



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106029802 B

(45)授权公告日 2020.08.18

(21)申请号 201580008914.5

G·D·乔利

(22)申请日 2015.02.10

(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

代理人 陈长会

申请公布号 CN 106029802 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C09J 4/06(2006.01)

61/940,937 2014.02.18 US

A61K 6/884(2020.01)

C08F 222/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2016.08.16

CN 103328437 A,2013.09.25

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 103328437 A,2013.09.25

PCT/US2015/015102 2015.02.10

CN 103370041 A,2013.10.23

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 103732629 A,2014.04.16

W02015/126657 EN 2015.08.27

CN 103328437 A,2013.09.25

(73)专利权人 3M创新有限公司

CN 103732629 A,2014.04.16

地址 美国明尼苏达州

CN 103732629 A,2014.04.16

审查员 岳青

(72)发明人 A·R·弗诺夫 W·H·莫斯

权利要求书2页 说明书44页

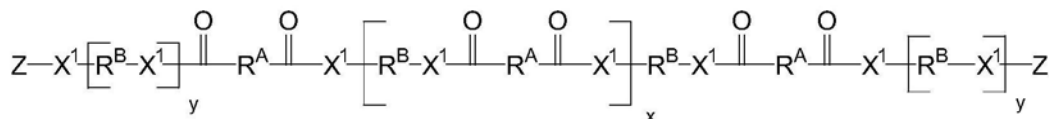
(54)发明名称

具有高折射率基团的加成-断裂低聚物

(57)摘要

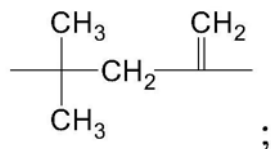
本发明公开了由以下通式表示的加成-断裂低聚物： $Z-B_y-A-(B-A)_x-B-A-B_y-Z$ ，其中A单体单元来源于二酯或二元酸，B单体单元来源于具有与所述A单体的酸基团或酯基团共反应的官能团的双官能单体， $x+y$ 为0至60，Z包含可聚合的烯属不饱和基团，A单体包含1-亚甲基-3,3-二甲基丙基基团，并且至少一个B单体单元包含高折射率基团。

1. 一种由下式表示的加成-断裂低聚物:



其中

R^A 为



R^B 为烃基基团或杂烃基基团,其中至少50%的 R^B 被高折射率基团取代;

X^1 为-O-或 NR^5 -,其中 R^5 为H或 C_1 - C_4 烷基;

Z包含可聚合的烯属不饱和基团;

y为0或1;

x为0或1;

其中所述高折射率基团选自:苄基,2-、3-和4-二苯基,1-、2-、3-、4-和9-苄基,4-(1-甲基-1-苯乙基)苯氧基乙基,苯硫基,1-、2-、3-和4-萘基,1-和2-萘硫基,2,4,6-三溴苯氧基,2,4-二溴苯氧基,2-溴苯氧基,1-和2-萘氧基,3-苯氧基-,2-、3-和4-苯基苯氧基,2,4-二溴-6-仲丁基苯基,2,4-二溴-6-异丙基苯基,2,4-二溴苯基,五溴苄基和五溴苯基。

2. 根据权利要求1所述的加成-断裂低聚物,其中至少75%的 R^B 单元被高折射率基团取代。

3. 根据权利要求1所述的加成-断裂低聚物,其中 $x+y$ 为1至2。

4. 一种可聚合的组合物,其包含权利要求1至3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以及引发剂。

5. 根据权利要求4所述的可聚合组合物,其包含:

- a) 85重量份至100重量份的(甲基)丙烯酸酯;
- b) 0重量份至15重量份的酸官能烯属不饱和单体;
- c) 0重量份至10重量份的非酸官能烯属不饱和极性单体;
- d) 0份至5份的乙烯基单体;以及
- e) 基于100重量份的单体a)至d)总量计,0份至100份的多官能(甲基)丙烯酸酯;和
- f) 基于100重量份的a)至e)计,0.1重量份至12重量份的加成-断裂低聚物;以及
- g) 引发剂。

6. 根据权利要求5所述的可聚合组合物,其还包含0.01份至100份的多官能(甲基)丙烯酸酯。

7. 根据权利要求4至6中任一项所述的可聚合组合物,其包含少于0.01重量%的钴化合物。

8. 一种制品,其在基底上包括权利要求4至7中任一项所述的可聚合组合物的固化产物。

9. 一种将两个基底粘结在一起的方法,所述方法包括以下步骤:将权利要求4至7中任

一项所述的可聚合组合物涂布到一个或两个基底的表面,任选地在压力作用下使所述被涂布的表面接触,以及使所述可聚合组合物固化。

10. 一种硬质涂层组合物,其包含一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体或(甲基)丙烯酸酯低聚物,以及权利要求1至3中任一项所述的加成-断裂低聚物。

11. 根据权利要求10所述的硬质涂层组合物,其包含:

a) 0.1重量%至10重量%的加成-断裂低聚物;

b) 20重量%至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;

c) 0重量%至25重量%范围内的(甲基)丙烯酸酯稀释剂;以及

d) 20重量%至75重量%的二氧化硅。

12. 一种可固化的牙科用组合物,其包含:

a) 至少一种牙科用树脂,其包含至少两个烯属不饱和基团;

b) 权利要求1至3中任一项所述的加成-断裂低聚物;以及

c) 任选地,无机氧化物填料。

13. 根据权利要求12所述的牙科用组合物,其中所述牙科用组合物还包含无机氧化物纳米粒子,所述无机氧化物纳米粒子包括二氧化硅、氧化锆、或它们的混合物。

具有高折射率基团的加成-断裂低聚物

背景技术

[0001] 本发明提供了用于低应力可聚合的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变为聚合物通常伴有体积的减小。体积收缩在固化的组合物中产生应力,从而导致微裂纹和变形。转移到固化组合物和基底之间界面处的应力可能引起粘附失效,并可能影响固化组合物的耐久性。

[0002] 本发明的交联低聚物通过包括可能在聚合反应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理,其允许网络重组、解除聚合应力,并抑制高应力区域的发展。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的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,物料流能够在聚合反应过程中缓解应力的可利用时间就越多。

[0003] 加成-断裂低聚物提供了新型的减轻应力低聚物,这类低聚物可用于牙科用组合物、薄膜、硬质涂层、复合物、粘合剂和经受应力减轻的其他应用中。

发明内容

[0004] 本发明提供了具有下列官能团的加成-断裂低聚物:1)可裂解并重组以消除应变的不稳定加成-断裂基团,2)至少一个高折射率基团,以及3)可聚合的烯属不饱和基团。

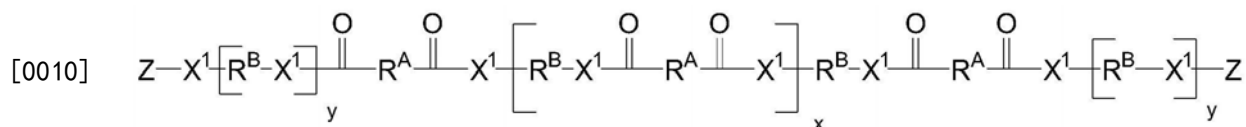
[0005] 加成-断裂交联低聚物提供了新型的减轻应力交联低聚物,这类低聚物可用于牙科用修复剂、薄膜、硬质涂层、复合物、粘合剂和经受应力减轻的其他应用中。另外,交联的加成-断裂过程导致了链转移的结果,这提供了可进一步官能化的新型聚合物。

[0006] 本发明提供了由以下通式表示的加成-断裂低聚物:

[0007] $Z-B_y-A-(B-A)_x-B-A-B_y-Z$, 其中A单体单元来源于1-亚甲基-3,3-二甲基丙基基团的二酯或二元酸,B单体单元来源于具有与A单体的酸基团或酯基团共反应的官能团的双官能单体,x和y为0或1,Z包含可聚合的烯属不饱和基团,并且至少一个B单体单元包含可位于B单元链中或从B单元链悬垂的高折射率基团。优选地,至少50%的B单元包含高折射率基团;更优选地,至少75%的B单元包含高折射率基团。

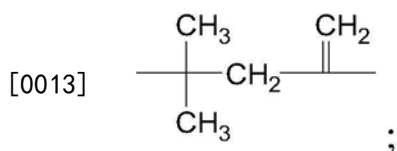
[0008] 若将所述低聚物添加到可聚合单体的混合物中,则所述低聚物的高折射率基团可增加所得聚合物的折射率。此外已观察到,掺入高折射率基团增大了紫外线引发的聚合反应过程中的固化深度,原因是这种基团降低了折射率不匹配而引起的光散射。

[0009] 更特别地,本发明提供了由式I表示的加成-断裂低聚物:



[0011] 其中

[0012] R^A 为



[0014] R^B 为(杂)烷基基团,其中至少一个 R^B 包含高折射率基团,优选地,大多数 R^B 单元都被这样取代;

[0015] X^1 为-O-或 NR^5 -,其中 R^5 为H或 C_1 - C_4 烷基;

[0016] Z包含可聚合的烯属不饱和基团;

[0017] y为0或1;

[0018] x为0或1。

[0019] 若x和y同时为零,则低聚物将有三个单体单元。在一些实施方案中,y为1,或x为至少1。在一些优选的实施方案中,x和y都为0。在一些实施方案中, $x+y$ 为0至60,并且优选地为0至20。应当理解,式I可为低聚物的混合物,因此x和y的平均值可以不是整数。在一些优选的实施方案中, $x+y$ 为1至10。

[0020] 可以将由式I表示的加成-断裂低聚物添加到可聚合的单体混合物中,从而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属不饱和的“Z”基团,所以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。如本文进一步所公开的,本发明还提供了制备由式I表示的加成-断裂低聚物的方法。

[0021] 本发明还提供了一种可聚合的组合物,其包含加成-断裂低聚物和一种或多种可自由基聚合的单体,所述加成-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-断裂过程充当链转移低聚物,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。

[0022] 在一些实施方案中,可聚合的组合物可用于涂层(尤其是硬质涂层)中。

[0023] 如本文所用:

[0024] “(甲基)丙烯酰基”包括丙烯酰基基团和甲基丙烯酰基基团两者;即,包括酯和酰胺两者在内;

[0025] “可固化的”或“可聚合的”是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体的基本上不流动的材料;

[0026] “烷基”包括直链、支链和环状烷基基团,并包括未取代的烷基基团和被取代的烷基基团。除非另外指明,否则烷基基团通常包含1至20个碳原子。如本文所用的“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;

[0027] “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,这种烷基既包括未取代的烷基基团,又包括被取代的烷基基团。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”是下文所述“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。

[0028] “芳基”为包含5至18个环原子的芳族基团,其可包含任选的稠环,其中稠环可为饱

和的、不饱和的或芳族的。芳基基团的示例包括苯基、萘基、二苯基、菲基和蒽基。杂芳基为包含1至3个杂原子(诸如氮、氧或硫)的芳基,其可包含稠环。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、噁唑基、咪唑基、吡唑基、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;

[0029] “(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,杂烃基杂烷基和杂芳基基团包含一个或多个悬链(处于链中的)氧或氮杂原子,诸如醚基团或氨基基团。杂烃基可任选地包含一个或多个悬链(处于链中的)官能团,这些官能团包括酯、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”所描述的那些外,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

[0030] 本发明提供了由上式I表示的加成-断裂低聚物。

[0031] 本发明提供了具有下列官能团的加成-断裂低聚物:1)可裂解并重组以消除应变的不稳定加成-断裂基团(R^A),2)可与含有高折射率基团(R^B)的聚合物和单元交联的可自由基聚合的基团(Z)。交联聚合物可通过在可自由基聚合的单体存在的情况下聚合加成-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-断裂低聚物结合并交联。

[0032] 可将加成-断裂低聚物添加到可聚合的单体混合物中,从而降低聚合反应诱发的应力。在一些实施方案中,这种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。如本文进一步所公开的,本发明还提供了制备由式I表示的加成-断裂低聚物的方法。

[0033] 本发明还提供了一种可固化的组合物,该组合物包含加成-断裂低聚物和一种或多种可自由基聚合的单体,所述加成-断裂低聚物使所得聚合物的应力降低。该加成-断裂低聚物通过加成-断裂过程充当链转移低聚物,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。

[0034] 在许多实施方案中,通过控制低聚物的分子量,加成-断裂功能的效应(应力消除)可不受交联密度支配。在一些实施方案中,加成断裂低聚物的重量需要小于结构上等同的(即,连接基团和端基)非低聚的加成-断裂低聚物,以实现相同程度的应力弛豫。另外,本发明的加成-断裂低聚物的粘度比可用于改变粘度的类似非低聚加成-断裂剂高,这应用某些涂布技术时可能是期望的。

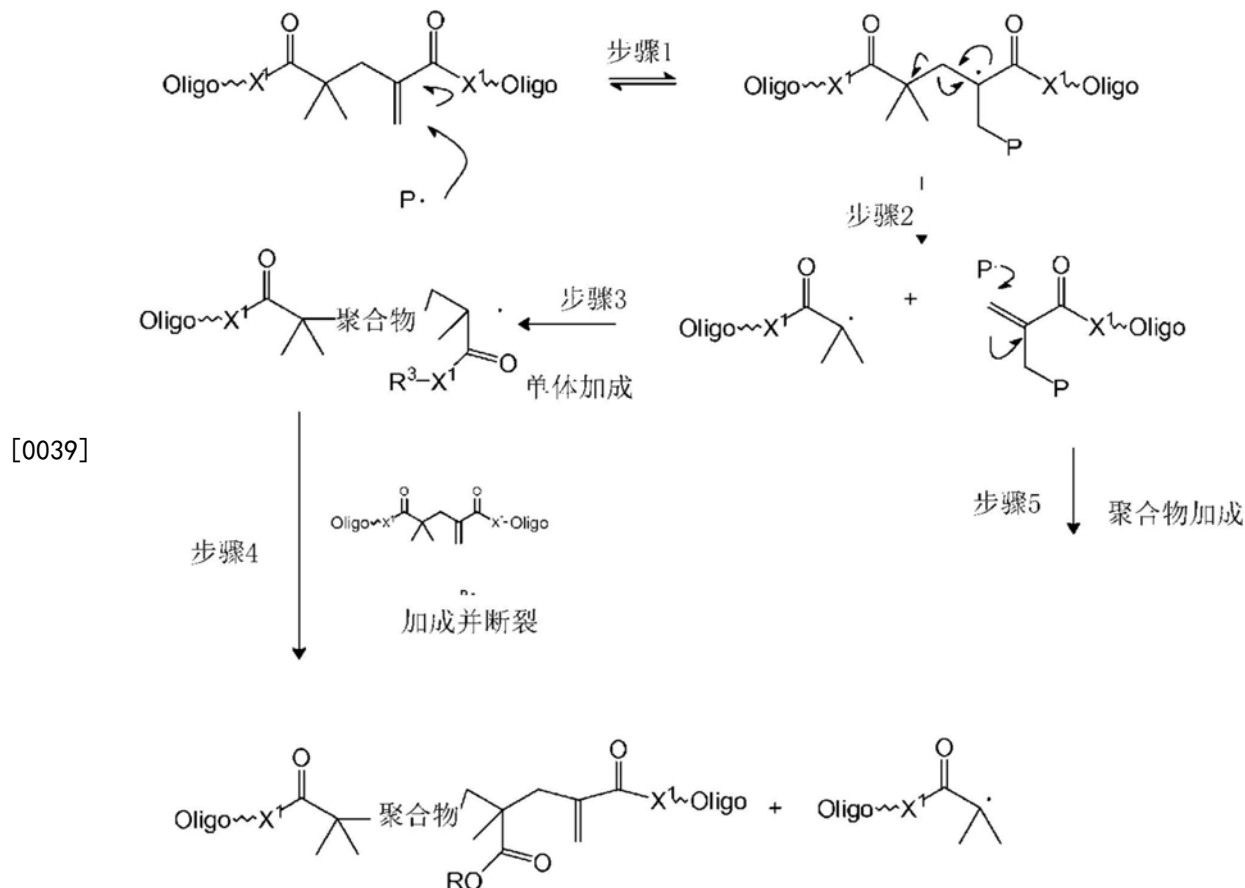
[0035] 据信,所述加成-断裂低聚物沿循下列方案1所示的加成断裂路径。在此方案中,由式I表示的加成-断裂低聚交联低聚物以简化形式示出,其中“Oligo”代表低聚链。在步骤1中,把自由基物质P添加到交联低聚物中。然后如步骤2所示,交联低聚物断裂形成相对稳定的 α -羰基叔自由基和具有自由基物质P \times 的残基的 α,β -不饱和酯。该 α,β -不饱和酯可发生自由基加成,如步骤5所示。该自由基加成可由引发剂或聚合物自由基引发。

