바람직하게는 50℃ 이상의 T_g를 갖는다. 본 발명에 유용한 적합한 단량체의 예에는 t-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, s-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 3,3,5 트라이메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실아크릴레이트, N-옥틸 아크릴아미드, 및 프로필 메타크릴레이트 또는 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0074] (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는, 다작용성 (메트)아크릴레이트의 양을 제외하고, 중합제를 제조하는 데 사용되는 총 단량체 함량 100 부를 기준으로 100 중량부 이하, 바람직하게는 85 내지 99.5 중량부의 양으로 존재한다. 바람직하게는, (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 총 단량체 함량 100 부를 기준으로, 90 내지 95 중량부의 양으로 존재한다. 고 Tg 단량체가 포함될 경우, 공중합체는 50 중량부 이하, 바람직하게는 20 중량부 이하의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 성분을 포함할 수 있다.

[0075] 중합체는 산 작용성 단량체를 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 산 작용기는 산 그 자체, 예를 들어 카르복실산일 수 있거나, 또는 일부가 그의 염, 예를 들어 알칼리 금속 카르복실레이트일 수 있다. 유용한 산 작용성 단량체는 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 설폰산, 에틸렌계 불포화 포스폰산 또는 인산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것들을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 그러한 화합물의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산, 말레산, 올레산, β-카르복시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-설포에틸 메타크릴레이트, 스티렌 설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산, 비닐포스폰산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것들이 포함된다.

[0076] 산 작용성 공중합체의 산 작용성 단량체는, 이들의 입수 가능성 때문에, 일반적으로 에틸렌계 불포화 카르복실산, 즉 (메트)아크릴산으로부터 선택된다. 더욱 더 강한 산이 요구될 때는, 산성 단량체는 에틸렌계 불포화 설폰산 및 에틸렌계 불포화 포스폰산을 포함한다. 산 작용성 단량체는, 총 단량체 100 중량부를 기준으로 일반적으로 0.5 내지 15 중량부, 바람직하게는 1 내지 15 중량부, 가장 바람직하게는 5 내지 10 중량부의 양으로 사용된다.

[0077] 중합체는 극성 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 공중합체를 제조하는 데 유용한 극성 단량체는 얼마간 유용성(oil soluble)임과 동시에 수용성이고, 용어 "극성 단량체"는 산 작용성 단량체는 제외한다.

[0078] 적합한 극성 단량체의 대표적인 예에는 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트; N-비닐피롤리돈; N-비닐카프로락탐; 아크릴아미드; 모노- 또는 다이-N-알킬 치환된 아크릴아미드; t-부틸 아크릴아미드; 다이메틸아미노에틸 아크릴아미드; N-옥틸 아크릴아미드; 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸 메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아

크릴레이트를 포함하는 폴리(알콕시알킬) (메트)아크릴레이트; 비닐 메틸 에테르를 포함하는 알킬 비닐 에테르; 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 바람직한 극성 단량체는 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 N-비닐피롤리디논으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다. 극성 단량체는 총 단량체 100 중량부를 기준으로, 0 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부의 양으로 존재할 수 있다.

[0079] 중합체는 비닐 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 사용될 때, (메트)아크릴레이트 중합체에 유용한 비닐 단량체는 비닐 에스테르(예를 들어, 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트), 스티렌, 치환된 스티렌(예를 들어, α-메틸 스티렌), 비닐 할라이드, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 비닐 단량체는 산 작용성 단량체, 아크릴레이트 에스테르 단량체 및 극성 단량체를 제외한다. 그러한 비닐 단량체는 일반적으로 총 단량체 100 중량부를 기준으로, 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 1 내지 5 중량부로 사용된다.

[0080] 다작용성 (메트)아크릴레이트가 중합성 단량체들의 블렌드에 혼입될 수 있다. 유용한 다작용성 (메트)아크릴레이트의 예에는 다이(메트)아크릴레이트, 트라이(메트)아크릴레이트, 및 테트라(메트)아크릴레이트, 예를 들어 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리부타디엔 다이(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 다이(메트)아크릴레이트, 및 프로폭실화 글리세린 트라이(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 다작용성 (메트)아크릴레이트의 양 및 정체는 접착 조성물의 응용, 예를 들어 접착제, 하드코트 또는 치과용 수지에 따라 맞추어진다. 전형적으로, 다작용성 (메트)아크릴레이트는 나머지 중합성 조성물의 중량을 기준으로 100 부 이하의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 다작용성 (메트)아크릴레이트는 나머지 중합성 조성물의 중량을 기준으로 50 중량부 이상의 양으로 사용된다. 일부 실시 형태에서, 가교결합제는, 본 명세서에 기재된 바와 같이, 접착제 응용의 경우 접착 조성물의 총 단량체 100 부를 기준으로 0.01 내지 5 부, 바람직하게는 0.05 내지 1 부의 양으로, 그리고 하드코트 또는 치과용 수지의 경우 더 많은 양으로 존재할 수 있다.

[0081] 그러한 실시 형태에서, 공중합체는 총 단량체 100 중량부를 기준으로,

[0082] i. 100 중량부 이하, 바람직하게는 85 내지 99.5 중량부의 (메트)아크릴산 에스테르;

[0083] ii. 0 내지 15 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량부의 산 작용성 에틸렌계 불포화 단량체;

[0084] iii. 0 내지 15 중량부의 산 비작용성(non-acid functional) 에틸렌계 불포화 극성 단량체;

[0085] iv. 0 내지 5 부의 비닐 단량체;

[0086] v. i 내지 iv에 대해 0 내지 100 부의 다작용성 (메트)아크릴레이트;

[0087] vi. 0 내지 5 부의 중합성 광개시제

[0088] 를 포함할 수 있다.

[0089] 조성물은 열 개시제 또는 광개시제로 중합될 수 있다. 임의의 기존의 자유-라디칼 개시제가 초기 라디칼을 생성하는 데 사용될 수 있다. 적합한 열 개시제의 예에는 퍼옥사이드, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드, 다이벤조일 퍼옥사이드, 다이라우릴 퍼옥사이드, 사이클로헥산 퍼옥사이드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 예를 들어 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 다이사이클로헥실퍼옥시다이카르보네이트, 2,2,-아조-비스(아이소부티로니트릴), 및 t-부틸 퍼벤조에이트가 포함된다. 구매가능한 열 개시제의 예에는 바조(VAZO)™ 67(2,2'-아조-비스(2-메틸부티로니트릴)), 바조™ 64(2,2'-아조-비스(아이소부티로니트릴)) 및 바조™ 52(2,2'-아조-비스(2,2-다이메틸발레로니트릴))를 비롯하여 바조 상표명으로 듀폰 스페셜티 케미칼(DuPont Specialty Chemical)(미국 델라웨어주 윌밍턴 소재)로부터 입수가능한 개시제, 및 엘프 아토켐 노스 아메리카(Elf Atochem North America)(미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재)로부터 루시돌(Lucidol)™ 70으로 입수가능한 개시제가 포함된다.

[0090] 유용한 광개시제는 벤조인 에테르, 예를 들어 벤조인 메틸 에테르 및 벤조인 아이소프로필 에테르; 치환된 아세토페논, 예를 들어 이르가큐어(Irgacure)™ 651 광개시제(시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals))로 입수가능한 2,2-다이메톡시아세토페논, 에사큐어(Esacure)™ KB-1 광개시제(미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재의 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.))로 입수가능한 2,2 다이메톡시-2-페닐-1-페닐에타논, 및 다이메톡시하이드록시아세토페논; 치환된 α-케톨, 예를 들어 2-메틸-2-하이드록시 프로피오페논; 방향족 설포닐 클로라이드, 예를 들어 2-나프탈렌-설포닐 클로라이드; 및 광활성 옥심, 예를 들어 1-페닐-1,2-프로판다이온-2-(O-에톡시-카르보닐)옥심을 포함한다. 이들 중 치환된 아세토페논이 특히 바람직하다.

[0091] 개시제는 부가-단편화 가교결합 올리고머에 대한 자유-라디칼 부가를 촉진시키기에 유효한 양으로 사용되며, 그 양은, 예를 들어 개시제의 유형 및 중합체 분자량 및 원하는 작용화도에 따라 달라질 것이다. 개시제는 총 단량체 100 부를 기준으로 약 0.001 중량부 내지 약 5 중량부의 양으로 사용될 수 있다.

[0092] 경화성 조성물은 또한 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 첨가제의 예에는 점착부여제(tackifier)(예를 들어, 로진 에스테르, 테르펜, 페놀, 및 지방족, 방향족 또는 지방족 및 방향족 합성 탄화수소 수지의 혼합물), 계면활성제, 가소제(물리적 발포제(blowing agent) 제외), 조핵제(예를 들어, 활석, 실리카, 또는 TiO_2), 안료, 염료, 보강제(reinforcing agent), 고체 충전제, 안정제(예를 들어, UV 안정제), 및 이들의 조합이 포함된다. 첨가제는, 생성되는 경화된 조성물의 원하는 특성을 얻기에 충분한 양으로 첨가될 수 있다. 원하는 특성은 생성된 중합체 물품의 의도된 응용에 의해 대체로 좌우된다.

[0093] 착색제, 연마 과립, 산화방지 안정제, 열분해 안정제, 광안정제, 전도성 입자, 점착부여제, 유동제(flow agent), 점증제(bodying agent), 소광제(flatting agent), 불활성 충전제, 결합제, 발포제, 살진균제, 살세균제, 계면활성제, 가소제, 고무 강인화제(rubber toughener), 및 본 기술 분야의 숙련자에게 알려진 기타 첨가제와 같은 보조제(adjuvant)가 조성물에 선택적으로 첨가될 수 있다. 이들은 또한 무기 및 유기 충전제와 같이 실질적으로 비반응성일 수 있다. 이러한 보조제는, 존재하는 경우, 의도된 목적을 위해 효과적인 양으로 첨가된다.

[0094] 일부 실시 형태에서, 강인화제(toughening agent)가 사용될 수 있다. 본 발명에서 유용한 강인화제는 고무질 상 및 열가소성 상 둘 모두를 갖는 중합체 화합물, 예를 들어 중합된, 다이엔, 고무질 코어(core) 및 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 쉘(shell)을 갖는 그래프트 중합체; 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 쉘과 함께 고무질, 폴리아크릴레이트 코어를 갖는 그래프트 중합체; 및 자유-라디칼 중합성 단량체 및 공중합성 중합체성 안정제로부터 에폭사이드 중에서 계내에서 중합된 탄성중합체 입자이다.

[0095] 첫 번째 유형의 유용한 강인화제의 예에는 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르, 모노비닐 방향족 탄화수소, 또는 이들의 혼합물의 쉘이 그래프팅된, 중합된 다이엔 고무질 골격 또는 코어를 갖는 그래프트 공중합체, 예를 들어 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제3,496,250호(체르빈스키(Czerwinski))에 개시된 것이 포함된다. 바람직한 고무질 골격은 중합된 부타디엔, 또는 부타디엔과 스티렌의 중합된 혼합물을 포함한다. 중합된 메타크릴산 에스테르를 포함하는 바람직한 쉘은 저급 알킬(C_1-C_4) 치환된 메타크릴레이트이다. 바람직한 모노비닐 방향족 탄화수소는 스티렌, 알파메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐자일렌, 에틸비닐벤젠, 아이소프로필스티렌, 클로로스티렌, 다이클로로스티렌, 및 에틸클로로스티렌이다. 그래프트 공중합체는 촉매를 피독시키는 작용기를 포함하지 않는 것이 중요하다.

[0096] 두 번째 유형의 유용한 강인화제의 예는 코어 또는 골격이 유리 전이 온도가 약 0 ℃ 미만인 폴리아크릴레이트 중합체, 예를 들어 폴리부틸 아크릴레이트 또는 폴리아이소옥틸 아크릴레이트이고, 여기에 유리 전이 온도가 약 25 ℃를 초과하는 폴리메타크릴레이트 중합체(쉘), 예를 들어 폴리메틸메타크릴레이트가 그래프팅된, 아크릴레이트 코어-쉘 그래프트 공중합체이다.

[0097] 본 발명에서 유용한 세 번째 부류의 강인화제는 조성물의 다른 성분들과 혼합하기 전에 유리 전이 온도(T_g)가 약 25 ℃ 미만인 탄성중합체 입자를 포함한다. 이들 탄성중합체 입자는 자유-라디칼 중합성 단량체, 및 수지 중에 가용성인 공중합성 중합체성 안정제로부터 중합된다. 자유-라디칼 중합성 단량체는 공반응성 이작용성 수소 화합물, 예를 들어 다이올, 다이아민, 및 알칸올아민과 배합된 에틸렌계 불포화 단량체 또는 다이아이소시아네이트이다.

[0098] 유용한 강인화제는 코어/쉘 중합체, 예를 들어, 코어가 가교결합된 스티렌/부타디엔 고무이고 쉘이 폴리메틸아크릴레이트인 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 공중합체(예를 들어, 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스(Rohm and Haas)로부터 입수가능한 아크릴로이드(ACRYLOID) KM653 및 KM680), 폴리부타디엔을 포함하는 코어와 폴리(메틸 메타크릴레이트)를 포함하는 쉘을 갖는 것(예를 들어, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 카네카 코포레이션(Kaneka Corporation)으로부터 입수가능한 카네 에이스(KANE ACE) M511, M521, B11A, B22, B31, 및 M901 및 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 아토피나(ATOFINA)로부터 입수가능한 클리어스트렝스(CLEARSTRENGTH) C223), 폴리실록산 코어와 폴리아크릴레이트 쉘을 갖는 것(예를 들어, 아토피나로부터 입수가능한 클리어스트렝스 S-2001 및 독일 뮌헨 소재의 바커-케미 게엠베하, 바커 실리콘즈(Wacker-Chemie GmbH, Wacker Silicones)로부터 입수가능한 제니오펄(GENIOPERL) P22), 폴리아크릴레이트 코어와 폴리(메틸 메타크릴레이트) 쉘을 갖는 것(예를 들어, 롬 앤드 하스로부터 입수가능한 파랄로이드(PARALOID) EXL2330 및 일본 오사

카 소재의 타케다 케미칼 컴퍼니(Takeda Chemical Company)로부터 입수가능한 스타필로이드(STAPHYLOID) AC3355 및 AC3395), MBS 코어와 폴리(메틸 메타크릴레이트) 쉘을 갖는 것(예를 들어, 롬 앤드 하스로부터 입수가능한 파랄로이드 EXL2691A, EXL2691, 및 EXL2655) 등, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 개질제는 상기에 열거된 아크릴로이드 및 파랄로이드 개질제 등, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0099] 강인화제는 경화성 조성물의 중량을 기준으로 약 1 내지 35%, 바람직하게는 약 3 내지 25%의 양이 유용하다. 본 발명의 강인화제는 경화성 조성물의 성분과 반응하지 않거나 경화를 방해하지 않으면서 경화 후의 조성물에 강도를 부여한다.

[0100] 일부 실시 형태에서, 부분 경화된 조성물을 2개의 기재(또는 피착물)들 사이에 배치하고, 이어서 완전히 경화시켜, 기재들 사이에 구조 또는 반구조 접합(structural or semistructual bond)을 달성할 수 있다. 따라서, 본 발명은 구조용 또는 반구조용 접착제를 제공한다. "반구조용 접착제"는, 중첩 전단 강도(overlap shear strength)가 약 0.5 MPa 이상, 더 바람직하게는 약 1.0 MPa 이상, 그리고 가장 바람직하게는 약 1.5 MPa 이상인 경화된 접착제이다. 그러나, 특히 높은 중첩 전단 강도를 갖는 경화된 접착제는 구조용 접착제로 지칭된다. "구조용 접착제"는, 중첩 전단 강도가 약 3.5 MPa 이상, 더 바람직하게는 약 5 MPa 이상, 그리고 가장 바람직하게는 약 7 MPa 이상인 경화된 접착제이다.

[0101] 충전제

[0102] 일부 실시 형태에서, 가교결합성 조성물은 충전제를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 충전제의 총량은 중합성 조성물의 총 중량에 대해, 90 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하, 및 더 바람직하게는 30 중량% 이하의 충전제이다. 충전제는 당업계에 알려진 바와 같이 매우 다양한 물질 중 하나 이상의 물질로부터 선택될 수 있고, 이에는 유기 및 무기 충전제가 포함된다. 무기 충전제 입자는 실리카, 서브마이크로미터(submicron)의 실리카, 지르코니아, 서브마이크로미터의 지르코니아, 및 미국 특허 제4,503,169호(란드클레브(Randklev))에 기술된 유형의 비-유리질 마이크로입자를 포함한다.

