



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105683257 B

(45)授权公告日 2018.02.13

(21)申请号 201480056912.9

L·R·克雷普斯基

(22)申请日 2014.10.06

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105683257 A

代理人 陈长会 吕小羽

(43)申请公布日 2016.06.15

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据
61/891,424 2013.10.16 US

C08G 75/00(2006.01)

C08F 2/38(2006.01)

A61K 6/083(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.04.15

C07C 323/54(2006.01)

C09D 4/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/059236 2014.10.06

C08F 290/06(2006.01)

C08L 51/08(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/057413 EN 2015.04.23

(56)对比文件

US 2012/0295228 A1,2012.11.22,

CN 103328437 A,2013.09.25,

US 2012/0202917 A1,2012.08.09,

US 2008/0269460 A1,2008.12.30,

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

审查员 张德强

(72)发明人 A·R·弗诺夫 W·H·莫泽
A·S·阿比尔雅曼 G·D·乔利

权利要求书2页 说明书31页

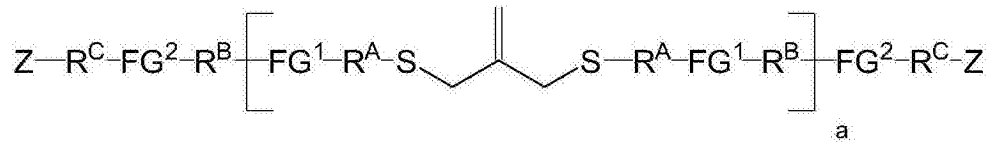
(54)发明名称

包含烯丙基二硫化物的加成-断裂低聚物

(57)摘要

本发明描述了一种包含烯丙基二硫化物基团的加成-断裂低聚物。可以将所述低聚物加入可聚合组合物中以提供不稳定交联,所述不稳定交联可以在聚合过程中裂解并重组。

1. 一种由下式表示的加成-断裂低聚物:



其中

R^A 为烃基基团或杂烃基基团;

R^B 各自独立地为烃基基团或杂烃基基团;

R^C 各自独立地为烃基基团或杂烃基基团;

下标a大于1;

FG^1 和 FG^2 各自独立地为连接所示的 R^A 、 R^B 和 R^C 基团的官能团;其中 FG^1 和 FG^2 选自酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯、醚、胺、酸酐、硫酸酯、硫酸醚官能团,并且

Z包含烯键式不饱和的可聚合基团。

2. 根据权利要求1所述的加成-断裂剂,其中下标a为2至20。

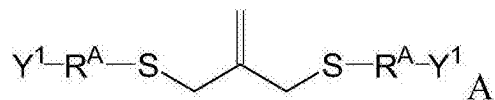
3. 根据权利要求1所述的加成-断裂剂,其中下标a为2至10。

4. 根据权利要求1所述的加成-断裂剂,其中 R^A 、 R^B 和 R^C 各自独立地为具有2至10个碳原子的亚烷基。

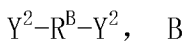
5. 根据权利要求1所述的加成-断裂剂,其中 $Z-R^C$ 选自 $H_2C=CH-CH_2-O-C_3H_6-$ 、 $H_2C=CH-CH_2-C_6H_{12}-$ 、 $H_2C=CH-$ 环基- $C_6H_{10}-$ 、 $H_2C=CH-$ 苯基-、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O)-C(CH_3)=CH_2-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2CH_2-N(H)-C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O)-C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2-CH_2-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O)-C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2-CH_2-$ 、 $CH_3-(CH_2)_7-CH(O)-C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2-CH_2-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(O)-C(H)=CH_2-CH_2-$ 和 $H_2C=C(H)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(O)-C(H)=CH_2-CH_2-$ 和 $CH_3-(CH_2)_7-CH(O)-C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2-CH_2-$ 。

6. 一种制备根据权利要求1所述的加成-断裂剂的方法,所述方法包括以下步骤:

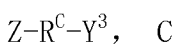
将由下式表示的化合物:



其中 R^A 为烃基基团或杂烃基基团,并且 Y^1 为亲核官能团或亲电子官能团;与由下式表示的化合物:



其中 R^B 各自独立地为烃基基团或杂烃基基团,并且 Y^2 为与 Y^1 基团共反应的亲核官能团或亲电子官能团;以及与由下式表示的化合物进行反应:



其中 R^C 各自独立地为烃基基团或杂烃基基团,并且 Y^3 为与 Y^2 基团共反应的亲核官能团或亲电子官能团。

7. 一种可聚合组合物,所述可聚合组合物包含根据权利要求1至5中任一项所述的加成-断裂低聚物、至少一种可自由基聚合的单体、和引发剂。

8. 根据权利要求7所述的可聚合组合物,所述可聚合组合物包含:

a) 85至100重量份的(甲基)丙烯酸酯;

b) 0至15重量份的酸官能烯键式不饱和单体;

c) 0至10重量份的非酸官能、烯键式不饱和极性单体;

d) 0至5份的乙烯基单体;和

e) 0至100份的多官能(甲基)丙烯酸酯;

以上基于100重量份的总单体a)至d)计,以及

f) 基于100重量份的a)至e)计,0.1至20重量份的所述加成-断裂低聚物,和

g) 引发剂。

9. 根据权利要求8所述的可聚合组合物,所述可聚合组合物还包含0.01至100份的多官能(甲基)丙烯酸酯。

10. 根据权利要求7至9中任一项所述的可聚合组合物,所述可聚合组合物还包含增韧剂。

11. 一种制品,所述制品包括位于基材上的根据权利要求7至10中任一项所述的可聚合组合物的层。

包含烯丙基二硫化物的加成-断裂低聚物

背景技术

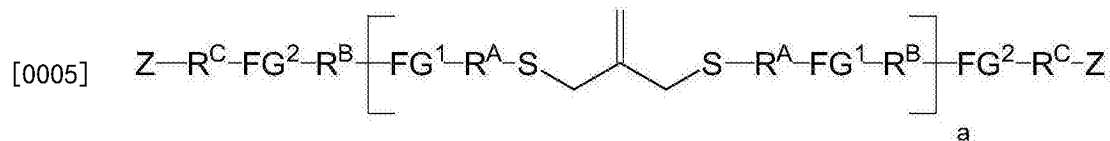
[0001] 本公开提供了用于低应力可聚合组合物中的新型加成-断裂低聚物。自由基聚合反应随着单体转化为聚合物而通常伴有体积减小。体积收缩在经固化的组合物中产生应力，从而导致微裂纹和变形。转移到经固化的组合物与基材之间的界面处的应力能够引起粘附失效，并能够影响经固化的组合物的耐久性。

[0002] 本公开的交联低聚物通过包括能够在聚合过程中裂解并重组的不稳定交联而提供应力消除。交联裂解可以提供这样的机制，其允许网络重组、消除聚合应力，并阻止高应力区域的发展。本发明的交联低聚物还可以通过延迟胶凝点而提供应力消除，在所述胶凝点处可聚合组合物从粘性材料转变为粘弹性固体。可聚合混合物保持粘性的时间越长，物料流能够在聚合过程中缓解应力的可利用时间就越多。

发明内容

[0003] 加成-断裂交联低聚物提供了新型的应力降低交联低聚物，该应力降低交联低聚物应用于牙齿修复剂、薄膜、硬质涂层、复合物、粘合剂以及经受应力降低的其他应用中。另外，交联的加成-断裂过程导致了链转移事件，这提供了可进一步官能化的新型聚合物。

[0004] 本公开提供了下列通式的加成-断裂低聚物：



[0006] 其中

[0007] R^A 为(杂)烃基基团，

[0008] R^B 各自独立地为(杂)烃基基团；

[0009] R^C 各自独立地为(杂)烃基基团；

[0010] 下标x大于1；优选地为2至20，最优选地为2至10；

[0011] FG^1 、 FG^2 和 FG^3 各自独立地为连接所示的R基团的官能团；

[0012] Z包含烯键式不饱和的可聚合基团。

[0013] 当下标a大于1时，低聚物将具有至少两个烯丙基二硫化物基团。在一些实施例中，a为2至20，并且优选地为2至10。应当理解，式I可以为低聚物的混合物，因此a的平均值可以为非整数。在一些实施例中， R^A 、 R^B 和 R^C 中的每一个独立地为亚烷基基团，任选地被一个或多个处于链中的氧、氮或硫杂原子取代。在一些优选的实施例中， R^A 、 R^B 和 R^C 中的每一个独立地为具有2至20个、优选2至10个碳原子的亚烷基基团。

[0014] 可以将式I的加成-断裂低聚物加入可聚合的单体混合物中，以降低聚合反应诱发的应力。由于该加成-断裂低聚物具有两个烯键式不饱和的“Z”基团，因此该低聚物还在交联不稳定的情况下充当加成-断裂交联低聚物。本公开还提供了一种制备式I的加成-断裂低聚物的方法，如本文进一步所公开。

[0015] 本公开还提供了一种可聚合组合物，该可聚合组合物包含加成-断裂低聚物和一

种或多种可自由基聚合的单体,该加成-断裂低聚物使所得聚合物的收缩和应力降低。该加成-断裂低聚物通过加成-断裂过程用作链转移低聚物,凭借所述加成-断裂过程,交联在聚合反应期间是不稳定的且连续不断地裂解并重组,从而降低了基于聚合反应的应力。

[0016] 在一些实施例中,可聚合组合物可用于涂层、特别是硬质涂层中。

[0017] 如本文所用:

[0018] “(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯基团和甲基丙烯酸酯基团两者;即,包括酯和酰胺两者在内;

[0019] “可固化的”或“可聚合的”意指可借助于自由基聚合、化学交联、辐射交联等将组合物转化成固态的基本上不流动的材料;

[0020] “烷基”包括直链、支链和环状烷基基团并且包括未取代和取代的烷基基团。除非另外指明,否则烷基基团通常包含1至20个碳原子。如本文所用,“烷基”的示例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和降冰片基等。除非另外指明,否则烷基基团可为一价或多价的,即一价烷基或多价亚烷基;

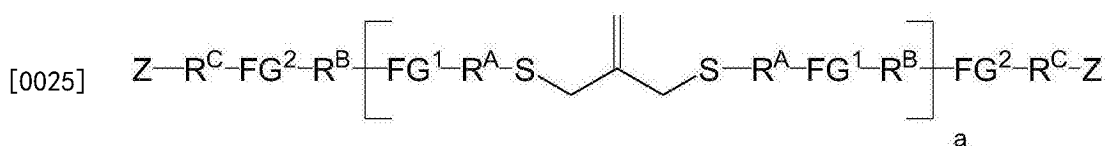
[0021] “杂烷基”包括具有一个或多个独立地选自S、O和N的杂原子的直链、支链和环状烷基基团,所述烷基基团包括未取代和取代的烷基基团两者。除非另外指明,否则杂烷基基团通常包含1至20个碳原子。“杂烷基”为下文所述“包含一个或多个S、N、O、P或Si原子的烃基”的子集。如本文所用,“杂烷基”的示例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧杂庚基、3-(三甲基甲硅烷基)-丙基、4-二甲基氨基丁基等。除非另外指明,否则杂烷基基团可以是一价的或多价的,即一价杂烷基或多价杂亚烷基。

[0022] “芳基”为包含5-18个环原子的芳族基团并且可包含任选的稠环,该稠环可为饱和的、不饱和的或芳族的。芳基基团的示例包括苯基、萘基、联苯基、菲基和蒽基。杂芳基为包含1-3个杂原子诸如氮、氧或硫的芳基并且可包含稠环。杂芳基基团的一些示例为吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、咪唑基、吡唑基、咪唑基、吡啶基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。除非另外指明,否则芳基和杂芳基基团可为一价或多价的,即一价芳基或多价亚芳基;

[0023] “(杂)烃基”包括烃基烷基和芳基基团,以及杂烃基杂烷基和杂芳基基团,后者包含一种或多种链中(处于链中的)氧杂原子,诸如醚、硫杂或氨基基团。杂烃基可任选地包含一种或多种链中(处于链中的)官能团,所述官能团包括酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团。除非另外指明,否则非聚合的(杂)烃基基团通常包含1至60个碳原子。除了以上对于“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”所述的那些外,如本文使用的此类杂烃基的一些示例还包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯基氨基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂己基-6-苯基。

具体实施方式

[0024] 本公开提供了以下通式的加成-断裂低聚物:



[0026] 其中

[0027] R^A 为(杂)烃基基团,

[0028] R^B 各自独立地为(杂)烃基基团;

[0029] R^C 各自独立地为(杂)烃基基团;

[0030] FG^1 、 FG^2 和 FG^3 各自独立地为连接所示R基团的官能团;

[0031] 下标a大于1;优选地为2至20,最优选地为2至10;

[0032] Z包含烯键式不饱和的可聚合基团。

[0033] 更具体地, R^A 、 R^B 和 R^C 基团中的每一个基团包含最多34个、优选最多18个、更优选2至10个碳原子以及任选的氧和氮原子、任选的链中(处于链中的)醚、酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯基团。优选地, R^A 、 R^B 和 R^C 基团独立地选自 C_2 - C_{10} 亚烷基,任选地被醚氧原子(例如,- C_2H_4 -O- C_2H_4 -)或硫杂硫原子(例如,- C_2H_4 -S- C_2H_4 -)取代。在一些实施例中, R^A 、 R^B 和 R^C 基团可以为羟基取代的亚烷基,例如,- CH_2 -CHOH- CH_2 -。另外,式I的化合物中应当不含过氧键,即,O-O、N-O、S-O、N-N、N-S键。

[0034] 更具体地,FG基团是制备如下所述的加成-断裂剂时形成的官能团。 FG^1 、 FG^2 和 FG^3 包括通过加成、缩合和置换反应诸如酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯、醚、胺、酸酐、硫酸酯、硫酸醚以及本领域中已知的其他反应所形成的那些。

[0035] 关于Z基团,尤其可用的Z- R^C -基团包括 $H_2C=CH-CH_2-O-C_3H_6-$ 、 $H_2C=CH-CH_2-C_6H_{12}-$ 、 $H_2C=CH$ -环基- $C_6H_{10}-$ 、 $H_2C=CH$ -苯基- CH_2- 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O)-(O)C(CH_3)=CH_2-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2CH_2-N(H)-C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O)-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2-$

[0036] CH_2- 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O)-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2-CH_2-$ 、 $CH_3-(CH_2)_7-CH(O)-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2-CH_2-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(O)-(O)C(H)=CH_2-CH_2-$ 和 $H_2C=C(H)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(O)-(O)C(H)=CH_2-CH_2-$ 和 $CH_3-(CH_2)_7-CH(O)-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2-CH_2-$ 。

[0037] 本公开提供了具有下列官能团的加成-断裂低聚物:1)至少两个不稳定的加成-断裂基团(烯丙基二硫化物),该基团可裂解并重组以消除应变,2)至少两个可自由基聚合的基团。此外,该加成-断裂低聚物可使聚合物交联。交联聚合物可通过在可自由基聚合的单体存在下聚合加成-断裂低聚物而原位交联,或者具有可聚合基团的现存聚合物可以与加成-断裂低聚物组合并交联。