[0036] 同时, α -羰基叔自由基可引发单体的聚合反应,如步骤3所示。出于举例说明的目的,示出了甲基丙烯酸酯单体。在单体加成时,产生了甲基丙烯酸酯封端的自由基中间产物。在存在由式1表示的交联低聚物的情况下(如步骤4所示),既发生加成,又发生断裂,从

而产生叔自由基。

[0037] 烯属不饱和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理。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理。

[0038] 方案1



[0040] 在存在加成-断裂材料的情况下,应力消除也可由反应速率衰减(固化速率减慢)引起。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,加成到单体或片段。如果断裂、逆加成和单体加成相对于加成较慢,那么中间体叔自由基将会相对地长寿命。然后,这种长寿命的自由基中间体将会充当自由基贮库,从而使整个聚合反应过程慢下来。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的主要构成因素;因此,甚至略微延迟胶凝点就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。

[0041] 由式I表示的加成-断裂低聚物可按以下方式制备:使由式a)表示的化合物与由式b)表示的化合物反应,

[0042] a) $R^1-O-CO-R^A-CO-O-R^1$, “化合物A”, 其中 R^A 为1-亚甲基-3,3-二甲基丙基基团,并且 R^1 为H、烷基或芳基或烷基并任选地被反应性亲核或亲电子官能团取代,也就是说, R^1 为 R^{FG} ;

[0043] b) $X^2-R^B-X^2$, “化合物B”, 其中 R^B 为(杂)烃基基团,并且 X^2 包含与化合物A的官能团反应的官能团,化合物B包含高折射率基团,或包含可进一步反应得到高折射率基团的官能

团;再与由式c)表示的化合物反应,

[0044] c) (Z)_d-X³, “化合物C”, 其中Z包含烯属不饱和基团, 并且X³为与酸基团或酯基团反应的反应性官能团或X²基团, d为1或2;然后

[0045] d) 任选地, 用高折射率基团进一步官能化化合物A和化合物B反应所得低聚物的B单元。在一些实施方案中, 化合物A和化合物B反应得到的官能团可被进一步官能化。在一些实施方案中, 化合物B可包含高折射率基团。

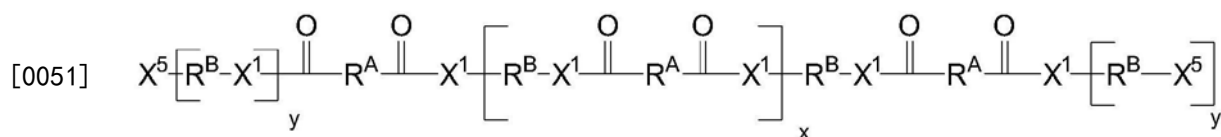
[0046] 化合物A包含1-亚甲基-3,3-二甲基丙基基团, 该化合物可以甲基丙烯酸酯二聚体为起始物质, 通过取代反应、置换反应或缩合反应制备。起始物质甲基丙烯酸酯二聚体可以在存在自由基引发剂和钴(II)络合物催化剂的情况下, 采用U.S.4,547,323(Carlson)(该专利以引用方式并入本文)的方法, 通过(甲基)丙烯酰单体的自由基加成反应制得。另选地, (甲基)丙烯酰可使用U.S.4,886,861(Janowicz)或U.S.5,324,879(Hawthorne)(这两份专利均以引用方式并入本文)的方法由钴螯合物制备。采用前述任一方法时, 反应混合物都可包含二聚体、三聚体、更高级低聚物和聚合物的复杂混合物, 所需的二聚体可通过蒸馏和/或重结晶从所述混合物中分离。蒸馏进一步将任何钴物质从所需的二聚体中分离, 这一点对本文所述的可聚合组合物不利, 因为Co^{II}和/或Co^{III}物质相对加成聚合反应提高二聚化反应的速率。优选地, 由式I表示的加成-断裂低聚物包含按重量计少于0.01%的钴化合物。

[0047] 在一些实施方案中, 化合物A的R¹基团为R^{FG}, 其中R^{FG}包含可与化合物B的X²基团和/或化合物C的X³基团反应的反应性官能团。在这种情况下, 可任选地进一步官能化B单元, 但该操作不是必须的。更特别地, R^{FG}是进一步被亲核或亲电子官能团取代的芳基或烷基, 诸如具有羟基、氨基、异氰酸酯基和其他结合X²基团和X³基团描述过的亲核或亲电子反应性官能团的亚烷基或亚芳基。

[0048] 前述反应可为单步反应, 过程如下: 混合化合物A、B、C, 任选地进行步骤c)或d), 使混合物反应得到低聚物中间体, 然后可进一步官能化该中间体, 得到Z基团和高折射率基团。另选地, 这些步骤可相继发生, 其中首先使化合物A与化合物B反应, 然后用化合物C将所得低聚物封端, 并用高折射率基团官能化所得低聚物(可先封端, 也可先官能化)。可在无溶剂的环境中用反应物直接缩合或加成, 也可在适宜的溶剂中使反应物缩合或加成。另选地, 化合物B包含所需的高折射率基团, 在这种情况下, 化合物A和化合物B被低聚化, 生成低聚物中间体, 然后将该中间体封端, 得到Z基团。

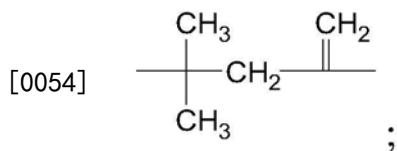
[0049] 对于给定的具有反应性亲核或亲电子官能团的化合物A, 选择的化合物B含有官能团X², 该官能团与化合物A的官能团共反应。视化合物A和化合物B的相对量而定, 所得中间体将以-CO₂R¹基团(具有与化合物A相关的官能团)或化合物B的X²基团封端。简言之, 化合物A和化合物B反应所得的低聚物中间体可具有以下结构, 根据权利要求7所述的加成-断裂低聚物, 其中所述化合物A和所述化合物B之间的反应得到由下式表示的低聚物中间体:

[0050] 化合物A和化合物B反应所得的低聚物中间体可具有以下结构:



[0052] 其中

[0053] R^A为



[0055] R^B 为(杂)烃基基团,其中至少一个 R^B 包含高折射率基团;

[0056] X^1 为-O-或 NR^5 -,其中 R^5 为H或 C_1 - C_4 烷基;

[0057] Z包含可聚合的烯属不饱和基团;

[0058] X^5 为末端官能团,选自化合物A的-OR¹或化合物B的 X^2 ;

[0059] y为0或1;

[0060] x为0或1。

[0061] 选择封端化合物的官能团,使其与中间体的末端官能团反应,得到Z基团。将端基官能化之后,加成-断裂低聚物具有简化结构Z-A-(B-A)-B-A-Z或Z-B-(A-B)-A-B-Z。如果B单元不含高折射率基团,则进一步官能化B单元的一部分或全部B单元。优选至少50%的B单元、更优选至少75%的B单元按上述方式官能化。

[0062] 可用的反应性(和共反应性)官能团包括羟基、仲氨基、噁唑啉基、噁唑酮基、乙酰丙酮基、羧基、酯基、异氰酸基、环氧基、吡丙啶基、卤化酰基和环酐基团。一般来讲,所述反应在亲核的和亲电子的官能团之间发生。若化合物A的反应性官能团包括羧酸基团($R^1=H$),则化合物B的共反应性官能团 X^2 优选地包括羟基、氨基、环氧基、异氰酸酯基、吡丙啶基或噁唑啉基基团。若化合物A的反应性官能团是酯官能团,则共反应性官能团优选地包括氨基或羟基基团。相反地,若化合物A的官能团(R^{F6})是亲电子官能团诸如环氧基、异氰酸酯基或氮丙啶基团,则共反应性官能团为亲核官能团诸如羟基、氨基、硫醇基团。

[0063] 在一些实施方案中,化合物B包括(杂)烃基化合物,该化合物具有两个可与化合物A的官能团共反应的亲核或亲电子官能团,和至少一个另外的官能团,所述另外的官能团可被进一步官能化,得到高折射率基团。可用的化合物B包括二醇、二异氰酸酯、二氮丙啶、二环氧化物,也包括双官能酯,诸如羟烷酯和酰胺、异氰酸根合烷基酯和酰胺,以及缩水甘油酯。

[0064] 在一个优选的实施方案中,化合物A为二酸,其中 R^1 为H,化合物B为二环氧化物或二氮丙啶。这两种化合物通过环氧化物开环发生反应,得到-CH₂-CH(OH)CH₂-键,然后将键中羟基进一步官能化,得到所需的高折射率基团。

[0065] 在一些优选的实施方案中,亲核官能化的化合物A与环氧官能化的化合物B反应,得到羟基官能化连接基团。相似地,亲核官能化的化合物A与氮丙啶官能化的化合物B反应,得到胺官能化连接基团。例如,与二环氧化物反应时,环氧基团将产生与式I的 R^B 对应的2-羟丙基。2-羟丙基基团可如实施例部分所示,进一步用具有高折射率基团的化合物官能化。

[0066] 在一些实施方案中,诸如当亲核官能化的化合物A与过量二环氧化物B反应时,化合物A与化合物B反应所得的低聚物中间体具有末端环氧基团。这种低聚物中间体可由环氧基-B-(A-B)-A-B-环氧基表示。该中间体可用由式(Z)_a-X³表示的化合物C官能化,式中X³基团为可与末端环氧基团反应的亲核基团。低聚物中间体与亲核化合物C反应使环氧基团开环,生成所需的Z基团,并进一步生成羟基,羟基基团可进一步官能化,得到高折射率基团。

[0067] 相似地,过量的化合物B二氮丙啶也可如此反应,得到具有末端氮丙啶基团的低聚物中间体,该中间体可与具有亲核官能团的化合物C反应,使氮丙啶开环得到胺基团,胺基团可进一步用高折射率基团官能化。

[0068] 在一些实施方案中,化合物A包含反应性官能团 R^{RF} ,该反应性官能团包括环氧基团或氮丙啶基团,诸如化合物A的缩水甘油酯或烷基氮丙啶酯。可选择具有亲核官能团的化合物B。这些物质反应得到羟烷基基团(来自缩水甘油酯)或氨基烷基基团(来自烷基氮丙啶)。然后胺或羟基可进一步用高折射率基团官能化。

[0069] 在其他实施方案中,过量的具有亲核官能团的化合物A与具有亲电子官能团的化合物B反应,得到具有末端亲核官能团的低聚物中间体。使该中间体与由式(Z) $\alpha-X^3$ 表示的化合物C反应,式中 X^3 为环氧基团或氮丙啶基团。 X^3 基团开环得到羟基或胺基团,羟基或胺基团可被进一步官能化,生成高折射率基团。

[0070] 在另一个实施方案中,具有亲核官能团的化合物A与过量的具有亲电子官能团的化合物B反应,得到具有末端亲电子基团的低聚物中间体。该低聚物中间体可用具有亲核 X^3 基团的化合物C官能化。在一些实施方案中,这些末端亲电子官能团为氮丙啶官能团或环氧官能团。

[0071] 在其他实施方案中,过量的具有亲电子官能团的化合物A与具有亲核官能团的化合物B反应,得到具有末端亲电子官能团的低聚物中间体。该低聚物中间体可用具有亲核 X^3 基团的化合物C官能化。在一些实施方案中,这些末端亲电子官能团为氮丙啶官能团或环氧官能团。

[0072] 在其他实施方案中,具有亲电子官能团的化合物A与过量的具有亲核官能团的化合物B反应,得到具有末端亲核官能团的低聚物中间体。该低聚物中间体可与具有亲电子官能团的化合物C反应。在一些实施方案中,化合物C的亲电子官能团可为环氧官能团或氮丙啶官能团。

[0073] 相似地,具有亲核官能团的化合物A与过量的具有亲电子官能团的化合物B反应,得到具有末端亲核官能团的低聚物中间体。同样地,使该中间体与由式(Z) $\alpha-X^3$ 表示的化合物C反应,式中 X^3 为环氧基团或氮丙啶基团。 X^3 基团开环得到羟基或胺基团,羟基或胺基团可被进一步官能化,生成高折射率基团。

[0074] 在其他实施方案中,选择由式 $X^2-R^B-X^2$ 表示的化合物B,使得 R^B 包含高折射率基团;也就是说, R^B 为 R^{B-RI} ,以及亲核或亲电子 X^2 基团。该化合物可与具有共反应性官能团的化合物A低聚化,得到低聚物中间体,然后可用所需的Z基团官能化该低聚物中间体。若 R^B 为 R^{B-RI} ,则后续官能化得到低聚物的步骤是可选的,但要是低聚物以环氧基团或氮丙啶基团封端并与具有亲核基团的化合物C反应,或者低聚物中间体以亲核基团封端并且化合物C具有为氮丙啶基团或环氧基团的 X^3 基团,则可添加另外的高折射率基团。