[0103] 충전제 성분은 나노크기의 실리카 입자, 나노크기의 산화금속 입자, 및 이들의 조합을 포함한다. 나노충전제는 또한 미국 특허 제7,090,721호(크레이그(Craig) 등), 제7,090,722호(버드(Budd) 등), 제7,156,911호(캉가스(Kangas) 등), 및 제7,649,029호(콜브(Kolb) 등)에서 기술된다.

[0104] 일부 실시 형태에서, 충전제는 표면 개질될 수 있다. 예를 들어, (예를 들어, 분말 또는 콜로이드성 분산물 형태의) 나노입자에 표면 개질제를 첨가하고 표면 개질제가 나노입자와 반응하도록 하는 것을 비롯한 나노입자의 표면을 개질하기 위한 다양한 통상적인 방법이 이용가능하다. 다른 유용한 표면-개질 공정은, 예를 들어 미국 특허 제2,801,185호(아일러(Iler)), 미국 특허 제4,522,958호(다스(Das) 등), 미국 특허 제6,586,483호(콜브 등)에 기재되어 있으며, 이들 각각은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0105] 표면-개질 기는 표면 개질제로부터 유래될 수 있다. 개략적으로, 표면 개질제는 화학식 X-Y로 표시될 수 있으며, 여기서 X 기는 입자의 표면(즉, 실리카 입자의 실란올 기)에 부착될 수 있고, Y 기는 반응성 또는 비-반응성 작용기이다. 비-반응성 작용기는 시스템 내의 다른 성분(예를 들어, 기재)과 반응하지 않는다. 비-반응성 작용기는 입자가 상대적으로 더 극성이 되게 하거나, 상대적으로 덜 극성이 되게 하거나 또는 상대적으로 비극성이 되게 하도록 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 비-반응성 작용기 "B"는 친수성 기, 예를 들어 산 기(카르복실레이트, 설포네이트 및 포스포네이트 기를 포함함), 암모늄 기 또는 폴리(옥시에틸렌) 기 또는 하이드록실 기이다. 다른 실시 형태에서, "B"는 중합성 수지 또는 단량체와 자유-라디칼 중합할 수 있는 반응성 작용기, 예를 들어 비닐, 알릴, 비닐옥시, 알릴옥시 및 (메트)아크릴로일을 포함하는 에틸렌계 불포화 중합성 기일 수 있다.

[0106] 그러한 선택적인 표면 개질제는, 실리카 나노입자의 표면 작용기(Si-OH 기)(존재할 경우)의 0 내지 100%, 일반적으로 1 내지 90%가 작용화되도록 하는 양으로 사용될 수 있다. 작용기의 수는 실험적으로 결정되는데, 여기서는 모든 이용가능한 반응성 부위가 표면 개질제로 작용화되도록 소정량의 나노입자를 과량의 표면 개질제와 반응시킨다. 이어서, 더 작은 백분율의 작용화가 그 결과로부터 계산될 수 있다. 일반적으로, 표면 개질제의 양은, 무기 나노입자의 중량에 대해 동일한 중량의 표면 개질제의 최대 2배를 제공하기에 충분한 양으로 사용된다. 사용되는 경우, 표면 개질제 대 무기 나노입자의 중량비는 바람직하게는 2:1 내지 1:10이다. 표면-개질된 실리카 나노입자가 요구되는 경우, 코팅 조성물로의 혼입 전에 나노입자를 개질하는 것이 바람직하다.

[0107] 일부 실시 형태에서, 표면-개질된 충전제는 출원인의 공계류 중인 출원인 미국 특허 출원 공개 제2012/050718호 및 미국 특허 출원 제61/725061호에 기재된 바와 같은 부가-단편화제 개질된 충전제로부터 선택될 수 있으며,

이들 각각은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0108] 본 발명의 부가-단편화제는 또한 하드코트의 제조에 유용하다. 용어 "하드코트" 또는 "하드코트 층"은 물체의 외부 표면 상에 위치된 층 또는 코팅을 의미하며, 여기서 층 또는 코팅은 적어도 마모로부터 물체를 보호하도록 설계되었다. 본 발명은 화학식 I의 부가-단편화 올리고머 및 3개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 및/또는 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머 및 선택적으로 (메트)아크릴레이트-작용성 희석제를 포함하는 하드코트 조성물을 제공한다.

[0109] 유용한 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 3개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 포함한다. 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가 본 발명을 실시하는 데 유용한데, 그 이유는 이것은 하드코트 층에 내마모성을 부여하기 때문이다. 3개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 바람직한 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 트라이메틸올 프로판 트라이(메트)아크릴레이트(TMPTA), 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜트라이트리톨 트라이(메트)아크릴레이트(사토머 355), 다이펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트(사토머 399), 다이펜타에리트리톨 하이드록시 펜타(메트)아크릴레이트(DPHPA), 글리세릴 프로폭시 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 다른 유용한 방사선-경화성 성분은 2개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 가지며, 평균 분자량(Mw)이 약 400 내지 2000의 범위인 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머의 부류이다.

[0110] 유용한 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머는 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴레이트화 에폭시 (메트)아크릴레이트를 포함한다. (메트)아크릴레이트화 에폭시 (메트)아크릴레이트 및 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트가 가장 바람직한데, 이들은 상대적으로 낮은 점도를 지니는 경향이 있으며, 이에 따라 스핀 코팅 방법에 의해 더 균일한 층이 적용될 수 있게 한다. 구체적으로, 바람직한 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머는 미국 조지아주 서머나 소재의 유씨비 라드큐어, 인크.(UCB Radcure, Inc.)로부터 구매가능하고 상표명 에베크릴(Ebecryl)(Eb)로 판매되는 것들: Eb40(사작용성 아크릴레이트화 폴리에스테르 올리고머), ENO(폴리에스테르 사작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머), Eb81(다작용성 (메트)아크릴레이트화 폴리에스테르 올리고머), Eb600(비스페놀 A 에폭시 다이(메트)아크릴레이트), Eb605(25% 트라이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트로 희석된 비스페놀 A 에폭시 다이(메트)아크릴레이트), Eb639(노볼락 폴리에스테르 올리고머), Eb2047(삼작용성 아크릴레이트화 폴리에스테르 올리고머), Eb3500(이작용성 비스페놀-A 올리고머 아크릴레이트), Eb3604(다작용성 폴리에스테르 올리고머 아크릴레이트), Eb6602(삼작용성 방향족 우레탄 아크릴레이트 올리고머), Eb8301(육작용성 지방족 우레탄 아크릴레이트), EbW2(이작용성 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이들 중, Eb600, Eb605, Eb80 및 Eb81이 가장 바람직하다.

[0111] (메트)아크릴레이트-작용성 희석제 - 이는 본 명세서에서 "반응성 희석제"로도 지칭됨 - 는 비교적 낮은 분자량의 일작용성 또는 이작용성 비방향족 (메트)아크릴레이트 단량체이다. 이들 비교적 낮은 분자량의 반응성 희석제는 비교적 낮은 점도, 예를 들어 25C에서 약 30 센티푸아즈(cp) 미만인 것이 유리하다. 이작용성 비-방향족 (메트)아크릴레이트가 일반적으로 일작용성 비-방향족 (메트)아크릴레이트에 비해 바람직한데, 그 이유는 이작용성 비-방향족 (메트)아크릴레이트가 더 빠른 경화 시간을 가능하게 하기 때문이다. 바람직한 반응성 희석제는1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트(미국 조지아주 서머나 소재의 유씨비 라드큐어, 인크.로부터의 HDDA), 트라이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트(1130A, 라드큐어), 2(2-에톡시에톡시) 에틸 (메트)아크릴레이트(미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 컴퍼니, 인크.로부터 상표명 사토머 256으로 판매), n-비닐 포름아미드(사토머 497), 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트(사토머 285), 폴리에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트(사토머 344), 트라이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트(라드큐어), 네오펜틸 글리콜 다이알콕시 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0112] 하드코트 조성물은,

[0113] 0.1 내지 10 중량%의 화학식 I의 부가-단편화 올리고머;

[0114] 20 내지 80 중량%의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 및/또는 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머;

[0115] 0 내지 25 중량% 범위의 (메트)아크릴레이트 희석제(0 내지 25 중량%);

[0116] 20 내지 75 중량%의 실리카를 포함할 수 있다. 중량 범위는 작용화되든 아니든 실리카 그 자체에 대한 것이다.

[0117] 일부 실시 형태에서, 통상의 표면 개질 올리고머로 개질된 실리카 및 비개질 실리카를 포함한 실리카의 양은 20

내지 75 중량%, 바람직하게는 50 내지 70 중량%이다.

[0118] 충전제 성분은 나노크기의 실리카 입자, 나노크기의 산화금속 입자, 및 이들의 조합을 포함한다. 나노충전제는 또한 미국 특허 제7,090,721호(크레이그 등), 제7,090,722호(버드 등), 제7,156,911호(캉가스 등), 및 제7,649,029호(콜브 등)에 기재되어 있다.

[0119] 본 발명은 화학식 I의 부가-단편화 올리고머를 포함하는 경화성 치과용 조성물을 추가로 제공한다. 다양한 경화성 치과용 조성물이 기술되어 있지만, 산업계는 충분한 기계적 특성 및 경화 깊이를 유지하면서 감소된 응력 변위(stress deflection) 및/또는 감소된 수축과 같은 개선된 특성을 갖는 조성물에서 이점을 찾을 것이다.

[0120] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "치과용 조성물"은, 구강 표면(oral surface)에 접착 또는 접합될 수 있는, 선택적으로 충전제를 포함하는 물질을 지칭한다. 경화성 치과용 조성물은 치과용 물품을 치아 구조(tooth structure)에 접합시키는 데 사용되거나, 코팅(예를 들어, 실란트 또는 바니쉬(varnish))을 치아 표면 상에 형성하는 데 사용되거나, 입 안에 직접 배치되고 원위치에서(in-situ) 경화되는 수복재로서 사용되거나, 또는 대안적으로 입 외부에서 의치를 제작하고 이어서 이를 입 안에 접착하는 데 사용될 수 있다.

[0121] 경화성 치과용 조성물은, 예컨대 접착제(예를 들어, 치과용 및/또는 치열교정용 접착제), 시멘트(예를 들어, 수지-개질된 유리 이오노머 시멘트, 및/또는 치열교정용 시멘트), 프라이머(예를 들어, 치열교정용 프라이머), 라이너(치아 민감성을 감소시키기 위해 캐비티(cavity)의 베이스에 적용됨), 실란트와 같은 코팅(예를 들어, 패인 부분(pit) 및 틈새(fissure)), 및 바니쉬; 그리고 수지 수복재(직접 복합재(direct composite)라고도 지칭됨), 예를 들어 치과용 충전재(dental filling), 이뿐만 아니라 크라운, 브리지(bridge), 및 치과용 임플란트를 위한 물품을 포함한다. 고 충전(highly filled) 치과용 조성물은 또한 밀 블랭크(mill blank)를 위해 사용되는데, 밀 블랭크로부터 크라운이 밀링될 수 있다. 복합재는 치아 구조에서의 실질적인 결함부를 충전하기에 적합하도록 설계된 고 충전 페이스트이다. 치과용 시멘트는 복합재보다 다소 덜 충전되고 덜 점성인 물질이며, 전형적으로 추가 물질, 예를 들어 인레이(inlay), 온레이(onlay) 등을 위한 접합제로서 작용하거나, 또는 층들로 적용 및 경화된다면 충전 재료 그 자체로서 작용한다. 치과용 시멘트는 또한 치과용 수복재, 예를 들어 크라운 또는 브리지를 치아 표면 또는 임플란트 지대주(implant abutment)에 영구적으로 접합시키는 데 사용된다.

[0122] 본 명세서에 사용되는 바와 같이:

[0123] "치과용 물품"은 치아 구조 또는 치과용 임플란트에 접착(예를 들어, 접합)될 수 있는 물품을 지칭한다. 치과용 물품은, 예를 들어 크라운, 브리지, 베니어(veneer), 인레이, 온레이, 충전재, 치열교정용 기구 및 디바이스를 포함한다.

[0124] "치열교정용 기구"는 치아 구조에 접합되도록 의도된 임의의 디바이스를 지칭하며, 이러한 디바이스는 치열교정용 브래킷(bracket), 협면관(buccal tube), 혀 유지장치(lingual retainer), 치열교정용 밴드(band), 교합 권상기(bite opener), 버튼(button) 및 클리트(cleat)를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 이러한 기구는 접착제를 받아들이기 위한 베이스를 가지며, 이는 금속, 플라스틱, 세라믹, 또는 이들의 조합으로 제조된 플랜지(flange)일 수 있다. 대안적으로, 베이스는 경화된 접착제 층(들)(즉, 단일층 또는 다층 접착제)으로부터 형성된 맞춤형 베이스일 수 있다.

[0125] "구강 표면"은 구강 환경 내의 연질 또는 경질 표면을 지칭한다. 경질 표면은 전형적으로 치아 구조를 포함하며, 치아 구조는, 예를 들어 천연 및 인공 치아 표면, 뼈 등을 포함한다.

[0126] "경화성"은 자유-라디칼 수단에 의해, 예를 들어 화학선 조사(actinic irradiation)에 의해 조사하여 중합 및/또는 가교결합을 유도함으로써 중합 또는 가교결합될 수 있는 물질 또는 조성물을 기술하고; "경질화된(hardened)"은 경화된(예를 들어, 중합 또는 가교결합된) 물질 또는 조성물을 지칭한다.

[0127] "개시제"는 수지의 경화를 개시하는 어떤 것을 지칭한다. 개시제는, 예를 들어 중합 개시제 시스템, 광개시제 시스템, 열 개시제 및/또는 산화환원(redox) 개시제 시스템을 포함할 수 있다.

[0128] "자가-에칭(self-etching)" 조성물은 에칭제로 치계 구조 표면(dental structure surface)을 사전 처리하지 않고 치계 구조 표면에 접합하는 조성물을 지칭한다. 바람직하게는, 자가-에칭 조성물은 또한 자가-프라이머로서의 기능을 할 수 있으며, 여기서 별도의 에칭제 또는 프라이머는 사용되지 않는다.

[0129] "자가-접착성(self-adhesive)" 조성물은 프라이머 또는 접합제로 치계 구조 표면을 사전 처리하지 않고 치계 구조 표면에 접합할 수 있는 조성물을 지칭한다. 바람직하게는, 자가-접착성 조성물은 또한 자가-에칭 조성물이

며, 여기서 별도의 에칭제는 사용되지 않는다.

[0130] "치계 구조 표면"은 치아 구조(예를 들어, 법랑질, 상아질, 및 백악질) 및 뼈를 지칭한다.

[0131] "비절삭(uncut)" 치계 구조 표면은 절삭, 그라인딩, 드릴링 등에 의해 준비되지 않은 치계 구조 표면을 지칭한다.

[0132] "비처리" 치계 구조 표면은 본 발명의 자가-에칭 접착제 또는 자가-접착성 조성물의 적용 전에 에칭제, 프라이머, 또는 접합제로 처리되지 않은 치아 또는 뼈 표면을 지칭한다.

[0133] "비에칭" 치계 구조 표면은 본 발명의 자가-에칭 접착제 또는 자가-접착성 조성물의 적용 전에 에칭제로 처리되지 않은 치아 또는 뼈 표면을 지칭한다.

[0134] 비충전 경화성 치과용 조성물의 중합성 수지 부분 중의 부가-단편화 올리고머(들)의 총량은 전형적으로 15 중량% 이하이다. 부가-단편화 단량체의 농도가 증가함에 따라, 응력 변위 및 왓츠 수축성(Watts Shrinkage)은 전형적으로 감소한다. 그러나, 부가-단편화 올리고머의 양이 최적량을 초과하는 경우, 기계적 특성, 예를 들어 직경 인장 강도(diametral tensile strength) 및/또는 바콜 경도(Barcol hardness), 또는 경화 깊이가 불충분할 수 있다.

[0135] 본 명세서에 기재된 경화성 치과용 조성물의 중합성 수지 부분은 0.1 중량% 이상의 부가-단편화 올리고머(들)를 포함한다. 일반적으로, 부가-단편화 올리고머의 양은 비충전 치과용 조성물의 중합성 부분의 약 0.5 내지 10 중량%이다.

[0136] 본 명세서에 기재된 충전된 경화성 치과용 조성물은 전형적으로 0.1 중량% 이상의 부가-단편화 올리고머(들)를 포함한다. 충전된 경화성 치과용 조성물 내의 부가-단편화 올리고머(들)의 총량은 전형적으로 5 중량% 이하이다.