[0038] 可以将加成-断裂低聚物加入可聚合的单体混合物中,以降低聚合反应诱发的应力。该低聚物还可以在交联不稳定的情况下充当加成-断裂交联低聚物。本公开还提供了一种制备式I的加成-断裂低聚物的方法,如本文进一步所公开。

[0039] 本发明还提供了一种可固化组合物,该可固化组合物包含加成-断裂低聚物 and 一种或多种可自由基聚合的单体,所述加成-断裂低聚物降低了所得聚合物的应力。该加成-断裂低聚物通过加成-断裂过程用作链转移低聚物,凭借所述加成-断裂过程,交联在聚合反应期间是不稳定的且连续不断地裂解并重组,从而降低了基于聚合反应的应力。

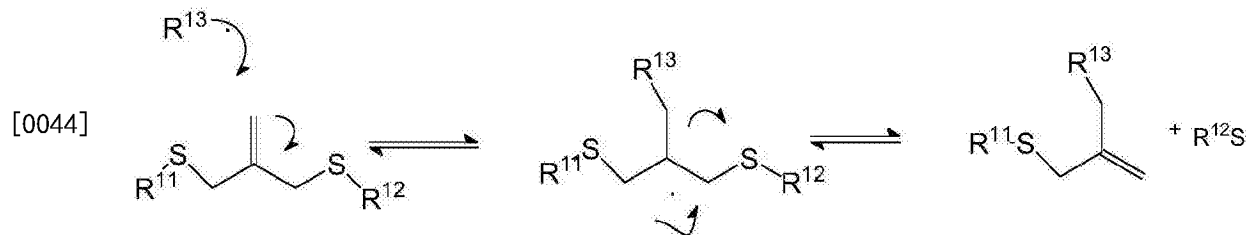
[0040] 在许多实施例中,通过控制低聚物的分子量,加成-断裂功能的效应(应力消除)可与交联密度无关。在一些实施例中,所需的加成断裂低聚物的重量针对相同程度的应力弛

豫而言小于结构上等同的(即,连接基团和端基)非低聚的加成-断裂低聚物。另外,本发明的加成-断裂低聚物具有比能与之相比的非低聚的加成-断裂低聚物更高的粘度,该非低聚的加成-断裂低聚物可用于改进粘度,这对于某些涂布技术而言可能是期望的。

[0041] 据信,加成-断裂低聚物沿循如下列方案1所示的加成-断裂路径。在该方案中,式I的加成-断裂低聚物的交联低聚物以简化形式示出,其中 R^{11} 和 R^{12} 表示式I的低聚物的低聚链或它们的聚合反应产物。在步骤1中,将自由基物质 $R^{13} \cdot$ 添加至交联低聚物中以形成相对较稳定的叔基。然后如步骤2所示,该交联低聚物断裂以形成所示的结构,该结构具有自由基物质 $R^{13} \cdot$ 的残基,并且消除了 R^{12} 自由基。该自由基加成可由引发剂或聚合自由基引发。

[0042] 烯键式不饱和Z基团之间的键将形成不稳定的键。加成-断裂交联低聚物的断裂提供了交联裂解的机制。不稳定加成-断裂基团的裂解可以允许聚合物网络松弛或重组,特别是在高应力区域中,从而提供潜在的应力消除机制。

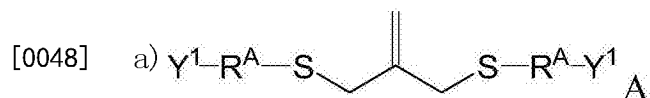
[0043] 方案1



[0045] 在加成-断裂材料的存在下,应力消除也可以是反应速率衰减(固化速率减慢)的结果。向加成-断裂交联低聚物中添加自由基生成了潜在长寿命的叔自由基(方案1,步骤1的产物)。这种长寿命的自由基中间体可以回复到起始物质,加入单体或片段中。如果断裂、逆加成和单体加成相对于加成较慢,则中间体叔自由基将会相对长寿命的。然后,这种长寿命的自由基中间体将用作自由基贮存器,从而使整个聚合过程慢下来。衰减的固化速率可能有助于延缓材料从粘性材料转变为粘弹性固体,从而延迟了胶凝点。后凝胶收缩为应力发展中的主要构成因素;因此,即使略微延迟胶凝点也可以通过允许材料能够在固化过程中额外流动一段时间而导致应力消除。

[0046] 制备

[0047] 式I的加成-断裂低聚物可通过下式的化合物之间的反应来制得:



[0049] 其中 R^A 为(杂)烃基基团,并且 Y^1 为亲核官能团或亲电子官能团;

[0050] b) $Y^2-R^B-Y^2, B$

[0051] 其中 R^B 各自独立地为(杂)烃基基团,并且 Y^2 为与 Y^1 基团共反应的亲核官能团或亲电子官能团;

[0052] c) $Z-R^C-Y^3, C$

[0053] 其中 R^C 各自独立地为(杂)烃基基团,并且 Y^3 为与 Y^2 基团共反应的亲核官能团或亲电子官能团。

[0054] 关于式I的烯丙基二硫化物,应当理解, Y^1 与 Y^2 基团之间的反应将形成 FG^1 基团,并且 Y^2 与 Y^3 基团之间的反应将形成 FG^2 官能团。通常地,B化合物相对于“A”化合物过量使用,因

此中间体具有Y²端基,其随后与“C”化合物的Y³基团发生反应。

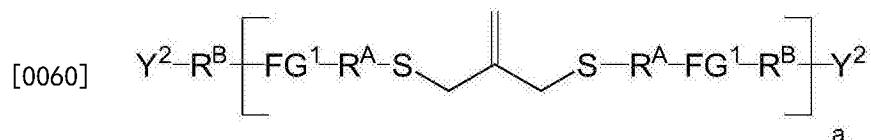
[0055] 该反应可以为单步反应,其中化合物A、化合物B和化合物C中的每一种化合物组合并使其反应生成中间体低聚物;或者可以按顺序反应,其中化合物A和化合物B首先反应,然后该低聚物被化合物C封端。A化合物、B化合物和C化合物的缩合或加成可以为纯化合物或者可使用合适的溶剂。

[0056] 可用于Y¹、Y²和Y³的反应性(和共反应性)官能团包括羟基、仲氨基、咪唑基、咪唑酮基、乙酰丙酮化物、羧基、酯、异氰酸基、环氧基、氮丙啶基、酰卤基以及环酞基团。最通常,反应在亲核官能团与亲电子官能团之间发生。在A化合物的反应性官能团包括羧酸基团(R¹=H)的情况下,B化合物的共反应性官能团X²优选地包括羟基、氨基、环氧基、异氰酸基或咪唑基基团。在A化合物的反应性官能团为酯官能团的情况下,共反应性官能团优选地包括氨基或羟基基团。

[0057] 在一个实施例中,A化合物的Y¹基团为羟基基团,并且B化合物的Y²基团为异氰酸基、环氧基、酯、咪唑基、咪唑酮基、乙酰丙酮化物、羧基、氮丙啶基、酰卤基和环酞基团。在一个实施例中,A化合物的Y¹基团为羧酸,并且B化合物的Y²基团选自异氰酸基。在另一个实施例中,A化合物的Y¹基团为羧酸,并且B化合物的Y²基团为环氧基团。在另一个实施例中,A化合物的Y¹基团为酯,并且B化合物的Y²基团选自胺和羟基基团。在一些优选的实施例中,酸官能的A化合物与环氧基官能的B化合物的反应将产生羟基官能的连接基团。例如,与缩水甘油基基团的反应将产生2-羟丙基基团,对应于式I的R^B。该基团可以用(甲基)丙烯酸酯进一步官能化。

[0058] B化合物包括具有两个亲核或亲电子官能团的(杂)烃基化合物,与A化合物的官能团发生共反应。可用的B化合物包括二醇、二卤化物、二异氰酸酯、二氮丙啶、二环氧化物,包括双官能化酯,例如羟烷基酯、羟烷基酰胺、异氰酸烷基酯和异氰酸烷基酰胺以及缩水甘油酯。

[0059] 化合物A和B的中间体低聚反应产物由下式表示:



[0061] 其中

[0062] R^A为(杂)烃基基团,

[0063] R^B各自独立地为(杂)烃基基团;

[0064] FG¹为连接所示的R^A和R^B基团的官能团;

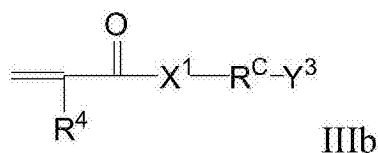
[0065] 下标a大于1;优选地为2至20,最优选地为2至10;并且Y²为亲核官能团或亲电子官能团。

[0066] 关于式I,所需的烯键式不饱和“Z”基团可经由包括加成、缩合、取代和置换反应在内的反应而掺入到低聚中间体(A化合物和B化合物的反应产物)中。烯键式不饱和部分Z可包括但不限于以下结构,包括(甲基)丙烯酰基、乙烯基、苯乙烯系和乙炔基,其在下文关于化合物的制备进行了更为全面的描述。

[0067] 一般来讲,低聚物的末端烯键式不饱和官能团通过与通式Z-R^C-Y³的化合物(“C化

合物”)反应而提供有式I的Z基团,其中Z包含烯键式不饱和基团,并且Y³为反应性官能团,可与B化合物的Y²基团反应。

[0068] 通常,低聚物中间体与下式的不饱和化合物反应:

$$\begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{R}^4 \end{array} \text{---} \text{R}^{\text{C}}\text{---Y}^3 \quad \text{IIIa 或}$$


[0069] 其中

[0070] Y³为与B化合物的Y²官能团共反应的官能团,R⁴为氢、C₁-C₄烷基基团,RC为二价(杂)烃基连接基团,其在反应性官能团Y³中加入烯键式不饱和基团,并且X¹为-O-或-NR⁴。应当理解,低聚物中间体的Y²的末端官能团与式III的Y³基团之间的反应将形成式I的Z-R^C-FG²-部分,条件是-X¹-Z不含过氧键,即,O-O、N-O、S-O、N-N、N-S键。

[0071] 可用的具有共反应性官能团的烯键式不饱和“C”化合物的代表性示例包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯,例如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2,3-二羟丙基酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯和(甲基)丙烯酸2-(2-羟乙氧基)乙酯;(甲基)丙烯酸氨基烷基酯,诸如(甲基)丙烯酸3-氨基丙酯和4-氨基苯乙炔;咪唑基化合物,诸如2-乙炔基-1,3-咪唑-5-酮、2-乙炔基-4,4-二甲基-1,3-咪唑-5-酮、2-异丙炔基-4,4-二甲基-1,3-咪唑-5-酮和2-丙炔基-4,4-二甲基-1,3-咪唑-5-酮;羧基取代的化合物,诸如(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸4-羧基苄酯;异氰酸基取代的化合物,诸如(甲基)丙烯酸异氰酸乙酯和(甲基)丙烯酸4-异氰酸环己酯;环氧基取代的化合物,诸如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯和(甲基)丙烯酸4-羟丁酯;氮丙啶基取代的化合物,诸如N-丙烯酰基氮丙啶和1-(2-丙炔基)-氮丙啶;以及丙烯酰卤,例如(甲基)丙烯酰氯。

[0072] 代表性的式III的羟基基团取代的官能化合物包括丙烯酸羟烷基酯和羟烷基丙烯酸酰胺,诸如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羟丙基甲酯、2-羟乙基(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸4-羟基环己酯、3-丙烯酰氧基苯酚、2-(4-(甲基)丙烯酰氧基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷(也称为双酚A单(甲基)丙烯酸酯)、2-丙炔-1-醇和3-丁炔-1-醇。

[0073] 代表性的式III的氨基取代的官能化合物包括2-甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、3-氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-氨基环己基(甲基)丙烯酸酯、N-(3-氨基苯基)(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰乙二胺和4-氨基苯基-4-丙烯酰胺基苯砒。

[0074] 代表性的式III的二氢唑酮基团取代的官能化合物包括:2-乙炔基-1,3-咪唑-5-酮;2-乙炔基-4-甲基-1,3-咪唑-5-酮;2-异丙炔基-1,3-咪唑-5-酮;2-异丙炔基-4-甲基-1,3-咪唑-5-酮;2-乙炔基-4,4-二甲基-1,3-咪唑-5-酮;2-异丙炔基-4,4-二甲基-1,3-咪唑-5-酮;2-乙炔基-4-甲基-4-乙基-1,3-咪唑-5-酮;2-异丙炔基-3-氧杂-1-氮杂螺[4.5]癸-1-烯-4-酮;2-乙炔基-5,6-二氢-4H-1,3-咪唑-6-酮;2-乙炔基-4,5,6,7-四氢-1,3-氧氮杂卓-7-酮、2-异丙炔基-5,6-二氢-5,5-二(2-甲基苯基)-4H-1,3-咪唑-6-酮。

嗪-6-酮、2-丙烯酰氧基-1,3-咪唑啉-5-酮、2-(2-丙烯酰氧基)乙基-4,4-二甲基-1,3-咪唑啉-5-酮、2-乙烯基-4,5-二氢-6H-1,3-咪唑啉-6-酮和2-乙烯基-4,5-二氢-4,4-二甲基-6H-1,3-咪唑啉-6-酮。

[0075] 代表性的式III的咪唑啉基取代的官能化合物包括2-乙烯基-2-咪唑啉、2-异丙烯基-2-咪唑啉、2-(5-己烯基)-2-咪唑啉、2-丙烯酰氧基-2-咪唑啉、2-(4-丙烯酰氧基苯基)-2-咪唑啉和2-甲基丙烯酰氧基-2-咪唑啉。

[0076] 代表性的式III的乙酰乙酰基取代的官能化合物包括2-(乙酰乙酰基)丙烯酸乙酯。

[0077] 代表性的式III的羧基取代的官能化合物包括(甲基)丙烯酸、3-(甲基)丙烯酰氧基-丙酸、4-(甲基)丙烯酰氧基-丁酸、2-(甲基)丙烯酰氧基-苯甲酸、3-(甲基)丙烯酰氧基-5-甲基苯甲酸、4-(甲基)丙烯酰氧基甲基-苯甲酸、邻苯二甲酸单-[2-(甲基)丙烯酰氧基-乙基]酯、2-丁炔酸和4-戊炔酸。

[0078] 代表性的式III的异氰酸基取代的官能化合物包括(甲基)丙烯酸2-异氰酸基乙酯、(甲基)丙烯酸3-异氰酸基丙酯、(甲基)丙烯酸4-异氰酸基环己酯、4-异氰酸基苯乙烯、2-甲基-2-丙烯酰基异氰酸酯、4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基羰基氨基)苯基异氰酸酯、烯丙基2-异氰酸基乙醚和3-异氰酸-1-丙烯。

[0079] 代表性的式III的环氧基取代的官能化合物包括(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸硫代缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3-(2,3-环氧丙氧基)苯酯、2-[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]-2-(4-(甲基)丙烯酰氧基-苯基)丙烷、(甲基)丙烯酸4-(2,3-环氧丙氧基)环己酯、(甲基)丙烯酸2,3-环氧环己酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯和(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己酯。