[0075] 化合物C的可用 R^{B-RI} 基团可包括:苄基,2-,3-和4-二苄基,1-,2-,3-,4-和9-苄基,4-(1-甲基-1-苯乙基)苯氧基乙基,苯硫基,1-,2-,3-和4-萘基,1-和2-萘硫基,2,4,6-三溴苯氧基,2,4-二溴苯氧基,2-溴苯氧基,1-和2-萘氧基,3-苯氧基-,2-,3-和4-苯基苯氧基,2,4-二溴-6-仲丁基苯基,2,4-二溴-6-异丙基苯基,2,4-二溴苯基,五溴苄基和五溴苯基。

[0076] 参照式I,所需的烯属不饱和和“Z”基团可经由包括加成反应、缩合反应、取代反应和置换反应在内的方式而掺入A-B低聚物中间体中。烯属不饱和和部分Z可包括但不限于以下结

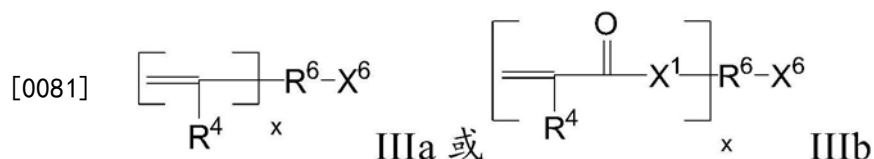
构：(甲基)丙烯酸酯、乙烯基、苯乙烯系和乙炔基，这些结构将在下文结合化合物的制备过程进行更全面描述。

[0077] 一般来讲，使所述低聚物与由通式 $(Z)_d-X^3$ 表示的化合物（“化合物C”）反应，而使该低聚物的末端烯属不饱和官能团含有式I的Z-基团，其中Z包含烯属不饱和基团， X^3 为与化合物A的酸基团或酯基团、或化合物B的 X^2 基团反应的反应性官能团，并且d为1或2。

[0078] 更具体地，化合物“C”可由下式表示：

[0079] $Y^1-R^3-O-CO-CR^2=CH_2$ ，其中 Y^1 为可与羧酸基团反应的亲电子官能团， R^3 为(杂)烃基基团，优选地为亚烷基， R^2 为H或 CH_3 ；或可由下式表示： $Y^2-R^3-O-CO-CR^2=CH_2$ ，其中 Y^2 为可与羧酸酯基团反应的亲核官能团、或亲电子官能团， R^3 为(杂)烃基基团，优选地为亚烷基，并且 R^2 为H或 CH_3 。

[0080] 通常，使低聚物中间体与由下式表示的不饱和化合物C反应：



[0082] 其中

[0083] X^6 为可与化合物A或B的官能团共反应的官能团， R^4 为氢、 C_1 至 C_4 烷基基团， R^6 为将烯属不饱和基团连接到反应性官能团 X^6 上的单键或二价(杂)烃基连接基团，并且x为1或2。

[0084] 更具体地， R^6 为将烯属不饱和基团连接到共反应性官能团 X^6 上的单键或二价连接基团，优选地最多包含34个碳原子，优选地最多包含18个碳原子，更优选地最多包含10个碳原子，任选地包含氧原子、氮原子、可选的悬链(处于链中的)酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯基团。如果 R^6 还可包括选自下列基团的连接基团： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-PO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^5-CO-$ 、 $-NR^5-CO-O-$ 、 $-NR^5-CO-NR^4-$ 、 $-R^7-$ 以及这些基团的组合，诸如 $-CO-O-R^7-$ 、 $-CO-NR^5-R^7-$ 和 $-R^7-CO-O-R^7-$ ，其中每个 R^5 为氢、 C_1 至 C_4 烷基基团或芳基基团，每个 R^7 为具有1至6个碳原子的亚烷基基团、具有5至10个碳原子的5元或6元环亚烷基基团或具有6至16个碳原子的二价芳族基团；则 X^6 为能与共反应性官能团反应以掺入可自由基聚合的“Z”官能团的反应性官能团。在一些实施方案中， R^6 为 C_2 至 C_8 亚烷基。

[0085] 应当理解，低聚物中间体的末端官能团与式III的 X^6 基团反应，将形成式I的 $Z-X^1$ 部分，前提是 $-X^1-Z$ 不含过氧化物键(即O-O键、N-O键、S-O键、N-N键、N-S键)。

[0086] 就式I来说，尤其可用的 $Z-X^1$ -基团包括： $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-)(O)C(CH_3)=CH_2-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2CH_2-N(H)-C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-)(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-)(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2-CH_2-O-$ 、 $CH_3-(CH_2)_7-CH(O-)(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(O-)(O)C(H)=CH_2-CH_2-O-$ 和 $H_2C=C(H)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(O-)(O)C(H)=CH_2-CH_2-O-$ 和 $CH_3-(CH_2)_7-CH(O-)(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2-CH_2-O-$ 。

[0087] 与掺入Z基团类似，RB单元的一部分可与由下式表示的化合物反应：

[0088] $(R^{RI})_d-X^5$, VI

[0089] 其中 R^{RI} 包含高折射率基团, X^5 为可与所述低聚物的B单体单元上的反应性官能团反应的反应性官能团,并且下标d为至少1。如针对Z基团所述,所需的高折射率基团可经由包括加成、缩合、取代和置换反应在内的多种方式而掺入中间体。一旦被官能化,侧链高折射率基团便可表示为 $(R^{RI})_d-X^{5*}$,其中 X^{5*} 表示亲电子官能团与亲核官能团反应得到的连接基团。

[0090] 更具体地,式VI的化合物可由下式表示:

[0091] $Y^1-(R^3)_q-X^4-R^{RI*}$, VIa

[0092] 其中 Y^1 为可与亲核 X^2 基团或B单元上的亲核基团反应的亲电子官能团, R^3 为(杂)烷基基团,优选地为亚烷基,q为0或1, X^4 选自共价键或二价连接基团,包括-O-、-O-CO-、-O-CO-NH-、-S-、-NH-、-NH-CO-、-NH-CO-NH-、-NH-CO-O-、-O-CO-NH-,并且 R^{RI*} 为高折射率基团;

[0093] 或具有下式:

[0094] $Y^2-(R^3)_q-X^4-R^{RI*}$, VIb

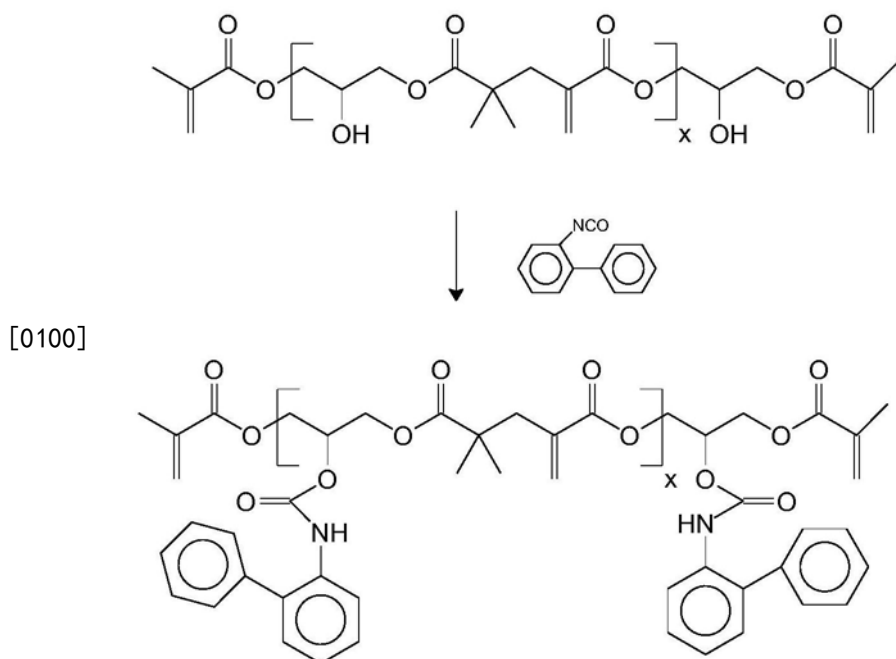
[0095] 其中 Y^2 为可与亲电子 X^2 基团或B单元上的亲电子基团反应的亲核官能团, R^3 为(杂)烷基基团,优选地为亚烷基,q为0或1, X^4 选自共价键或二价连接基团,包括-O-、-O-CO-、-O-CO-NH-、-S-、-NH-、-NH-CO-、-NH-CO-NH-、-NH-CO-O-、-O-CO-NH-,并且 R^{RI*} 为高折射率基团。

[0096] 应当理解,用式VIa、VIb的化合物官能化将产生带连接基团 Y^{1*} 或 Y^{2*} 的侧链高折射率基团,其中 Y^{1*} 或 Y^{2*} 表示亲电子官能团与亲核官能团反应得到的连接基团。

[0097] 式VIa、VIb化合物的可用 Y^1 和 Y^2 基团包括羟基、氨基、噁唑啉基、噁唑酮基、乙酰基、丙酮基、羧基、异氰酸基、环氧基、吡丙啶基、卤化酰基、卤离子和环酞基团。若反应性官能团 X^2 是异氰酸基官能团,则共反应性官能团 Y^2 优选地包括氨基或羟基基团。若侧链反应性官能团 X^2 包含羟基基团,则共反应性官能团 Y^1 优选地包括羧基、酯基、卤化酰基、异氰酸基、环氧基、酸酐基、吡丙酯基或噁唑啉基基团。若侧链反应性官能团包含 X^2 羧基基团,则共反应性官能团 Y^2 优选地包括羟基、氨基、环氧基、异氰酸酯基或噁唑啉基基团。

[0098] 可用的高折射率官能团包括:苄基,2-、3-和4-二苯基,1-、2-、3-、4-和9-苄基,4-(1-甲基-1-苯乙基)苯氧基乙基,苯硫基,1-、2-、3-和4-萘基,1-和2-萘硫基,2,4,6-三溴苯氧基,2,4-二溴苯氧基,2-溴苯氧基,1-和2-萘氧基,3-苯氧基-,2-、3-和4-苯基苯氧基,2,4-二溴-6-仲丁基苯基,2,4-二溴-6-异丙基苯基,2,4-二溴苯基,五溴苄基和五溴苯基。

[0099] 在某些实施方案中,官能团 Y^1 和 Y^2 可通过共价键(X^4 为“-”)连接到高折射率基团 R^{RI*} ,并且下标q为0。为所述中间体提供所需的烯属不饱和基团与高折射率基团的顺序可不限定,也可同时为所述中间体提供这两种基团,只要得到由式I表示的加成断裂低聚物即可。在下列简化方案中,用高折射率基团官能化由式I表示的羟基官能化低聚物中间体。



[0101] 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的组合物,该可聚合的组合物包含由式I表示的加成-断裂低聚物和至少一种可聚合的单体,例如(甲基)丙烯酰基单体,包括丙烯酸酯、酰胺和酸。一般来讲,由式I表示的加成-断裂低聚物基于100重量份的总单体计,以0.1至10重量份、优选0.1至5重量份的量使用。

[0102] 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,并优选地平均包含4至12个碳原子。

[0103] 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,所述非叔醇诸如乙醇、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。在一些实施方案中,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这两种醇的組合的酯,但两种或更多种不同的(甲基)丙烯酸酯单体的组合也是适用的。在一些实施方案中,优选的(甲基)丙烯酸酯单体为(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。

[0104] 在一些实施方案中,希望(甲基)丙烯酸的酯单体包括高 T_g 单体。这些高 T_g 单体的均聚物的 T_g 为至少25℃,优选地为至少50℃。可用于本发明的适宜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、甲基丙烯酸丙酯,或这些单体的组合。

[0105] 基于用于制备聚合物的100份总单体含量计,(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,该量不包括多官能(甲基)丙烯酸酯的量在内。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,共聚物可包含至多50重量份,优选至多20重量份的(甲基)丙烯酸酯单体组分。

[0106] 所述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,诸如碱金属羧酸盐。可用的酸官能单体包括但不限于选自烯属不饱和羧酸、烯属不饱和磺酸、烯属不饱和膦酸或磷酸、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-甲基丙烷磺酸、乙烯基膦酸以及它们的混合物的那些。

[0107] 考虑到可得性,酸官能共聚物的酸官能单体通常选自烯属不饱和羧酸,即(甲基)丙烯酸。如果需要强度甚至更大的酸,则酸性单体包括烯属不饱和磺酸与烯属不饱和膦酸。酸官能单体的用量基于100重量份总单体计,一般为0.5至15重量份,优选地为1至15重量份,最优选地为5至10重量份。

[0108] 聚合物还可包含极性单体。可用于制备共聚物的极性单体有某种程度的油溶性,也有某种程度的水溶性,这引起极性单体在乳液聚合反应中分布于水相与油相之间。如本文所用,术语“极性单体”不包括酸官能单体。

[0109] 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N-烷基或双N-烷基取代的丙烯酰胺、叔丁基丙烯酰胺、二甲基氨基乙基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸聚(烷氧基烷基)酯(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(包括乙烯基甲基醚),以及这些单体的混合物。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,极性单体的存在量可为0至10重量份,优选0.5至5重量份。

[0110] 聚合物还可包含乙烯基单体。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,此类乙烯基单体的用量通常为0至5重量份,优选1至5重量份。

[0111] 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、硬质涂层或牙科用树脂)来定制。通常,基于剩余的可聚合物组合物的重量计,多官能(甲基)丙烯酸酯以至多100份的量存在。在一些实施方案中,基于剩余的可聚合物组合物的重量计,多官能(甲基)丙烯酸酯以50重量份或更多的量使用。在一些实施方案中,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用树脂中的含量更高,如本文所述。

[0112] 在此类实施方案中,共聚物可包含:

[0113] i. 至多100重量份,优选85至99.5重量份的(甲基)丙烯酸的酯;

[0114] ii.0至15重量份,优选0.5至15重量份的酸官能烯属不饱和单体;

[0115] iii.0至15重量份的非酸官能烯属不饱和极性单体;

[0116] iv.0至5份的乙烯基单体;

[0117] v.相对于i至iv,0至100份的多官能(甲基)丙烯酸酯;

[0118] vi.0至5份可聚合光引发剂;

[0119] 以上基于总单体为100重量份计。

[0120] 该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枯烯氢过氧化物)、过氧化二碳酸二环己酯、2,2'-偶氮-二(异丁腈)和过苯甲酸叔丁酯。可从市面上买到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VAZO™ 67(2,2'-偶氮-二(2-甲基丁腈))、VAZO™ 64(2,2'-偶氮-二(异丁腈))和VAZO™ 52(2,2'-偶氮-二(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北美埃尔阿托公司(Elf Atochem North America,Philadelphia,Pa)的引发剂。

[0121] 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,诸如以商品名Irgacure™ 651光引发剂(汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals))获得的2,2-二甲氧基苯乙酮、以商品名Esacure™ KB-1光引发剂(美国宾夕法尼亚州西切斯特沙多玛公司(Sartomer Co.,West Chester,PA))获得的2,2-二甲氧基-2-苯基-1-苯乙酮,以及二甲氧基羟基苯乙酮;取代的 α -酮类,诸如2-甲基-2-羟基苯丙酮;芳香族磺酰氯,诸如2-萘-磺酰氯;以及光敏肟,诸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基-羰基)肟。这些引发剂中特别优选的是取代的苯乙酮。