[0137] 경화시 고 중합 응력을 갖는 물질은 치아 구조에 변형을 생성한다. 그러한 응력의 하나의 임상 결과는 수복재의 수명 감소일 수 있다. 복합재에 존재하는 응력은 접착 계면을 통해 치아 구조로 지나가서 교두 변위(cuspal deflection) 및 주위 상아질 및 법랑질에서의 균열을 발생시키고, 이는 수술 후 과민증(postoperative sensitivity)으로 이어질 수 있는데, 이는 문헌[R. R. Cara et al, Particulate Science and Technology 28; 191-206 (2010)]에 기재된 바와 같다. 본 명세서에 기재된 (충전재 및 크라운과 같은 수복재에 유용한) 바람직한 (예를 들어, 충전된) 치과용 조성물은 본 명세서에서의 응력 변위 시험에 따라 전형적으로 6.0, 또는 4.0, 또는 3.0, 또는 2.0 마이크로미터 이하의 응력 변위를 나타낸다.

[0138] 본 명세서에 기재된 경화성 조성물은 부가-단편화 올리고머와 조합하여 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 수지 단량체 또는 올리고머를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태, 예를 들어 프라이머에서, 에틸렌계 불포화 단량체는 일작용성일 수 있으며, 즉 단일(예를 들어, 말단) 에틸렌계 불포화 기를 가질 수 있다. 다른 실시 형태, 예를 들어 치과용 수복재에서, 에틸렌계 불포화 단량체는 다작용성이다. 어구 "다작용성 에틸렌계 불포화"는 단량체들 각각이 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 (예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 기, 예를 들어 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 것을 의미한다.

[0139] 치과용 조성물 내의 경화성 수지의 양은 원하는 최종 용도(접착제, 시멘트, 수복재 등)에 따르며, 치과용 조성물의 (즉, 비충전) 중합성 수지 부분에 대해 표현될 수 있다. 조성물이 충전제를 추가로 포함하는 유리한 실시 형태의 경우, 단량체의 농도는 또한 총 (즉, 충전된) 조성물에 대해 표현될 수 있다. 조성물에 충전제가 없는 경우, 중합성 수지 부분은 총 조성물과 동일하다.

[0140] 유리한 실시 형태에서, 경화성 치과용 수지의 그러한 에틸렌계 불포화 기는 (메트)아크릴로일, 예를 들어 (메트)아크릴아미드 및 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 다른 에틸렌계 불포화 중합성 기는 비닐 및 비닐 에테르를 포함한다. 에틸렌계 불포화 말단 중합성 기(들)는 바람직하게는 (메트)아크릴레이트 기이며, 특히 화학 (예를 들어, UV 및 가시) 방사선에 대한 노출에 의해 경질화되는 조성물의 경우에 그러하다. 또한, 메타크릴레이트 작용기는 전형적으로 경화성 치과용 조성물에서 아크릴레이트 작용기에 비하여 바람직하다. 에틸렌계 불포화 단량체는 치과용 조성물에서의 사용을 위한, 당업계에 알려진 바와 같은, 다양한 에틸렌계 불포화 단량체를 포함할 수 있다.

[0141] 유리한 실시 형태에서, (예를 들어, 치과용) 조성물은 저 부피 수축 단량체를 갖는 하나 이상의 치과용 수지를 포함한다. (충전재 및 크라운과 같은 수복재에 유용한) 바람직한 (예를 들어, 충전된) 경화성 치과용 조성물은 하나 이상의 저 부피 수축 수지를 포함하여, 조성물이 약 2% 미만, 바람직하게는 1.80% 이하, 더욱이는 1.60%

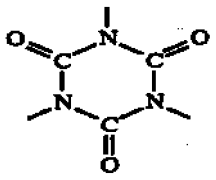
이하의 왓츠 수축성을 나타내도록 한다. 유리한 실시 형태에서, 왓츠 수축성은 1.50% 이하, 또는 1.40% 이하, 또는 1.30% 이하이며, 일부 실시 형태에서는 1.25% 이하, 또는 1.20% 이하, 또는 1.15% 이하, 또는 1.10% 이하이다.

[0142] 바람직한 저 부피 수축 단량체는, 미국 특허 출원 공개 제2011/027523호(아부엘리아만(Abuelyaman) 등)에 기재된 것과 같은 아이소시아누레이트 수지; 미국 특허 출원 공개 제2011/041736호에 기재된 것과 같은 트라이사이클로데칸 수지; 미국 특허 제7,888,400호(아부엘리아만 등)에 기재된 것과 같은, 적어도 하나의 환형 알릴계 설파이드 모이어티를 갖는 중합성 수지; 미국 특허 제6,794,520호(모스즈너(Moszner) 등)에 기재된 바와 같은 메틸렌 다이티에판 실란 수지; 및 미국 특허 출원 공개 제2010/021869호(아부엘리아만 등)에 기재된 것과 같은 다이-, 트라이-, 및/또는 테트라-(메트)아크릴로일-함유 수지를 포함하며; 이들 각각은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0143] 유리한 실시 형태에서, (예를 들어, 비충전) 중합성 수지 조성물의 대부분은 하나 이상의 저 부피 수축 단량체("저 수축 단량체")를 포함한다. 예를 들어, (예를 들어, 비충전) 중합성 수지의 적어도 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 또는 그 이상은 저 부피 수축 단량체(들)를 포함할 수 있다.

[0144] 일 실시 형태에서, 치과용 조성물은 적어도 하나의 아이소시아누레이트 수지를 포함한다. 아이소시아누레이트 수지는, 아이소시아누레이트 코어 구조로서의 3가 아이소시아누르산 고리와, (예를 들어 2가) 연결 기를 통해 아이소시아누레이트 코어 구조의 질소 원자들 중 적어도 2개의 질소 원자에 결합된 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 (예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 기를 포함한다. 연결 기는 아이소시아누레이트 코어 구조의 질소 원자와 말단 에틸렌계 불포화 기 사이의 전체 원자 사슬이다. 에틸렌계 불포화 (예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 기는 일반적으로 (예를 들어, 2가) 연결 기를 통해 코어 또는 골격 단위에 결합된다.

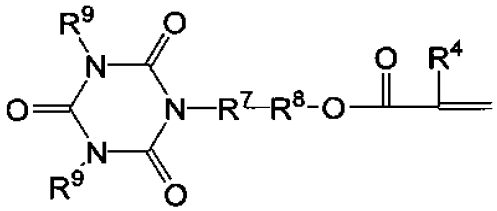
[0145] 3가 아이소시아누레이트 코어 구조는 일반적으로 하기 구조를 갖는다:

[0146] 

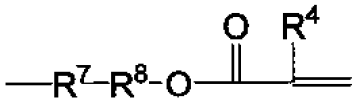
.

[0147] 2가 연결 기는 적어도 하나의 질소, 산소 또는 황 원자를 포함한다. 그러한 질소, 산소 또는 황 원자는 우레탄, 에스테르, 티오에스테르, 에테르, 또는 티오에테르 결합을 형성한다. 에테르 및 특히 에스테르 결합은 감소된 수축, 및/또는 증가된 기계적 특성, 예를 들어 직경 인장 강도(DTS)와 같은 개선된 특성을 제공하는 데 있어서 우레탄 결합을 포함하는 아이소시아누레이트 수지에 비하여 유익할 수 있다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 아이소시아누레이트 수지의 2가 연결 기에는 우레탄 결합이 없다. 일부 유리한 실시 형태에서, 2가 연결 기는 에스테르 결합, 예를 들어 지방족 또는 방향족 다이에스테르 결합을 포함한다.

[0148] 아이소시아누레이트 단량체는 전형적으로 하기 일반 구조를 갖는다:

[0149] 

[0150] 상기 식에서, R^7은 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬렌, 아릴렌, 또는 알크아릴렌을 포함하고, 선택적으로 헤테로원자(예를 들어, 산소, 질소, 또는 황)를 포함하는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고; R^4는 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고; R^8은 우레탄, 에스테르, 티오에스테르, 에테르, 또는 티오에테르로부터 선택되는 적어도 하나의 모이어티, 및 그러한 모이어티들의 조합을 포함하는 알킬렌, 아릴렌, 또는 알크아릴렌 연결 기를 포함한 헤테로하이드로카르빌 기이고; R^9 기들 중 적어도 하나는

[0151]  이다.

[0152] R^7은 전형적으로, 12개 이하의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 헤테로원자를 포함하는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬렌이다. 일부 유리한 실시 형태에서, R^7은 8개, 6개, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 일부 유리한 실시 형태에서, R_7은 적어도 하나의 하이드록실 모이어티를 포함한다.

[0153] 일부 실시 형태에서, R^8은 지방족 또는 방향족 에스테르 결합, 예를 들어 다이에스테르 결합을 포함한다.

[0154] 일부 실시 형태에서, R^8은 하나 이상의 에테르 모이어티를 추가로 포함한다. 그러므로, 연결 기는 에스테르 또는 다이에스테르 모이어티와 하나 이상의 에테르 모이어티의 조합을 포함할 수 있다.

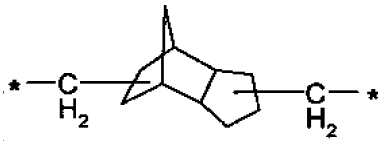
[0155] 아이소시아누레이트 단량체가 다이(메트)아크릴레이트 단량체인 실시 형태의 경우, R^9는 수소, 알킬, 아릴, 또는 알크아릴이며, 이들은 선택적으로 헤테로원자를 포함한다.

[0156] 본 명세서에 기재된 비충전 경화성 치과용 조성물의 중합성 수지 부분은 10 중량%, 15 중량%, 20 중량%, 또는 25 중량% 이상의 다작용성 에틸렌계 불포화 아이소시아누레이트 수지(들)를 포함할 수 있다. 아이소시아누레이트 수지는 단일 단량체 또는 2개 이상의 아이소시아누레이트 수지들의 블렌드를 포함할 수 있다. 경화성 치과용 조성물의 비충전 중합성 수지 부분 중의 아이소시아누레이트 수지(들)의 총량은 전형적으로 90 중량%, 85 중량%, 80 중량%, 또는 75 중량% 이하이다.

[0157] 본 명세서에 기재된 충전된 경화성 치과용 조성물은 전형적으로 5 중량%, 6 중량%, 7 중량%, 8 중량%, 또는 9 중량% 이상의 다작용성 에틸렌계 불포화 아이소시아누레이트 수지(들)를 포함한다. 충전된 경질화성(즉, 중합성) 치과용 조성물의 아이소시아누레이트 수지(들)의 총량은 전형적으로 20 중량%, 또는 19 중량%, 또는 18 중량%, 또는 17 중량%, 또는 16 중량%, 또는 15 중량% 이하이다.

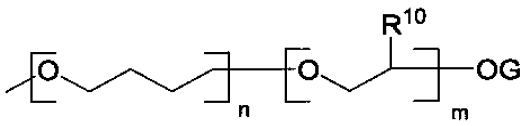
[0158] 다른 실시 형태에서, 치과용 조성물은 적어도 하나의 트라이사이클로데칸 수지를 포함한다. 트라이사이클로데칸 수지는 단일 단량체 또는 2개 이상의 트라이사이클로데칸 수지들의 블렌드를 포함할 수 있다. (즉, 비충전) 중합성 수지 부분 또는 충전된 경질화성(즉, 중합성) 조성물 중의 다작용성 에틸렌계 불포화 트라이사이클로데칸 단량체의 농도는 다작용성 에틸렌계 불포화 아이소시아누레이트 단량체에 대해 방금 기재된 것과 동일할 수 있다.

[0159] 트라이사이클로데칸 단량체는 일반적으로 하기 코어 구조(즉, 골격 단위(U))를 갖는다:

[0160] .

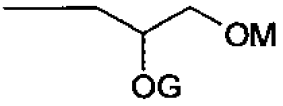
[0161] 트라이사이클로데칸 수지의 골격 단위(U)는 전형적으로 에테르 결합을 통해 골격 단위(U)에 결합된 1개 또는 2개의 스페이서 단위(들)(S)를 포함한다. 적어도 하나의 스페이서 단위(S)는 CH(R10)-OG 사슬을 포함하며, 여기서 각각의 기 G는 (메트)아크릴레이트 모이어티를 포함하고, R10은 수소, 알킬, 아릴, 알크아릴 및 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, R10은 수소, 메틸, 페닐, 페녹시메틸, 및 이들의 조합이다. G는 우레탄 모이어티를 통해 스페이서 단위(들)(S)에 결합될 수 있다.

[0162] 일부 실시 형태에서, 스페이서 단위(들)(S)는 전형적으로 하기를 포함한다:

[0163] 

[0164] 여기서, m은 1 내지 3이고; n은 1 내지 3이고; R^{10}은 수소, 메틸, 페닐, 페녹시메틸이다.

[0165] 다른 실시 형태에서, 스페이서 단위(들)(S)는 전형적으로 하기를 포함한다:

[0166] 

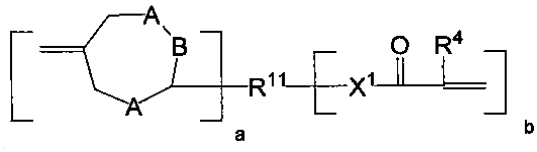
(여기서, M = 아릴임).

[0167] 일부 실시 형태에서, 조성물은 다작용성 에틸렌계 불포화 아이소시아누레이트 단량체 및 다작용성 에틸렌계 불포화 트라이사이클로데칸 단량체를 약 1.5:1 내지 1:1.5 범위의 중량비로 포함한다.

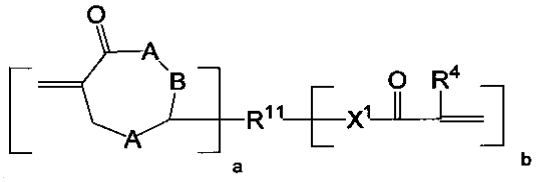
[0168] 일부 실시 형태에서, 경화성 치과용 조성물은 적어도 하나의 (메트)아크릴로일 모이어티와 함께 적어도 하나의 환형 알릴계 설파이드 모이어티를 갖는 중합성 수지를 포함한다.

[0169] 환형 알릴계 설파이드 모이어티는 전형적으로, 고리 내에 2개의 헤테로원자를 갖고 이들 중 하나가 황인 적어도 하나의 7원 또는 8원 고리를 포함한다. 가장 전형적으로는, 헤테로원자들 둘 모두가 황이며, 황은 선택적으로 SO, SO_2, 또는 S-S 모이어티의 일부로서 존재할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 고리는 황 원자 + 고리 내의 또 다른 상이한 헤테로원자, 예를 들어 산소 또는 질소를 포함할 수 있다. 게다가, 환형 알릴계 모이어티는 다수의 고리 구조를 포함할 수 있으며, 즉 2개 이상의 환형 알릴계 설파이드 모이어티를 가질 수 있다. (메트)아크릴로일 모이어티는 바람직하게는 (메트)아크릴로일옥시(즉, (메트)아크릴레이트 모이어티) 또는 (메트)아크릴로일아미노(즉, (메트)아크릴아미드 모이어티)이다.

[0170] 일 실시 형태에서, 저 수축 수지는 하기 화학식들로 나타낸 것들을 포함한다:

[0171] 

, 또는

[0172] 

[0173] 상기 화학식들에서, 각각의 A는 독립적으로 S, O, N, C(예를 들어, $C(R^{10})_2$, 여기서 각각의 R^{10}은 독립적으로 H 또는 유기 기임), SO, SO_2, N-알킬, N-아실, NH, N-아릴, 카르복실 또는 카르보닐 기로부터 선택될 수 있으며, 단 적어도 하나의 X는 S 또는 S를 포함하는 기이다. 바람직하게는, 각각의 A는 황이다.

[0174] B는, 선택적으로 헤테로원자, 카르보닐, 또는 아실을 포함하는 알킬렌(예를 들어, 메틸렌, 에틸렌 등)이거나, 또는 부재하는데, 그럼으로써 전형적으로 7원 내지 10원 고리의 고리 크기를 나타내지만, 더 큰 고리가 또한 고려된다. 바람직하게는, 고리는 7원 또는 8원 고리이며, 이에 따라 Y는 각각 부재하거나 또는 메틸렌이다. 일부 실시 형태에서, Y는 부재하거나, 또는 선택적으로 헤테로원자, 카르보닐, 아실, 또는 이들의 조합을 포함하는 C1 내지 C3 알킬렌이다.

[0175] X^1은 독립적으로 -O- 또는 $-NR^4$-이며, 여기서 R^4는 H 또는 C_1-C_4 알킬이다.