[0080] 代表性的式III的氮丙啶基取代的官能化合物包括N-(甲基)丙烯酰氮丙啶、(甲基)丙烯酸2-(1-氮丙啶基)乙酯、丙烯酸4-(1-氮丙啶基)丁酯、(甲基)丙烯酸2-[2-(1-氮丙啶基)乙氧基]乙酯、(甲基)丙烯酸2-[2-(1-氮丙啶基)乙氧基羰基氨基]乙酯、(甲基)丙烯酸12-[2-(2,2,3,3-四甲基-1-氮丙啶基)乙氧基羰基氨基]十二烷基酯和1-(2-丙烯基)氮丙啶。

[0081] 代表性的式III的酰卤基取代的官能化合物包括(甲基)丙烯酰氯、 α -氯代(甲基)丙烯酰氯、(甲基)丙烯酰氧基乙酰氯、5-己烯酰氯、2-(丙烯酰氧基)丙酰氯、3-(丙烯酰硫氧基)丙酰氯和3-(N-丙烯酰-N-甲氨基)丙酰氯。

[0082] 代表性的酸酐基团取代的官能单体包括马来酸酐、(甲基)丙烯酸酐、衣康酸酐、3-(甲基)丙烯酰氧基邻苯二甲酸酐和2-(甲基)丙烯酰氧基环己烷二羧酸酐。

[0083] 具有反应性官能团的优选烯键式不饱和化合物(“官能化丙烯酰基化合物”)包括丙烯酸羟烷基酯,诸如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯和(甲基)丙烯酸2-(2-羟乙氧基)乙酯;(甲基)丙烯酸氨烷基酯,诸如(甲基)丙烯酸3-氨基丙酯、3-氨基丙基(甲基)丙烯酰胺和4-氨基苯乙烯;咪唑啉基化合物,诸如2-乙烯基-1,3-咪唑啉-5-酮和2-丙烯基-4,4-二甲基-1,3-咪唑啉-5-酮;羧基取代的化合物,诸如(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸4-羧基苄酯;异氰酸酯基取代的化合物,诸如(甲基)丙烯酸异氰酸基乙酯和(甲基)丙烯酸4-异氰酸基环己酯;环氧基取代的化合物,诸如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯;氮丙啶基取代的化合物,诸如N-丙烯

酰氮丙啶和1-(2-丙烯基)-氮丙啶;以及丙烯酰卤化物,诸如(甲基)丙烯酰氯。

[0084] 可聚合

[0085] 本发明还提供了用于制备(甲基)丙烯酸酯均聚物和共聚物的可聚合组合物,该可聚合组合物包含式I的加成-断裂低聚物以及至少一种可聚合单体,诸如(甲基)丙烯酰单体,包括丙烯酸酯、酰胺和酸。一般来讲,式I的加成-断裂低聚物基于100重量份的总单体计优选地以0.1重量份至20重量份、更优选地以0.1重量份至10重量份、最优选地以0.1重量份至5重量份的量使用。

[0086] 在制备(甲基)丙烯酸酯聚合物中可用的(甲基)丙烯酸酯单体为非叔醇的单体(甲基)丙烯酸酯,所述醇包含1至14个碳原子并优选包含平均4至12个碳原子。

[0087] 适合用作(甲基)丙烯酸酯单体的单体的示例包括丙烯酸或甲基丙烯酸与非叔醇的酯,该非叔醇诸如乙醇、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、异辛醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、2-丙基庚醇、1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇、香茅醇、二氢香茅醇等等。在一些实施例中,优选的(甲基)丙烯酸酯单体是(甲基)丙烯酸与丁醇或异辛醇或它们的组合的酯,但是两种或更多种不同的(甲基)丙烯酸酯单体的组合是合适的。在一些实施例中,优选的(甲基)丙烯酸酯单体是(甲基)丙烯酸与衍生自可再生资源的醇(例如2-辛醇、香茅醇或二氢香茅醇)的酯。

[0088] 在一些实施例中,希望(甲基)丙烯酸酯单体包括高 T_g 单体。这些高 T_g 单体的均聚物具有至少25°C并且优选至少50°C的 T_g 。适用于本发明的合适单体的示例包括但不限于丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、丙烯酸环己酯、N-辛基丙烯酰胺和甲基丙烯酸丙酯或其组合。

[0089] 基于用于制备聚合物的100份总单体含量计(不包括多官能(甲基)丙烯酸酯的量),(甲基)丙烯酸酯单体以最多100重量份、优选85至99.5重量份的量存在。优选地,基于100份总单体含量计,(甲基)丙烯酸酯单体以90至95重量份的量存在。当包含高 T_g 单体时,共聚物可以包含最多50重量份、优选最多20重量份的(甲基)丙烯酸酯单体组分。

[0090] 聚合物还可包含酸官能单体,其中酸官能团可为酸本身,如羧酸,或者一部分可为其盐,如碱金属羧酸盐。可用的酸官能单体包括但不限于选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸或磷酸、以及它们的混合物的那些。此类化合物的示例包括选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、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-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、乙烯基膦酸以及它们的混合物的那些。

[0091] 由于其可用性,酸官能共聚物的酸官能单体通常选自烯键式不饱和羧酸,即(甲基)丙烯酸。当需要更强的酸时,酸性单体包括烯键式不饱和磺酸和烯键式不饱和膦酸。酸官能单体一般以基于100重量份总单体计0.5重量份至15重量份,优选1重量份至15重量份,最优选5重量份至10重量份的量使用。

[0092] 聚合物还可以包含极性单体。可用于制备共聚物的极性单体一定程度地为油性

且一定程度地为水溶性,并且术语“极性单体”不包括酸官能单体。

[0093] 合适的极性单体的代表性示例包括但不限于(甲基)丙烯酸2-羟乙酯;N-乙烯基吡咯烷酮;N-乙烯基己内酰胺;丙烯酰胺;单-或二-N-烷基取代的丙烯酰胺;叔丁基丙烯酰胺;二甲氨基乙基丙烯酰胺;N-辛基丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸聚(烷氧基烷基)酯类,包括(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸-2-甲氧基乙酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯;烷基乙烯基醚类,包括乙烯基甲基醚;以及它们的混合物。优选的极性单体包括选自(甲基)丙烯酸2-羟乙酯和N-乙烯基吡咯烷酮的那些。基于100重量份总单体计,极性单体可以0重量份至10重量份、优选0.5重量份至5重量份的量存在。

[0094] 聚合物还可以包含乙烯基单体。当使用时,可用于(甲基)丙烯酸酯聚合物的乙烯基单体包括乙烯基酯(例如,乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)、苯乙烯、取代的苯乙烯(例如, α -甲基苯乙烯)、乙烯基卤化物、以及它们的混合物。如本文所用,乙烯基单体不包括酸官能单体、丙烯酸酯单体和极性单体。基于100重量份总单体计,这些乙烯基单体通常以0至5重量份、优选1重量份至5重量份的量使用。

[0095] 可将多官能(甲基)丙烯酸酯掺入可聚合单体的共混物中。可用的多官能(甲基)丙烯酸酯的示例包括但不限于二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯和四(甲基)丙烯酸酯,诸如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、聚氨酯二(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、以及它们的混合物。多官能(甲基)丙烯酸酯的量和种类依据粘合剂组合物的应用(例如,粘合剂、硬质涂层或牙科树脂)来定制。通常,基于剩余的可聚合组合物的重量计,多官能(甲基)丙烯酸酯以最多100份的量存在。在一些实施例中,基于剩余的可聚合组合物的重量计,多官能(甲基)丙烯酸酯以50重量份或更多的量使用。在一些实施例中,基于用于粘合剂应用的粘合剂组合物的100份总单体计,交联剂可以0.01至5份、优选0.05至1份的量存在,并且在硬质涂层或牙科树脂中的量更高,如本文所述。

[0096] 在此类实施例中,共聚物可以包含:

[0097] i. 最多100重量份、优选85至99.5重量份的(甲基)丙烯酸酯;

[0098] ii. 0至15重量份、优选0.5至15重量份的酸官能烯键式不饱和单体;

[0099] iii. 0至15重量份的非酸官能烯键式不饱和极性单体;

[0100] iv. 0至5份的乙烯基单体;

[0101] v. 0至100份的多官能(甲基)丙烯酸酯,相对于i-iv;

[0102] vi. 0至5份的可聚合光引发剂。

[0103] 以上均基于100重量份总单体计。

[0104] 组合物可与热引发剂或光引发剂聚合。任何常规的自由基引发剂都可用于生成初始的自由基。合适的热引发剂的示例包括过氧化物诸如过氧化苯甲酰、过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化环己烷、过氧化甲基乙基酮、氢过氧化物(例如,叔丁基氢过氧化物和异丙基氢过氧化物)、过氧化二碳酸二环己酯、2,2'-偶氮-双(异丁腈)和过苯甲酸叔丁酯。可商购获得的热引发剂的示例包括以商品名VAZO购自美国特拉华州威明顿市杜邦特种化学品公司(DuPont Specialty Chemical (Wilmington, Del.))的引发剂,包括VAZOTM 67(2,2'-偶氮-双(2-甲基丁腈))、VAZOTM 64(2,2'-偶氮-双(异丁腈))和VAZOTM 52(2,2'-偶氮-双

(2,2-二甲基戊腈)),以及以商品名Lucidol™ 70购自美国宾夕法尼亚州费城的北美埃尔夫阿托公司(Elf Atochem North America(Philadelphia,Pa))的引发剂。

[0105] 可用的光引发剂包括安息香醚,诸如安息香甲醚和安息香异丙醚;取代的苯乙酮,诸如2,2-二甲氧基苯乙酮(可以商品名Irgacure™ 651光引发剂购得(汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals))、2,2-二甲氧基-2-苯基-1-苯乙酮(可以商品名Esacure™ KB-1光引发剂购得(美国宾夕法尼亚州西彻斯特的沙多玛公司(Sartomer Co., West Chester, PA))、以及二甲氧基羟基苯乙酮;取代的 α -酮醇,如2-甲基-2-羟基苯丙酮;芳族磺酰氯,如2-萘-磺酰氯;和光敏性肟,如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基-羰基)肟。在这些之中尤其优选的是取代的苯乙酮。

[0106] 引发剂以有效促进自由基加成到加成-断裂交联低聚物上的量使用,并且该含量将根据例如引发剂类型、聚合物分子量以及所需官能化程度而不同。引发剂可以基于100份总单体计约0.001重量份至约5重量份的量使用。

[0107] 可固化组合物还可以包含其他添加剂。合适的添加剂的示例包括增粘剂(例如,松香酯、萘烯、酚,以及脂族、芳族合成烃树脂或脂族和芳族合成烃树脂的混合物)、表面活性剂、增塑剂(不是物理发泡剂)、成核剂(例如,滑石、二氧化硅、或TiO₂)、颜料、染料、增强剂、固体填料、稳定剂(例如,UV稳定剂),以及它们的组合。添加剂可以足以获得所制备的固化组合物的所期望的特性的量添加。所期望的特性在很大程度上由所得聚合物制品的预期应用所决定。

[0108] 可任选地将辅剂加入组合物中,诸如着色剂、研磨剂颗粒、抗氧化稳定剂、热降解稳定剂、光稳定剂、导电颗粒、增粘剂、流平剂、增稠剂、消光剂、惰性填料、粘结剂、发泡剂、杀真菌剂、杀菌剂、表面活性剂、增塑剂、橡胶增韧剂以及本领域中的技术人员已知的其他添加剂。它们还可以是实质上无反应活性的,诸如无机填料和有机填料。这些辅剂(当存在时)依其预期用途的有效量添加。

[0109] 在一些实施例中,可使用增韧剂。可用于本发明的增韧剂为具有橡胶相和热塑性相两者的聚合物化合物,诸如:具有聚合的双烯橡胶核和聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯壳的接枝聚合物;具有橡胶聚丙烯酸酯核和聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯壳的接枝聚合物;以及由可自由基聚合单体和可共聚的聚合物型稳定剂在环氧化物处原位聚合的弹性体颗粒。

[0110] 第一类可用增韧剂的示例包括具有聚合的双烯橡胶状主链或核的接枝共聚物,在所述主链或核上接枝有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、单乙烯基芳香烃或它们的混合物的壳,诸如美国专利3,496,250(Czerwinski)中所公开,其以引用方式并入本文中。优选的橡胶主链包含聚合的丁二烯或者丁二烯和苯乙烯的聚合的混合物。包含聚合的甲基丙烯酸酯的优选的壳为低级烷基(C₁-C₄)取代的甲基丙烯酸酯。优选的单乙烯基芳香烃为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、乙基乙烯基苯、异丙基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯和乙基氯苯乙烯。重要的是接枝共聚物不含会抑制催化剂的官能团。

[0111] 第二类可用增韧剂的示例为丙烯酸酯核-壳接枝共聚物,其中内或主链为玻璃化转变温度低于约0°C的聚丙烯酸酯聚合物,诸如聚丙烯酸丁酯或聚丙烯酸异辛酯,其上接枝有玻璃化转变温度高于约25°C的聚甲基丙烯酸酯聚合物(壳),诸如聚甲基丙烯酸甲酯。

[0112] 可用于本发明的第三类增韧剂包括弹性体颗粒,这些颗粒在与所述组合物的其他组分混合前的玻璃化转变温度(T_g)低于约25°C。这些弹性体颗粒由可自由基聚合的单体和

可溶于树脂的可共聚聚合物型稳定剂聚合而成。可自由基聚合的单体为烯键式不饱和单体,或与共反应性双官能氢化合物(诸如二醇、二胺和烷醇胺)组合的二异氰酸酯。

[0113] 可用的增韧剂包括核/壳聚合物,诸如其中核为交联苯乙烯/丁二烯橡胶并且壳为聚甲基丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)共聚物(例如购自美国宾夕法尼亚州费城的罗门哈斯公司(Rohm and Haas, Philadelphia, PA)的ACRYLOID KM653和KM680),具有包含聚丁二烯的核和包含聚(甲基丙烯酸甲酯)的壳的那些(例如购自美国德克萨斯州休斯顿的钟化公司(Kaneka Corporation, Houston, TX)的KANE ACE M511、M521、B11A、B22、B31和M901,以及购自美国宾夕法尼亚州费城的阿托菲纳公司(ATOFINA, Philadelphia, PA)的CLEARSTRENGTH C223),具有聚硅氧烷核和聚丙烯酸酯壳的那些(例如购自阿托菲纳公司(ATOFINA)的CLEARSTRENGTH S-2001和购自德国慕尼黑的瓦克化学公司瓦克有机硅部门(Wacker-Chemie GmbH, Wacker Silicones, Munich, Germany)的GENIOPERL P22)、具有聚丙烯酸酯核和聚(甲基丙烯酸甲酯)壳的那些(例如购自罗门哈斯公司(Rohm and Haas)的PARALOID EXL2330和购自日本大阪的武田化工公司Takeda Chemical Company (Osaka, Japan)的STAPHYLOID AC3355和AC3395),具有MBS核和聚(甲基丙烯酸甲酯)壳的那些(例如得自罗门哈斯公司(Rohm and Haas)的PARALOID EXL2691A、EXL2691和EXL2655)等,以及它们的混合物。优选的改性剂包括上文列出的ACRYLOID和PARALOID改性剂等以及它们的混合物。

[0114] 基于可固化组合物的重量计,增韧剂可以等于约1%-35%、优选约3%-25%的量使用。本发明的增韧剂增加了固化后的组合物的强度,而不与可固化组合物的组分反应或干扰固化。