[0122] 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。引发剂的用量基于100份总单体计,可为约0.001重量份至约5重量份。

[0123] 可固化组合物还可包含其他添加剂。合适的添加剂的示例包括增粘剂(例如,松香酯、萜烯、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(不同于物理发泡剂)、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。添加剂的添加量可足以得到所制备的固化组合物的所需性质。所需性质在很大程度上由所得聚合物制品的预期应用所决定。

[0124] 可任选地将辅剂添加到组合物中,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、导电粒子、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,以及本领域技术人员已知的其他添加剂。这些辅剂还可以是基本上无反应活性的,诸如无机辅剂和有机辅剂。这些辅剂(如果有的话)按可实现其预期用途的量添加。

[0125] 在一些实施方案中,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,例如:具有聚合双烯橡胶内核和聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯壳的接枝聚合物;具有橡胶聚丙烯酸酯内核和聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯壳的接枝聚合物;由可自由基聚合单体和共聚聚合物型稳定剂在环氧化物处原位聚合的弹性体粒子。

[0126] 第一类可用增韧剂的示例包括具有聚合双烯橡胶状主链或内核的接枝共聚物,在所述主链或内核上接枝有包含丙烯酸的酯或甲基丙烯酸酯、单乙烯基芳烃或这些物质的混合物的壳,诸如美国专利3,496,250 (Czerwinski) 中所公开,该专利以引用方式并入本文。优选的橡胶状主链包含聚合丁二烯,或丁二烯与苯乙烯的聚合混合物。包含聚合甲基丙烯酸酯的优选的壳为低级烷基(C₁至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使催化剂中毒的官能团。

[0127] 第二类可用增韧剂的示例为丙烯酸酯核-壳接枝共聚物,其中内核或主链为玻璃化转变温度低于约0℃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℃的聚甲基丙烯酸酯聚合物(壳),诸如聚甲基丙烯酸甲酯。

[0128] 可用于本发明的第三类增韧剂包括弹性体粒子,这些粒子在与所述组合物的其他组分混合前,玻璃化转变温度(T_g) 低于约25℃。这些弹性体粒子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。这里的可自由基聚合单体为烯属不饱和单体,或与共反应性双官能氢化合物(诸如二醇、二胺和链烷醇胺)结合的二异氰酸酯。

[0129] 可用的增韧剂包括核/壳聚合物,例如其中核为交联苯乙烯/丁二烯橡胶而壳为聚丙烯酸甲酯的甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(MBS) 共聚物(例如得自美国宾夕法尼亚州费城罗门哈斯(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(例如得自美国得克萨斯州休斯顿钟渊公司(Kaneka Corporation, Houston, TX) 的KANE ACE M511、M521、B11A、B22、B31和M901,以及得自美国宾夕法尼亚州费城阿托菲纳(ATOFINA, Philadelphia, PA) 的CLEARSTRENGTH C223)、具有聚硅氧烷核和聚丙烯酸酯壳的那些(例如得自阿托菲纳(ATOFINA) 的CLEARSTRENGTH S-2001和得自德国慕尼黑瓦克化学公司旗下瓦克有机硅(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(例如得自罗门哈斯(Rohm and Haas) 的PARALOID EXL2330和得自日本大阪武田化学公司(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(Rohm and Haas) 的PARALOID EXL2691A、EXL2691和EXL2655)等,以及它们的混合物。优选的改性剂包括以上列出的ACRYLOID和PARALOID改性剂等以及它们的混合物。

[0130] 基于可固化组合物的重量计,增韧剂的用量可等于约1%至35%,优选约3%至25%。本发明的增韧剂增加了固化后组合物的强度,而不与可固化组合物的组分反应或妨碍固化。

[0131] 在一些实施方案中,部分固化的组合物可设置在两个基底(或粘附体)之间,随后完全固化,在基底之间产生结构化或半结构化粘结。因此,本发明提供了结构化粘合剂和半结构化粘合剂。“半结构化粘合剂”是搭接剪切强度为至少约0.5MPa,更优选地为至少约1.0MPa,最优选地为至少约1.5MPa的那些固化粘合剂。然而,那些搭接剪切强度特别高的固化粘合剂被称为结构化粘合剂。“结构化粘合剂”是搭接剪切强度为至少约3.5MPa,更优选地为至少约5MPa,最优选地为至少约7MPa的那些固化粘合剂。

[0132] 填料

[0133] 在一些实施方案中,可交联组合物可包含填料。在一些实施方案中,填料的总量至

多为50重量%，优选至多为30重量%，更优选至多为10重量%。填料可选自本领域已知的多种材料中的一种或多种，包括有机填料和无机填料。无机填料粒子包括二氧化硅、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。

[0134] 填料组分包括纳米级二氧化硅粒子、纳米级金属氧化物粒子，以及它们的组合。纳米填料还在美国专利7,090,721 (Craig等人)、7,090,722 (Budd等人)、7,156,911 (Kangas等人) 和7,649,029 (Kolb等人) 中有所描述。

[0135] 在一些实施方案中，填料可经过表面改性。可用于将纳米粒子的表面改性的多种常规方法包括例如向纳米粒子加入表面改性剂(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粒子反应。其他可用的表面改性方法在例如美国专利2,801,185 (Iler)、美国专利4,522,958 (Das等人)、U.S.6,586,483 (Kolb等人) 中有所描述，这些专利都以引用方式并入本文。

[0136] 表面改性基团可衍生自表面改性剂。表面改性剂可示意性地由式X-Y表示，其中X基团能够附接到粒子的表面(即二氧化硅粒子的硅醇基团)，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，基底)中的其他组分反应的基团。可选择非反应性官能团，以使得粒子相对极性增强、相对极性减弱或相对非极性。在一些实施方案中，非反应性官能团官能团“B”为非碱性亲水基团，诸如酸基团(包括羧酸根、磺酸根和膦酸根基团)、铵基团或聚(氧乙烯)基团或羟基基团。在其他实施方案中，“B”可为反应性官能团，诸如烯属不饱和的聚合型基团，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的树脂或单体自由基聚合。

[0137] 此类任选的表面改性剂的用量可使得二氧化硅纳米粒子的表面官能团(Si-OH基团)的0至100%，通常1%至90%(如果存在)被官能化。以实验方法确定官能团的数目，其中使大量纳米粒子与过量表面改性剂反应，从而使得所有可用的反应性部位均被表面改性剂官能化。然后可用结果计算官能化百分比下限。一般来讲，表面改性剂的用量足以提供相对于无机纳米粒子的重量最多两倍的等重量表面改性剂。当使用时，表面改性剂与无机纳米粒子的重量比优选地为2:1至1:10。如果期望表面改性的二氧化硅纳米粒子，那么优选的是在结合到涂料组合物之前将纳米粒子改性。

[0138] 在一些实施方案中，表面改性填料可选自如申请人共同待审的专利公开W0 2013/028397和W0 2014/074427中所述的加成-断裂剂改性的填料，这两份专利公开都以引用方式并入本文。

[0139] 本发明的加成断裂低聚物还可用于制备硬质涂层。术语“硬质涂层”意指位于物体外表面上的层或涂料，其中层或涂料已被设计为至少保护物体免于磨损。本发明提供了硬质涂层组合物，该组合物包含由式I表示的加成-断裂低聚物、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，并任选地包含(甲基)丙烯酸酯官能化稀释剂。

[0140] 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实践本发明，因为这类单体增加了硬质涂层的耐磨性。优选的包含三个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团的多官能(甲基)丙烯酸酯单体包括：三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(TMPTA)、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、

二季戊三醇三(甲基)丙烯酸酯(Sartomer 355)、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(Sartomer 399)、二季戊四醇羟基五(甲基)丙烯酸酯(DHPHA)、甘油丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯以及它们的混合物。另一种可用于本发明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,并且平均分子量(M_w)在约400至2000范围内。

[0141] 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,因此能够通过旋转涂覆法施加更一致的层。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UCB Radcure股份有限公司(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(二官能双酚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(二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Eb600、Eb605、Eb80和Eb81。

[0142] (甲基)丙烯酸酯-官能稀释剂在本文中也称作“反应性稀释剂”,其为分子量相对较低的单官能或二官能非芳族(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的是具有相对较低的粘度,例如在25℃下的粘度小于约30厘泊(cps)。二官能非芳族(甲基)丙烯酸酯一般优选于单官能非芳族(甲基)丙烯酸酯,因为二官能非芳族(甲基)丙烯酸酯具有更快的固化时间。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UCB Radcure股份有限公司(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)、2(2-乙氧基乙基)乙基(甲基)丙烯酸酯(美国宾夕法尼亚州埃克斯顿沙多玛公司(SARTOMER Company, Inc. of Exton, Pennsylvania)以商品名Sartomer 256出售)、N-乙烯基甲酰胺(Sartomer 497)、四羟基糖醛基(甲基)丙烯酸酯(Sartomer 285)、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(Sartomer 344)、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯(Radcure)、新戊二醇二烷氧基二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,以及它们的混合物。

[0143] 硬质涂层组合物可包含:

[0144] 0.1重量%至10重量%由式I表示的加成断裂低聚物;

[0145] 20重量%至80重量%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,

[0146] 0至25重量%范围内的(甲基)丙烯酸酯稀释剂(0至25重量%),

[0147] 20重量%至75重量%的二氧化硅。前述重量范围是指二氧化硅本身,无论其是否经过官能化。

[0148] 在一些实施方案中,二氧化硅(包括经常规的表面改性低聚物改性的二氧化硅和未改性二氧化硅)的量20重量%至75重量%,优选50重量%至70重量%。

[0149] 填料组分包括纳米级二氧化硅粒子、纳米级金属氧化物粒子,以及它们的组合。纳

米填料在美国专利7,090,721 (Craig等人)、7,090,722 (Budd等人)、7,156,911 (Kangas等人)和7,649,029 (Kolb等人)中也有所描述。

[0150] 本发明还提供了包含由式I表示的加成-断裂低聚物的可固化牙科用组合物。尽管已描述了多种可固化的牙科用组合物,但特性改善的组合物在行业中仍具优势,所述特性改善诸如应力屈挠降低和/或收缩降低,同时保持足够强的机械性能和足够大的固化深度。

[0151] 本文所用的“牙科用组合物”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。可固化的牙科用组合物可用于将牙科用制品粘结于牙齿结构,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。

[0152] 可固化的牙科用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聚物粘固剂和/或正畸用粘固剂)、底涂剂(例如正畸用底涂剂)、衬料(施加于腔体基部以降低牙齿敏感性)、涂料如密封剂(例如窝沟封闭)和清漆;以及树脂修复剂(也称作直接复合材料),诸如牙科用填料以及用于牙科植入物的牙冠、牙桥和制品。高度填充的牙科用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结构中的大量缺损。牙科用粘固剂与复合材料相比为在一定程度上填充较少并且粘性较小的材料,并且通常充当粘结剂用于额外材料,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支座。

[0153] 如本文所用:

[0154] “牙科用制品”是指可粘附(例如粘结)到牙结构或牙植入物上的制品。牙科用制品包括例如牙冠、牙桥、饰面、镶嵌物、高嵌体、填料、正畸器具和器件。

[0155] “正畸器具”是指任何旨在粘结至牙结构的器件,包括(但不限于)正畸托槽、颊面管、舌面保持器、正畸牙带、咬合打开器、牙扣和牙楔。该器具的基部用于接纳粘合剂,可以由金属、塑料、陶瓷或这些材料的组合制成的凸缘。另选地,基部可以由固化的一个或多个粘合剂层(即单层或多层粘合剂)形成的定制基部。

[0156] “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结构,所述牙结构包括例如天然和人造牙表面、骨骼等。

[0157] “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。

[0158] “引发剂”是指引发树脂固化的物质。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。

[0159] “自蚀刻”组合物是指无需用蚀刻剂来预处理牙体结构表面,就粘结到该牙体结构表面的组合物。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。

[0160] “自粘合剂”组合物是指无需用底涂剂或粘结剂预处理牙体结构表面,就能够粘结到该牙体结构表面的组合物。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。

[0161] “牙体结构表面”是指牙齿结构(例如牙釉质、牙质和牙骨质)和骨。

[0162] “未切的”牙体结构表面是指未经切割、磨削、钻孔等处理的牙体结构表面。

[0163] “未处理的”牙体结构表面是指在施加自蚀刻粘合剂或自粘合组合物之前未用蚀刻剂、底涂剂或粘结剂处理过的牙齿或骨表面。

[0164] “未蚀刻的”牙体结构表面是指在施加本发明的自蚀刻粘合剂或自粘合组合物之前未用蚀刻剂处理的牙齿或骨表面。

[0165] 未填充的可固化牙科用组合物的可聚合树脂部分中的加成-断裂低聚物的总量通常不超过15重量%。随着所述加成-断裂单体的浓度提高,应力屈挠和沃茨收缩通常减少。但是,当加成-断裂低聚物的量超过最佳量时,机械性能诸如径向抗张强度和/或巴科尔硬度、或者固化深度可能会不足。

[0166] 本文所述的可固化牙科用组合物的可聚合树脂部分包含至少0.1重量%的加成-断裂低聚物。一般来讲,加成-断裂低聚物的量占未填充牙科用组合物的可聚合部分的约0.5重量%至10重量%。

[0167] 本文所述的填充的可固化牙科用组合物通常包含至少0.1重量%的加成-断裂低聚物。填充的可固化牙科用组合物中加成-断裂低聚物的总量通常不超过5重量%。

[0168] 在固化时具有高聚合应力的物质在牙齿结构中产生应变。此应变的一种临床后果可能是修复物寿命缩短。存在于所述复合材料中的应力穿过粘合界面至牙齿结构,引起牙尖挠曲及周边牙质和牙釉质断裂,这种现象可导致术后敏感,如R.R.Cara等人在 *Particulate Science and Technology* 28:191-206 (2010) (《聚合物科学与技术百科全书》,第28卷,第191-206页,2010年)中所述。本文所述的优选(例如,填充的)牙科用组合物(可用于修复物,诸如填充物和牙冠)通常表现出不超过4.0微米、3.0微米、2.0微米或1.0微米的应力屈挠。

[0169] 本文所述的可固化组合物还包含与所述加成-断裂低聚物结合的至少一种烯属不饱和树脂单体或低聚物。在一些实施方案中,诸如底涂剂,所述烯属不饱和单体可以是单官能的,也就是只有单个(如,末端)烯属不饱和基团。在其他实施方案中,诸如牙科用修复物,所述烯属不饱和单体是多官能的。短语“多官能烯属不饱和”意指各单体均包含至少两个烯属不饱和(例如,自由基)可聚合基团,诸如(甲基)丙烯酸酯基团。

[0170] 牙科用组合物中可固化树脂的量随期望的最终用途(粘合剂、粘固粉、修复剂等)而变化,并且可相对于牙科用组合物的(即,未填充的)可聚合树脂来表示。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。