[0176] R^{11} 기는 알킬렌(전형적으로, 하나 초과의 탄소 원자를 가지며, 즉 메틸렌은 제외함), 선택적으로 헤테로원자(예를 들어, O, N, S, S-S, SO, SO2)를 포함하는 알킬렌, 아릴렌, 지환족, 카르보닐, 실록산, 아미도(-CO-NH-), 아실(-CO-O-), 우레탄(-O-CO-NH-), 및 우레아(-NH-CO-NH-) 기, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 링커를 나타낸다. 소정 실시 형태에서, R'은, 직쇄 또는 분지형일 수 있고 비치환되거나 또는 아릴, 사이클로알킬, 할로겐, 니트릴, 알콕시, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 알킬티오, 카르보닐, 아실, 아실옥시, 아미도, 우레탄 기, 우레아 기, 환형 알릴계 설파이드 모이어티, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있는 알킬렌 기, 전형적으로 메틸렌 또는 더 긴 기를 포함한다.

[0177] R^4는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고, "a" 및 "b"는 독립적으로 1 내지 3이다.

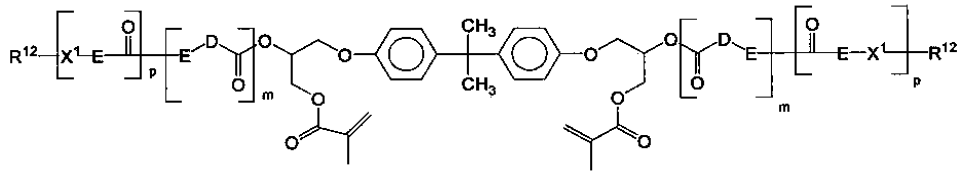
[0178] 선택적으로, 환형 알릴계 설파이드 모이어티는 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 할로겐, 니트릴,

알콕시, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 알킬티오, 카르보닐, 아실, 아실옥시, 아미도, 우레탄 기, 및 우레아 기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 고리 상에서 추가로 치환될 수 있다. 바람직하게는, 선택된 치환체는 경질화 반응을 방해하지 않는다. 비치환 메틸렌 구성원을 포함하는 환형 알릴계 설파이드 구조가 바람직하다.

[0179] 전형적인 저 수축 단량체는, 고리 내에 2개의 황 원자를 갖고 링커가 아실 기를 갖는 고리(즉, 고리-OC(O)-)의 3-위치에 직접 부착된 8원 환형 알릴계 설파이드 모이어티를 포함할 수 있다. 전형적으로, 혼성 단량체(hybrid monomer)의 중량 평균 분자량(MW)은 약 400 내지 약 900의 범위이며, 일부 실시 형태에서는 250 이상, 더 전형적으로는 500 이상, 그리고 가장 전형적으로는 800 이상이다.

[0180] 적어도 하나의 환형 알릴계 설파이드 모이어티를 갖는 중합성 화합물의 포함은 고 직경 인장 강도와 조합하여 저 부피 수축의 상승적 조합을 가져올 수 있다.

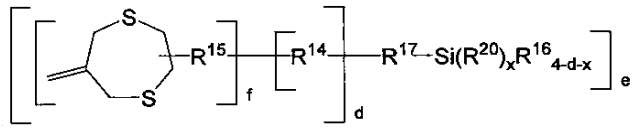
[0181] 다른 실시 형태에서, 치과용 조성물은 하기 화학식을 갖는 적어도 하나의 다이-, 트라이-, 및/또는 테트라 (메트)아크릴로일-함유 수지를 포함하는 저 수축 수지를 포함한다:

[0182] 

[0183] 상기 식에서, 각각의 X^1은 독립적으로 —O- 또는 —NR^4-이며, 여기서 R_4는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고;

[0184] D 및 E는 각각 독립적으로 유기 기를 나타내고, R^{12}는 -C(O)C(CH_3)=CH_2를 나타내고/내거나, p = 0이고 R^{12}는 H, -C(O)CH=CH_2, 또는 -C(O)C(CH_3)=CH_2를 나타내며, 단 적어도 하나의 R_{12}는 (메트)아크릴레이트이고; 각각의 m은 1 내지 5이고; p 및 q는 독립적으로 0 또는 1이다. 이 물질은 비스페놀 A의 유도체이긴 하지만, 다른 저 부피 수축 단량체, 예를 들어 아이소시아누레이트 및/또는 트라이사이클로데칸 단량체가 사용되는 경우, 치과용 조성물에는 비스페놀 A로부터 유도되는 (메트)아크릴레이트 단량체가 없다. 그러한 수지는 국제출원 공개 WO2008/082881호(아부엘리아만 등)에 기재되어 있다.

[0185] 다른 실시 형태에서, 저 수축 치과용 수지는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,794,520호(모스즈너 등)에 기재된 메틸렌 다이티에판 실란 수지로부터 선택될 수 있다. 그러한 수지는 하기 일반 화학식을 갖는다:

[0186] 

[0187] 상기 식에서, R^{14}는, 하나 이상의 산소 및/또는 황 원자가 개재될 수 있고 하나 이상의 에스테르, 카르보닐, 아미드 및/또는 우레탄 기를 함유할 수 있는, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지방족 또는 지환족 탄화수소 라디칼이거나; 또는 치환 또는 비치환될 수 있는, 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고; R^{15}는 R^{14}에 대해 주어진 의미들 중 하나를 갖거나 또는 부재하고; R^{16}은 R^{14}에 대해 주어진 의미들 중 하나를 갖거나 또는 부재하고; R^{17}은 -(CHR^{19})$_n$-, -W-CO-NH-(CHR^{19})$_n$-, -Y-CO-NH-R^{18}-, -(CHR^{19})$_n$, -SR^{18}-, -CO-O-R^{18}-과 같거나 또는 부재하며, 여기서 n은 1 내지 4와 같고, R^{19}는 수소, C_1 내지 C_{10} 알킬 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴이고, R_{18}은 R^{14}에 대해 주어진 의미들 중 하나를 갖고, W는 O 또는 S 원자를 나타내거나 또는 부재하며; R^{18} 및 R^{19}는 치환 또는 비치환될 수 있고; R^{20}은 가수분해성 기이고; d, e, f 및 x는 각각 서로 독립적으로 1, 2 또는 3이고; d+x의 합은 2 내지 4이다.

[0188] 다작용성 저 수축 수지는 약 25℃에서 (예를 들어, 고) 점성 액체이지만, 여전히 유동성이다. 2010년 7월 2일에 출원된 유럽 특허 출원 제10168240.9호에 기재된 바와 같이 하케 로토비스코(Haake RotoVisco) RV1 디바이스를 사용하여 측정될 수 있는 바와 같은 점도는 전형적으로 300, 또는 400, 또는 500 Pa*s 이상 및 10,000 Pa*s (파스칼-초) 이하이다. 일부 실시 형태에서, 점도는 5000 또는 2500 Pa*s 이하이다.

[0189] 치과용 조성물의 에틸렌계 불포화 수지는 전형적으로 약 25℃에서 안정한 액체인데, 이는 이러한 수지는 30, 60, 또는 90일 이상의 전형적인 보관 수명(shelf life) 동안 실온(약 25℃)에서 저장될 때 실질적으로 중합되거나, 결정화되거나, 또는 달리 고화되지 않음을 의미한다. 수지의 점도는 전형적으로 초기 점도의 10% 초과만큼 변하지(예를 들어, 증가하지) 않는다.

[0190] 특히 치과용 수복 조성물의 경우, 에틸렌계 불포화 수지는 일반적으로 굴절률이 1.50 이상이다. 일부 실시 형태에서, 굴절률은 적어도 1.51, 1.52, 1.53, 또는 그 이상이다. 황 원자의 포함 및/또는 하나 이상의 방향족 모이어티의 존재는 (그러한 치환체들이 결여된 동일한 분자량 수지에 비하여) 굴절률을 상승시킬 수 있다.

[0191] 일부 실시 형태에서, (비충전) 중합성 수지는 부가-단편화 올리고머(들)와 조합하여 오로지 하나 이상의 저 수축 수지만을 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, (비충전) 중합성 수지는 작은 농도의 다른 단량체(들)를 포함한다. "다른"은 저 부피 수축 단량체가 아닌 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들어 (메트)아크릴레이트 단량체를 의미한다.

[0192] 그러한 다른 단량체(들)의 농도는 전형적으로 (비충전) 중합성 수지 부분의 20 중량%, 19 중량%, 18 중량%, 17 중량%, 16 중량%, 또는 15 중량% 이하이다. 그러한 다른 단량체들의 농도는 전형적으로 충전된 중합성 치과용 조성물의 5 중량%, 4 중량%, 3 중량%, 또는 2 중량% 이하이다.

[0193] 일부 실시 형태에서, 치과용 조성물의 "다른 단량체들"은 저 점도 반응성(즉, 중합성) 희석제를 포함한다. 반응성 희석제는 전형적으로 300 Pa*s 이하, 그리고 바람직하게는 100 Pa*s, 또는 50 Pa*s, 또는 10 Pa*s 이하의 점도를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 반응성 희석제는 1 또는 0.5 Pa*s 이하의 점도를 갖는다. 반응성 희석제는 전형적으로 분자량이 비교적 낮으며, 600 g/mol, 또는 550 g/mol, 또는 500 g/mol 미만의 분자량을 갖는다. 반응성 희석제는 전형적으로 1개 또는 2개의 에틸렌계 불포화 기를 포함하는데, 예를 들어 모노(메트)아크릴레이트 또는 다이(메트)아크릴레이트 단량체의 경우에 그러하다.

[0194] 일부 실시 형태에서, 반응성 희석제는 아이소시아누레이트 또는 트라이사이클로데칸 단량체이다. 트라이사이클로데칸 반응성 희석제는 앞서 기재된 것과 동일한 일반 구조를 가질 수 있다. 유리한 실시 형태에서, 트라이사이클로데칸 반응성 희석제는

[0195] 에테르 결합을 통해 골격 단위(U)에 연결된 1개 또는 2개의 스페이서 단위(들)(S)를 포함하며, 예를 들어 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제2011/041736호(에케르트 등)에 기재된 것이다.

[0196] 저 부피 수축 조성물 내의 부가-단편화 올리고머의 포함이 전형적으로 최저 응력 및/또는 최저 수축을 제공하기는 하지만, 본 명세서에 기재된 부가-단편화 올리고머는 또한, 통상의 경질화성 (메트)아크릴레이트 단량체, 예를 들어 에톡실화 비스페놀 A 다이메타크릴레이트(BisEMA6), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 비스페놀 A 다이글리시딜 다이메타크릴레이트(bisGMA), 우레탄 다이메타크릴레이트(UDMA), 트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트(TEGDMA), 글리세롤 다이메타크릴레이트(GDMA), 에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜다이메타크릴레이트(NPGDMA), 및 폴리에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트(PEGDMA)를 포함하는 치과용 조성물의 응력을 감소시킬 수 있다.

[0197] 경화성 치과용 조성물의 경화성 성분은 (산 작용기를 갖거나 갖지 않는) 매우 다양한 "다른" 에틸렌계 불포화 화합물들, 에폭시-작용성 (메트)아크릴레이트 수지, 비닐 에테르 등을 포함할 수 있다.

[0198] (예를 들어, 광중합성) 치과용 조성물은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 자유-라디칼 중합성 단량체, 올리고머, 및 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 화합물은 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 결합을 함유하며 부가 중합을 거칠 수 있다. 유용한 에틸렌계 불포화 화합물의 예에는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 하이드록시-작용성 아크릴산 에스테르, 하이드록시-작용성 메타크릴산 에스테르, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0199] 그러한 자유-라디칼 중합성 화합물은 하기를 포함한다: 모노-, 다이- 또는 폴리-(메트)아크릴레이트(즉, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트), 예를 들어 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 아이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 트라이(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 1,2,4-부탄트라이올 트라이(메트)아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥스(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐다이메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-

2-하이드록시)]-p-프로폭시페닐다이메틸메탄, 에톡실화 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 및 트리스하이드록시에틸-아이소시아누레이트 트라이(메트)아크릴레이트; (메트)아크릴아미드(즉, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드), 예를 들어 (메트)아크릴아미드, 메틸렌 비스-(메트)아크릴아미드, 및 다이아세톤 (메트)아크릴아미드; 우레탄 (메트)아크릴레이트; (바람직하게는 분자량 200 내지 500의) 폴리에틸렌 글리콜의 비스-(메트)아크릴레이트; 및 비닐 화합물, 예를 들어 스티렌, 다이알릴 프탈레이트, 다이비닐 석시네이트, 다이비닐 아디페이트 및 다이비닐 프탈레이트. 다른 적합한 자유-라디칼 중합성 화합물은 실록산-작용성 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 필요하다면, 2개 이상의 자유-라디칼 중합성 화합물들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0200] 경화성 치과용 조성물은 또한 "다른 단량체"의 일례로서 하이드록실 기 및 에틸렌계 불포화 기를 갖는 단량체를 함유할 수 있다. 그러한 물질의 예에는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트; 글리세롤 모노- 또는 다이-(메트)아크릴레이트; 트라이메틸올프로판 모노- 또는 다이-(메트)아크릴레이트; 펜타에리트리톨 모노-, 다이-, 및 트라이-(메트)아크릴레이트; 소르비톨 모노-, 다이-, 트라이-, 테트라-, 또는 펜타-(메트)아크릴레이트; 및 2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판(bisGMA)이 포함된다. 적합한 에틸렌계 불포화 화합물은 미국 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)와 같은 매우 다양한 상업적 공급처로부터 입수가능하다.

[0201] 경화성 치과용 조성물은 하이드록실 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 비충전 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이상, 3 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상 포함할 수 있다. 이 조성물은 하이드록실 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 또는 60 중량% 이하 포함할 수 있다.

[0202] 본 명세서에 기재된 치과용 조성물은 "다른" 단량체의 일례로서 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물 형태의 하나 이상의 경화성 성분을 포함할 수 있다. 존재할 경우, 중합성 성분은 선택적으로, 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 산 작용기는 탄소, 황, 인, 또는 붕소의 옥시산(즉, 산소-함유 산)을 포함한다. 그러한 산-작용성 "다른" 단량체는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제2005/017966호(팔사피(Falsafi) 등)에 기재된 바와 같은 치과용 조성물의 자가-접착 또는 자가-에칭에 기여한다.

[0203] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 산 작용기를 포함하는 에틸렌계 불포화 화합물은 에틸렌계 불포화체 및 산 및/또는 산-전구체 작용기를 갖는 단량체, 올리고머, 및 중합체를 포함하고자 하는 것이다. 산-전구체 작용기는, 예를 들어 무수물, 산 할라이드, 및 피로포스페이트를 포함한다. 산 작용기는 카르복실산 작용기, 인산 작용기, 포스폰산 작용기, 설폰산 작용기, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0204] 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물은, 예를 들어 α,β-불포화 산성 화합물, 예를 들어 글리세롤 포스페이트 모노(메트)아크릴레이트, 글리세롤 포스페이트 다이(메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트(예를 들어, HEMA) 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시에틸) 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시프로필) 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시)프로필옥시 포스페이트, (메트)아크릴옥시헥실 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시헥실) 포스페이트, (메트)아크릴옥시옥틸 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시옥틸) 포스페이트, (메트)아크릴옥시데실 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시데실) 포스페이트, 카프로락톤 메타크릴레이트 포스페이트, 시트르산 다이- 또는 트라이-메타크릴레이트, 폴리(메트) 아크릴레이트화 올리고말레산, 폴리(메트)아크릴레이트화 폴리말레산, 폴리(메트)아크릴레이트화 폴리(메트)아크릴산, 폴리(메트)아크릴레이트화 폴리카르복실-폴리포스폰산, 폴리(메트)아크릴레이트화 폴리클로로인산, 폴리(메트)아크릴레이트화 폴리설포네이트, 폴리(메트)아크릴레이트화 폴리붕산 등을 포함하며, 이들은 성분으로서 사용될 수 있다. 또한, 불포화 카르본산, 예를 들어 (메트)아크릴산, 이타콘산, 방향족 (메트)아크릴레이트화 산(예를 들어, 메타크릴레이트화 트라이멜리트산), 및 이들의 무수물의 단량체, 올리고머 및 중합체가 사용될 수 있다.

[0205] 치과용 조성물은, 적어도 하나의 P-OH 모이어티를 갖는, 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 포함할 수 있다. 그러한 조성물은 자가-접착성이고 비-수성이다. 예를 들어, 그러한 조성물은 적어도 하나의 (메트)아크릴옥시 기 및 적어도 하나의 $-O-P(O)(OH)_x$ 기를 포함하는 제1 화합물(여기서, x=1 또는 2이고, 적어도 하나의 $-O-P(O)(OH)_x$ 기와 적어도 하나의 (메트)아크릴옥시 기는 C_1-C_4 탄화수소 기에 의해 함께 연결됨); 적어도 하나의 (메트)아크릴옥시 기 및 적어도 하나의 $-O-P(O)(OH)_x$ 기를 포함하는 제2 화합물(여기서, x=1 또는 2이고, 적어도 하나의 $-O-P(O)(OH)_x$ 기와 적어도 하나의 (메트)아크릴옥시 기는 C_5-C_{12} 탄화수소 기에 의해 함께 연결됨); 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물; 개시제 시스템; 및 충전제를 포함할 수 있다.