[0115] 在一些实施例中,部分固化的组合物可设置在两个基材(或粘附体)之间,并随后完全固化以产生基材之间的结构化或半结构化粘结。因此本发明提供了结构粘合剂和半结构粘合剂。“半结构粘合剂”是搭接剪切强度为至少约0.5MPa,更优选至少约1.0MPa,并最优选至少约1.5MPa的那些固化粘合剂。然而,那些具有特别高搭接剪切强度的固化粘合剂被称为结构粘合剂。“结构粘合剂”是搭接剪切强度为至少约3.5MPa,更优选至少约5MPa,并且最优选至少约7MPa的那些固化粘合剂。

[0116] 填料

[0117] 在一些实施例中,可交联组合物可包含填料。在一些实施例中,相对于可聚合组合物的总重量计,填料的总量为最多90重量%、优选最多50重量%、并且更优选最多30重量%的填料。填料可选自本领域中已知的各种材料中的一种或多种,并且包括有机填料和无机填料。无机填料颗粒包括二氧化硅、亚微米二氧化硅、氧化锆、亚微米氧化锆,以及美国专利4,503,169 (Randklev)中所述类型的非玻璃态微粒。

[0118] 填料组分包括纳米级二氧化硅颗粒、纳米级金属氧化物颗粒、以及它们的组合。纳米填料还在美国专利7,090,721 (Craig等人)、7,090,722 (Budd等人)、7,156,911 (Kangas等人)和7,649,029 (Kob等人)中有所描述。

[0119] 在一些实施例中,填料可经过表面改性。可用于将纳米颗粒的表面改性的多种常规方法包括例如向纳米颗粒加入表面改性剂(例如,以粉末或胶态分散体的形式),并且允许表面改性剂与纳米颗粒反应。其他可用的表面改性工艺在例如美国专利2,801,185 (Iler)、U.S. 4,522,958 (Das等人)和美国专利6,586,483 (Kob等人)中有所描述,这些专利

均以引用方式并入本文中。

[0120] 表面改性基团可衍生自表面改性剂。示意性地,表面改性剂可由式X-Y表示,其中X基团能够附接到颗粒的表面(即二氧化硅颗粒的硅烷醇基团)并且Y基团为反应性或非反应性官能团。非官能团为不与体系(例如,基材)中的其他组分反应的基团。可选择非反应性官能团,以使得颗粒相对极性增强、相对极性减弱或相对非极性。在一些实施例中,非反应性官能团“B”为亲水性基团,诸如酸基团(包括羧酸根、磺酸根和膦酸根)、铵基团或聚(氧乙烯)基团或羟基基团。在其他实施例中,“B”可为反应性官能团,诸如烯键式不饱和的可聚合基团,包括乙烯基、烯丙基、乙烯氧基、烯丙氧基和(甲基)丙烯酸酯基,所述基团可与可聚合物树脂或单体自由基聚合。

[0121] 此类任选的表面改性剂可以使得二氧化硅纳米颗粒的表面官能团(Si-OH基团)的0%至100%,通常为1%至90%(当存在时)被官能化。以实验方法确定官能团的数目,其中使大量纳米颗粒与过量表面改性剂反应,使得所有可用的反应性部位均被表面改性剂官能化。然后可以由结果计算官能化百分比下限。一般来讲,表面改性剂以足以提供相对于无机纳米颗粒的重量至多两倍的表面改性剂的相等重量。当使用时,表面改性剂与无机纳米颗粒的重量比优选地为2:1至1:10。如果期望表面改性的二氧化硅纳米颗粒,则优选的是在结合到涂料组合物之前使纳米颗粒改性。

[0122] 在一些实施例中,表面改性的填料可选自经加成-断裂剂改性的填料,如申请人共同待审的专利申请US2012/050718和US 61/725061所述,这两个专利申请均以引用方式并入本文。

[0123] 本发明的加成断裂剂还可用于制备硬质涂层。术语“硬质涂层”或“硬涂料层”意指位于物体外表面上的层或涂层,其中层或涂层已被设计为至少保护物体免于磨损。本公开提供了硬质涂层组合物,该硬质涂层组合物包含式I的加成-断裂低聚物以及包含三个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团的多官能(甲基)丙烯酸酯单体、和/或多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物和任选的(甲基)丙烯酸酯官能的稀释剂。

[0124] 可用的多官能(甲基)丙烯酸酯单体包含三个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团。多官能(甲基)丙烯酸酯单体可用于本发明的实践,因为它们增加了硬涂料层的耐磨性。包含三个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团的优选的多官能(甲基)丙烯酸酯单体包括三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(TMPTA)、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、三(甲基)丙烯酸二季戊三醇酯(Sartomer 355)、五(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯(Sartomer 399)、羟基五(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯(DHPA)、三(甲基)丙烯酸甘油丙氧基酯、三甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯以及它们的混合物。本发明的另一可用的可辐射固化的组分为多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物类,其具有两个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团并且具有在约400至约2000范围内的平均分子量(Mw)。

[0125] 可用的多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物包括聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸酯化环氧(甲基)丙烯酸酯。(甲基)丙烯酸酯化环氧(甲基)丙烯酸酯和聚酯(甲基)丙烯酸酯是最优选的,因为它们趋于具有相对较低的粘度,并因此能够通过旋涂方法施涂更均匀的层。具体地,优选的多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物包括可以商品名Ebecryl (Eb)从美国佐治亚州士麦那的UCB Radcure公司(UCB Radcure, Inc., Smyrna, Georgia)购得的那些:Eb40(四官能丙烯酸酯化聚酯低聚物)、ENO(聚酯四官能(甲基)丙烯

酸酯低聚物)、Eb81(多官能(甲基)丙烯酸酯化聚酯低聚物)、Eb600(双酚A环氧二(甲基)丙烯酸酯)、Eb605(由25%三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯稀释的双酚A环氧二(甲基)丙烯酸酯)、Eb639(酚醛聚酯低聚物)、Eb2047(三官能丙烯酸酯化聚酯低聚物)、Eb3500(双官能双酚A低聚物丙烯酸酯)、Eb3604(多官能聚酯低聚物丙烯酸酯)、Eb6602(三官能芳族聚氨酯丙烯酸酯低聚物)、Eb8301(六官能脂族聚氨酯丙烯酸酯)、EbW2(双官能脂族聚氨酯丙烯酸酯低聚物)、以及它们的混合物。其中最优选的是Eb 600、Eb605、Eb80和Eb81。

[0126] (甲基)丙烯酸酯-官能稀释剂在本文中也可称作“反应性稀释剂”,其为分子量相对较低的单官能或双官能非脂族(甲基)丙烯酸酯单体。这些分子量相对较低的反应性稀释剂有利地具有相对较低的粘度,例如在25℃下的粘度小于约30厘泊(cps)。双官能非脂肪族(甲基)丙烯酸酯一般比单官能非脂族(甲基)丙烯酸酯优选,因为双官能非芳族(甲基)丙烯酸酯允许更快的固化时间。优选的反应性稀释剂包括:二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯(以HDDA购自美国佐治亚州士麦那的UCB Radcure公司(UCB Radcure, Inc., Smyrna, Georgia))、二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯(1130A, Radcure)、(甲基)丙烯酸2(2-乙氧基乙基)乙酯(美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(SARTOMER Company, Inc. of Exton, Pennsylvania)以商品名Sartomer 256出售)、n-乙基甲基酰胺(Sartomer 497)、(甲基)丙烯酸四羟基糖醛酯(Sartomer 285)、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(Sartomer344)、二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯(Radcure)、二(甲基)丙烯酸新戊二醇二烷氧基酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、以及它们的混合物。

[0127] 硬质涂层组合物可包含:

[0128] 0.1重量%-10重量%的式I的加成断裂低聚物;

[0129] 20重量%-80重量%的多官能(甲基)丙烯酸酯单体和/或多官能(甲基)丙烯酸酯低聚物,

[0130] 0重量%至25重量%范围的(甲基)丙烯酸酯稀释剂,(0重量%-25重量%)

[0131] 20重量%-75重量%的二氧化硅。重量范围是指二氧化硅本身,无论其是否经过官能化。

[0132] 在一些实施例中,二氧化硅的量(包括经常规的表面改性低聚物改性的二氧化硅和未改性的二氧化硅)为20重量%-75重量%,优选地为50重量%-70重量%。

[0133] 填料组分包括纳米级二氧化硅颗粒、纳米级金属氧化物颗粒、以及它们的组合。纳米填料还在美国专利7,090,721(Craig等人)、7,090,722(Budd等人)、7,156,911(Kangas等人)和7,649,029(Ko1b等人)中有所描述。

[0134] 本公开还提供了包含式I的加成-断裂低聚物的可固化牙科组合物。尽管已经描述了多种可固化牙科组合物,但是具有改善特性的组合物在行业中仍具优势,所述改善特性诸如降低的应力屈挠和/或降低的收缩,同时保持足够的机械性能和固化深度。

[0135] 如本文所用,“牙科组合物”是指任选地包含填料的材料,所述材料能够粘附或粘结到口腔表面。可固化牙科组合物可用于将牙科制品粘结到牙齿结构,在牙齿表面上形成涂层(例如,密封剂或清漆)、用作修复剂(其直接置于口中并进行原位固化),或用于在口外制造假体,其随后在口内粘附。

[0136] 可固化牙科组合物包括例如粘合剂(例如牙科用和/或正畸用粘合剂)、粘固剂(例如树脂改性的玻璃离子聚合物粘固剂和/或正畸用粘固剂)、底涂剂(例如正畸用底涂剂)、衬料

(施加于腔体的基部以降低牙齿敏感性)、涂料如密封剂(例如凹坑和裂缝)和清漆;以及树脂修复剂(也称为直接复合材料),诸如牙科用填充物以及牙冠、牙桥和用于牙科植入物的制品。高度填充的牙科组合物还用于研磨坯,可以从研磨坯研磨出牙冠。复合材料为高度填充的糊剂,所述糊剂经设计以适用于填充牙齿结构中的大量缺损。与复合材料相比,牙科用粘固剂为在一定程度上填充较少并且粘性较小的材料,并且通常充当粘固剂用于附加的材料,例如镶嵌物、高嵌体等,或如果施加到多层中并固化那么自身充当填充材料。牙科用粘固剂还用于将牙科用修复物(诸如牙冠或牙桥)永久性地粘结于牙齿表面或植入物基台。

[0137] 如本文所用:

[0138] “牙科制品”是指可粘附(例如粘结)到牙齿结构或牙科植入物的制品。牙科制品包括例如牙冠、牙桥、镶面、镶嵌物、高嵌体、填充物、正畸器具和装置。

[0139] “正畸器具”是指任何旨在粘结至牙齿结构的装置,包括但不限于正畸托槽、颊面管、舌面保持器、正畸带、咬合打开器、牙扣和牙楔。该器具具有用于容纳粘合剂的基部,并且其可为由金属、塑料、陶瓷或它们的组合制成的凸缘。另选地,基部可为由固化粘合层(即单层或多层粘合剂)形成的定制基部。

[0140] “口腔表面”是指口腔环境中的柔软或硬质表面。硬质表面通常包括牙齿结构,所述牙齿结构包括例如天然和人造牙表面、骨骼等。

[0141] “可固化”是描述材料或组合物可通过自由基方法聚合或交联,诸如通过光化辐射引起聚合和/或交联;“已硬化”是指已经固化(例如,聚合或交联)的材料或组合物。

[0142] “引发剂”是指引发树脂固化的某些物质。引发剂可包括例如聚合引发剂体系、光引发剂体系、热引发剂体系和/或氧化还原引发剂体系。

[0143] “自蚀刻”组合物是指无需用蚀刻剂来预处理所述牙齿结构表面而粘结到牙齿结构表面的组合物。优选地,自蚀刻组合物还可用作自底涂剂,其中不使用单独的蚀刻剂或底涂剂。

[0144] “自粘合”组合物是指无需用底涂剂或粘固剂预处理牙齿结构表面而能够粘结到牙齿结构表面的组合物。优选地,自粘合组合物也为自蚀刻组合物,其中不使用单独的蚀刻剂。

[0145] “牙齿结构表面”是指牙齿结构(例如,牙釉质、牙质和牙骨质)和骨。

[0146] “未切割的”牙体结构表面是指未通过切割、研磨、钻孔等制备的牙体结构表面。

[0147] “未处理的”牙体结构表面是指在施用本发明的自蚀刻粘固剂或自粘合组合物之前未用蚀刻剂、底涂剂或粘固剂处理的牙齿或骨表面。

[0148] “未蚀刻的”牙体结构表面是指在施用本发明的自蚀刻粘固剂或自粘合组合物之前未用蚀刻剂处理的牙齿或骨表面。

[0149] 未填充的可固化牙科组合物的可聚合树脂部分中的一种或多种加成-断裂低聚物的总量通常不超过15重量%。随着加成-断裂单体的浓度增加,应力挠曲和沃茨收缩通常下降。然而,当加成-断裂低聚物的量超过最佳量时,机械性能诸如径向拉伸强度和/或巴科尔硬度、或固化深度可能不足。

[0150] 本文所述的可固化牙科组合物的可聚合树脂部分包含至少0.1重量%的一种或多种加成-断裂低聚物。一般来讲,加成-断裂低聚物的量为未填充的牙科组合物的可聚合部分的约0.5重量%至10重量%。

[0151] 本文所述的填充的可固化牙科组合物通常包含至少0.1重量%的一种或多种加成-断裂低聚物。填充的可固化牙科组合物中一种或多种加成-断裂低聚物的总量通常不超过5重量%。

[0152] 在固化时具有高聚合应力的物质在牙齿结构中产生应变。此类应变的一种临床后果可能是修复物寿命的缩短。存在于复合材料中的应力穿过粘合界面至牙齿结构,从而产生牙尖挠曲和周边牙质和牙釉质的断裂,其可导致术后敏感,如R.R.Cara等人在 *Particulate Science and Technology* 28;191-206 (2010) (《颗粒科学和技术》,第28卷,第191-206页,2010年)中所述。

[0153] 本文所述的可固化组合物还包含与加成-断裂低聚物组合的至少一种烯键式不饱和和树脂单体或低聚物。在一些实施例诸如底涂剂中,烯键式不饱和单体可以是单官能的,其具有单个(如,末端)烯键式不饱和基团。在其他实施例诸如牙科用修复物中,烯键式不饱和单体是多官能的。短语“多官能烯键式不饱和”意指各单体均包含至少两个烯键式不饱和(例如,自由基)可聚合基团,诸如(甲基)丙烯酸酯基团。

[0154] 牙科组合物中可固化树脂的量取决于期望的最终用途(粘合剂、粘固粉、修复剂等),并且可相对于牙科组合物的(即,未填充的)可聚合树脂部分来表示。对于优选的实施例(其中所述组合物还包含填料),单体的浓度也可相对于总(即,填充的)组合物来表示。当所述组合物不含填料时,可聚合树脂部分与总组合物相同。