[0171] 在优选的实施方案中,可固化牙科用树脂的此类烯属不饱和基团包括(甲基)丙烯酸酰基,诸如(甲基)丙烯酸酰胺和(甲基)丙烯酸酯。其他可聚合的烯属不饱和基团包括乙烯基和乙烯基醚。烯属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,紫外线或可见光)辐射而硬化的组合物。此外,在可固化的牙科用组合物中,甲基丙烯酸酯官能团通常比丙烯酸酯官能团更为优选。所述烯属不饱和单体可包括用于牙科用组合物的如本领域已知的多种烯属不饱和单体。

[0172] 在优选的实施方案中,(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用树脂。优选的(例如,填充的)可固化牙科用组合物(可用于修复物,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%的沃茨收缩。

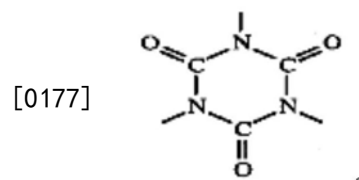
[0173] 优选的低体积收缩单体包括异氰脲酸酯树脂,诸如U.S.S.N.2011/027523

(Abuelyaman等人)中所述;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U.S.7,888,400 (Abuelyaman等人)中所述;亚甲基二噻庚环硅烷树脂,诸如US 6,794,520 (Moszner等人)中所述;以及包含二(甲基)丙烯酸酯基、三(甲基)丙烯酸酯基和/或四(甲基)丙烯酸酯基的树脂,诸如U.S.2010/021869 (Abuelyaman等人)中所述;这些专利均以引用方式并入本文。

[0174] 在优选的实施方案中,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。

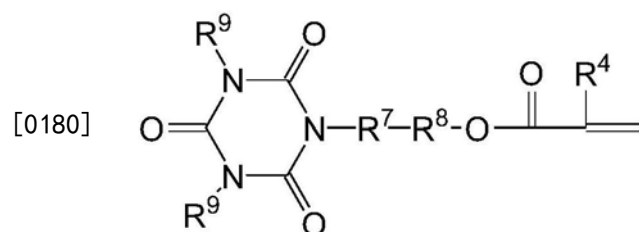
[0175] 在一个实施方案中,牙科用组合物包含至少一种异氰脲酸酯树脂。该异氰脲酸酯树脂包含三价异氰脲酸环以作为异氰脲酸酯核心结构以及至少两个烯属不饱和(例如,自由基)可聚合基团,所述可聚合基团通过(例如,二价)连接基团与该异氰脲酸酯核心结构的至少两个氮原子成键。该连接基团是该异氰脲酸酯核心结构的氮原子与末端烯属不饱和基团之间的整个原子链。该烯属不饱和(例如,自由基)可聚合基团一般通过(例如,二价)连接基团与所述核心或主链成键。

[0176] 该三价异氰脲酸酯核心结构一般由下式表示:

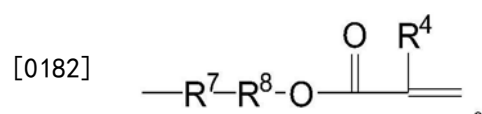


[0178] 该二价连接基团包含至少一个氮、氧或硫原子。此氮、氧或硫原子形成了氨基甲酸酯键、酯键、硫酯键、醚键或硫醚键。对于提供改善的性能,诸如提供降低的收缩和/或提高的机械性能(例如,径向抗张强度(DTS)),醚键以及尤其是酯键可相对包含氨基甲酸酯键的异氰脲酸酯树脂更具优势。因此,在一些实施方案中,异氰脲酸酯树脂的二价连接基团不含氨基甲酸酯键。在一些优选的实施方案中,该二价连接基团包含酯键,诸如脂族或芳族二酯键。

[0179] 异氰脲酸酯单体的通式结构通常为:



[0181] 其中R⁷为(杂)烃基基团,包括直链、支链或环状的亚烷基、亚芳基或亚烷芳基,并任选地包含杂原子(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



[0183] R⁷通常为直链、支链或环状的亚烷基,任选地包含杂原子,碳原子数不超过12个。

在一些优选的实施方案中, R^7 的碳原子数不超过8个、6个或4个。在一些优选的实施方案中, R_7 包含至少一个羟基部分。

[0184] 在一些实施方案中, R^8 包含脂族或芳族酯键, 诸如二酯键。

[0185] 在一些实施方案中, R^8 还包含一个或多个醚部分。因此, 连接基团可包括酯或二酯部分与一个或多个醚部分的组合。

[0186] 对于异氰脲酸酯单体是二(甲基)丙烯酸酯单体的实施方案, R^9 为氢、烷基、芳基或烷芳基, 任选地包含杂原子。

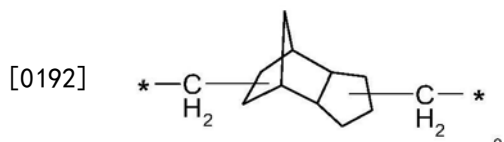
[0187] 本文所述的可固化未填充牙科用组合物的可聚合树脂部分可包含至少10重量%、15重量%、20重量%或25重量%的多官能烯属不饱和异氰脲酸酯树脂。该异氰脲酸酯树脂可包含单个单体或两种或更多种异氰脲酸酯树脂的共混物。该可固化牙科用组合物的未填充可聚合树脂部分中的异氰脲酸酯树脂总量通常不超过90重量%、85重量%、80重量%或75重量%。

[0188] 本文所述的填充的可固化牙科用组合物

[0189] 通常包含至少5重量%、6重量%、7重量%、8重量%或9重量%的多官能烯属不饱和和异氰脲酸酯树脂。填充的可硬化(即, 可聚合)牙科用组合物的异氰脲酸酯树脂总量通常不超过20重量%、19重量%、18重量%、17重量%、16重量%或15重量%。

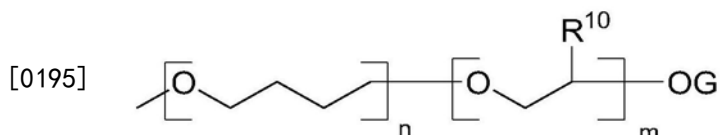
[0190] 在另一个实施方案中, 该牙科用组合物包含至少一种三环癸烷树脂。该三环癸烷树脂可包含单个单体, 或两种或更多种三环癸烷树脂的共混物。(即, 未填充)可聚合树脂部分或填充的可硬化(即, 可聚合)组合物中的多官能烯属不饱和和三环癸烷单体的浓度可与上文针对多官能烯属不饱和和异氰脲酸酯单体所述的相同。

[0191] 三环癸烷单体通常具有核心结构, 即主链单元(U):



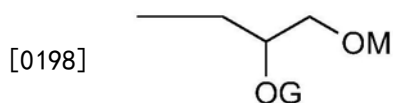
[0193] 三环癸烷树脂的主链单元(U)通常包含一个或两个间隔单元(S), 这些间隔单元经由醚键与主链单元(U)键合。至少一个间隔单元(S)包含CH(R^{10})-OG链, 其中每个基团G包含(甲基)丙烯酸酯部分, 并且 R^{10} 包含选自氢、烷基、芳基、烷芳基以及它们的组合的至少一个基团。在一些实施方案中, R^{10} 为氢、甲基、苯基、苯氧甲基, 以及这些基团的组合。G可经由氨基甲酸酯部分与间隔单元(S)键合。

[0194] 在一些实施方案中, 间隔单元(S)通常包含



[0196] 其中m为1至3; n为1至3; R^{10} 为氢、甲基、苯基、苯氧甲基。

[0197] 在其他实施方案中, 间隔单元(S)通常包含



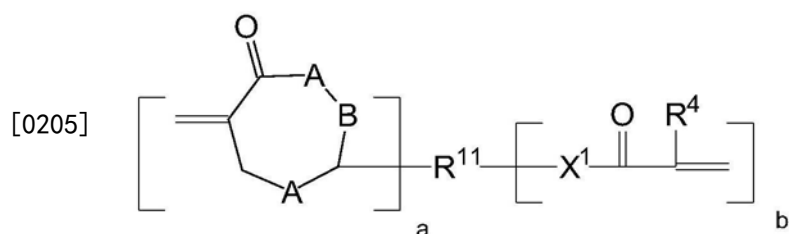
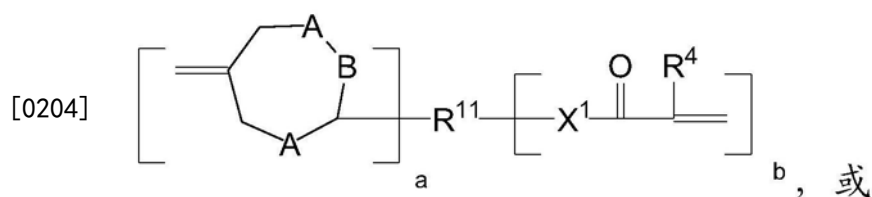
[0199] 其中M为芳基。

[0200] 在一些实施方案中,该组合物包含多官能烯属不饱和异氰脲酸酯单体和多官能烯属不饱和三环癸烷单体,其重量比率为约1.5:1至1:1.5。

[0201] 在一些实施方案中,可固化牙科用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)丙烯酸酯基部分。

[0202] 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S₀、S₀₂或S-S部分的一部分存在。在其他实施方案中,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)丙烯酸酯基部分优选地为(甲基)丙烯酸酯基(即,(甲基)丙烯酸酯部分)或(甲基)丙烯酸酯基氨基(即,(甲基)丙烯酸酯胺部分)。

[0203] 在一个实施方案中,该低收缩树脂包括由下式表示的树脂:



[0206] 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)、S₀、S₀₂、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。

[0207] B为任选地包含杂原子、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。在一些实施方案中,Y为不存在的或为C₁至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。

[0208] X¹独立地为-O-或-NR⁴-,其中R⁴为H或C₁-C₄烷基。

[0209] R¹¹基团是选自亚烷基(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、S₀、S₀₂)的亚烷基、亚芳基、脂环族、羰基、硅氧烷、酰胺基(-CO-NH-)、酰基(-CO-O-)、氨基甲酸酯(-O-CO-NH-)、脲(-NH-CO-NH-)基团以及它们的组合的连接基。在某些实施方案中,R¹¹包含亚烷基基团,通常为亚甲基或更长的基团,其可是直链或支链的,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、酰胺基、氨基甲酸酯基团、脲基团、环烯丙基硫化物部分或者它们的组合所取代。

[0210] R⁴为H或C₁-C₄烷基,“a”和“b”独立地为1至3。

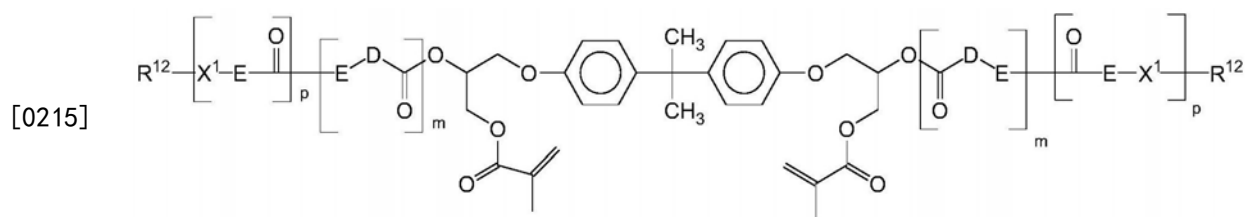
[0211] 任选地,环烯丙基硫化物部分还可在环上被选自直链或支链的烷基、芳基、环烷基、卤素、腈、烷氧基、烷基氨基、二烷基氨基、烷硫基、羰基、酰基、酰氧基、酰胺基、氨基甲酸酯

基团和脲基团中的一个或多个基团所取代。优选地,所选的取代基并不干扰硬化反应。优选包含未取代的亚甲基成员的环烯丙基硫化物结构。

[0212] 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于该环第3位(即,环-OC(O)-)的连接基。通常,杂化单体的重均分子量(MW)为约400至约900,在一些实施方案中为至少250,更通常地为至少500,最通常地为至少800。

[0213] 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抗张强度的协同性组合。

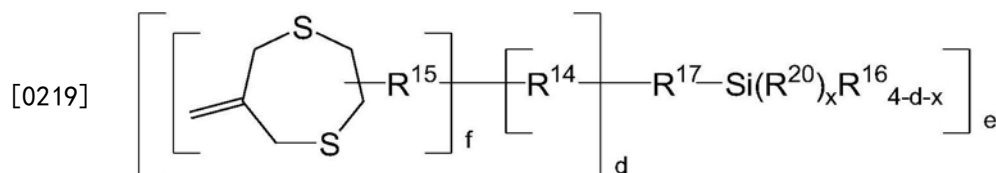
[0214] 在另一个实施方案中,该牙科用组合物包含低收缩树脂,所述低收缩树脂包括至少一种包含二、三和/或四(甲基)丙烯酸基的树脂,该树脂由以下通式表示:



[0216] 其中,每个 X^1 独立地为-O-或-NR⁴-,其中R⁴为H或C₁至C₄烷基;

[0217] D和E各自独立地表示有机基团,并且R¹²表示-C(O)C(CH₃)=CH₂,和/或p=0且R¹²表示H、-C(O)CH=CH₂或-C(O)C(CH₃)=CH₂,条件是至少一个R¹²为(甲基)丙烯酸酯;每个m为1至5;并且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,该牙科用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W02008/082881(Abuellyaman等人)中有所描述。

[0218] 在另一个实施方案中,低收缩牙科用树脂可选自U.S.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。此类树脂由以下通式表示



[0220] 其中R¹⁴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、羰基、酰胺和/或氨基甲酸酯基团,或者为具有6至18个碳原子的芳族或芳杂环氢自由基,该氢自由基能够被取代或不被取代;R¹⁵具有R¹⁴的特定含义中的一种或不存在;R¹⁶具有R¹⁴的特定含义中的一种或不存在;R¹⁷等于-(CHR¹⁹)_n、-W-CO-NH-(CHR¹⁹)_n、-Y-CO-NH-R¹⁸、-(CHR¹⁹)_n、-SR¹⁸、-CO-O-R¹⁸或不存在,其中n等于1至4,R¹⁹为氢、C₁至C₁₀烷基或C₆至C₁₀芳基,R¹⁸具有R¹⁴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R¹⁸和R¹⁹能够被取代或不被取代;R²⁰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之和为2至4。

[0221] 该多官能低收缩树脂在约25℃下为(例如,高度)粘稠的液体,但仍然可流动。粘度可如US 2013/0109777(Eckert等人)所述,用Haake RotoVisco RV1装置测量,通常为至少300帕斯卡-秒(Pa*s)、400Pa*s或500Pa*s,但不超过10,000Pa*s。在一些实施方案中,粘度不超过5000Pa*s或2500Pa*s。