[0206] 경화성 치과용 조성물은 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 비충전 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중

량% 이상, 3 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상 포함할 수 있다. 이 조성물은 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 또는 60 중량% 이하 포함할 수 있다.

[0207] 경화성 치과용 조성물은 수지-개질된 유리 이오노머 시멘트, 예를 들어 미국 특허 제5,130,347호(미트라(Mitra)), 미국 특허 제5,154,762호(미트라), 미국 특허 제5,925,715호(미트라 등) 및 제5,962,550호(아카한(Akahane))에 기재된 것들을 포함할 수 있다. 그러한 조성물은 분말-액체 시스템, 페이스트-액체 또는 페이스트-페이스트 시스템일 수 있다. 대안적으로, 공중합체 제형, 예를 들어 미국 특허 제6,126,922호(로지(Rozzi))에 기재된 것들이 본 발명의 범주 내에 포함된다.

[0208] 개시제는 전형적으로 중합성 성분들(즉, 경화성 수지들 및 화학식 I의 부가-단편화 올리고머)의 혼합물에 첨가된다. 개시제는 중합성 조성물 중에서의 용이한 용해(및 그로부터의 분리의 억제)를 가능하게 하기에 수지 시스템과 충분히 혼화성이다. 전형적으로, 개시제는 유효량으로 조성물에 존재하며, 이때 유효량은, 예를 들어 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 5.0 중량%이다.

[0209] 부가-단편화 올리고머는 일반적으로 자유-라디칼 절단성이다. 광중합이 자유-라디칼을 생성하기 위한 하나의 메커니즘이기는 하지만, 다른 경화 메커니즘도 자유-라디칼을 생성한다. 따라서, 부가-단편화 올리고머는 경화 동안의 응력의 감소를 제공하기 위해서 화학 방사선에 의한 조사(예를 들어, 광경화)를 필요로 하지 않는다.

[0210] 일부 실시 형태에서, 수지들의 혼합물은 광중합성이고, 조성물은 화학 방사선에 의한 조사시에 조성물의 중합(또는 경질화)을 개시하는 광개시제(즉, 광개시제 시스템)를 함유한다. 그러한 광중합성 조성물은 자유-라디칼 중합성일 수 있다. 광개시제는 전형적으로 약 250 nm 내지 약 800 nm의 기능적 파장 범위를 갖는다.

[0211] 자유-라디칼 광중합성 조성물의 중합에 적합한 광개시제(즉, 하나 이상의 화합물을 포함하는 광개시제 시스템)는 2성분 시스템 및 3성분 시스템을 포함한다. 미국 특허 제5,545,676호(팔라조토(Palazzotto) 등)에 기재된 바와 같은 전형적인 3성분 광개시제는 요오도늄 염, 감광제, 및 전자 공여 화합물을 포함한다. 요오도늄 염은 다이아릴 요오도늄 염, 예를 들어 다이페닐요오도늄 클로라이드, 다이페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 및 다이페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트를 포함한다. 일부 바람직한 감광제는 약 300 nm 내지 약 800 nm(바람직하게는, 약 400 nm 내지 약 500 nm) 범위 내의 일부 광을 흡수하는 모노케톤 및 다이케톤(예를 들어, 알파 다이케톤), 예를 들어 캄퍼퀴논, 1-페닐-1,2-프로판다이온, 벤질, 푸릴, 3,3,6,6-테트라메틸사이클로헥산다이온, 페난트라퀴논 및 다른 환형 알파 다이케톤을 포함할 수 있다. 이들 중, 캄퍼퀴논이 전형적으로 바람직하다. 바람직한 전자 공여 화합물은 치환된 아민, 예를 들어 에틸 4-(N,N-다이메틸아미노)벤조에이트를 포함한다.

[0212] 자유-라디칼 광중합성 조성물을 중합시키는 데 적합한 다른 광개시제는, 전형적으로 약 380 nm 내지 약 1200 nm의 기능적 파장 범위를 갖는 포스핀 옥사이드 부류를 포함한다. 약 380 nm 내지 약 450 nm의 기능적 파장 범위를 갖는 바람직한 포스핀 옥사이드 자유-라디칼 개시제는 아실 포스핀 옥사이드 및 비스아실 포스핀 옥사이드이다.

[0213] 약 380 nm 초과에서 약 450 nm까지의 파장 범위에서 조사될 때 자유-라디칼 개시가 가능한 구매가능한 포스핀 옥사이드 광개시제는 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐 포스핀 옥사이드(이르가큐어 819, 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼즈), 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-(2,4,4-트라이메틸펜틸) 포스핀 옥사이드(CGI403, 시바 스페셜티 케미칼즈), 비스(2,6-다이메톡시벤조일)-2,4,4-트라이메틸펜틸 포스핀 옥사이드와 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온의 25:75 혼합물(중량 기준)(이르가큐어 1700, 시바 스페셜티 케미칼즈), 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐 포스핀 옥사이드와 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온의 1:1 혼합물(중량 기준)(다로큐르(DAROCUR) 4265, 시바 스페셜티 케미칼즈), 및 에틸 2,4,6-트라이메틸벤질페닐 포스피네이트(루시린(LUCIRIN) LR8893X, 미국 노스캐롤라이나주 샬롯 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corp.))를 포함한다.

[0214] 이러한 실시 형태의 경우, 적합한 광개시제는 상표명 이르가큐어 및 다로큐르로 미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 스페셜티 케미칼 코포레이션(Ciba Speciality Chemical Corp.)으로부터 입수가능한 것들을 포함하며, 1-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤(이르가큐어 184), 2,2-다이메톡시-1,2-다이페닐에탄-1-온(이르가큐어 651), 비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드(이르가큐어 819), 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온(이르가큐어 2959), 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부타논(이르가큐어 369), 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(이르가큐어 907), 및 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온(다로큐르 1173)을 포함한다.

[0215] 광개시제는 또한 자유-라디칼 중합성 기 및 광개시제 기를 갖는 중합성 광개시제일 수 있다. 그러한 중합성 광

개시제는 4-벤조일페닐 아크릴레이트, 2-(4-벤조일페녹시)에틸 아크릴레이트 및 2-[4-(2-하이드록시-2-메틸프로파노일)페녹시]에틸-N-아크릴로일-2-메틸알리네이트를 포함하며, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제7,838,110호(주(Zhu) 등), 미국 특허 제5,506,279호(바부(Babu) 등) 및 또한 문헌[Temel et al. "Photopolymerization and photophysical properties of amine linked benzophenone photoinitiators forfree radical polymerization", Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry 219 (2011), pp. 26-31]에 기재되어 있다.

[0216] 개시제는 부가-단편화 가교결합 올리고머에 대한 자유-라디칼 부가를 촉진시키기에 유효한 양으로 사용되며, 그 양은, 예를 들어 개시제의 유형 및 중합체 분자량 및 원하는 작용화도에 따라 달라질 것이다. 개시제는 총 단량체 100 부를 기준으로 약 0.001 중량부 내지 약 5 중량부의 양으로 사용될 수 있다.

[0217] 광중합성 조성물은 전형적으로 조성물의 다양한 성분들을 혼합함으로써 제조된다. 광중합성 조성물이 공기의 존재 하에서 경화되지 않는 실시 형태의 경우, 광개시제는 "안전한 광(safe light)" 조건(즉, 조성물의 조기 경질화를 야기하지 않는 조건) 하에서 배합된다. 혼합물을 제조할 때, 필요하다면, 적합한 불활성 용매가 사용될 수 있다.

[0218] 조성물을 방사선원, 바람직하게는 가시광원에 노출시킴으로써 경화가 달성된다. 250 nm 내지 800 nm의 화학 방사광(특히 380 내지 520 nm 파장의 청색광)을 방출하는 광원, 예를 들어 석영 할로겐 램프, 텅스텐-할로겐 램프, 수은 아크(arc), 탄소 아크, 저압, 중압, 및 고압 수은 램프, 플라즈마 아크, 발광 다이오드, 및 레이저를 사용하는 것이 편리하다. 일반적으로, 유용한 광원은 500 내지 1500 mW/㎠ 범위의 강도를 갖는다. 그러한 조성물을 경질화하기 위한 다양한 통상의 광이 사용될 수 있다.

[0219] 노출은 여러 방식으로 달성될 수 있다. 예를 들어, 중합성 조성물은 전체 경질화 공정(예를 들어, 약 2초 내지 약 60초)에 걸쳐 방사선에 연속적으로 노출될 수 있다. 조성물을 단회 방사 선량에 노출시키고, 이어서 방사선원을 제거하고, 그럼으로써 중합이 일어날 수 있게 하는 것이 또한 가능하다. 일부 경우에, 물질은 저강도로부터 고강도로 상승되는 광원들에 노출될 수 있다. 이중 노출이 사용되는 경우에, 각각의 노출량(dosage)의 강도는 동일하거나 상이할 수 있다. 유사하게, 각각의 노출의 총 에너지는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0220] 다작용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 치과용 조성물은 화학 경화성일 수 있으며, 즉 본 조성물은 화학 방사선에 의한 조사에 의존하지 않고서 조성물을 중합시키거나, 경화시키거나, 또는 달리 경질화시킬 수 있는 화학 개시제(즉, 개시제 시스템)를 함유한다. 그러한 화학 경화성(예를 들어, 중합성 또는 경화성) 조성물은 때때로 "자가-경화" 조성물로 지칭되며, 산화환원 경화 시스템, 열 경화 시스템 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또한, 중합성 조성물은 상이한 개시제들의 조합을 포함할 수 있으며, 이들 중 적어도 하나는 자유-라디칼 중합을 개시하는 데 적합하다.

[0221] 화학 경질화성 조성물은 중합성 성분(예를 들어, 에틸렌계 불포화 중합성 성분) 및 산화제와 환원제를 포함하는 산화환원제를 포함하는 산화환원 경화 시스템을 포함할 수 있다.

[0222] 환원제와 산화제는 서로 반응하거나 달리 협동작용하여 수지 시스템(예를 들어, 에틸렌계 불포화 성분)의 중합을 개시할 수 있는 자유-라디칼을 생성한다. 이러한 유형의 경화는 암반응(dark reaction)이며, 즉 광의 존재에 의존하지 않고 광의 부재 하에 진행될 수 있다. 환원제 및 산화제는 전형적인 조건 하에서 이들의 저장 및 사용을 가능하게 하기 위하여 충분한 보관-안정성(shelf-stable)이 있으며 바람직하지 않은 착색이 없는 것이 바람직하다.

[0223] 유용한 환원제는 아스코르브산, 아스코르브산 유도체, 및 미국 특허 제5,501,727호(왕(Wang) 등)에 기재된 바와 같은 금속 착물화 아스코르브산 화합물; 아민, 특히 3차 아민, 예를 들어 4-tert-부틸 다이메틸아닐린; 방향족 설핀산 염, 예를 들어 p-톨루엔설핀산 염 및 벤젠설핀산 염; 티오우레아, 예를 들어 1-에틸-2-티오우레아, 테트라에틸 티오우레아, 테트라메틸 티오우레아, 1,1-다이부틸 티오우레아, 및 1,3-다이부틸 티오우레아; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 다른 2차 환원제는 염화코발트(II), 염화제1철, 황산제1철, 하이드라진, 하이드록실아민(선택된 산화제에 따름), 다이티오나이트 또는 설파이트 음이온의 염, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 환원제는 아민이다.

[0224] 적합한 산화제가 또한 당업자에게 잘 알려져 있을 것이며, 이에는 과황산 및 그의 염, 예를 들어 나트륨, 칼륨, 암모늄, 세슘 및 알킬 암모늄 염이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 추가의 산화제는 퍼옥사이드, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 예를 들어 쿠밀 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 및 아밀 하이드로퍼옥사이드와, 전이 금속의 염, 예를 들어 염화코발트(III) 및 염화제2철, 황산세륨(IV), 과붕산

및 그의 염, 과망간산 및 그의 염, 과인산 및 그의 염과 이들의 혼합물을 포함한다.

[0225] 하나 초과의 산화제 또는 하나 초과의 환원제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 소량의 전이 금속 화합물을 첨가하여 산화환원 경화의 속도를 빠르게 할 수 있다. 환원제 또는 산화제는 미국 특허 제5,154,762호(미트라 등)에 기재된 바와 같이 마이크로캡슐화(microencapsulate)될 수 있다. 이것에 의해 중합성 조성물의 보관 안정성이 일반적으로 향상될 것이며, 필요할 경우 환원제 및 산화제를 함께 포장하는 것이 가능해질 것이다. 예를 들어, 캡슐화제(encapsulant)를 적절하게 선택함으로써, 산화제 및 환원제를 산-작용성 성분 및 선택적인 충전제와 배합하고 저장-안정 상태에서 유지할 수 있다.

[0226] 경화성 치과용 조성물은 또한 열적 또는 열 활성화 자유-라디칼 개시제를 사용하여 경화될 수 있다. 전형적인 열 개시제는 퍼옥사이드, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드 및 아조 화합물, 예를 들어 아조비스아이소부티로니트릴뿐만 아니라, 다이쿠밀 퍼옥사이드도 포함하는데, 다이쿠밀 퍼옥사이드는 밀 블랭크에 유리하다.

[0227] 유리한 실시 형태에서, 예를 들어 치과용 조성물이 치과용 수복재(예를 들어, 치과용 충전재 또는 크라운) 또는 치열교정용 시멘트로서 사용될 때, 치과용 조성물은 전형적으로 적절한 양의 (예를 들어, 나노입자) 충전제를 포함한다. 그러한 충전제의 양은 본 명세서에 추가로 기재된 바와 같이 최종 용도에 따른다. 그러한 조성물은 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로, 40 중량% 이상, 더 바람직하게는 45 중량% 이상, 및 가장 바람직하게는 50 중량% 이상의 충전제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 충전제의 총량은 90 중량% 이하, 바람직하게는 80 중량% 이하, 및 더 바람직하게는 75 중량% 이하의 충전제이다.

[0228] (예를 들어, 충전된) 치과용 복합 재료는 전형적으로 약 70, 75, 또는 80 MPa 이상의 직경 인장 강도(DTS) 및/또는 약 60, 또는 65, 또는 70 이상의 바콜 경도를 나타낸다. ISO 4049 경화 깊이는 약 4 내지 약 5 ㎜의 범위이며, 수복재에 적합한 구매가능한 (예를 들어, 충전된) 치과용 조성물에 비견된다.

[0229] 치과용 접착제로서 사용하기에 적합한 치과용 조성물은 선택적으로 또한 충전제를 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량%, 2 중량%, 3 중량%, 4 중량%, 또는 5 중량% 이상의 양으로 포함할 수 있다. 그러한 실시 형태의 경우, 충전제의 총 농도는 조성물의 총 중량을 기준으로 40 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 그리고 더 바람직하게는 15 중량% 이하의 충전제이다.

[0230] 충전제는 치과용 수복재 조성물 등에 현재 사용되고 있는 충전제와 같은, 치과 응용에 사용되는 조성물에 혼입하기에 적합한 하나 이상의 매우 다양한 물질들로부터 선택될 수 있다.

[0231] 충전제는 무기 물질일 수 있다. 충전제는 또한, 중합성 수지에 불용성이고 선택적으로 무기 충전제로 충전된 가교결합된 유기 물질일 수 있다. 충전제는 일반적으로 비-독성이며, 입 안에서 사용하기에 적합하다. 충전제는 방사선 불투과성(radiopaque), 방사선 반투과성(radiolucent), 또는 방사선 투과성(nonradiopaque)일 수 있다. 치과 응용에서 사용되는 바와 같은 충전제는 전형적으로 본질상 세라믹이다.

[0232] 적합한 무기 충전제 입자는 석영(즉, 실리카), 서브마이크로미터의 실리카, 지르코니아, 서브마이크로미터의 지르코니아, 및 미국 특허 제4,503,169호(란드클레브)에 기재된 유형의 비-유리질 마이크로입자를 포함한다.