[0155] 在优选的实施例中,可固化牙科树脂的此类烯键式不饱和基团包括(甲基)丙烯酰基团,诸如(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸酯基团。其他烯键式不饱和的可聚合基团包括乙烯基和乙烯基醚。烯键式不饱和末端可聚合基团优选地是(甲基)丙烯酸酯基团,尤其是对于通过暴露于光化学(例如,紫外线和可见光)辐射而硬化的组合物。此外,在可固化牙科组合物中甲基丙烯酸酯官能团通常比丙烯酸酯官能团更为优选。所述烯键式不饱和单体可包括用于牙科组合物的如本领域中已知的多种烯键式不饱和单体。

[0156] 在优选的实施例中,(例如,牙科用)组合物包含一种或多种具有低体积收缩单体的牙科树脂。优选的(例如,填充的)可固化牙科组合物(用于修复物,诸如填充物和牙冠)包含一种或多种低体积收缩树脂,使得该组合物表现出低于约2%、优选不超过1.80%、更优选不超过1.60%的沃茨收缩。在优选的实施例中,沃茨收缩不超过1.50%,或不超过1.40%,或不超过1.30%,并且在一些实施例中不超过1.25%,或不超过1.20%,或不超过1.15%,或不超过1.10%。

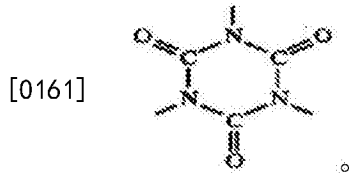
[0157] 优选的低体积收缩单体包括异氰脲酸酯树脂,诸如U.S.S.N. 2011/027523 (Abuelyaman等人)所述;三环癸烷树脂,诸如U.S.S.N. 2011/041736中所述;具有至少一个环状烯丙基硫醚部分的可聚合树脂,诸如美国专利7,888,400 (Abuelyaman等人)中所述;亚甲基二噻庚环硅烷树脂,诸如US6,794,520 (Moszner等人)中所述;以及包含二(甲基)丙烯酰基、三(甲基)丙烯酰基和/或四(甲基)丙烯酰基的树脂,诸如美国专利2010/021869 (Abuelyaman等人)中所述;这些专利均以引用方式并入本文。

[0158] 在优选的实施例中,大部分(例如,非填充)可聚合树脂组合物包含一种或多种低体积收缩单体(“低收缩单体”)。例如,至少50%、60%、70%、80%、90%或更多的(例如,非填充)可聚合树脂可包含低体积收缩单体。

[0159] 在一个实施例中,该牙科组合物包含至少一种异氰脲酸酯树脂。该异氰脲酸酯树

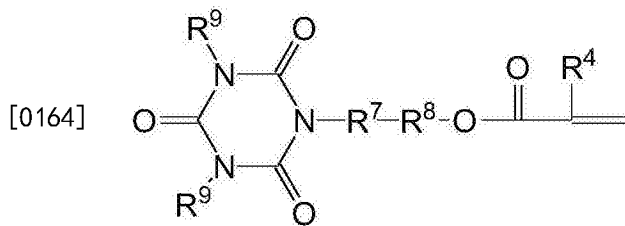
脂包含三价异氰脲酸环以作为异氰脲酸酯核结构以及至少两个烯键式不饱和(例如,自由基)可聚合基团,所述可聚合基团通过(例如,二价)连接基团与该异氰脲酸酯核结构的至少两个氮原子键合。该连接基团是该异氰脲酸酯核结构的氮原子与末端烯键式不饱和基团之间的整个原子链。该烯键式不饱和(例如,自由基)可聚合基团一般通过(例如,二价)连接基团与核或主链键合。

[0160] 该三价异氰脲酸酯核结构一般具有下式:

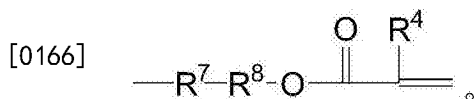


[0162] 该二价连接基团包含至少一个氮、氧或硫原子。此氮、氧或硫原子形成了氨基甲酸酯键、酯键、硫酯键、醚键或硫醚键。对于提供改善的性能,诸如提供降低的收缩和/或提高的机械性能(例如,径向拉伸强度(DTS)),醚键以及尤其是酯键可相对包含氨基甲酸酯键的异氰脲酸酯树脂更具优势。因此,在一些实施例中,异氰脲酸酯树脂的二价连接基团不含氨基甲酸酯键。在一些优选的实施例中,该二价连接基团包含酯键,诸如脂族或芳族二酯键。

[0163] 异氰脲酸酯单体通常具有通式结构:



[0165] 其中R⁷为(杂)烃基基团,包括直链、支链或环状亚烷基、亚芳基或亚烷芳基,并且任选地包括杂原子(例如,氧、氮或硫);R⁴为氢或C₁-C₄烷基;R⁸为杂烃基基团,包括亚烷基、亚芳基或亚烷芳基连接基团,其包含选自氨基甲酸酯、酯、硫酯、醚或硫醚以及此类部分的组合的至少一个部分;并且至少一个R⁹基团为



[0167] R⁷通常为直链、支链或环状亚烷基,任选地包含杂原子,其具有不超过12个碳原子。在一些优选的实施例中,R⁷具有不超过8个、6个或4个碳原子。在一些优选的实施例中,R⁷包含至少一个羟基部分。

[0168] 在一些实施例中,R⁸包含脂族或芳族酯键,诸如二酯键。

[0169] 在一些实施例中,R⁸还包含一个或多个醚部分。因此,连接基可以包括酯或二酯部分与一个或多个醚部分的组合。

[0170] 对于异氰脲酸酯单体是二(甲基)丙烯酸酯单体的实施例,R⁹为氢、烷基、芳基或烷芳基,任选地包含杂原子。

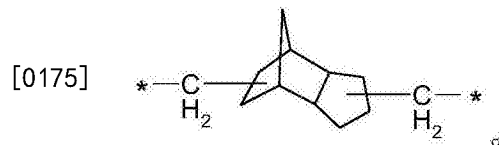
[0171] 本文所述的可固化的未填充牙科组合物的可聚合树脂部分可包含至少10重量%、15重量%、20重量%或25重量%的多官能烯键式不饱和异氰脲酸酯树脂。该异氰脲酸酯树脂可包含单个单体或两种或更多种异氰脲酸酯树脂的共混物。该可固化牙科组合物的未填充的可聚合树脂部分中的异氰脲酸酯树脂的总量通常不超过90重量%、85重量%、80重

量%或75重量%。

[0172] 本文所述的填充的可固化牙科组合物通常包含至少5重量%、6重量%、7重量%、8重量%或9重量%的一种或多种多官能烯键式不饱和异氰脲酸酯树脂。填充的可硬化(即,可聚合)牙科组合物的异氰脲酸酯树脂总量通常不超过20重量%、或19重量%、或18重量%、或17重量%、或16重量%、或15重量%。

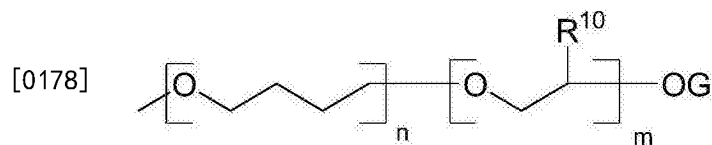
[0173] 在另一个实施例中,该牙科组合物包含至少一种三环癸烷树脂。该三环癸烷树脂可包含单个单体或两种或更多种三环癸烷树脂的共混物。(即,未填充的)可聚合树脂部分或填充的可硬化(即,可聚合)组合物中的多官能烯键式不饱和三环癸烷单体的浓度可与刚刚针对多官能烯键式不饱和异氰脲酸酯单体所述的相同。

[0174] 三环癸烷单体通常具有核结构,即主链单元(U):



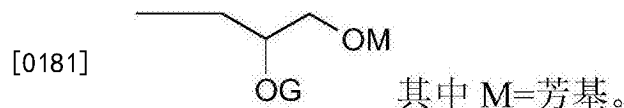
[0176] 三环癸烷树脂的主链单元(U)通常包含一个或两个间隔单元(S),其通过醚键与该主链单元(U)键合。至少一个间隔单元(S)包含CH(R¹⁰)-OG链,其中每个基团G包含(甲基)丙烯酸酯部分,并且R¹⁰包含选自氢、烷基、芳基、烷芳基以及它们的组合的至少一个基团。在一些实施例中,R¹⁰为氢、甲基、苯基、苯氧甲基以及它们的组合。G可通过氨基甲酸酯部分与一个或多个间隔单元(S)键合。

[0177] 在一些实施例中,一个或多个间隔单元(S)通常包含



[0179] 其中m为1至3;n为1至3;并且R¹⁰为氢、甲基、苯基、苯氧甲基。

[0180] 在其他实施例中,一个或多个间隔单元(S)通常包含

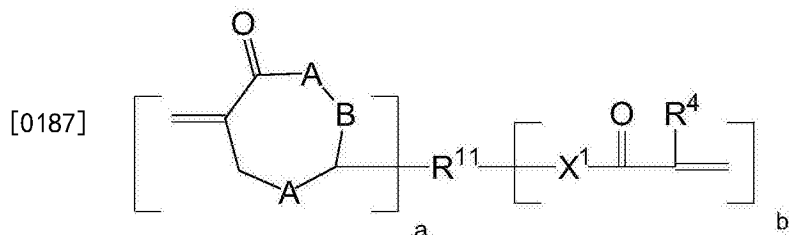
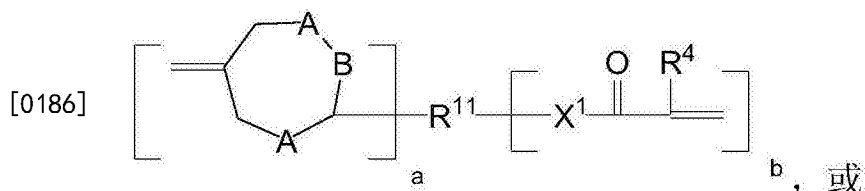


[0182] 在一些实施例中,该组合物包含多官能烯键式不饱和异氰脲酸酯单体和多官能烯键式不饱和三环癸烷单体,其重量比的范围为约1.5:1至1:1.5。

[0183] 在一些实施例中,可固化牙科组合物包含可聚合树脂,该可聚合树脂具有至少一个环烯丙基硫化物部分以及至少一个(甲基)丙烯酰部分。

[0184] 环烯丙基硫化物部分通常包含至少一个7元或8元环,所述7元或8元环在环中具有两个杂原子,其中一个为硫。最通常的情况下,两个杂原子均为硫,所述硫可任选地作为SO、SO₂或S-S部分的一部分存在。在其他实施例中,该环可在环内包含硫原子加上第二种不同的杂原子,诸如氧或氮。此外,环烯丙基部分可包含多个环结构,即,可具有两个或更多个环烯丙基硫化物部分。(甲基)丙烯酰部分优选地为(甲基)丙烯酰氧基(即,(甲基)丙烯酸酯部分)或(甲基)丙烯酰氨基(即,(甲基)丙烯酰胺部分)。

[0185] 在一个实施例中,该低收缩树脂包括由下式表示的树脂:



[0188] 在上式中,每个A可独立地选自S、O、N、C(例如,C(R¹⁰)₂,其中每个R¹⁰独立地为H或有机基团)、SO、SO₂、N-烷基、N-酰基、NH、N-芳基、羧基或羰基基团,前提条件是至少一个X为S或包含S的基团。优选地,每个A为硫。

[0189] B为任选地包括杂原子、羰基或酰基的亚烷基(例如,亚甲基、亚乙基等);或者不存在,从而指示环的大小,通常为包含7元至10元环,然而还可以想到更大的环。优选地,该环为7元或8元环,其分别具有由此而不存在或为亚甲基的Y。在一些实施例中,Y为不存在的或为C1-C3亚烷基,所述亚烷基任选地包含杂原子、羰基、酰基或它们的组合。

[0190] X¹独立地为-O-或-NR⁴-,其中R⁴为H或C₁-C₄烷基。

[0191] R¹¹基团代表选自亚烷基(通常具有多于一个碳原子,即,排除亚甲基)、任选地包含杂原子(例如,O、N、S、S-S、SO、SO₂)的亚烷基、亚芳基、脂环族、羰基、硅氧烷、酰氨基(-CO-NH-)、酰基(-CO-O-)、氨基甲酸酯(-O-CO-NH-)和脲(-NH-CO-NH-)基团以及它们的组合的连接基。在某些实施例中,R¹¹包含亚烷基基团,通常为亚甲基或更长的基团,其可以是直链或支链的,并且其可以是未取代的或是被芳基、环烷基、卤素、腈、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、烷硫基、羰基、酰基、酰氧基、氨基、氨基甲酸酯基团、脲基团、环烯丙基硫化物部分或它们的组合取代。

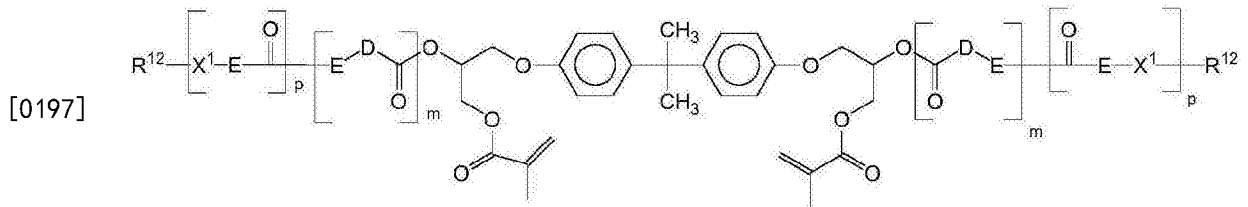
[0192] R⁴为H或C₁-C₄烷基,并且“a”和“b”独立地为1至3。

[0193] 任选地,环烯丙基硫化物部分还可在环上被选自直链或支链的烷基、芳基、环烷基、卤素、腈、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、烷硫基、羰基、酰基、酰氧基、氨基、氨基甲酸酯基团和脲基团中的一个或多个基团取代。优选地,所选的取代基并不干扰硬化反应。优选的是包含未取代的亚甲基成员的环烯丙基硫化物结构。

[0194] 典型的低收缩单体可包含8元环烯丙基硫化物部分,其在环内具有两个硫原子并且具有通过酰基基团直接连接到该环的第3位(即,环-OC(O)-)的连接基。通常杂化单体的重均分子量(M_w)为约400至约900,并且在一些实施例中为至少250、更通常地为至少500,并且最通常地为至少800。

[0195] 具有至少一个环烯丙基硫化物部分的可聚合化合物的加入可产生低体积收缩结合高径向拉伸强度的协同性组合。

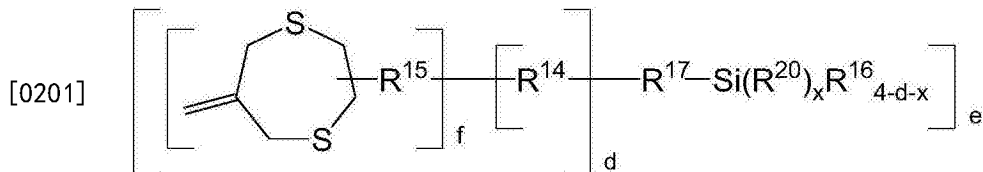
[0196] 在另一个实施例中,该牙科组合物包含低收缩树脂,所述低收缩树脂包括至少一种包含二、三和/或四(甲基)丙烯酰的树脂,该树脂由以下通式表示:



[0198] 其中,每个 X^1 独立地为-O-或 $-NR^4-$,其中 R^4 为H或 C_1-C_4 烷基;

[0199] D和E各自独立地表示有机基团,并且 R^{12} 表示 $-C(O)C(CH_3)=CH_2$,和/或 $p=0$ 且 R^{12} 表示H、 $-C(O)CH=CH_2$ 或 $-C(O)C(CH_3)=CH_2$,条件是至少一个 R^{12} 为(甲基)丙烯酸酯;每个 m 为1至5; p 和 q 独立地为0或1。尽管此物质是双酚A的衍生物,但是当使用其他低体积收缩单体(诸如异氰脲酸酯和/或三环癸烷单体)时,该牙科组合物不含衍生自双酚A的(甲基)丙烯酸酯单体。此类树脂在WO 2008/082881 (Abuelyaman等人)中有所描述。

[0200] 在另一个实施例中,低收缩牙科树脂可选自美国专利6,794,520 (Moszner等人)中所述的亚甲基二噻庚环硅烷树脂,该专利以引用方式并入本文。此类树脂具有通式



[0202] 其中 R^4 为具有1至10个碳原子的饱和或不饱和的脂族或脂环族烃基,其中可插入一个或多个氧和/或硫原子,并且可包含一个或多个酯基、羰基、酰胺基和/或氨基甲酸酯基,或者为具有6至18个碳原子的芳香族或芳杂环氢自由基,该氢自由基能够被取代或不被取代; R^{15} 具有 R^4 的特定含义中的一种或不存在; R^{16} 具有 R^4 的特定含义中的一种或不存在; R^{17} 等于 $-(CHR^{19})_n-$ 、 $-W-CO-NH-(CHR^{19})_n-$ 、 $-Y-CO-NH-R^{18}-$ 、 $-(CHR^{19})_n-$ 、 $-SR^{18}-$ 、 $-CO-O-R^{18}-$ 或不存在,其中 n 等于1至4, R^{19} 为氢、 C_1-C_{10} 烷基或 C_6-C_{10} 芳基, R^{18} 具有 R^4 的特定含义中的一种,并且 W 代表O或S原子或不存在;其中 R^{18} 和 R^{19} 能够被取代或不被取代; R^{20} 为可水解的基团; d 、 e 、 f 和 x 彼此各自独立地为1、2或3;并且 $d+x$ 之和等于2至4。

[0203] 该多官能低收缩树脂在约 25°C 下为(例如,高度)粘稠的液体,但仍然可流动。可通过Haake RotoVisco RV1装置进行测量的粘度(如2010年7月2日提交的欧洲专利申请10168240.9)通常为至少 $300\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、或 $400\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、或 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 并且不超过 10000 帕斯卡秒($\text{Pa}\cdot\text{s}$)。在一些实施例中,粘度不超过 $5000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 $2500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0204] 该牙科组合物的烯键式不饱和树脂通常在约 25°C 下为稳定的液体,这意味着当在室温下储存(约 25°C)至少30、60或90天的典型储存寿命时,该树脂基本不聚合、结晶或换句话说讲固化。树脂的粘度通常变化(例如,提高)不超过初始粘度的10%。

[0205] 特别是对于牙科用修复物组合物,所述烯键式不饱和树脂一般具有至少1.50的折射率。在一些实施例中,折射率为至少1.51、1.52、1.53或更高。硫原子的加入和/或一种或多种芳族部分的存在可提高折射率(相对于缺少这类取代基的相同分子量树脂)。

[0206] 在一些实施例中,该(未填充)的可聚合树脂可仅仅包含结合一种或多种加成-断裂低聚物的一种或多种低收缩树脂。在其他实施例中,该(未填充)的可聚合树脂包含低浓度的其他单体。所谓“其他”意指烯键式不饱和单体,诸如并非低体积收缩单体的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0207] 此类其他单体的浓度通常不超过20重量%、19重量%、18重量%、17重量%、16重量%、或15重量%的该(未填充)的可聚合树脂部分。此类其他单体的浓度通常不超过5重量%、4重量%、3重量%、或2重量%的填充的可聚合牙科组合物。

[0208] 在一些实施例中,该牙科组合物的“其他单体”包含低粘度反应性(即,可聚合的)稀释剂。反应性稀释剂通常具有不大于300Pa*s、并且优选不大于100Pa*s或50Pa*s或10Pa*s的粘度。在一些实施例中,该反应性稀释剂具有不超过1或0.5Pa*s的粘度。反应性稀释剂的分子量通常相对低,其具有低于600g/mol,或550g/mol,或500g/mol的分子量。反应性稀释剂通常包含一种或两种烯键式不饱和基团,诸如在单(甲基)丙烯酸酯或双(甲基)丙烯酸酯单体的情况下。

[0209] 在一些实施例中,该反应性稀释剂是异氰脲酸酯或三环癸烷单体。三环癸烷反应性稀释剂可具有与上述相同的通式结构。在优选的实施例中,三环癸烷反应性稀释剂包含一个或两个通过醚键连接至主链单元(U)的间隔单元(S);诸如美国专利2011/041736(Eckert等人)中所述;该专利以引用方式并入本文。

[0210] 虽然加成断裂低聚物在低体积收缩组合物中的添加通常提供了最低的应力和/或最低的收缩,但是本文所述的加成-断裂低聚物还可降低包含常规可硬化的(甲基)丙烯酸酯单体的牙科组合物的应力,所述可硬化的(甲基)丙烯酸酯单体诸如乙氧基化的双酚A二甲基丙烯酸酯(双EMA6)、甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)、双酚A二甲基丙烯酸二缩水甘油酯(双GMA)、二甲基丙烯酸氨基甲酸酯(UDMA)、二甲基丙烯酸三甘醇酯(TEGDMA)、甘油二甲基丙烯酸酯(GDMA)、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯(NPGDMA)和二甲基丙烯酸聚乙二醇酯(PEGDMA)。

[0211] 可固化牙科组合物的可固化组分还可包括多种其他烯键式不饱和化合物(含或不含酸官能团)、环氧官能(甲基)丙烯酸酯树脂、乙烯基醚等。

[0212] (如可光聚合的)牙科组合物可包含可自由基聚合单体、低聚物和具有一个或多个烯键式不饱和基团的聚合物。合适的化合物包含至少一个烯键式不饱和键,并且能够经历加成聚合。可用的烯键式不饱和化合物的示例包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、羟基官能丙烯酸酯、羟基官能甲基丙烯酸酯、以及它们的组合。

[0213] 此类可自由基聚合的化合物包括单-、双-或聚(甲基)丙烯酸酯(如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯),例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、乙烯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙烯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、双[1-(2-丙烯酰氧基)]-对-乙氧基苯基二甲基甲烷、双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-对-丙氧基苯基二甲基甲烷、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯和三羟乙基-异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酰胺(即丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺),例如(甲基)丙烯酰胺、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺和双丙酮(甲基)丙烯酰胺;(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯;聚乙二醇(优选分子量200-500)的双(甲基)丙烯酸酯;以及乙烯基化合物,诸如苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、琥珀酸二乙烯酯、己二酸二乙烯酯和邻苯二甲酸二乙烯酯。其他合适的可自由基聚合的化合物包括硅氧烷官能的(甲基)丙烯酸

酯。根据需要,可以使用两种或更多种可自由基聚合的化合物的混合物。

[0214] 可固化牙科组合物还可包含具有羟基基团和烯键式不饱和基团的单体作为“其他单体”的示例。此类材料的示例包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯,诸如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯和(甲基)丙烯酸2-羟丙酯;甘油一或二(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基丙烷一或二(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇一、二和三(甲基)丙烯酸酯;山梨糖醇一、二、三、四或五(甲基)丙烯酸酯和2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷(双GMA)。合适的烯键式不饱和化合物可来自多种商业来源,例如圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich, St.Louis)。

[0215] 基于未填充的组合物的总重量计,可固化牙科组合物可以包含至少1重量%、至少3重量%或至少5重量%的具有羟基官能团的烯键式不饱和化合物。该组合物可以包含至多80重量%、至多70重量%或至多60重量%的具有羟基官能团的烯键式不饱和化合物。

[0216] 本文所述的牙科组合物可包含具有酸官能团的烯键式不饱和化合物形式的一种或多种可固化的组分作为“其他”单体的示例。当存在时,该可聚合组分任选地包含具有酸官能团的烯键式不饱和化合物。优选地,该酸官能团包括碳、硫、磷或硼的含氧酸(即,包含氧的酸)。此类酸官能的“其他”单体有助于牙科组合物的自粘合和自蚀刻,如美国专利2005/017966(Falsafi等人)所述,该专利以引用方式并入本文。

[0217] 如本文所用,具有含酸官能团的烯键式不饱和化合物旨在包括具有烯键式不饱和基团和含酸官能团和/或酸前体官能团的单体、低聚物和聚合物。酸前体官能团包括例如酸酐、酰基卤和焦磷酸盐。酸官能团可以包括羧酸官能团、磷酸官能团、膦酸官能团、磺酸官能团或它们的组合。

[0218] 具有酸官能团的烯键式不饱和化合物包括例如 α , β -不饱和酸性化合物,诸如甘油磷酸单(甲基)丙烯酸酯、甘油磷酸二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯(例如,HEMA)磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基丙基)磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基丙氧基)磷酸、(甲基)丙烯酰氧己基磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基己基)磷酸、(甲基)丙烯酰氧基辛基磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基辛基)磷酸、(甲基)丙烯酰氧基癸基磷酸、双((甲基)丙烯酰氧基癸基)磷酸、磷酸己内酯甲基丙烯酸酯、柠檬酸二-或三-甲基丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯化的低聚马来酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚马来酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚羧基-聚磷酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚氯磷酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚磺酸、聚(甲基)丙烯酸酯化的聚硼酸等,可用作组分。也可使用不饱和碳酸诸如(甲基)丙烯酸、衣康酸、芳族(甲基)丙烯酸酯化的酸(例如,甲基丙烯酸酯化的偏苯三甲酸)以及它们的酸酐的单体、低聚物和聚合物。

[0219] 牙科组合物可包含具有含至少一个P-OH部分的酸官能团的烯键式不饱和化合物。这种组合物为自粘性的并且为无水的。例如,此类组合物可包括:第一化合物,该第一化合物包含至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团和至少一个-O-P(O)(OH)_x基团,其中x=1或2,并且其中至少一个-O-P(O)(OH)_x基团和所述至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团通过C₁-C₄烃基团连接到一起;第二化合物,该第二化合物包含至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团和至少一个-O-P(O)(OH)_x基团,其中x=1或2,并且其中至少一个-O-P(O)(OH)_x基团和至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团通过C₅-C₁₂烃基团连接到一起;不含酸官能团的烯键式不饱和化合物;引发剂体系;以及填料。

[0220] 基于未填充的组合物的总重量计,可固化牙科组合物可以包含至少1重量%、至少3重量%或至少5重量%的具有酸官能团的烯键式不饱和化合物。该组合物可以包含至多80重量%、至多70重量%或至多60重量%的具有酸官能团的烯键式不饱和化合物。

[0221] 可固化牙科组合物可包括树脂改性玻璃离聚物粘固剂,诸如在美国专利5,130,347 (Mittra)、美国专利5,154,762 (Mittra)、美国专利5,925,715 (Mittra等人)和5,962,550 (Akahane)中所描述的那些。此类组合物可以是粉末-液体、糊剂-液体或糊剂-糊剂体系。另选地,本发明的范围内包括了共聚物制剂,诸如在US 6,126,922 (Rozzi)中所描述的那些。

[0222] 通常将引发剂加入到可聚成分(即,可固化树脂与式I的加成-断裂低聚物)的混合物中。引发剂可充分地、从而使得它们易溶于可聚合组合物(和阻止与可聚合组合物的分离)。通常,引发剂以有效量,诸如基于组合物的总重量计约0.1重量%至约5.0重量%存在于组合物中。

[0223] 该加成-断裂低聚物一般是可自由基裂解的。虽然光聚合是产生自由基的一种机制,但是其他固化机制也产生自由基。因此,该加成-断裂低聚物并不需要使用光化辐射(例如,光固化)进行照射以在固化期间提供应力的降低。

[0224] 在一些实施例中,树脂的混合物是光致聚合型的并且该组合物包含用光化辐射照射时将引发组合物的聚合(或硬化)的光引发剂(即光引发剂体系)。此类光致聚合型组合物可以为可自由基聚合的。光引发剂的功能波长通常在约250nm至约800nm范围内。

[0225] 适于使可自由基光致聚合型组合物聚合的光引发剂(即包含一种或多种化合物的光引发剂体系)包括二元和三元体系。代表性的三元光引发剂包含碘𑁀盐、光敏剂和电子供体化合物,如美国专利5,545,676 (Palazzotto等人)中所述。碘𑁀盐包括二芳基碘𑁀盐,例如二苯基碘𑁀氯化物、二苯基碘𑁀六氟磷酸盐和二苯基碘𑁀四氟硼酸盐。一些优选的光敏剂可包括在约300nm至约800nm(优选约400nm至约500nm)的范围内吸收一些光的单酮和二酮(例如 α 二酮),例如樟脑醌、1-苯基-1,2-丙二酮、联苯酰、联呋喃甲酰、3,3,6,6-四甲基环己二酮、菲醌及其他环状 α 二酮。其中,通常优选樟脑醌。优选的电子供体化合物包括取代胺,例如4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯。

[0226] 其他适于使可自由基式光聚合的组合物发生聚合的光引发剂包括氧化膦类别,它们的功能波长范围通常为约380nm至约1200nm。优选的功能波长范围为约380nm至约450nm的氧化膦自由基引发剂为酰基氧化膦和双酰基氧化膦。

[0227] 当以大于约380nm至约450nm波长范围照射时能够进行自由基引发的市售氧化膦光引发剂包括双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE 819,美国纽约州塔里敦的汽巴精化有限公司(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, N.Y.))、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦(CGI 403,汽巴精化有限公司(Ciba Specialty Chemicals))、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮的按重量计25:75混合物(IRGACURE 1700,汽巴精化有限公司(Ciba Specialty Chemicals))、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦与2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮的按重量计1:1混合物(DAROCUR 4265,汽巴精化有限公司(Ciba Specialty Chemicals))、和2,4,6-三甲基苄基苯基次膦酸乙酯(LUCIRIN LR8893X,美国北卡罗来纳州夏洛特的巴斯夫公司(BASF Corp., Charlotte, N.C.))。

[0228] 对于该实施例,合适的光引发剂包括以商品名IRGACURE和DAROCUR得自美国纽约州塔里敦的汽巴精化有限公司(Ciba Speciality Chemical Corp.,Tarrytown,N.Y.)的那些,包括1-羟基环己基苯基酮(IRGACURE 184)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮(IRGACURE 651)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE 819)、1-[4-(2-羟乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(IRGACURE 2959)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮(IRGACURE 369)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮(IRGACURE 907)和2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(DAROCUR 1173)。