[0222] 该牙科用组合物的烯属不饱和树脂通常在约25℃下为稳定的液体,这意味着当在室温下储存(约25℃)至少30、60或90天的典型储存寿命时,该树脂基本不聚合、结晶或固化。树脂的粘度通常变化(例如,提高)不超过初始粘度的10%。

[0223] 特别是对于牙科用修复物组合物,所述烯属不饱和树脂一般具有至少1.50的折射率。在一些实施方案中,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)。

[0224] 在一些实施方案中,该(未填充的)可聚合树脂可只包含结合加成-断裂低聚物的一种或多种低收缩树脂。在其他实施方案中,该(未填充的)可聚合树脂包含低浓度的其他单体。“其他”是指烯属不饱和单体,诸如并非低体积收缩单体的(甲基)丙烯酸酯单体。

[0225] 此类其他单体的浓度通常不超过该(未填充的)可聚合树脂部分的20重量%、19重量%、18重量%、17重量%、16重量%或15重量%。此类其他单体的浓度通常不超过填充的可聚合牙科用组合物的5重量%、4重量%、3重量%或2重量%。

[0226] 在一些实施方案中,该牙科用组合物的“其他单体”包括低粘度反应性(即,可聚合的)稀释剂。反应性稀释剂的粘度通常不大于300Pa*s,优选地不大于100Pa*s、50Pa*s或10Pa*s。在一些实施方案中,该反应性稀释剂的粘度不超过1Pa*s或0.5Pa*s。反应性稀释剂的分子量通常较低,具体地,低于600g/mol、550g/mol或500g/mol。反应性稀释剂通常包含一种或两种烯属不饱和基团,诸如在单(甲基)丙烯酸酯或双(甲基)丙烯酸酯单体的情况下。

[0227] 在一些实施方案中,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。在优选的实施方案中,三环癸烷反应性稀释剂包含一个或两个经由醚键连接至主链单元(U)的间隔单元(S),诸如U.S. 2011/041736 (Eckert等人)中所述,该专利以引用方式并入本文。

[0228] 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用组合物的应力,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(BisEMA6)、甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)、双酚A二缩水甘油基二甲基丙烯酸酯(bisGMA)、二甲基丙烯酸氨基甲酸酯(UDMA)、二甲基丙烯酸三乙二醇酯(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)和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)。

[0229] 可固化的牙科用组合物的可固化组分还可包括多种其他烯属不饱和化合物(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。

[0230] (如可光聚合的)牙科用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属不饱和基团的聚合物。合适的化合物包含至少一个烯属不饱和键,并能够经历加成聚合。可用的烯属不饱和化合物的示例包括丙烯酸的酯、甲基丙烯酸的酯、羟基官能化丙烯酸的酯、羟基官能化甲基丙烯酸的酯,以及这些化合物的组合。

[0231] 此类可自由基聚合的化合物包括单-、二-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基酯。其他合适的可自由基聚合的化合物包括硅氧烷官能化(甲基)丙烯酸酯。根据需要，可使用两种或更多种可自由基聚合的化合物的混合物。

[0232] 可固化的牙科用组合物还可包含具有羟基基团和烯属不饱和基团的单体作为“其他单体”的示例。上述材料的示例包括(甲基)丙烯酸羟烷酯，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；以及2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷(bisGMA)。合适的烯属不饱和化合物可得自多种商业来源，诸如美国圣路易斯西格玛-奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich, St. Louis)。

[0233] 基于未填充的组合物的总重量计，可固化的牙科用组合物可包含至少1重量%、至少3重量%或至少5重量%的具有羟基官能团的烯属不饱和化合物。该组合物可包含至多80重量%、至多70重量%或至多60重量%的具有羟基官能团的烯属不饱和化合物。

[0234] 本文所述的牙科用组合物可包含具有酸官能团的烯属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属不饱和化合物。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”单体有助于牙科用组合物的自粘合和自蚀刻，如U.S. 2005/017966(Falsafi等人)所述，该专利以引用方式并入本文。

[0235] 如本文所用，“具有酸官能团的烯属不饱和化合物”意在包括具有烯属不饱和基团与酸官能团和/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。

[0236] 具有酸官能团的烯属不饱和化合物包括(例如) α , β -不饱和酸性化合物，例如甘油磷酸单(甲基)丙烯酸酯、甘油磷酸二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯(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、芳酸的(甲基)丙烯酸酯(例如，偏苯三甲酸甲基

丙烯酸)以及它们的酸酐的单体、低聚物和聚合物。

[0237] 牙科用组合物可包含具有含至少一个P-OH部分的酸官能团的烯属不饱和化合物。这种组合物为自粘性的并且为无水的。例如,此类组合物可包含: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,并且其中所述至少一个-O-P(O)(OH)_x基团和所述至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团通过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,并且其中所述至少一个-O-P(O)(OH)_x基团和所述至少一个(甲基)丙烯酰氧基基团通过C₅-C₁₂烃基团连接到一起;不含酸官能团的烯属不饱和化合物;引发剂体系;以及填料。

[0238] 基于未填充的组合物的总重量计,可固化的牙科用组合物可包含至少1重量%、至少3重量%或至少5重量%的具有酸官能团的烯属不饱和化合物。该组合物可包含至多80重量%、至多70重量%或至多60重量%的具有酸官能团的烯属不饱和化合物。

[0239] 可固化的牙科用组合物可包括树脂改性玻璃离聚物粘固剂,诸如在U.S.5,130,347(Mitra)、U.S.5,154,762(Mitra)、U.S.5,925,715(Mitra等人)和5,962,550(Akahane)中描述的那些。这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)中描述的那些。

[0240] 通常将引发剂加入可聚成分(即,可固化树脂与由式I表示的加成-断裂低聚物)的混合物中。引发剂可与树脂体系充分混溶,从而易于溶解到可聚合组合物中(很难与可聚合组合物分离)。通常,引发剂以有效量存在于组合物中,例如占组合物总重量的约0.1重量%至约5.0重量%。

[0241] 所述加成-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。

[0242] 在一些实施方案中,树脂的混合物是光致聚合型的,并且所述组合物包含用光化辐射照射便引发组合物聚合(或硬化)的光引发剂(即光引发剂体系)。上述光致聚合型组合物可以是可自由基聚合的。光引发剂的功能波长通常在约250nm至约800nm范围内。

[0243] 用于使自由基光致聚合型组合物聚合的合适光引发剂(即包含一种或多种化合物的光引发剂体系)包括二元体系和三元体系。代表性的三元光引发剂包含碘鎓盐、光敏剂和电子给体化合物,如U.S.5,545,676(Palazzotto等人)中所述。碘鎓盐包括二芳基碘鎓盐,例如二苯基碘鎓氯化物、二苯基碘鎓六氟磷酸盐和二苯基碘鎓四氟硼酸盐。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。优选的电子给体化合物包括取代胺,例如4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯。

[0244] 其他用于使自由基光致聚合型组合物聚合的合适光引发剂包括氧化膦类别,其功能波长通常在约380nm至约1200nm范围内。优选的功能波长在约380nm至约450nm范围内的氧化膦自由基引发剂为酰基氧化膦和双酰基氧化膦。

[0245] 受到大于约380nm至约450nm范围内的波长照射时能够引发自由基反应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 (LUCIRINLR8893X, 美国北卡罗来纳州夏洛特巴斯夫公司 (BASF Corp., Charlotte, N.C.))。

[0246] 对于该实施方案,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)。

[0247] 光引发剂还可以是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-甲基丙酰氯)苯氧基]乙基-N-丙烯酰基-2-甲基缬氨酸, U.S. 7,838,110 (Zhu等人)、U.S. 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等人在“Photopolymerization and photophysical properties of amine linked benzophenone photoinitiators for free radical polymerization”, Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry 219 (2011), pp. 26-31 (《光化学与光生物学杂志A辑:化学》2011年第219卷第26-31页,“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性质”)中所述的那些。

[0248] 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。引发剂的用量基于100份总单体计,可为约0.001重量份至约5重量份。

[0249] 光致聚合型组合物一般通过混合组合物的各种组分而制备。对于其中光致聚合型组合物在存在空气的情况下不固化的实施方案,光引发剂在“安全光”条件(也就是不引起组合物过早硬化的条件)下合并。如果需要,当制备混合物时,可采用合适的惰性溶剂。

[0250] 固化通过使组合物暴露于辐射源(优选可见光源)而实现。可方便地采用发出250nm至800nm之间的光化辐射光(尤其是波长为380nm至520nm的蓝光)的光源,诸如石英卤素灯、钨-卤素灯、汞弧、碳弧,低、中、高压汞灯,等离子弧、发光二极管和激光器。通常,可用光源的强度在500至1500mW/cm²范围内。可使用多种常规的光来硬化这类组合物。

[0251] 暴露可以若干方式实现。例如,可以使可聚合的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,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。采用双重暴露时,每种剂量的强度可相同,也可不同。同样,每次暴露的总能量可相同,也可不同。

[0252] 包含所述多官能烯属不饱和基团单体的牙科用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,所述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种适用于引发自由基聚合。

[0253] 可化学硬化的组合物可包含氧化还原固化体系,该氧化还原固化体系包含可聚合组分(例如,可聚合的烯属不饱和组分)和氧化还原试剂(包括氧化剂和还原剂)。

[0254] 还原剂和氧化剂相互反应或以其他方式彼此协作,产生能够引发树脂体系(例如,烯属不饱和组分)聚合的自由基。这类固化是暗反应(也就是说不依赖光),可以在没有光的情况下进行。还原剂和氧化剂优选地是充分架藏稳定的,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。

[0255] 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,如美国专利5,501,727(Wang等人)中所述;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;以及这些物质的混合物。其他次要的还原剂可包括氯化钴(II)、氯化亚铁、硫酸亚铁、肼、羟胺(取决于选择的氧化剂)、连二亚硫酸根或亚硫酸根阴离子的盐,以及这些物质的混合物。优选地,还原剂是胺。

[0256] 合适的氧化剂也是本领域技术人员熟悉的,包括但不限于过硫酸及其盐,诸如钠盐、钾盐、铵盐、铯盐和烷基铵盐。另外的氧化剂包括过氧化物诸如过氧化苯甲酰,氢过氧化物诸如枯基过氧化氢、叔丁基过氧化氢和戊基过氧化氢,以及过渡金属盐,诸如氯化钴(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。

[0257] 可能有利的是使用一种以上的氧化剂或一种以上的还原剂。还可以加入少量的过渡金属化合物,以加快氧化还原固化的速度。可以用微胶囊包封还原剂或氧化剂,如U.S.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,而且如有必要,还允许将还原剂和氧化剂包装在一起。例如,适当选择密封剂,便可将氧化剂和还原剂与酸官能组分以及任选的填料合并,并保持储藏稳定状态。

[0258] 该牙科用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。

[0259] 在优选的实施方案中,例如当牙科用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,所述牙科用组合物通常包含可观数量的(例如纳米粒子)填料。此类填料的量随最终用途而变化,如本文进一步所述。此类组合物优选包含至少40重量%,更优选包含至少45重量%,最优选包含至少50重量%的填料(基于组合物的总重量计)。在一些实施方案中,填料的总量至多为90重量%,优选至多为80重量%,更优选至多为75重量%。

[0260] (例如,填充的)牙科用复合材料通常表现出至少约70、75或80MPa的径向抗张强度(DTS)和/或至少约60、或65、或70的巴科尔硬度。ISO 4049固化深度为约4mm至约5mm,与市售的适用于修复物的(例如,填充的)牙科用组合物相当。

[0261] 适合用作牙科粘合剂的牙科用组合物还可任选地含量为至少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)。就这些实施方案来说,填料的总浓度至多为40重量%,优选地至多为20重量%,更优选地至多为15重量%(基于组合物的总重量计)。

[0262] 填料可选自多种适于掺入牙科应用所用组合物的材料中的一种或多种,诸如目前用于牙齿修复组合物中的填料等。

[0263] 填料可以是无机材料。还可以是不溶于可聚合树脂的交联有机材料,并任选地填充有无机填料。填料通常无毒,适合在口腔内使用。填料可以是不透射线的填料、透射线的填料或并非不透射线(nonradiopaque)的填料。牙齿应用中所用的填料通常在性质上为陶瓷。

[0264] 合适的无机填料粒子包括石英(即二氧化硅)、亚微米二氧化硅、氧化锆、亚微米氧化锆,和U.S.4,503,169(Randklev)中所述类型的非玻璃态微粒。

[0265] 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阳离子,这样,一旦玻璃与可硬化组合物的组分混合,就可形成硬化的牙科用组合物。所述玻璃通常还包含足量的可洗脱氟离子,以使硬化的组合物具有防龋性质。所述玻璃可采用FAS玻璃制造领域技术人员熟悉的技术,由含有氟化物、氧化铝和其他形成玻璃的成分的熔体制成。FAS玻璃通常为充分细分的颗粒形式,这样它们就可方便地与其他粘固剂组分混合,而且在所得混合物用于口腔内时可有好的表现。

[0266] 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(使用(例如)沉降粒度分析仪测量)。合适的FAS玻璃是本领域技术人员熟悉的,可得自多种商业来源,许多可见于现有的玻璃离聚物粘固剂,诸如可以下列商品名从市场上买到的那些: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(St.Paul,MN)3M ESPE Dental Products公司)、FUJI II LC和FUJI IX(日本东京GC牙科工业公司(G-C Dental Industrial Corp.,Tokyo,Japan)),以及CHEMFIL Superior(美国宾夕法尼亚州约克镇登士柏国际公司(Dentsply International,York,PA))。如果需要,可使用填料的混合物。

[0267] 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),PCT国际专利公开WO 01/30305(Zhang等人)、WO 01/30307(Zhang等人)和WO 03/063804(Wu等人),以及美国专利6,730,156(Windisch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粒子、纳米级金属氧化物粒子,以及它们的组合。纳米填料在美国专利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(Kolb等人)中也有所描述。

[0268] 合适的有机填料粒子的示例包括填充或未填充的粉末状聚碳酸酯、聚环氧化合物、聚(甲基)丙烯酸酯等等。常用的牙科填料粒子为石英、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。

[0269] 也可以使用这些填料的混合物,以及由有机材料和无机材料制成的组合填料。

[0270] 填料在本质上可为颗粒或纤维。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(即纵横比)。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。颗粒的形状可从球形到椭球形不等,或者更为平坦,诸如薄片或盘。宏观特性可高度依赖填料粒子的形状,尤其是形状的均匀度。

[0271] 微米级粒子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调节剂和触变性调节剂。这些材料由于它们的粒度小、表面积大和有缔合氢键,已知会聚集成团聚网络。

[0272] 在一些实施方案中,牙科用组合物优选地包含平均原生粒度小于约0.100微米、更优选地小于0.075微米的纳米级颗粒填料(即,含有纳米粒子的填料)。如本文所用,术语“原生粒度”是指非缔合的单个粒子的粒度。平均原生粒度可通过下述步骤测定:切取硬化的牙科用组合物的薄样本,使用放大倍数为300,000的透射电子显微照片测量约50至100个粒子的粒径,计算平均值,结果就是平均原生粒度。填料可具有单峰或多峰(例如双峰)的粒度分布。纳米级颗粒材料的平均原生粒度通常为至少约2纳米(nm),优选地为至少约7nm。优选地,纳米级颗粒材料在尺寸方面的平均原生粒度不大于约75nm,更优选地不大于约20nm。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 ,最优选地为至少约100 m^2/g 。