[0233] 또한, 충전제는 산-반응성 충전제일 수 있다. 적합한 산-반응성 충전제는 금속 산화물, 유리, 및 금속 염을 포함한다. 전형적인 금속 산화물은 산화바륨, 산화칼슘, 산화마그네슘, 및 산화아연을 포함한다. 전형적인 유리는 붕산염 유리, 인산염 유리, 및 플루오로알루미노규산염("FAS") 유리를 포함한다. FAS 유리는, 유리가 경질화성 조성물의 성분들과 혼합될 때 경질화된 치과용 조성물이 형성되도록 전형적으로 충분한 용출성 양이온을 포함한다. 유리는 또한 전형적으로 충분한 용출성 불화물 이온을 포함하여, 경질화된 조성물이 우식 억제 특성을 가질 것이다. 유리는 FAS 유리 제조업계의 숙련자에게 잘 알려진 기술을 사용하여 불화물, 알루미나, 및 다른 유리-형성 성분들을 함유하는 용융물로부터 제조할 수 있다. FAS 유리는 전형적으로 충분하게 미분화된 입자 형태여서, 다른 시멘트 성분과 편리하게 혼합될 수 있고, 생성된 혼합물은 입 안에서 사용될 때 잘 작용할 것이다.

[0234] 일반적으로, FAS 유리의 평균 입자 크기(전형적으로, 직경)는, 예를 들어 침강 입자 크기 분석기를 사용하여 측정할 때, 약 12 마이크로미터 이하, 전형적으로는 10 마이크로미터 이하, 그리고 더 전형적으로는 5 마이크로미터 이하이다. 적합한 FAS 유리는 당업자에게 잘 알려져 있을 것이며, 매우 다양한 상업적 공급처로부터 입수가능하며, 현재 입수가능한 유리 이오노머 시멘트에서 많이 발견되는데, 이러한 유리 이오노머 시멘트는, 예를 들어 상표명 비트리머(VITREMER), 비트리본드(VITREBOND), 릴라이 엑스 루팅 시멘트(RELY X LUTING CEMENT), 릴라이 엑스 루팅 플러스 시멘트(RELY X LUTING PLUS CEMENT), 포탁-필 퀵(PHOTAC-FIL QUICK), 케탁-몰러(KETAC-MOLAR), 및 케탁-필 플러스(KETAC-FIL PLUS)(미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 이에스피이 덴탈 프로덕

츠(3M ESPE Dental Products)), 후지(FUJI) II LC 및 후지 IX(일본 도쿄 소재의 지-씨 덴탈 인더스트리얼 코포레이션(G-C Dental Industrial Corp.)) 및 켐필 수퍼리어(CHEMFIL Superior)(미국 펜실베이니아주 요크 소재의 덴트스플라이 인터내셔널(Dentsply International))로 구매가능한 것들이다. 필요하다면, 충전제들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0235] 다른 적합한 충전제가 미국 특허 제6,387,981호(장(Zhang) 등) 및 제6,572,693호 우(Wu) 등)뿐만 아니라 국제출원 공개 WO 01/30305호(장 등), 미국 특허 제6,730,156호(윈디쉬(Windisch) 등), 국제출원 공개 WO01/30307호(장 등), 및 국제출원 공개 WO 03/063804호(우 등)에도 개시되어 있다. 이들 참고문헌에 기재된 충전제 성분은 나노크기의 실리카 입자, 나노크기의 금속 산화물 입자, 및 이들의 조합을 포함한다. 나노충전제는 또한 미국 특허 제7,090,721호(크레이그 등), 제7,090,722호(버드 등) 및 제7,156,911호; 그리고 미국 특허 제7,649,029호(콜브 등)에 기재되어 있다.

[0236] 적합한 유기 충전제 입자의 예에는 충전 또는 비충전 분쇄된 폴리카르보네이트, 폴리에폭사이드, 폴리(메트)아크릴레이트 등이 포함된다. 일반적으로 사용되는 치과용 충전제 입자는 미국 특허 제4,503,169호(란드클레브)에 기재된 유형의 석영, 서브마이크로미터의 실리카, 및 비-유리질 마이크로입자이다.

[0237] 이들 충전제의 혼합물이 또한 사용될 수 있으며, 이뿐만 아니라 유기 물질 및 무기 물질로부터 제조된 조합형 충전제도 사용될 수 있다.

[0238] 충전제는 본질상 미립자상(particulate) 또는 섬유상(fibrous)일 수 있다. 미립자 충전제는 일반적으로, 20:1 이하, 및 더 보편적으로는 10:1 이하의 길이 대 폭 비, 또는 종횡비를 갖는 것으로 정의될 수 있다. 섬유는 20:1 초과, 또는 더 보편적으로는 100:1 초과의 종횡비를 갖는 것으로 정의될 수 있다. 입자의 형상은 구형에서 타원형까지, 또는 플레이크(flake)나 디스크와 같이 더 평면형인 것까지 다양할 수 있다. 거시적인 특성은 충전제 입자의 형상, 특히 형상의 균일성에 크게 좌우할 수 있다.

[0239] 마이크로미터-크기의 입자는 경화 후 마모 특성을 개선하는 데 매우 효과적이다. 대조적으로, 나노규모(nanoscopic) 충전제는 점도 및 요변성 개질제로서 일반적으로 사용된다. 이들의 작은 크기, 높은 표면적, 및 관련 수소 결합으로 인해, 이들 물질은 응집된 네트워크로 집합되는 것으로 알려져 있다.

[0240] 일부 실시 형태에서, 치과용 조성물은 바람직하게는 약 0.100 마이크로미터(즉, 미크론) 미만, 및 더 바람직하게는 0.075 마이크로미터 미만의 평균 1차 입자 크기를 갖는 나노규모 미립자 충전제(즉, 나노입자를 포함하는 충전제)를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "1차 입자 크기"는 회합되지 않은 단일 입자의 크기를 지칭한다. 평균 1차 입자 크기는 경질화된 치과용 조성물의 얇은 샘플을 자르고 300,000 배율에서 투과 전자 현미경 사진을 사용하여 약 50 내지 100개의 입자의 입자 직경을 측정하고 그 평균을 계산함으로써 결정될 수 있다. 충전제는 단일모드 또는 다중모드(예를 들어, 이중모드) 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 나노규모 미립자 물질은 전형적으로 약 2 nm(나노미터) 이상, 및 바람직하게는 약 7 nm 이상의 평균 1차 입자 크기를 갖는다. 바람직하게는, 나노규모 미립자 물질은 약 75 nm 이하 및 더 바람직하게는 약 20 nm 이하의 크기의 평균 1차 입자 크기를 갖는다. 그러한 충전제의 평균 표면적은 바람직하게는 약 20 m^2/g(제곱미터/그램) 이상, 더 바람직하게는 약 50 m^2/g 이상, 및 가장 바람직하게는 약 100 m^2/g 이상이다.

[0241] 일부 바람직한 실시 형태에서, 치과용 조성물은 실리카 나노입자를 포함한다. 적합한 나노크기의 실리카는 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)(미국 일리노이주 네이퍼빌 소재)로부터 제품명 날코 콜로이달 실리카즈(NALCO COLLOIDAL SILICAS)로 구매가능하다. 예를 들어, 바람직한 실리카 입자는 날코 제품 1040, 1041, 1042, 1050, 1060, 2327 및 2329의 사용으로부터 획득될 수 있다.

[0242] 실리카 입자는 바람직하게는 실리카의 수성 콜로이드성 분산물(즉, 졸 또는 아쿠아졸(aquasol))로부터 제조된다. 콜로이드성 실리카는 전형적으로 실리카 졸 중 약 1 내지 50 중량%의 농도이다. 상이한 콜로이드 크기를 갖는, 사용될 수 있는 콜로이드성 실리카 졸은 구매가능하며, 문헌[Surface & Colloid Science, Vol.6, ed. Matijevic, E., Wiley Interscience, 1973]을 참조한다. 충전제의 제조에 사용하기에 바람직한 실리카 졸은 수성 매체 중 비정질 실리카의 분산물(예를 들어, 날코 케미칼 컴퍼니에 의해 제조된 날코 콜로이드성 실리카) 및 나트륨 농도가 낮고 적합한 산과의 혼합에 의해 산성화될 수 있는 것들(예를 들어, 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. Dupont de Nemours & Co.)에 의해 제조된 루독스(Ludox) 콜로이드성 실리카 또는 날코 케미칼 컴퍼니로부터의 날코 2326)로서 공급된다.

[0243] 바람직하게는, 졸 내의 실리카 입자는 평균 입자 직경이 약 5 내지 100 nm, 더 바람직하게는 10 내지 50 nm, 그

리고 가장 바람직하게는 12 내지 40 nm이다. 특히 바람직한 실리카 졸은 날코™ 1042 또는 2327이다.

[0244] 일부 실시 형태에서, 치과용 조성물은 지르코니아 나노입자를 포함한다.

[0245] 미국 특허 제7,241,437호(다비드슨(Davidson) 등)에 기재된 바와 같이 열수 기술(hydrothermal technology)을 사용하여 적합한 나노크기의 지르코니아 나노입자가 제조될 수 있다.

[0246] 일부 실시 형태에서, 충전제를 중합성 수지의 굴절률에 (0.02 이내의 굴절률로) 굴절률 정합시키기 위하여, 더 낮은 굴절률(예를 들어, 실리카) 나노입자가 고 굴절률(예를 들어, 지르코니아) 나노입자와 조합하여 사용된다.

[0247] 일부 실시 형태에서, 나노입자는 나노클러스터(nanocluster)의 형태로서, 즉 경질화성 수지 중에 분산될 때조차도 입자들이 함께 덩어리를 형성하게 하는 비교적 약한 분자간 힘에 의해 회합된 2개 이상의 입자들의 집단이다.

[0248] 바람직한 나노클러스터는 비-중(non-heavy)(예를 들어, 실리카) 입자들과, 비정질 중금속 산화물 (즉, 원자 번호가 28보다 큰) 입자들, 예를 들어 지르코니아의 실질적으로 비정질인 클러스터를 포함할 수 있다. 나노클러스터의 1차 입자는 바람직하게는 평균 직경이 약 100 nm 미만이다. 적합한 나노클러스터 충전제는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,730,156호(윈디쉬 등)에 기재되어 있다.

[0249] 일부 바람직한 실시 형태에서, 치과용 조성물은 충전제와 수지 사이의 결합을 향상시키기 위하여 유기금속 커플링제로 표면 처리된 나노입자 및/또는 나노클러스터를 포함한다. 유기금속 커플링제는 반응성 경화성 기, 예를 들어 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 기 등으로 작용화될 수 있으며, 실란, 지르코네이트 또는 티타네이트 커플링제를 포함할 수 있다. 바람직한 커플링제는 감마-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 감마-메르캅토프로필트라이에톡시실란, 감마-아미노프로필트라이메톡시실란 등을 포함한다.

[0250] 적합한 공중합성 또는 반응성 유기금속 화합물은 하기 일반 화학식을 가질 수 있다: $CH_2=C(R^{22})-R^{21}Si(OR)_nR_{3-n}$ 또는 $CH_2=C(R^{22})-C=OOR^{21}Si(OR)_nR_{3-n}$(여기서, R은 C_1-C_4 알킬이고, R^{21}은 2가 유기 헤테로하이드로카르빌 연결 기, 바람직하게는 알킬렌이고; R^{22}는 H 또는 C1-C4 알킬이고; n은 1 내지 3임). 바람직한 커플링제는 감마-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 감마-메르캅토프로필트라이에톡시실란, 감마-아미노프로필트라이메톡시실란 등을 포함한다.

[0251] 일부 실시 형태에서, 실리카 미립자 충전제는 출원인의 공계류 중인 출원인 미국 특허 출원 공개 제2012/050718호(졸리(Joly) 등) 및 미국 특허 출원 제61/725077호(졸리 등)에 기재된 것과 같은 부가-단편화제에 의해 표면 개질될 수 있으며, 이들 각각은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0252] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 만능 수복 복합재를 제공하며, 본 만능 수복 복합재는

[0253] a) 적어도 2개의 중합성 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 15 내지 30 중량%의 경화성 치과용 수지;

[0254] b) 70 내지 85 중량%의 무기 충전제, 바람직하게는 표면-개질된 충전제;

[0255] c) a) 및 b) 100 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부의 부가-단편화 올리고머를 포함하며, 상기 경화성 조성물은 개시제 및 2% 미만의 안정제, 안료 등을 추가로 포함한다.

[0256] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 유동성 수복 (유동성) 복합재를 제공하며, 본 유동성 수복 (유동성) 복합재는

[0257] a) 적어도 2개의 중합성 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 25 내지 50 중량%의 경화성 치과용 수지;

[0258] b) 30 내지 75 중량%의 무기 충전제, 바람직하게는 표면-개질된 충전제;

[0259] c) a) 및 b) 100 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부의 부가-단편화 올리고머를 포함하며, 상기 경화성 조성물은 개시제 및 2% 미만의 개시제, 안정제, 안료 등을 추가로 포함한다.

[0260] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 수지 개질된 유리-이오노머 접착제를 제공하며, 본 수지 개질된 유리-이오노머 접착제는

[0261] a) 10 내지 25 중량%의 부분 (메트)아크릴레이트화 폴리(메트) 아크릴산 - 이는 아크릴산, 예를 들어 이타콘산을 포함함 -;

[0262] b) 5 내지 20 중량%의 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트;

[0263] c) 30 내지 60 중량%의 플루오로알루미노규산염(FAS) 산 반응성 유리;

[0264] d) 0 내지 20 중량%의 산 비반응성 충전제, 바람직하게는 표면-처리된 산 비반응성 충전제;

[0265] e) 10 내지 20 중량%의 물; 및

[0266] f) a) 및 b) 100 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량%의 부가-단편화 올리고머를 포함하며,

[0267] g) 상기 경화성 조성물은 개시제 및 2 중량% 미만의 안정제, 안료 등을 추가로 포함한다.

[0268] 바람직하게는, 플루오로알루미노규산염은 실란 메타크릴레이트 표면-처리된 플루오로알루미노규산염이다.

[0269] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 치과용 접착제를 제공하며, 본 치과용 접착제는

[0270] a) 30 내지 80 중량%의 모노 (메트)아크릴레이트 단량체;

[0271] b) 1 내지 10 중량%의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체;

[0272] c) 5 내지 60 중량%의 (포스페이트, 포스포네이트, 카르복실레이트, 설폰산을 포함하는) 산 작용기를 갖는 단량체;

[0273] d) 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 폴리(메트)아크릴산 메타크릴레이트 단량체;

[0274] e) a) 내지 d) 100 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량%의 부가-단편화 올리고머;

[0275] f) 개시제;

[0276] g) a) 내지 d) 100 중량부에 대해 0 내지 30 중량%의 무기 충전제, 바람직하게는 표면-개질된 무기 충전제;

[0277] h) a) 내지 d) 100 중량부에 대해 0 내지 25 중량%의 용매;

[0278] i) a) 내지 d) 100 중량부에 대해 0 내지 25 중량%의 물; 및

[0279] 2% 미만의 안정제, 안료 등을 포함한다.

[0280] 일부 실시 형태에서, 치과용 조성물은 경화된 치과용 구조물과 상이한 초기 색상을 가질 수 있다. 광표백성(photobleachable) 또는 열변색성(thermochromic) 염료의 사용을 통해 조성물에 색상이 부여될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "광표백성"은 화학 방사선에 대한 노출시에의 색의 상실을 지칭한다. 본 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 이상의 광표백성 또는 열변색성 염료, 그리고 전형적으로는 0.002 중량% 이상의 광표백성 또는 열변색성 염료를 포함할 수 있다. 본 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 1 중량% 이하의 광표백성 또는 열변색성 염료, 그리고 더 전형적으로는 0.1 중량% 이하의 광표백성 또는 열변색성 염료를 포함한다. 광표백성 및/또는 열변색성 염료의 양은 그의 소광 계수, 초기 색상을 식별하는 사람의 시력, 및 원하는 색상 변화에 따라 달라질 수 있다. 적합한 열변색성 염료는, 예를 들어 미국 특허 제6,670,436호(버가스(Burgath) 등)에 개시되어 있다.

[0281] 광표백성 염료를 포함하는 실시 형태의 경우, 광표백성 염료의 색상 형성 및 표백 특성은, 예를 들어 산 강도, 유전 상수(dielectric constant), 극성, 산소량, 및 대기 중의 수분 함량을 포함한 다양한 인자에 따라 달라진다. 그러나, 염료의 표백 특성은 조성물을 조사(irradiate)하고 색상 변화를 평가함으로써 용이하게 결정될 수 있다. 광표백성 염료는 일반적으로 경질화성 수지 중에 적어도 부분적으로 가용성이다.