[0229] 光引发剂还可以为具有可自由基聚合的基团和光引发剂基团的可聚合光引发剂。此类可聚合光引发剂包括4-苯甲酰基苯基丙烯酸酯、2-(4-苯甲酰基苯氧基)乙基丙烯酸酯和2-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苯氧基]乙基-N-丙烯酰基-2-甲基缬氨酸,以及美国专利7,838,110(Zhu等人)、美国专利5,506,279(Babu等人)中所述的那些,这些专利以引用方式并入本文,以及Temel等人《光化学与光生物学杂志A辑:化学》2011年第219卷第26-31页“Photopolymerization and photophysical properties of amine linked benzophenone photoinitiators for free radical polymerization”(用于自由基聚合的胺交联二苯甲酮光引发剂的光聚合和光物理特性)中所述的那些。

[0230] 引发剂以有效促进自由基加成到加成-断裂交联低聚物上的量使用,并且该含量将根据(例如)引发剂类型、聚合物分子量以及所需官能化程度而不同。引发剂可以基于100份总单体计约0.001重量份至约5重量份的量使用。

[0231] 光致聚合型组合物通常通过混合组合物的各种组分来制备。对于其中光致聚合型组合物不在空气的存在下固化的实施例,光引发剂在“安全光”条件(即不引起组合物的过早硬化的条件)下合并。如果需要,当制备混合物时,可采用合适的惰性溶剂。

[0232] 固化通过使组合物暴露于辐射源、优选可见光源来实现。可方便地采用发出介于250nm和800nm之间的光化辐射光(特别是波长380-520nm的蓝光)的光源如石英卤素灯、钨-卤素灯、汞弧、碳弧、低-、中-和高-压汞灯、等离子弧、发光二极管和激光器。通常,可用的光源的强度在500-1500mW/cm²的范围内。可使用多种常规的光来硬化此类组合物。

[0233] 暴露可以若干方式实现。例如,可以使可聚合组合物在整个硬化过程中连续地暴露于辐射(例如,约2秒至约60秒)。还可以将组合物暴露于单一辐射剂量,然后移除辐射源,从而使聚合发生。在一些情况下,可使材料经受从低强度向高强度匀变的光源。当采用双重暴露时,各个剂量的强度可相同或不同。同样,各个暴露的总能量可相同或不同。

[0234] 包含多官能烯键式不饱和基团单体的牙科组合物可为可化学固化的,即组合物包含可聚合、固化或以其他方式硬化所述组合物而不依赖于光化辐射照射的化学引发剂(即引发剂体系)。此类可化学固化的(例如,可聚合或可固化)组合物有时被称为“自固化”组合物并且可包含氧化还原固化体系、热固化体系以及它们的组合。此外,可聚合组合物可包含不同引发剂的组合,所述引发剂中的至少一者适合引发自由基聚合。

[0235] 可化学硬化的组合物可以包含氧化还原固化体系,所述氧化还原固化体系包含可聚合的组分(例如,烯键式不饱和的可聚合组分)和包括氧化剂及还原剂的氧化还原试剂。

[0236] 还原剂和氧化剂互相反应或以其他方式互相协作产生能够引发树脂体系(例如,烯键式不饱和组分)的聚合的自由基。这类固化是暗反应,也就是说不依赖于光的存在,可以在没有光的情况下进行。还原剂和氧化剂优选是充分架藏稳定的并且不具有不期望的着

色作用,以使它们可在典型的条件下储存和使用。

[0237] 可用的还原剂包括抗坏血酸、抗坏血酸衍生物和金属络合的抗坏血酸化合物,如描述于美国专利5,501,727 (Wang等人)中的;胺,尤其是叔胺,诸如4-叔丁基二甲基苯胺;芳族亚磺酸盐,诸如对甲苯亚磺酸盐和苯亚磺酸盐;硫脲,诸如1-乙基-2-硫脲、四乙基硫脲、四甲基硫脲、1,1-二丁基硫脲和1,3-二丁基硫脲以及它们的混合物。其他第二还原剂可包括氯化钴(II)、氯化亚铁、硫酸亚铁、胼、羟胺(取决于氧化剂的选择)、连二亚硫酸盐或亚硫酸阴离子盐、以及它们的混合物。优选地,还原剂是胺。

[0238] 合适的氧化剂也是本领域技术人员熟悉的,并且包括但不限于过硫酸及其盐,如钠盐、钾盐、铵盐、铯盐和烷基铵盐。另外的氧化剂包括过氧化物如过氧化苯甲酰、氢过氧化物如枯基过氧化氢、叔丁基过氧化氢和戊基过氧化氢,以及过渡金属盐,如氯化钴(III)和氯化亚铁、硫酸铈(IV)、过硼酸及其盐、高锰酸及其盐、过磷酸及其盐、以及它们的混合物。

[0239] 理想的是可使用多于一种的氧化剂或多于一种的还原剂。还可以加入少量的过渡金属化合物以加快氧化还原固化的速度。可以用微胶囊包封还原剂或氧化剂,如美国专利5,154,762 (Mitra等人)中所述。这通常可增强所述可聚合组合物的架藏稳定性,并且如果需要,可将还原剂和氧化剂包装在一起。例如,通过适当选择密封剂,可将氧化剂和还原剂与酸官能组分以及任选的填料进行组合并保持在储藏稳定状态。

[0240] 该牙科组合物还可使用热的方式或用热活化自由基引发剂固化。热引发剂通常包括过氧化物,诸如过氧化苯甲酰和偶氮化合物诸如偶氮二异丁腈,以及过氧化二枯基,其对于研磨还是优选的。

[0241] 在优选的实施例中,例如当牙科组合物用作牙科用修复物(例如牙科用填料或牙冠)或正畸粘固剂时,所述牙科组合物通常包含可观数量的(例如纳米颗粒)填料。此类填料的量随最终用途而变化,如本文进一步所述。这种组合物优选地包含至少40重量%,更优选地至少45重量%,并且最优选地至少50重量%的填料(基于组合物的总重量计)。在一些实施例中,填料的总量为至多90重量%,优选至多80重量%,并且更优选至多75重量%的填料。

[0242] (例如,填充的)牙科用复合材料通常表现出至少约70MPa、75MPa或80MPa的径向拉伸强度(DTS)和/或至少约60、或65、或70的巴科尔硬度。ISO 4049固化深度的范围为约4mm至约5mm,并且其相当于市售的适用于修复物的(例如,填充的)牙科组合物。

[0243] 适合用作牙科粘合剂的牙科组合物还可任选地包含数量为至少1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的填料(基于组合物的总重量计)。对于这些实施例,填料的总浓度为至多40重量%、优选至多20重量%、并且更优选至多15重量%的填料(基于组合物的总重量计)。

[0244] 填料可选自很多种适于掺入在用于牙科应用的组合物中的材料中的一种或多种,所述材料如目前用于牙齿修复组合物中的填料等。

[0245] 填料可为无机材料。它还可以是在可聚合的树脂中不溶解的交联的有机材料,并且任选地填充有无机填料。填料通常为无毒的并且适合在口中使用。填料可以是射线不可透的、射线可透的、或非射线不可透的。牙齿应用中所用的填料通常在性质上为陶瓷。

[0246] 合适的无机填料颗粒包括石英(即二氧化硅)、亚微米二氧化硅、氧化锆、亚微米氧化锆和美国专利4,503,169 (Randklev)中所述类型的非玻璃态微粒。

[0247] 填料也可以是酸反应性填料。合适的酸反应性填料包括金属氧化物、玻璃和金属盐。典型的金属氧化物包括氧化钡、氧化钙、氧化镁和氧化锌。典型的玻璃包括硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃和氟铝硅酸盐(“FAS”)玻璃。FAS玻璃通常包含足量的可洗脱的阳离子,以使得当玻璃与可硬化组合物的组分混合时,将形成硬化的牙科组合物。玻璃通常还包含足量可洗脱的氟离子,以使得硬化的组合物将具有止龋性能。可通过使用FAS玻璃制造领域的技术人员熟悉的技术,由含有氟化物、氧化铝和其他玻璃形成成分的熔体制备玻璃。FAS玻璃通常为充分细分的颗粒形式,以使得它们可方便地与其他粘固剂组分混合,并且当所得混合物用于口中时可有效地工作。

[0248] 一般来讲,FAS玻璃的平均粒度(通常指直径)不大于12微米、通常不大于10微米、并且更通常不大于5微米,如使用例如沉降粒度分析仪所测量。合适的FAS玻璃是本领域技术人员所熟悉的,并且可购自多种商业来源,许多可见于现有的玻璃离聚物粘固剂,如可以商品名VITREMER、VITREBOND、RELY X LUTING CEMENT、RELY X LUTING PLUS CEMENT、PHOTAC-FIL QUICK、KETAC-MOLAR和KETAC-FIL PLUS(美国明尼苏达州圣保罗的3M ESPE Dental Products公司(3M ESPE Dental Products,St.Paul,MN))、FUJI II LC和FUJI IX(日本东京的GC牙齿工业公司(G-C Dental Industrial Corp.,Tokyo,Japan))和CHEMFIL Superior(美国宾夕法尼亚州约克的登士柏国际公司(Dentsply International,York,PA))商购获得的那些。如果需要,可使用填料的混合物。

[0249] 其他合适的填料在美国专利6,387,981(Zhang等人)和6,572,693(Wu等人)以及PCT国际专利公开WO 01/30305(Zhang等人)、美国专利6,730,156(Windisch等人)、WO 01/30307(Zhang等人)和WO03/063804(Wu等人)中有所公开。这些参考文献中所述的填料组分包括纳米级二氧化硅颗粒、纳米级金属氧化物颗粒以及它们的组合。纳米填料还在美国专利7,090,721(Craig等人)、7,090,722(Budd等人)和7,156,911;以及美国专利7,649,029(Ko1b等人)中有所描述。

[0250] 合适的有机填料颗粒的示例包括填充或未填充的粉状聚碳酸酯、聚环氧化物、聚(甲基)丙烯酸酯等。常用的牙科填料颗粒为石英、亚微米二氧化硅以及美国专利4,503,169(Randklev)中所述类型的非玻璃态微粒。

[0251] 也可以使用这些填料的混合物以及由有机和无机材料制成的组合填料。

[0252] 填料可在本质上为颗粒或纤维。颗粒填料通常可限定为具有20:1或更小、更通常10:1或更小的长宽比或纵横比。纤维可被限定为具有大于20:1或更通常大于100:1的纵横比。颗粒的形状可在球形至椭球形,或者更平面诸如薄片或盘范围内变化。宏观特性可高度取决于填料颗粒的形状,特别是形状的均匀度。

[0253] 微米级颗粒对于改善固化后的磨损性能是非常有效的。相比之下,纳米级填料通常用作粘度和触变性调节剂。由于这些材料的粒度小、表面积大和缔合氢键合,它们已知可组装成聚集网络。

[0254] 在一些实施例中,牙科组合物优选地包含具有小于约0.100微米(即 μm)、并且更优选小于0.075微米的平均初级粒度的纳米级颗粒填料(即,包含纳米颗粒的填料)。如本文所用,术语“初级粒度”是指非缔合的单个颗粒的粒度。平均初级粒度可通过切割硬化的牙科组合物的薄样本,然后使用300,000放大倍数的透射电子显微图测量约50-100个颗粒的粒径并计算平均值来确定。填料可具有单峰或多峰(例如,双峰)粒度分布。纳米级颗粒材料通

常具有至少约2纳米 (nm)、优选至少约7nm的平均初级粒度。优选地,纳米级颗粒材料在尺寸上具有不大于约75nm,并且更优选不大于约20nm的平均初级粒度。此类填料的平均表面积优选地为至少约20平方米/克 (m^2/g);更优选地为至少约50 m^2/g ;并且最优选地为至少约100 m^2/g 。

[0255] 在一些优选的实施例中,牙科组合物包含二氧化硅纳米颗粒。合适的纳米级二氧化硅可以商品名NALCO COLLOIDAL SILICAS从美国伊利诺伊州内珀维尔的台塑化学公司(Nalco Chemical Co., Naperville, IL)商购获得。例如,优选的二氧化硅颗粒可由使用NALCO产品1040、1041、1042、1050、1060、2327和2329获得。

[0256] 二氧化硅颗粒优选由二氧化硅的水性胶态分散体(即溶胶或水溶胶)制成。胶态二氧化硅在二氧化硅溶胶中的浓度通常为约1重量%至50重量%。能够使用的胶态二氧化硅溶胶可商购获得,其具有不同的胶体尺寸,参见Surface&Colloid Science, Vol. 6, ed. Matijevic, E., Wiley Interscience, 1973(《表面与胶体科学》,第6卷, Wiley Interscience出版社, Matijevic, E. 主编, 1973年)。用于制备填料的优选二氧化硅溶胶以无定形二氧化硅于水性介质中的分散液形式(例如由台塑化学公司(Nalco Chemical Company)制造的Nalco胶态二氧化硅)和那些钠浓度较低并且可以通过与合适的酸混合而酸化的溶胶形式(例如由杜邦公司(E. I. Dupont de Nemours&Co.)生产的Ludox胶态二氧化硅或购自纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co.)的Nalco 2326)。

[0257] 优选地,溶胶中的二氧化硅颗粒具有约5-100nm、更优选10-50nm、并且最优选12-40nm的平均粒径。特别优选的二氧化硅溶胶是NALCOTM1042或2327。

[0258] 在一些实施例中,牙科组合物包含氧化锆纳米颗粒。合适的纳米级氧化锆纳米颗粒可用如U.S. 7,241,437 (Davidson等人)中所述的水热技术来制备。

[0259] 在一些实施例中,较低折射率的(例如二氧化硅)纳米颗粒与高折射率(例如氧化锆)纳米颗粒组合地使用以使填料的折射率与可聚合树脂的折射率相匹配(折射率在0.02内)。

[0260] 在一些实施例中,纳米颗粒为纳米簇的形式,即一组两个或更多个颗粒通过相对较弱的分子间力缔合,所述分子间力使颗粒堆积在一起,即使当分散于可硬化树脂中时也是如此。

[0261] 优选的纳米簇可包括非重(例如二氧化硅)颗粒和无定形重金属氧化物(即具有大于28的原子数)颗粒如氧化锆的基本无定形簇。纳米簇的原生颗粒优选具有小于约100nm的平均直径。合适的纳米簇填料在美国专利6,730,156 (Windisch等人)中有所描述;该专利以引用方式并入本文。

[0262] 在一些优选的实施例中,牙科组合物包含经有机金属化合物偶联剂表面处理以提高填料和树脂之间的粘结的纳米颗粒和/或纳米簇。有机金属化合物偶联剂可以用反应性固化基团如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基等进行官能化,并且可包含硅烷、锆酸盐或钛酸盐偶联剂。优选的偶联剂包括 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等。

[0263] 合适的可共聚的或反应性有机金属化合物可具有通式: $CH_2=C(R^{22})-R^{21}Si(OR)_{n-1}R_{3-n}$ 或 $CH_2=C(R^{22})-C=OOR^{21}Si(OR)_{n-1}R_{3-n}$;其中R为C₁-C₄烷基, R²¹为二价有机杂烷基连接基团,优选为亚烷基; R²²为H或C₁-C₄烷基;并且n为1至3。优选的偶联剂包括 γ -甲基丙烯酰氧