[0273] 在一些优选的实施方案中,牙科用组合物包含二氧化硅纳米粒子。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纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co., Naperville, IL)购得。例如,优选的二氧化硅粒子可以是NALCO产品1040、1041、1042、1050、1060、2327和2329。

[0274] 二氧化硅粒子优选地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%。可使用的胶态二氧化硅溶胶为商购可得,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,Matijevic, E., 威利国际科学,1973年)。用于制造填料的优选的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)。

[0275] 溶胶中二氧化硅粒子的平均粒径优选地为约5nm至100nm,更优选地为10nm至50nm,最优选地为12nm至40nm。特别优选的二氧化硅溶胶是NALCO™ 1042或2327。

[0276] 在一些实施方案中,牙科用组合物包含氧化锆纳米粒子。合适的纳米级氧化锆纳米粒子可用如U.S. 7,241,437 (Davidson等人)中所述的水热技术制备。

[0277] 在一些实施方案中,较低折射率的(例如二氧化硅)纳米粒子与高折射率(例如氧化锆)纳米粒子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)。

[0278] 在一些实施方案中,纳米粒子为纳米团簇形式,即两个或更多个粒子以相对较弱的分子间力缔合所成的群集,所述分子间力使粒子堆积在一起,甚至当分散于可硬化树脂中时也是如此。优选的纳米团簇可包括非重(例如二氧化硅)粒子和无定形重金属氧化物(即具有大于28的原子数)粒子如氧化锆的基本无定形的团簇。纳米团簇的原生颗粒优选具

有小于约100nm的平均直径。合适的纳米团簇填料在U.S.6,730,156 (Windisch等人) 中描述,该专利以引用方式并入本文。

[0279] 在一些优选的实施方案中,牙科用组合物包含的纳米粒子和/或纳米团簇,其表面被有机金属偶联剂处理过,故填料与树脂之间的粘结力增强。有机金属偶联剂可以用反应性固化基团诸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基基团等官能化,而且可包括硅烷、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。

[0280] 合适的可共聚或反应性有机金属化合物可由以下通式表示: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{22})-\text{R}^{21}\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_{3-n}$ 或 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{22})-\text{C}=\text{OOR}^{21}\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_{3-n}$;其中R为C₁至C₄烷基,R²¹为二价有机杂烃基连接基团,优选地为亚烷基;R²²为H或C₁至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。

[0281] 在一些实施方案中,二氧化硅颗粒填料可由加成-断裂低聚物进行表面改性,诸如申请人共同待审的专利公布WO 2013/028397和WO 2014-074373中所述,这两份专利公布都以引用方式并入本文。

[0282] 在一些实施方案中,本发明提供了通用的修复剂复合材料,其包含:

[0283] a) 15重量%至30重量%的可固化牙科用树脂,其包含至少两个可聚合的烯属不饱和基团;

[0284] b) 70重量%至85重量%的无机填料,优选表面改性的填料;

[0285] c) 相对于100重量份的a)和b),0.1重量份至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。

[0286] 在一些实施方案中,本发明提供了可流动的修复剂(可流动)复合材料,其包含:

[0287] a) 25重量%至50重量%的可固化牙科用树脂,其包含至少两个可聚合的烯属不饱和基团;

[0288] b) 30重量%至75重量%的无机填料,优选表面改性的填料;

[0289] c) 相对于100重量份的a)和b),0.1重量份至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,<2%的引发剂、稳定剂、颜料等。

[0290] 在一些实施方案中,本发明提供了树脂改性的玻璃离聚物粘合剂,其包含:

[0291] a) 10重量%至25重量%的部分(甲基)丙烯酸酯化聚(甲基)丙烯酸,包括丙烯酸(诸如衣康酸);

[0292] b) 5%至20%的(甲基)丙烯酸羟烷酯;

[0293] c) 30%至60%的氟铝硅酸盐(FAS)酸反应性玻璃;

[0294] d) 0%至20%的非酸反应性填料,优选经过表面处理;

[0295] e) 10%至20%的水;

[0296] f) 相对于100重量份的a)和b),0.1重量%至10重量%的加成-断裂低聚物,

[0297] g) 所述可固化组合物还包含引发剂和<2%的稳定剂、颜料等。

[0298] 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。

[0299] 在一些实施方案中,本发明提供了牙科用粘合剂,其包含:

[0300] a) 30重量%至80重量%的单(甲基)丙烯酸酯单体;

[0301] b) 1重量%至10重量%的多官能(甲基)丙烯酸酯单体;

- [0302] c) 5重量%至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;
- [0303] d) 0重量%至10重量%,优选1重量%至10重量%的聚(甲基)丙烯酸甲基丙烯酸酯单体;
- [0304] e) 相对于100重量份的a)至d),0.1重量%至10重量%的加成-断裂低聚物;
- [0305] f) 引发剂,
- [0306] g) 相对于100重量份的a)至d),0%至30%的无机填料,优选经过表面改性;
- [0307] h) 相对于100重量份的a)至d),0重量%至25重量%的溶剂;
- [0308] i) 相对于100重量份的a)至d),0重量%至25重量%的水;以及<2%的稳定剂、颜料等。

[0309] 在一些实施方案中,牙科用组合物的初始颜色可能不同于固化的牙体结构。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。本文所用的“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,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,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数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。

[0310] 对于含有光致漂白的染料的实施方案,光致漂白的染料的颜色构成和漂白特性视多种因素而定,这些因素包括(例如)酸强度、介电常数、极性、含氧量和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。

[0311] 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。

[0312] 颜色变化可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步进行。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,而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。

[0313] 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。

[0314] 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。

[0315] 另外,还可任选地向牙科用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的)、抗真菌剂、治疗口腔干燥的试剂、脱敏剂等通常用于牙科用组合物中的类型。也可使用上述添加剂的任意组合。本领域技术人员可以对任一种上述的添加剂及其用量进行选择,目的是无需过度试验就可获得所需的结果。

[0316] 如本领域中所知,可固化的牙科用组合物可用来处理口腔表面,诸如牙齿。在一些实施方案中,该牙科用组合物可通过在施加后固化而硬化。例如,将可固化牙科用组合物用作修复物(诸如牙齿填充物)时,该方法通常包括把该可固化组合物施加到口腔表面(例如,牙齿坑洞),以及使组合物固化。在一些实施方案中,可先施用牙科用粘合剂,再施用本文所述的可固化牙科用修复物材料。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用制品并将牙科用制品粘附到口腔(例如牙齿)表面。

[0317] 在其他实施方案中,可先将组合物固化为牙科用制品再施用。例如,可由本文所述的可固化牙科用组合物预先形成牙科用制品(诸如牙冠)。用本文所述的可固化组合物制作牙科用复合材料(例如,牙冠)制品的方式可以是:先浇注可固化组合物,使其与模具接触,然后将该组合物固化。也可采用另一种方式制作牙科用复合材料或制品(例如,牙冠):首先使组合物固化,形成研磨坯,接着把组合物机械研磨成所需的制品。

[0318] 处理牙齿表面的另一种方法包括提供本文所述的牙科用组合物,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;将可固化牙科用组合物放置在受试者口中的牙齿表面上;定制可固化牙科用组合物的形状;然后硬化所述可固化牙科用组合物。定制可在患者的口腔中进行或者在患者口腔外面的模型上进行,例如U.S.7,674,850(Karim等人)中所述,该专利以引用方式并入本文。

[0319] 实施例

[0320] 所有反应都在圆底烧瓶、玻璃广口瓶或玻璃小瓶内使用未纯化的商业试剂进行。

[0321] 材料

[0322] 商业试剂按原样直接使用。二氯甲烷和甲苯购自美国新泽西州吉布斯敦EMD化学股份有限公司(EMD Chemicals Inc.(Gibbstown,NJ))。甲基丙烯酸缩水甘油酯、三苯基膦、四水合乙酸钴(II)、吡啶、二甲基乙二醛肟、1-甲氧基-2-丙醇和二月桂酸二丁基锡购自美国马萨诸塞州沃德希尔阿法埃莎公司(Alfa Aesar(Ward Hill,MA))。2,2-二苯基异氰酸酯购自美国俄勒冈州波特兰梯希爱美国公司(TCI America(Portland,OR))。三苯基锑吩噻嗪、甲基丙烯酸和异氰酸苯酯购自美国密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich(St.Louis,MO))。其他材料包括表1列出的那些。季戊四醇三丙烯酸酯购自美国宾夕法尼亚州埃克斯顿美国沙多玛有限责任公司(Sartomer USA,LLC;Exton,PA)。Nalco 2329k二氧化硅溶胶购自美国伊利诺伊州内珀维尔纳尔科公司(Nalco Company;Naperville,IL)。

[0323] 表1

[0324]

缩写	说明和来源
4-Meta	4-甲基丙烯酰氧乙基偏苯三酸酐, 美国宾夕法尼亚州沃灵顿波利塞斯股份有限公司 (Polysciences, Inc., Warrington, PA)
BisGMA	2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基-丙氧基)苯基]丙烷, 美国密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
CPQ	樟脑醌, 美国密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
DPIHFP	二苯基碘鎓六氟磷酸盐($\geq 98\%$), 美国密苏里州圣

[0325]

	路易斯西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
EDMAB	4-N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯, 美国密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
HEMA	甲基丙烯酸羟乙酯, 美国密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
MHP	6-甲基丙烯酰氧基己基磷酸盐, 该化合物按美国专利公布 2009-0011388 (Craig 等人) 所述的方法制得
UDMA	“ROHAMERE 6661-0” (二脲烷二甲基丙烯酸酯, CAS 号 41 137-60-4), 美国马萨诸塞州莫尔登罗姆科技股份有限公司 (Rohm Tech, Inc., Malden, MA)
VAZO-67	2'-偶氮二(2-甲基丁腈), CAS 号 13472-08-7, 美国特拉华州威明顿杜邦公司 (DuPont, Wilmington, DE)
YbF ₃	氟化镱(III), 美国密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, St. Louis, MO)
Z250	填料, 根据美国专利 4,503,169 的实施例 1 制得
PROSTAB	Prostab 5198: 4-羟基-TEMPO, 美国密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich; St. Louis, MO USA)

[0326] 仪器

[0327] 使用NMR光谱仪 (“ULTRASHIELD PLUS 400MHz NMR光谱仪”, 美国马萨诸塞州比尔里卡布鲁克公司 (Bruker Corporation, Billerica, MA)) 分析并记录核磁共振 (“NMR”) 光谱 (质子-¹H NMR和碳-¹³C NMR)。用“NEXUS 670FT-IR E.S.P.” 仪器 (美国威斯康辛州麦迪逊赛

默飞尼高力公司(Thermo Nicolet Corp.,Madison,WI))记录衰减全内反射-傅立叶变换红外(“ATR-FTIR”)光谱,并加以分析。

[0328] 测试方法

[0329] 应力测试方法—尖端挠曲

[0330] 为测量固化过程中的应力演变,在矩形15mm×8mm×8mm铝块中机械加工出狭槽。狭槽长8mm、深2.5mm、宽2mm,位于距边缘2mm处,因此形成了与容纳所测试牙科用组合物的2mm宽腔体相邻的2mm宽铝尖端。设置线性可变位移传感器(GT 1000型,与E309模拟放大器搭配使用,两者均购自英国RDP电子公司(RDP Electronics,United Kingdom)),用来测量尖端顶端随着牙科用组合物在室温下光致固化,而出现的位移。在测试之前,使用ROCATTEC PLUS特殊表面涂层喷砂材料(美国明尼苏达州圣保罗3M ESPE公司(3M ESPE,St.Paul,MN))对铝块中的狭槽进行喷砂处理,接着用RELYX陶瓷底涂剂(3M ESPE)处理,最后使用牙科用粘合剂ADPER EASY BOND(3M ESPE)处理。

[0331] 用牙科用组合物样品填满狭槽,这些样品近似等于100mg材料。把牙科用固化灯(ELIPAR S-10,3M ESPE)放置为几乎接触(间距<1mm)狭槽内的材料,用其照射牙科用组合物样品1分钟,在灯熄灭9分钟后记录尖端的位移(以微米为单位)。

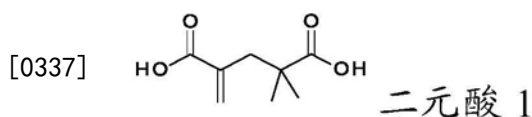
[0332] 固化深度测试方法

[0333] 在试验样品组合物固化后,测量其固化深度(“DOC”)。将具有开口8毫米的不锈钢模具腔的测试固定装置放在聚酯薄膜上,用样品组合物填充该装置。把第二聚酯薄膜放在树脂顶上,向固定装置施压,使组合物呈现水平表面。将经填充的测试固定装置放在白色背景的表面,使用牙科用固化灯(3M牙科产品固化灯2500或3M ESPE ELIPAR FREELIGHT2,均由3M ESPE制造)照射组合物20秒。待样品固化后,将其从模具内取出,然后轻轻地从样品底部(即样品未受固化灯照射的一面)刮下未固化的树脂。测量留下的固化材料的厚度。记录的深度是实际固化厚度(以毫米为单位)的一半。

[0334] 制备甲基丙烯酸缩水甘油酯二聚体

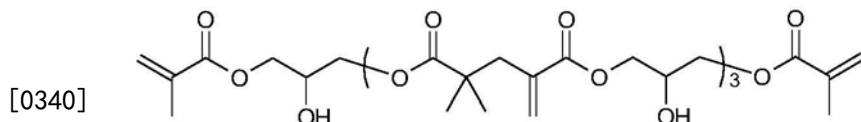
[0335] 取一只在烘箱内干燥过的250mL三颈圆底烧瓶,为其装上磁力搅拌棒、进气接头、用橡胶隔片封端的50mL均压加料漏斗,以及橡胶隔片。使该装置在氮气氛中冷却至室温。将真空润滑脂涂到所有磨砂玻璃接口上。向反应烧瓶中加入甲基丙烯酸缩水甘油酯(25mL, 26.95g, 189.6mmol)和VAZO-67(0.0495g, 0.257mmol),搅拌混合物。将甲基丙烯酸缩水甘油酯(50mL, 53.90g, 379.2mmol)和VAZO-67(0.0990g, 0.515mmol)装入加料漏斗。向VAZO-67的甲基丙烯酸缩水甘油酯溶液喷洒氮气30分钟,然后将反应体系保持在氮气氛下。接下来,把四水合乙酸钴(II)(0.0240g, 0.0964mmol)、二甲基乙二醛肟(0.0360g, 0.310mmol)和吡啶(0.060mL, 0.059g, 0.74mmol)加入烧瓶。将烧瓶置于油浴中,一边搅拌,一边将反应体系加热至75℃。在1.5小时内,向烧瓶内滴加甲基丙烯酸缩水甘油酯和VAZO-67的溶液。滴加完毕后经过1小时,将另一部分VAZO-67(0.0038g, 0.0198mmol)加入烧瓶。75℃下继续搅拌反应体系18小时。然后使反应体系冷却至室温。将烧瓶置于油浴中温和加热,温度从45℃缓缓升至95℃,同时减压(约0.16mm Hg(21Pa))除去残余的甲基丙烯酸缩水甘油酯单体。使用短程蒸馏装置从反应混合物中蒸馏出甲基丙烯酸缩水甘油酯二聚体产物。在大约140℃、0.15mm Hg(20Pa)压力下蒸馏出甲基丙烯酸缩水甘油酯二聚体,该产物为无色至淡黄色的透明粘滞液体(17.60g, 21.8%)。