[0282] 광표백성 염료는, 예를 들어 로즈 벵갈(Rose Bengal), 메틸렌 바이올렛(Methylene Violet), 메틸렌 블루(Methylene Blue), 플루오레세인(Fluorescein), 에오신 옐로(Eosin Yellow), 에오신 Y, 에틸 에오신(Ethyl Eosin), 에오신 블루이쉬(Eosin bluish), 에오신 B, 에리트로신(Erythrosin) B, 에리트로신 옐로위쉬 블렌드(Erythrosin Yellowish Blend), 톨루이딘 블루(Toluidine Blue), 4',5'-다이브로모플루오레세인, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0283] 색상 변화는 화학 방사선에 의해 개시될 수 있는데, 화학 방사선은, 예를 들어 충분한 시간 동안 가시광 또는 근적외(IR)광을 방출하는 치과용 경화 라이트에 의해 제공되는 그러한 것이다. 조성물의 색상 변화를 개시하는 메커니즘은 수지를 경질화시키는 경질화 메커니즘과 별도로 또는 실질적으로 동시에 일어날 수 있다. 예를 들어, 중합이 화학적으로 개시(예를 들어, 산화환원 개시)되거나 열적으로 개시될 때 조성물이 경질화될 수 있으며, 화학 방사선에 대한 노출시에 경질화 공정에 이어서 초기 색상으로부터 최종 색상으로의 색상 변화가 일어날 수 있다.

[0284] 선택적으로, 조성물은 용매(예를 들어, 알코올(예를 들어, 프로판올, 에탄올), 케톤(예를 들어, 아세톤, 메틸에틸 케톤), 에스테르(예를 들어, 에틸 아세테이트), 다른 비수성 용매(예를 들어, 다이메틸포름아미드, 다이메틸 아세트아미드, 다이메틸설폭사이드, 1-메틸-2-피롤리딘온)), 및 물을 함유할 수 있다.

[0285] 필요하다면, 조성물은 첨가제, 예를 들어 지시약, 염료, 안료, 억제제, 촉진제, 점도 개질제, 습윤제, 완충제, 라디칼 및 양이온성 안정제(예를 들어, BHT), 및 당업자에게 자명한 다른 유사한 성분들을 함유할 수 있다.

[0286] 추가적으로, 약제 또는 다른 치료 물질이 치과용 조성물에 선택적으로 첨가될 수 있다. 예에는, 치과용 조성물에 종종 사용되는 유형의 불화물 공급원, 미백제, 항우식제(예를 들어, 자일리톨), 칼슘 공급원, 인 공급원, 재광화제(remineralizing agent)(예를 들어, 인산칼슘 화합물), 효소, 구강청정제, 마취제, 응혈제, 산 중화제, 화학요법제, 면역 반응 조절제, 요변성제(thixotrope), 폴리올, 항염증제, 항미생물제(항미생물성 지질 성분 이외), 항진균제, 구강건조증 치료제, 감감작제(desensitizer) 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 또한, 임의의 상기 첨가제들의 조합이 사용될 수 있다. 그러한 첨가제들 중 임의의 하나의 선택 및 그의 양은 과도한 실험 없이 원하는 결과가 달성되도록 당업자에 의해 선택될 수 있다.

[0287] 경화성 치과용 조성물은 당업계에 공지된 바와 같이 치아와 같은 구강 표면을 처리하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 치과용 조성물을 적용한 후에 경화시킴으로써 경질화될 수 있다. 예를 들어, 경화성 치과용 조성물이 치과용 충전물과 같은 수복재로서 사용될 때, 이 방법은 일반적으로 경화성 조성물을 구강 표면(예를 들어, 캐비티)에 적용하고; 조성물을 경화시키는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 경화성 치과용 수복 재료의 적용 전에 치과용 접착제가 적용될 수 있다. 치과용 접착제는 또한 전형적으로, 고 충전 치과용 수복 조성물의 경화와 동시에 경화시킴으로써 경질화된다. 구강 표면을 처리하는 방법은, 치과용 물품을 제공하는 단계 및 치과용 물품을 구강(예를 들어, 치아) 표면에 접착시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0288] 다른 실시 형태에서, 조성물은 적용 전에 치과용 물품으로 경화될 수 있다. 예를 들어, 크라운과 같은 치과용 물품은 본 명세서에 기재된 경화성 치과용 조성물로부터 예비-형성될 수 있다. 치과용 복합재(예를 들어, 크라운) 물품은, 경화성 조성물을 몰드와 접촉해서 캐스팅하고 조성물을 경화시킴으로써, 본 명세서에 기재된 경화성 조성물로부터 제조될 수 있다. 대안적으로, 치과용 복합재 또는 물품(예를 들어, 크라운)은 먼저 밀 블랭크를 형성하는 조성물을 경화시키고, 이어서 조성물을 원하는 물품으로 기계적으로 밀링함으로써 제조될 수 있다.

[0289] 치아 표면을 처리하는 다른 방법은, 본 명세서에 기재된 바와 같은 치과용 조성물을 제공하는 단계 - 여기서, 조성물은 제1 반완성(semi-finished) 형상을 갖는 (부분 경화된) 경화성, 자가-지지성(self-supporting), 가단성(malleable) 구조물의 형태임 -; 경화성 치과용 조성물을 대상체의 입 안의 치아 표면 상에 두는 단계; 경화성 치과용 조성물의 형상을 맞추는(customizing) 단계; 및 경화성 치과용 조성물을 경질화시키는 단계를 포함한다. 맞춤(customization)은 환자의 입 안에서 또는 환자 입 외부의 모형 상에서 일어날 수 있으며, 예를 들어 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제7,674,850호(카림(Karim) 등)에 기재되어 있다.

[0290] **실시예**

[0291] **재료 및 두문자어**. 시판 시약들을 제공받은 그대로 사용하였다.

[0292] 실시예 1 내지 실시예 4의 제조에서 사용된 재료:

[0293] 메틸렌 클로라이드, 석유 에테르, 테트라하이드로푸란, 이황화탄소, 탄산칼륨, 및 중탄산나트륨을 이엠디 케미칼즈 인크.(EMD Chemicals Inc.)(미국 뉴저지주 깁스타운 소재)로부터 입수하였다.

[0294] 오일 중 수소화나트륨 분산물, 페노티아진, 다이부틸주석 다이라우레이트, 다이부틸아민, 1,6-헥산다이티올, 1,3-다이브로모프로판, 아이소포론 다이아이소시아네이트, 및 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA)를 알파 에이사(Alfa Aesar)(미국 매사추세츠주 워드힐 소재)로부터 입수하였다.

[0295] 메틸 에틸 케톤 및 물 중 1.0 M 염산 용액을 제이.티. 베이커(J.T. Baker)(미국 뉴저지주 필립스버그 소재)로부터 입수하였다.

[0296] 표 1에 나타낸 제형에 사용된 재료:

[0297] bisGMA(2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시- 프로폭시)페닐]프로판), "CPQ"(캄퍼퀴논), "DPIPF6"(다이페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트), "EDMAB"(에틸 4-N,N-다이메틸아미노 벤조에이트), 및 YbF_3(불화이테르븀(III))는 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)(미국 미주리주 세인트루이스 소재)로부터 입수하였다.

[0298] "MHP"(6-메타크릴로일옥시헥실 포스페이트)는 미국 특허 출원 공개 제2009/0011388호(크레이그(Craig) 등)에 기재된 바와 같은 조제물이었다.

[0299] "UDMA"("로하미어(ROHAMERE)™ 6661-0", 다이우레탄 다이메타크릴레이트)는 미국 매사추세츠주 말던 소재의 롬 테크, 인크.(Rohm Tech, Inc.)로부터 입수하였다.

[0300] "Z250"("필텍(FILTEK)™ Z250 만능 충전제(UNIVERSAL FILLER)")는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,503,169호의 실시예 1에 따라 제조하였다.

[0301] 기기

[0302] NMR 분광계(울트라쉴드(UltraShield)™ 플러스(Plus) 400 ㎒ NMR 분광계; 미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 브루커 코포레이션(Bruker Corporation))를 사용하여 핵자기 공명 스펙트럼(양성자 - 1H NMR; 탄소 – 13C; 인 – 31P NMR)을 분석하고 기록하였다.

[0303] 감쇠 내부 전반사-푸리에 변환 적외선(Attenuated Total Internal Reflectance-Fourier Transform Infrared)(ATR-FTIR) 분광 및 분석을 미국 위스콘신주 매디슨 소재의 서모 니콜렛 코포레이션(Thermo Nicolet Corp.)의 넥서스(Nexus) 670 FT-IR E.S.P. 기기에서 수행하였다.

[0304] **응력 시험 방법**

[0305] 경화 공정 동안 응력 전개를 측정하기 위해서, 직사각형 15 × 8 × 8 mm 알루미늄 블록 내로 슬롯을 기계가공하였다. 슬롯은 8 mm 길이, 2.5 mm 깊이, 및 2 mm 직경이었으며, 슬롯을 에지(edge)로부터 2 mm에 위치시켜, 시험되는 치과용 조성물이 들어 있는 2 mm 폭의 공동에 인접하게 2 mm 폭의 알루미늄 교두를 형성하였다. 선형 가변 변위 변환기(linear variable displacement transducer)("모델 GT 1000", "E309 아날로그 증폭기"와 함께 사용, 둘 모두 영국 소재의 알디피 일렉트로닉스(RDP Electronics)로부터 입수됨)를 위치시켜, 치과용 조성물이 실온에서 광경화됨에 따라 교두 팁의 변위를 측정하였다. 시험 전에, 알루미늄 블록 내의 슬롯을 "로케이텍 플러스 스페셜 서페이스 코팅 블라스팅 머티리얼(ROCATEC PLUS SPECIAL SURFACE COATING BLASTING MATERIAL)"(미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 이에스피이로부터 입수됨)을 사용하여 샌드블라스팅(sandblasting)하고, 이어서 "릴라이엑스 세라믹 프라이머(RELYX CERAMIC PRIMER)"(쓰리엠 이에스피이)로 처리하고, 마지막으로 치과용 접착제, "애드퍼 이지 본드(ADPER EASY BOND)"(쓰리엠 이에스피이)로 처리하였다. 이어서, 처리된 슬롯을 시험하고자 하는 치과용 조성물(대략 100 mg의 물질)로 완전히 패킹하였다. 이어서, 이 물질을, 슬롯 내의 이 물질과 거의 접촉하게(1 mm 미만) 위치된 치과용 큐어링 램프(curing lamp)("엘리파르(ELIPAR) S-10", 쓰리엠 이에스피이)로 1분 동안 조사하고 나서, 램프를 끄고 9분 후에 교두 변위(마이크로미터 단위)를 기록하였다. 모든 교두 변위 값은 2회 반복된 측정으로부터의 산술평균한 결과였다.

[0306] **예비 실시예 1: 2-[6-[2-(2-메틸프로프-2-에노일옥시)에틸설파닐카르보티오일설파닐]헥실설파닐카르보티오일설파닐]에틸 2-메틸프로프-2-에노에이트의 제조**

[0307] 오일 중 수소화나트륨의 현탁액(60% 분산물, 2.1 g, 55 mmol, 미국 매사추세츠주 워드힐 소재의 알파 에이사로부터 입수가능함)을 10 mL 분액들의 석유 에테르로 3회 세척하고, 이어서 테트라하이드로푸란(50 mL)을 첨가하고, 분산물을 실온에서 교반하였다. 테트라하이드로푸란(15 mL) 중 1,6-헥산다이티올(3.75 g, 25 mmol, 알파 에이사로부터 입수가능함)의 용액을 적가하였다. 30분 후, 테트라하이드로푸란(15 mL) 중 이황화탄소(4.0 g, 53 mmol, 미국 뉴저지주 깁스타운 소재의 이엠디 케미칼즈로부터 입수가능함)의 용액을 적가하였다. 30분 후, 테트라하이드로푸란(20 mL) 중 2-[(메틸설포닐)옥시]에틸 2-메틸아크릴레이트(문헌[M.J. Benes and J. Peska in Collect. Czech. Chem. Commun., 1983, 48, 3065-3070]에 의해 보고된 절차에 의해 제조됨)(10.4 g, 50 mmol)의 용액을 적가하고, 혼합물을 하룻밤 교반하였다. 페노티아진(5 mg, 0.03 mmol, 알파 에이사로부터 입수가능함)의 첨가 후에, 감압에서 반응 혼합물로부터 용매를 제거하였으며, 잔류물을 메틸렌 클로라이드(150 mL) 중에 흡수시키고, 물 중 중탄산나트륨의 포화 용액(50 mL)으로 세척하였다. 층들을 분리하고, 메틸렌 클로라이드 층을 탄산칼륨으로 건조시키고, 여과하고, 용매를 감압 하에서 제거하여, 오렌지색 오일로서 9.9 g의 원하는 생성물을 얻었으며, 이는 정치 시에 결정화되었다. 생성물의 구조를 NMR 분석에 의해 확인하였다. 트라이티오카르보네이트의 탄소 스펙트럼이 특히 유용한 정보를 주는데, 이는 트라이티오카르보네이트 기의 탄소가, 지금의 경우에서와 같이, 델타 스케일 상에서 약 224에서, 멀리 떨어진 다운필드에서 공명한다는 점에서 그러하다. 이 부가-단편화제는 표 1에 "Prep 1"로 열거되어 있다.

[0308] **예비 실시예 2: 평균 4개의 트라이티오카르보네이트 기를 갖는, 메타크릴레이트 말단화된 트라이티오카르보네이**

트 올리고머의 제조.

[0309] 오일 중 수소화나트륨의 현탁액(60% 분산물, 3.4 g, 89 mmol, 미국 매사추세츠주 워드힐 소재의 알파 에이사로부터 입수가능함)을 15 mL 분액들의 석유 에테르로 3회 세척하고, 이어서 테트라하이드로푸란(75 mL)을 첨가하고, 분산물을 실온에서 교반하였다. 테트라하이드로푸란(15 mL) 중 1,6-헥산다이티올(6.0 g, 40 mmol, 알파 에이사로부터 입수가능함)의 용액을 적가하였다. 30분 후, 테트라하이드로푸란(15 mL) 중 이황화탄소(6.4 g, 84 mmol, 미국 뉴저지주 깁스타운 소재의 이엠디 케미칼즈로부터 입수가능함)의 용액을 적가하였다. 30분 후, 테트라하이드로푸란(15 mL) 중 1,3-다이브로모프로판(4.0 g, 20 mmol, 알파 에이사로부터 입수가능함)의 용액을 적가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하고, 이어서 테트라하이드로푸란(15 mL) 중 2-[(메틸설포닐)옥시]에틸 2-메틸아크릴레이트(문헌[M.J. Benes and J. Peska in *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1983, *48*, 3065-3070]에 의해 보고된 절차에 의해 제조됨)(8.4 g, 40 mmol)의 용액을 적가하고, 혼합물을 하룻밤 교반하였다. 페노티아진(5 mg, 0.03 mmol, 알파 에이사로부터 입수가능함)의 첨가 후에, 감압에서 반응 혼합물로부터 용매를 제거하였으며, 잔류물을 메틸렌 클로라이드(150 mL) 중에 흡수시키고, 물 중 중탄산나트륨의 포화 용액(50 mL)으로 세척하였다. 층들을 분리하고, 메틸렌 클로라이드 층을 탄산칼륨으로 건조시키고, 여과하고, 용매를 감압 하에서 제거하여, 오렌지색 오일로서 9.4 g의 원하는 생성물을 얻었으며, 그의 구조는 NMR 분석에 의해 확인하였다.

[0310] 이 부가-단편화제는 표 1에 "Prep 2"로 열거되어 있다.

[0311] **예비 실시예 3 및 예비 실시예 4: 평균 6개(실시예 3) 또는 8개(실시예 4)의 트라이티오카르보네이트 기를 갖는, 메타크릴레이트 말단화된 트라이티오카르보네이트 올리고머의 제조.**

[0312] 실시예 1 및 실시예 2에 기재된 것과 유사한 방식으로 평균 6개 또는 8개의 트라이티오카르보네이트 기를 갖는, 메타크릴레이트 말단화된 트라이티오카르보네이트 올리고머의 제조를 수행하였다. 실시예 3("육량체")의 경우, 비스-트라이티오카르보네이트 2가 음이온 대 1,3-다이브로모프로판의 몰비는 3:2였으며; 실시예 4("팔량체")의 경우, 비스-트라이티오카르보네이트 2가 음이온 대 1,3-다이브로모프로판의 몰비는 4:3이었다. 두 경우 모두, 생성물 올리고머의 NMR 분석은 원하는 생성물과 일치하였다.

[0313] 이 부가-단편화제는 표 1에 "Prep 3" 및 "Prep 4"로 열거되어 있다.

[0314] 표 1에 나타낸 성분들을 균일한 분산물로 혼합함으로써 치과용 수지에 적합한 페이스트 조성물을 제조하였다. 표에 나타낸 양은 중량% 단위이다. 예 C1(AFM을 함유하지 않음) 및 예 2 내지 예 11의 조성물을 전술된 응력 시험 방법에 따라 시험하였다. 결과가 마이크로미터 단위로 하기의 표 1에 나타나 있다.