基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等。

[0264] 在一些实施例中,二氧化硅颗粒填料可经过加成-断裂剂进行表面改性,诸如申请人的共同待审的专利申请U.S.2012/050718 (Joly等人)和U.S.S.N.61/725077 (Joly等人)中所述,这两个专利申请均以引用方式并入本文。

[0265] 在一些实施例中,本公开提供了通用的修复剂复合材料,该修复剂复合材料包含:

[0266] a) 15重量%-30重量%的可固化牙科树脂,其包含至少两个可聚合的烯键式不饱和基团;

[0267] b) 70重量%-85重量%的无机填料,优选表面改性的填料;

[0268] c) 相对于100重量份的a)和b) 0.1-10重量份的加成-断裂低聚物,所述可固化组合物还包含引发剂和<2%的稳定剂、颜料等。

[0269] 在一些实施例中,本公开提供了可流动的修复剂(可流动)复合材料,该修复剂(可流动)复合材料包含:

[0270] a) 25重量%-50重量%的可固化牙科树脂,其包含至少两个可聚合的烯键式不饱和基团;

[0271] b) 30重量%-75重量%的无机填料,优选表面改性的填料;

[0272] c) 相对于100重量份的a)和b)计0.1-10重量份的加成-断裂低聚物,所述可固化组合物还包含引发剂和<2%的引发剂、稳定剂、颜料等。

[0273] 在一些实施例中,本公开提供了树脂改性的玻璃离聚物粘合剂,该玻璃离聚物粘合剂包含:

[0274] a) 10重量%-25重量%的部分(甲基)丙烯酸酯化聚(甲基)丙烯酸,其包括诸如衣康酸等丙烯酸;

[0275] b) 5重量%-20重量%的羟基烷基(甲基)丙烯酸酯;

[0276] c) 30重量%-60重量%的氟铝硅酸盐(FAS)酸反应性玻璃

[0277] d) 0重量%-20重量%的非酸反应性填料,优选经过表面处理;

[0278] e) 10重量%-20重量%的水;和

[0279] f) 相对于100重量份的a)和b)计0.1重量%-10重量%的加成-断裂低聚物,

[0280] g) 所述可固化组合物还包含引发剂和<2重量%的稳定剂、颜料等。

[0281] 优选地,氟铝硅酸盐为经过甲基丙烯酸硅烷酯表面处理的氟铝硅酸盐。

[0282] 在一些实施例中,本公开提供了牙科用粘合剂,该牙科用粘合剂包含:

[0283] a) 30重量%-80重量%的单(甲基)丙烯酸酯单体;

[0284] b) 1重量%-10重量%的多官能(甲基)丙烯酸酯单体;

[0285] c) 5重量%-60重量%的具有酸官能团(包括磷酸根、膦酸根、羧酸根、磺酸)的单体;

[0286] d) 0重量%-10重量%、优选1重量%-10重量%的聚(甲基)丙烯酸甲基丙烯酸酯单体;

[0287] e) 相对于100重量份的a)至d)计0.1重量%-10重量%的加成-断裂低聚物;

[0288] f) 引发剂,

[0289] g) 相对于100重量份的a)至d)计0重量%-30重量%的无机填料,优选经过表面改性;

[0290] h) 相对于100重量份的a)至d)计0重量%至25重量%的溶剂;

[0291] i) 相对于100重量份的a)至d)计0重量%至25重量%的水;以及<2%的稳定剂、颜料等。

[0292] 在一些实施例中,牙科组合物可具有不同于固化的牙齿结构的初始颜色。可通过使用可光漂白的或热致变色的染料将颜色赋予组合物。如本文所用,“可光漂白的”是指在暴露于光化辐射时掉色。基于组合物的总重量计,组合物可包含至少0.001重量%的可光漂白的或热致变色的染料,并且通常包含至少0.002重量%的可光漂白的或热致变色的染料。基于组合物的总重量计,组合物通常包含至多1重量%的可光漂白的或热致变色的染料,并且更通常包含至多0.1重量%的可光漂白的或热致变色的染料。光致漂白的和/或热致变色的染料的量可根据其消光系数、人眼辨别初始颜色的能力以及所需的颜色变化而变化。合适的热致变色染料在例如U.S.6,670,436 (Burgath等人)中公开。

[0293] 对于含有光致漂白的染料的实施例,光致漂白的染料的颜色构成和漂白特性根据多种因素而异,所述多种因素包括(例如)酸强度、介电常数、极性、含氧量以及大气环境中的含水量。然而,染料的漂白特性可容易地通过照射组合物并评估颜色变化来确定。可光漂白的染料通常至少部分地可溶于可硬化树脂中。

[0294] 可光漂白的染料包括例如玫瑰红、亚甲紫、亚甲蓝、荧光素、伊红黄、伊红Y、乙基伊红、伊红蓝、伊红B、赤藓红B、赤藓红黄共混物、甲苯胺蓝、4',5'-二溴荧光素以及它们的组合。

[0295] 颜色变化能够由诸如牙科固化灯所提供的光化辐射来引发,所述牙科固化灯发出足够时间的可见光或近红外(IR)光。引发所述组合物中的颜色变化的机制可与使树脂硬化的硬化机制分开进行或基本上与其同时进行。例如,组合物可在化学引发(例如,氧化还原引发)或热引发聚合时发生硬化,并且从初始颜色到最终颜色的颜色变化可在硬化处理之后暴露于光化辐射时发生。

[0296] 任选地,组合物可包含溶剂(例如,醇(如丙醇、乙醇)、酮(例如,丙酮、甲基乙基酮)、酯(例如,乙酸乙酯)、其他非水溶剂(例如,二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、1-甲基-2-吡咯烷酮))和水。

[0297] 如果需要,组合物可包含添加剂,诸如指示剂、染料、颜料、抑制剂、促进剂、粘度调节剂、润湿剂、缓冲剂、自由基和阳离子稳定剂(例如,BHT)、以及对本领域技术人员而言显而易见的其他类似成分。

[0298] 另外,还可任选地向牙科组合物中加入药剂或其他治疗性物质。示例包括但不限于氟化物源、增白剂、防龋剂(例如木糖醇)、钙源、磷源、再矿化剂(例如磷酸钙化合物)、酶、口气清新剂、麻醉剂、凝血剂、酸中和剂、化学治疗剂、免疫响应调节剂、触变胶、多元醇、抗炎剂、抗微生物剂(除了抗微生物类脂组分以外)、抗真菌剂、用于治疗口腔干燥的试剂、脱敏剂等通常用于牙科组合物中的类型。也可以使用任何上述添加剂的组合。任何一种此类添加剂的选择和量都可以由本领域的技术人员加以选择,从而在不用进行过度实验的情况下获得所需的结果。

[0299] 如本领域中所知,可固化牙科组合物可用于处理口腔表面诸如牙齿。在一些实施例中,该组合物可通过在施用牙科组合物之后固化而进行硬化。例如,当将可固化牙科组合物用作修复物诸如牙齿填充物时,该方法一般包括将可固化组合物施加到口腔表面(例如,

龋齿) ;以及固化该组合物。在一些实施例中,可在施用本文所述的可固化牙科用修复物材料之前施用牙科用粘合剂。牙科用粘合剂通常也通过在固化所述高填充牙科用修复物组合物同时进行的固化而硬化。处理口腔表面的方法可包括提供牙科制品并将牙科制品粘附到口腔(例如牙齿)表面。

[0300] 在其他实施例中,组合物在施用之前可固化为牙科制品。例如,可由本文所述的可固化牙科组合物预成形牙科制品如牙冠。牙科用复合材料(例如,牙冠)制品可通过浇注与模具接触的可固化组合物并固化该组合物而由本文所述的可固化组合物制成。另选地,牙科用复合材料或制品(例如,牙冠)可以通过首先使组合物固化形成研磨坯并接着将组合物机械研磨成所需制品来制得。

[0301] 处理牙齿表面的另一种方法包括提供本文所述的牙科组合物,其中所述组合物的形式为具有第一半成品形状的(部分固化的)可固化的、自支承的、有延展性的结构;将可固化牙科组合物放置在受试者口中的牙齿表面上;定制可固化牙科组合物的形状;以及硬化该可固化牙科组合物。定制可在患者的口中进行或者在患者口外面的模型上进行,诸如在U.S. 7,674,850 (Karim等人)中所述;该专利以引用方式并入本文。

[0302] 实例

[0303] 材料和缩略词。商业试剂原样使用。

[0304] 用于制备实例1至3的材料:

[0305] 溴酚蓝购自美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich, St.Louis,MO,USA)。

[0306] 二月桂酸二丁基锡、二丁胺、异佛乐酮二异氰酸酯和甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)购自美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA)。

[0307] 甲基乙基酮和1.0摩尔盐酸水溶液购自美国新泽西州菲利普斯堡的杰帝贝柯公司(J.T.Baker, Phillipsburg, NJ, USA)。

[0308] 配方中使用的材料示于表1中:

[0309] 双GMA(2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基-丙氧基)苯基]丙烷)、“CPQ”(樟脑醌)、“DPIPF6”(二苯基碘𨾏六氟磷酸盐)、“EDMAB”(4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯)和YbF₃(氟化镱(III))购自美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich, St.Louis,MO,USA)。

[0310] “MHP”(6-甲基丙烯酰氧基己基磷酸盐)根据美国专利公布2009/0011388 (Craig等人)所述的方法制得。

[0311] “UDMA”(“ROHAMERE™6661-0”,二脲烷二丙烯酸酯)购自美国马萨诸塞州莫尔登罗姆的罗姆科技公司(Rohm Tech, Inc., Malden, MA)。

[0312] “Z250”(“FILTEK™ Z250通用填料”)根据U.S. 4,503,169的实例1所述进行制备,该专利全文以引用方式并入本文。

[0313] 仪器

[0314] 使用核磁共振光谱仪(UltraShield™ Plus 400MHz核磁共振光谱仪;美国马萨诸塞州比尔里卡的布鲁克公司(Bruker Corporation; Billerica, MA))分析并记录核磁共振谱(质子-¹H NMR;碳-¹³C NMR;磷-³¹P NMR)。

[0315] 衰减的全内反射-傅立叶变换红外(ATR-FTIR)光谱和分析在Nexus 670FT-IR

E.S.P. 仪器(美国威斯康辛州麦迪逊的赛默飞尼高力公司(Thermo Nicolet Corp., Madison, WI))上进行。

[0316] 制备例1:2-亚甲基丙烷-1,3-双(2-羟乙基硫醚)的制备

[0317] 在制备包含烯丙基二硫化物的低聚物中所使用的2-亚甲基丙烷-1,3-双(2-羟乙基硫醚)材料按照美国专利申请公布2012/0295228A1 (Abuelyaman等人;参见第[0113]段)所述进行制备。

[0318] 制备例2:含有烯丙基二硫键的异氰酸基封端的聚氨酯低聚物

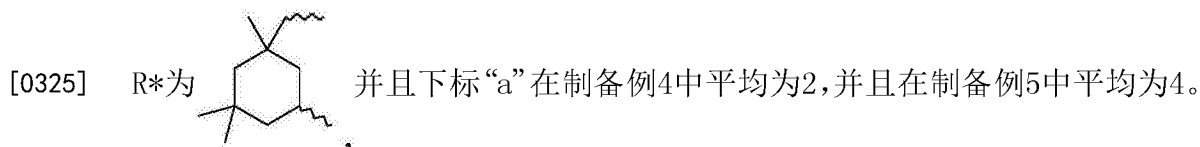
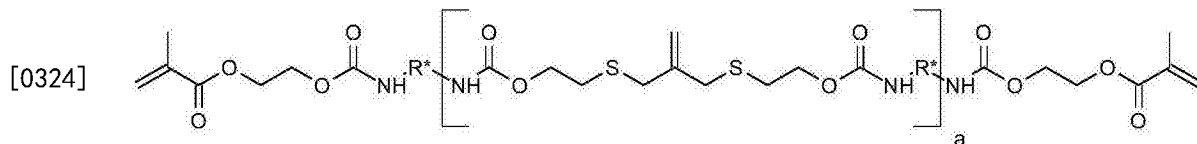
[0319] 向配有磁力搅拌器、冷凝器和加热套的100mL圆底烧瓶中装入异佛乐酮二异氰酸酯(2.22g, 40.0mmol)、2-亚甲基丙烷-1,3-双(2-羟乙基硫醚)(1.04g, 20.0mmol,按照上述制备例1制得)、甲基乙基酮(9.78g)和二月桂酸二丁基锡(1滴溶液,该溶液包含1滴二月桂酸二丁基锡和5滴甲基乙基酮,约3mg、0.005mmol二月桂酸二丁基锡)。将该溶液在回流条件下加热4小时,然后吸取一份溶液,按照下列方法测定异氰酸基当量:

[0320] 将0.82g产物混合物样品溶解于5mL甲基乙基酮中,并使用移液管添加10mL 6.88摩尔二丁胺的甲基乙基酮溶液,将所得溶液在室温下搅拌20分钟。此时加入10mL的甲醇和5滴溴酚蓝指示剂溶液(通过将50mg溴酚蓝溶解于50mL水中而制得),并用2.81mL 1.0摩尔的盐酸水溶液将该溶液滴至黄色终点。该滴定值对应的异氰酸基当量为327。该异氰酸基封端的材料的理论羟基当量为326。

[0321] 具有烯丙基二硫化物基团的甲基丙烯酸酯封端的聚氨酯低聚物(制备例3)的制备。

[0322] 向5.96g反应混合物(对应于1.49g固体,即4.56meq制备例2中异氰酸基封端的低聚物中的NCO基团)中加入甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA),并将该溶液在回流条件下加热4小时。然后将反应混合物冷却至室温,在减压条件下除去溶剂,余下白色泡沫形式的甲基丙烯酸酯封端的低聚物(制备例3),其结构通过NMR分析来确认。

[0323] 平均具有2个(制备例4)或4个(制备例5)烯丙基二硫化物基团的甲基丙烯酸酯封端的聚氨酯低聚物的制备。



[0326] 制备平均具有2个(制备例4)或4个(制备例5)烯丙基二硫化物基团的甲基丙烯酸酯封端的聚氨酯低聚物的方法类似于上文关于具有1个烯丙基二硫化物基团的低聚物所述的制备方法。在“制备例4”的制备过程中,异佛乐酮二异氰酸酯与2-亚甲基丙烷-1,3-双(2-羟乙基硫醚)的摩尔比为3:2;在“制备例5”的制备过程中,异佛乐酮二异氰酸酯与2-亚甲基丙烷-1,3-双(2-羟乙基硫醚)的摩尔比为5:4。

[0327] 适用于牙科树脂的糊剂组合物(实例1至实例9)通过将表1中所示的组合物混合为均匀的分散体而制得。表1中所示的量为重量百分比。

[0328] 表1

[0329]

材料	实例1	实例2	实例3	实例4	实例5	实例6	实例7	实例8	实例9
制备例3	1.00	2.00	3.00	0	0	0	0	0	0
制备例4	0	0	0	1.00	2.00	3.00	0	0	0
制备例5	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
CPQ	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
MHP	9.00	8.83	8.47	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
HEMA	10.68	10.25	10.06	10.68	10.25	10.06	10.68	10.25	10.06
双GMA	14.40	14.00	13.55	14.40	14.00	13.55	14.40	14.00	13.55
YbF ₃	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Z250填料	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00
合计%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00