[0315] [표 1]

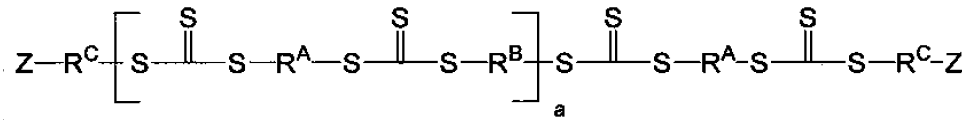
[0316]

예	C-1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
재료											
Prep 1	0	1.00	2.00	0	0	0	0	0	0	0	0
Prep 2	0	0	0	1.00	2.00	0	0	0	0	0	0
Prep 3	0	0	0	0	0	1.00	2.00	3.00	0	0	0
Prep 4	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00	2.00	3.00
DPIPF6	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
CPQ	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
EDMAB	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
MHP	9.26	9.00	8.83	9.00	8.83	9.00	8.83	8.47	9.00	8.83	8.47
UDMA	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
HEMA	11.00	10.68	10.25	10.68	10.25	10.68	10.25	10.06	10.68	10.25	10.06
bisGMA	14.82	14.40	14.00	14.40	14.00	14.40	14.00	13.55	14.40	14.00	13.55
YbF3	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Z250 충전제	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00
총 %	100.00	99.00	98.00	99.00	98.00	99.00	98.00	97.00	99.00	98.00	97.00
교두 변위	5.17	3.52	2.22	2.48	0.98	4.60	1.57	1.01	5.40	4.31	2.84

[0317] 본 발명은 하기의 실시 형태를 제공한다:

[0318] 1. 화학식 I의 부가-단편화제:

[0319] [화학식 I]

[0320] 

[0321] 상기 식에서,

[0322] R^A는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0323] R^B는 각각 독립적으로 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0324] R^C는 각각 독립적으로 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0325] 하첨자 a는 0 내지 60이며, 바람직하게는 0 내지 20이며, 가장 바람직하게는 0 내지 10이고;

[0326] Z는 에틸렌계 불포화 중합성 기를 포함함.

[0327] 2. R^A, R^B 및 R^C는 각각 독립적으로 2 내지 10개의 탄소 원자의 알킬렌인, 실시 형태 1의 부가-단편화제.

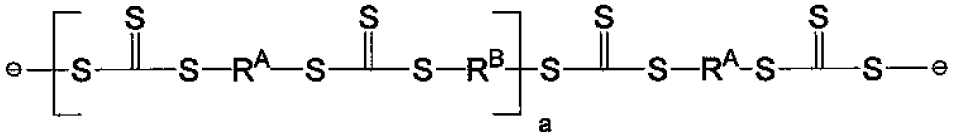
[0328] 3. 하첨자 a는 1 이상인, 선행하는 실시 형태들 중 어느 하나의 실시 형태의 부가-단편화제.

[0329] 4. Z-R^C-는 $H_2C=CH-CH_2-O-C_3H_6-$, $H_2C=CH-CH_2-C_6H_{12}-$, $H_2C=CH-$사이클로-$C_6H_{10}-$, $H_2C=CH-$페닐-, $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C(CH_3)=CH_2)-CH_2-$, $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-$, $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2CH_2-N(H)-C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-$, $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$, $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$, $CH_3-(CH_2)_7-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$, $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(-O-(O)C(H)=CH_2)-CH_2-$ 및 $H_2C=C(H)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(-O-(O)C(H)=CH_2)-CH_2-$, 및 $CH_3-(CH_2)_7-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-$로부터 선택되는, 선행하는 실시 형태들 중 어느 하나의 실시 형태의 부가-단편화제.

[0330] 5. 하첨자 a는 0 내지 10인, 실시 형태 1의 부가-단편화제.

[0331] 6. 선행하는 실시 형태들 중 어느 하나의 실시 형태의 부가-단편화제의 제조 방법으로서,

[0332] 하기 화학식의 2가 음이온을,

[0333] 

[0334] 상기 식에서,

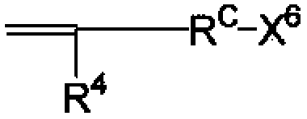
[0335] R^A는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

[0336] R^B는 각각 독립적으로 (헤테로)하이드로카르빌 기이고;

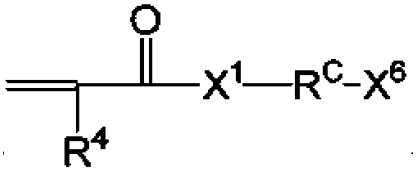
[0337] 하첨자 a는 0 내지 60임,

[0338] 화학식 IIIa 또는 화학식 IIIb의 불포화 화합물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법:

[0339] [화학식 IIIa]

[0340] 

[0341] [화학식 IIIb]



[0342]

[0343] 상기 식에서,

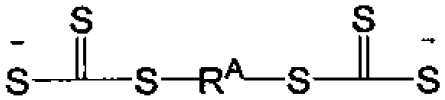
[0344] X^6은 이탈 기이고,

[0345] X^1은 -O- 또는 $-NR^4$-이고,

[0346] R^4는 수소, 또는 C_1 내지 C_4 알킬 기이고,

[0347] R^C는 (헤테로)하이드로카르빌 연결 기임.

[0348] 7. 트라이티오카르보네이트는, 하기 화학식의 2가 음이온성 트라이티오카르보네이트 화합물을,



[0349]

[0350] 상기 식에서, R^A는 (헤테로)하이드로카르빌 기임,

[0351] 하기 화학식의 화합물과 접촉시킴으로써 제조되는, 실시 형태 6의 방법:

[0352] $X-R^B-X$

[0353] 상기 식에서, R^B는 (헤테로)하이드로카르빌 연결 기이고,

[0354] X는 이탈 기임.

[0355] 8. 각각의 R^A, R^B 및 R^C는 독립적으로 알킬렌인, 실시 형태 6 또는 실시 형태 7의 방법.

[0356] 9. 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나의 실시 형태의 부가-단편화 올리고머, 적어도 하나의 자유-라디칼 중합성 단량체, 및 개시제를 포함하는, 중합성 조성물.

[0357] 10. 중합성 조성물은

[0358] a) 85 내지 100 중량부의 (메트)아크릴산 에스테르;

[0359] b) 0 내지 15 중량부의 산 작용성 에틸렌계 불포화 단량체;

[0360] c) 0 내지 10 중량부의 산 비작용성, 에틸렌계 불포화 극성 단량체;

[0361] d) 0 내지 5 부의 비닐 단량체; 및

[0362] e) a) 내지 d)의 총 단량체 100 중량부를 기준으로 0 내지 100 부의 다작용성 (메트)아크릴레이트와,

[0363] f) a) 내지 e) 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 20 중량부의 부가-단편화 올리고머, 및

[0364] g) 개시제를 포함하는, 실시 형태 9의 중합성 조성물.

[0365] 11. 중합성 조성물은 0.01 내지 100 부의 다작용성 (메트)아크릴레이트를 추가로 포함하는, 실시 형태 9 또는 실시 형태 10의 중합성 조성물.

[0366] 12. 중합성 조성물은 광개시제를 포함하는, 실시 형태 9 내지 실시 형태 11 중 어느 하나의 실시 형태의 중합성 조성물.

[0367] 13. 개시제는 열 개시제인, 실시 형태 9 또는 실시 형태 10의 중합성 조성물.

[0368] 14. 중합성 조성물은 무기 충전제를 추가로 포함하는, 실시 형태 9 내지 실시 형태 13 중 어느 하나의 실시 형태의 중합성 조성물.

[0369] 15. 충전제는 표면-개질된 실리카 충전제인, 실시 형태 14의 중합성 조성물.

[0370] 16. 중합성 조성물은 중합성 조성물의 총 중량에 대해 90 중량% 이하의 충전제를 포함하는, 실시 형태 14의 중합성 조성물.

[0371] 17. 중합성 조성물은 강인화제를 추가로 포함하는, 실시 형태 9 내지 실시 형태 16 중 어느 하나의 실시 형태의 중합성 조성물.

[0372] 18. 기재 상에 실시 형태 9 내지 실시 형태 17 중 어느 하나의 실시 형태의 중합성 조성물의 층을 포함하는, 물품.

[0373] 19. 기재 상에 실시 형태 9 내지 실시 형태 17 중 어느 하나의 실시 형태의 경화된 중합성 조성물을 포함하는, 물품.

[0374] 20. 2개의 기재를 함께 접합시키는 방법으로서,

[0375] 실시 형태 9 내지 실시 형태 15 중 어느 하나의 실시 형태의 중합성 조성물을 하나 또는 둘 모두의 기재의 표면에 코팅하는 단계;

[0376] 코팅된 표면들을, 선택적으로 가압 하에, 접촉시키는 단계; 및

[0377] 중합성 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는, 방법.

[0378] 21. 2개의 기재를 함께 접합시키는 방법으로서,

[0379] 실시 형태 9 내지 실시 형태 15 중 어느 하나의 실시 형태의 중합성 조성물을 하나 또는 둘 모두의 기재의 표면에 코팅하는 단계 - 여기서, 중합성 조성물의 코팅은 적어도 부분적으로 경화됨 -;

[0380] 코팅된 표면들을, 선택적으로 가압 하에, 접촉시키는 단계; 및

[0381] 필요한 경우, 중합성 조성물을 추가로 경화시키는 단계를 포함하는, 방법.

[0382] 22. 하나 이상의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 (메트)아크릴레이트 올리고머, 및 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나의 실시 형태의 부가-단편화제를 포함하는, 하드코트 조성물.

[0383] 23. 하드코트 조성물은

[0384] a) 0.1 내지 10 중량%의 화학식 I의 부가-단편화 올리고머;

[0385] b) 20 내지 80 중량%의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 및/또는 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머;

[0386] c) 0 내지 25 중량% 범위의 (메트)아크릴레이트 희석제; 및

[0387] d) 20 내지 75 중량%의 실리카를 포함하는, 실시 형태 22의 하드코트 조성물.

[0388] 24. 경화성 치과용 조성물로서,

[0389] a) 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 적어도 하나의 치과용 수지;

[0390] b) 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나의 실시 형태의 부가-단편화 올리고머; 및

[0391] c) 선택적으로 무기 산화물 충전제를 포함하는, 경화성 치과용 조성물.

[0392] 25. 치과용 수지의 에틸렌계 불포화 기는 (메트)아크릴레이트 기인, 실시 형태 24의 치과용 조성물.

[0393] 26. 치과용 수지는 굴절률이 1.50 이상인 방향족 단량체를 포함하는, 실시 형태 24 또는 실시 형태 25의 치과용 조성물.

[0394] 27. 치과용 수지는 저 부피 수축 수지인, 실시 형태 24 또는 실시 형태 25의 치과용 조성물.

[0395] 28. 치과용 수지는 아이소시아누레이트 수지, 트라이사이클로데칸 수지, 환형 알릴 설파이드 수지; 메틸렌 다이티에판 실란 수지; 및 폴리(메트)아크릴로일-함유 수지, 또는 이들의 혼합물인, 실시 형태 24 내지 실시 형

태 27 중 어느 하나의 실시 형태의 치과용 조성물.

[0396] 29. 경질화된 치과용 조성물은 6.0, 또는 4.0, 또는 3.0, 또는 2.0 마이크로미터 이하의 응력 변위를 나타내는, 실시 형태 24 내지 실시 형태 27 중 어느 하나의 실시 형태의 치과용 조성물.

[0397] 30. 치과용 조성물은 에톡실화 비스페놀 A 다이메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 비스페놀 A 다이글리시딜 다이메타크릴레이트, 우레탄 다이메타크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 글리세롤 다이메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 다이메타크릴레이트(NPGDMA), 폴리에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 다른 (메트)아크릴레이트 단량체를 추가로 포함하는, 실시 형태 24 내지 실시 형태 29 중 어느 하나의 실시 형태의 치과용 조성물.

[0398] 31. 나노입자 무기 산화물 충전제를 추가로 포함하는, 실시 형태 24 내지 실시 형태 30 중 어느 하나의 실시 형태의 치과용 조성물.

[0399] 32. 무기 산화물 나노입자는 실리카, 지르코니아, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 실시 형태 31의 치과용 조성물.

[0400] 33. 무기 산화물 나노입자는 나노클러스터의 형태인, 실시 형태 31 또는 실시 형태 32의 치과용 조성물.

[0401] 34. 치과용 조성물은 표면-개질된 무기 산화물 충전제를 포함하는, 실시 형태 24 내지 실시 형태 33 중 어느 하나의 실시 형태의 치과용 조성물.

[0402] 35. 치아 표면의 처리 방법으로서,

[0403] a) 실시 형태 24 내지 실시 형태 34 중 어느 하나의 실시 형태의 경화성 치과용 수지를 제공하는 단계;

[0404] b) 치과용 조성물을 대상체의 입 안의 치아 표면 상에 두는 단계; 및

[0405] c) 경질화성 치과용 조성물을 경질화시키는 단계를 포함하는, 방법.

[0406] 36. 치과용 조성물은 치과용 수복 조성물인, 실시 형태 35의 방법.

[0407] 37. 적어도 부분적으로 경화된 실시 형태 24 내지 실시 형태 34 중 어느 하나의 실시 형태의 경화성 치과용 조성물을 포함하는, 치과용 물품.

[0408] 38. 치아 표면의 처리 방법으로서,

[0409] 실시 형태 37에 따른 적어도 부분적으로 경질화된 치과용 물품을 제공하는 단계,

[0410] 치과용 물품을 대상체의 입 안의 치아 표면 상에 접착시키는 단계를 포함하는, 방법.

[0411] 39. 만능 치과용 수복재로서,

[0412] a) 적어도 2개의 중합성 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 15 내지 30 중량%의 경화성 치과용 수지;

[0413] b) 70 내지 85 중량%의 무기 충전제, 바람직하게는 표면-개질된 충전제;

[0414] c) a) 및 b) 100 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부의 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나의 실시 형태의 부가-단편화 올리고머를 포함하며,

[0415] 상기 경화성 조성물은 개시제 및;

[0416] 2% 미만의 안정제, 안료 등을 추가로 포함하는, 만능 치과용 수복재.

[0417] 40. 유동성 수복 복합재로서,

[0418] a) 적어도 2개의 중합성 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 25 내지 50 중량%의 경화성 치과용 수지;

[0419] b) 30 내지 75 중량%의 무기 충전제;

[0420] c) a) 및 b) 100 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부의 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나의 실시 형태의 부가-단편화 올리고머;

[0421] d) 개시제;

[0422] e) 2% 미만의 안정제 및 안료, 및

[0423] f) 선택적으로 5 내지 60 중량%의 산 작용성 기를 갖는 단량체를 포함하는, 유동성 수복 복합재.

[0424] 41. 수지-개질된 유리-이오노머 접착제로서,

[0425] a) 10 내지 25 중량%의 부분 (메트)아크릴레이트화 폴리(메트) 아크릴산;

[0426] b) 5 내지 20%의 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트;

[0427] c) 30 내지 60%의 플루오로알루미노규산염(FAS) 산 반응성 유리;

[0428] d) 0 내지 20%의 산 비반응성(non-acid reactive) 충전제, 바람직하게는 표면-처리된 산 비반응성 충전제;

[0429] e) 10 내지 20%의 물; 및

[0430] f) a) 및 b) 100 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량%의 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나의 실시 형태의 부가-단편화 올리고머;

[0431] g) 개시제를 포함하는, 수지-개질된 유리-이오노머 접착제.

[0432] 42. 플루오로알루미노규산염은 실란 메타크릴레이트 표면-처리된 플루오로알루미노규산염인, 실시 형태 41의 수지-개질된 유리-이오노머 접착제.

[0433] 43. 치과용 접착제로서,

[0434] a) 30 내지 80 중량%의 모노 (메트)아크릴레이트 단량체;

[0435] b) 1 내지 10 중량%의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체;

[0436] c) 5 내지 60 중량%의 (포스페이트, 포스포네이트, 카르복실레이트, 설폰산을 포함하는) 산 작용기를 갖는 단량체;

[0437] d) 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 폴리(메트)아크릴산 메타크릴레이트 단량체;

[0438] e) a) 내지 d) 100 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량%의 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 하나의 실시 형태의 부가-단편화 올리고머;

[0439] f) 개시제;

[0440] g) a) 내지 d) 100 중량부에 대해 0 내지 30%의 무기 충전제, 바람직하게는 표면-개질된 무기 충전제;

[0441] h) a) 내지 d) 100 중량부에 대해 0 내지 25 중량%의 용매;

[0442] i) a) 내지 d) 100 중량부에 대해 0 내지 25 중량%의 물; 및

[0443] 2% 미만의 안정제 및 안료를 포함하는, 치과용 접착제.