[0336] 制备二元酸1



[0338] 如美国专利公布2012-0208965 (Joly等人, 2011年6月27日提交) 的段落[0077]中所述那样制备“二元酸1”。

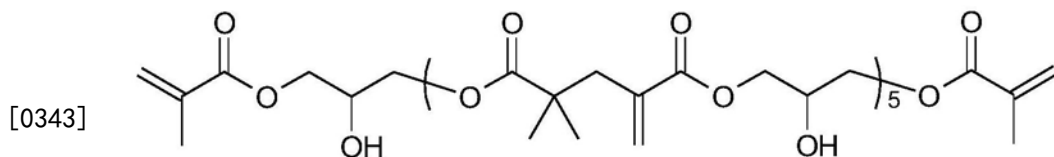
[0339] 制备AFO-1



AFO-1

[0341] 向配备磁力搅拌棒的8盎司 (235mL) 广口瓶中装入二元酸1 (3.028g, 17.5mmol)、甲基丙烯酸缩水甘油酯二聚体 (10g, 35mmol)、甲基丙烯酸 (3.028g, 35mmol)、甲苯 (39g)、三苯基膦 (0.017g, 0.06mmol)、三苯基锑 (0.076g, 0.2mmol)。用塑料盖密封住反应体系。将广口瓶置于油浴中, 一边搅拌, 一边将混合物加热至100℃。72小时之后, 从反应体系中取样, ¹H NMR谱与期望的产物 (作为异构体混合物存在) 相符。待反应体系冷却至室温后, 加入吩噻嗪 (2mg, 150ppm)。真空干燥溶液, 干燥过程中观察到气泡冒出, 最终得到黄色粘稠物质AFO-1。

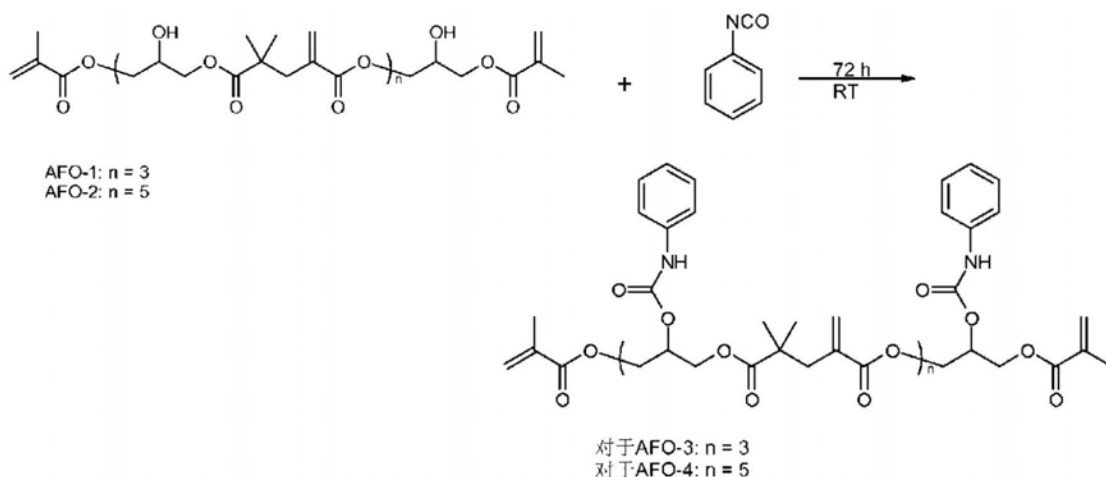
[0342] 制备AFO-2



AFO-2

[0344] 向配备磁力搅拌棒的8盎司 (235mL) 广口瓶中装入二元酸1 (9.05g, 52mmol)、甲基丙烯酸缩水甘油酯二聚体 (22.4g, 79mmol)、三苯基膦 (0.09g, 0.3mmol)、三苯基锑 (0.76g, 0.9mmol) 和甲苯 (93g)。用塑料盖密封住反应体系。将广口瓶置于油浴中, 一边搅拌, 一边将混合物加热至100℃。24小时之后, 从反应体系中取样, ¹H NMR谱与期望的中间体 (作为异构体混合物存在) 相符。向反应体系中加入过量的甲基丙烯酸 (9.05g, 79mmol)。一边搅拌, 一边在油浴中将混合物加热至100℃。再过36小时之后, 从反应体系中取样, ¹H NMR谱与期望的产物 (作为异构体混合物存在) 相符。待反应体系冷却至室温后, 用饱和碳酸氢钠冲洗, 除去多余的甲基丙烯酸。然后用水洗涤溶液三次, 除去任何残余的盐。真空干燥溶液, 干燥过程中观察到气泡冒出, 最终得到黄色粘稠物质AFO-2。

[0345] 制备AFO-3



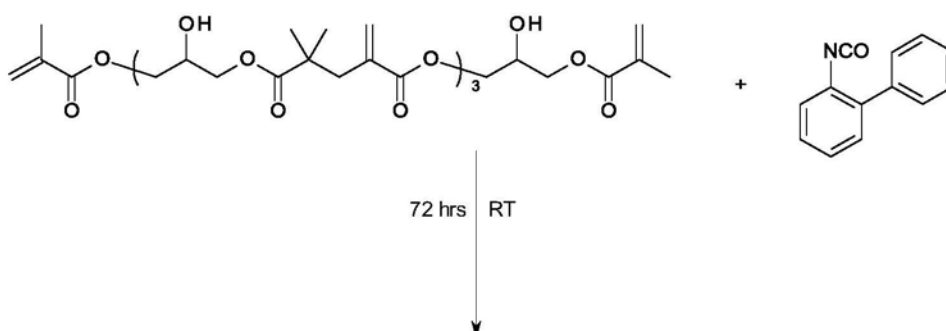
[0346]

[0347] 向配备磁力搅拌棒的8盎司 (235mL) 广口瓶中装入AFO-1 (4.2g, 4.6mmol)、异氰酸苯酯 (2.2g, 18.6mmol)、二氯甲烷 (25g), 再滴入3滴二月桂酸二丁基锡。用塑料盖密封住反应体系。将混合物保持在室温, 同时搅拌。72小时之后, 从反应体系中取样, ^1H NMR谱和ATR-FTIR分析结果与期望的产物相符。挥发物在减压下移除, 用 ^1H NMR光谱分析证实了这一点。反应得到黄色的粘滞液体。

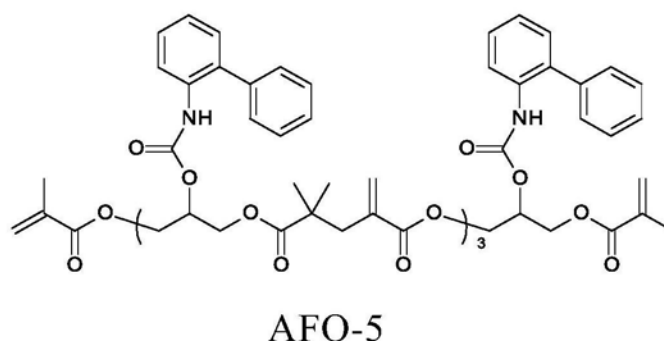
[0348] 制备AFO-4

[0349] 使用与制备AFO-3相同的过程, 不同的是用AFO-2替代AFO-1, 并调节反应物用量, 以保持化学计量量值。

[0350] 制备AFO-5



[0351]



[0352] 向配备磁力搅拌棒的8盎司 (235mL) 广口瓶中装入AFO-1 (4.6g, 5.0mmol)、异氰酸2-联苯酯 (3.9g, 20.1mmol)、二氯甲烷 (40g), 再滴入3滴二月桂酸二丁基锡。用塑料盖密封住反应体系。将混合物保持在室温, 同时搅拌。72小时之后, 从反应体系中取样, ^1H NMR谱和ATR-FTIR分析结果与期望的产物相符。挥发物在减压下移除, 用 ^1H NMR光谱分析证实了这

一点。反应得到黄色的粘滞液体。

[0353] 实施例1和2:用3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷官能化的纳米粒子填料

[0354] 根据下面的过程,制备具有表2所示组分的组合物:

[0355] 取100g二氧化硅溶胶(NALCO 2329K溶胶,41.33重量%)加入16盎司(470mL)包裹PTFE螺纹的玻璃瓶中,用磁力搅拌棒搅拌。在230mL琥珀色玻璃瓶中混合甲氧基丙醇(112.5g)、PROSTAB(0.0250g 0.05重量%水溶液)和3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(6.36g),制得溶液。在约5分钟内,将该混合物加入二氧化硅溶胶中,边加边搅拌。

[0356] 表2

组分	纳米粒子组合物(g)	
	实施例 1	实施例 2
二氧化硅溶胶(g)	100	100
甲氧基丙醇(g)	112.5	112.5
[0357] 3-甲基丙烯酰氧基 丙基三甲氧基硅烷 (g)	6.36	6.36
PROSTAB (0.05 重 量%水溶液) (g)	0.025	0.025
最终固体重量%	50.2	39.5

[0358] 然后用带PTFE衬里的金属盖、PTFE胶带和电工胶带将16盎司(470mL)玻璃广口瓶密封。一边搅拌,一边将反应体系加热至90℃。约18小时之后,将反应混合物转移到500mL圆底烧瓶中,减压浓缩至固体含量约为45重量%(约为初始体积的一半)。加入约110克甲氧基丙醇,使固体含量降回约20重量%。然后再次减压浓缩溶液,得到具有约45重量%的官能化纳米粒子固体的“填料溶液”实施例(约100mL)。

[0359] 按下列步骤测定每个实施例的固体重量%:取大约0.250g最终溶液加入铝盘,在设置为125℃的烘箱中干燥45分钟。干燥完成后从烘箱中取出样品,使其冷却至室温,测量干燥样品的质量,用来计算纳米粒子溶液中的固体百分比。

[0360] 实施例3至6以及对照例C1—硬质涂层

[0361] 按下列步骤制备实施例3至6(“Ex 3”至“Ex 6”)和对照例1(“C1”)中每者的硬质涂层溶液:以表3所示的量取来自表1(Ex 1)的官能化二氧化硅纳米粒子的甲氧基丙醇溶液、季戊四醇三丙烯酸酯、IRGACURE 651和AF0-3置于20mL玻璃小瓶中混合。加入1-甲氧基-2-丙醇,使溶液的固体重量百分比变为50%。将每种溶液混合均匀,然后超声处理2至5分钟。

[0362] 表3

[0363]

组分	硬质涂层制剂 (克)				
	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	C1
AFO-3	0.05	0.125	0.25	0.375	0
Ex 1 的填料溶液	4.98	4.98	4.98	4.98	4.98
季戊四醇三丙烯酸酯	2.40	2.32	2.20	2.08	2.45
IRGACURE 651	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
额外的 1-甲氧基-2-丙醇	2.52	2.52	2.52	2.52	2.52
AFO-3 (重量%)	1	2.5	5.0	7.5	0

[0364] 使用10号缠线棒(购自美国纽约州韦伯斯特RD Specialties公司(RD Specialties, Webster, NY))将每种溶液各自涂布到5密耳(127微米)厚聚对苯二甲酸乙二醇酯(“PET”)膜(根据美国专利6,893,731 B2的实施例29制备)的6英寸×14英寸(15cm×36cm)小片上。将涂布过的样本放入设置为75℃的烘箱内干燥30分钟。然后使用配备H灯、在氮气气氛下工作的紫外线处理器(美国马里兰州盖瑟斯堡辐深紫外线系统股份有限公司(Fusion UV System, Inc., Gaithersburg, MD))发出紫外光(1000mJ/cm², UVB),使涂层以24英尺/分钟(7.3米/分钟)的线速度在紫外光下通过两次接受其照射,使涂层固化,得到硬质涂层。

[0365] 照射之后,测量硬质涂层的膜卷曲值、硬质涂层厚度和铅笔硬度。结果如表4所示。从硬质涂层中心切下7.6cm×7.6cm的正方形样本,测定膜卷曲值。硬质涂层仍位于PET基底上。把样品放在平坦表面上,用标尺测量各拐角处的高度。将四个拐角处的高度相加,结果就是总卷曲值。

[0366] 在7.6cm×7.6cm正方形样本的各拐角处和各边中点测量膜厚度(总测量八次),用这八个测量值计算平均膜厚度。使用ID-F125E型三丰数字千分表(MITUTOYO DIGITAL DIAL GAUGE)(美国伊利诺伊州奥罗拉三丰公司(Mitutoyo Corp., Aurora, IL))测量膜厚度。

[0367] 使用ELCOMETER 3086机动化铅笔硬度测试仪(购自美国密歇根州罗切斯特山易高股份有限公司(Elcometer Inc., Rochester Hills, MI)),按照ASTM D3363,使用7.5N负载,测量每个硬质涂层的铅笔硬度。

[0368] 表4

[0369]

实施例	硬质涂层特性				
	C1	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6
	膜卷曲测量值				
拐角高度测量值 (mm)	13.0	9.0	8.5	6.0	7.0
	3.0	3.0	3.0	4.0	2.0
	10.5	8.5	8.0	5.0	6.5
	2.0	3.0	3.0	3.0	2.0
拐角高度总和(mm)	28.5	23.5	22.5	18.0	17.5
相比对照例(%)	100	82.5	79.0	63.2	61.4
	硬质涂层厚度				
拐角和各边中点处的 测量值(微米)	7.0	7.0	7.0	6.0	5.0
	7.0	7.0	7.0	5.0	6.0
	9.0	7.0	7.0	5.0	6.0
	7.0	7.0	7.0	6.0	6.0
	7.0	7.0	7.0	6.0	7.0
	6.0	7.0	7.0	6.0	6.0
	9.0	7.0	7.0	6.0	6.0
	8.0	7.0	7.0	6.0	5.0
平均硬质涂层厚度 (微米)	7.5	7.0	7.0	5.8	5.9
标准偏差	1.1	0.0	0.0	0.5	0.6
相比对照例(%)	100	93.3	93.3	76.7	78.3
	硬度				
铅笔硬度	3H	3H	3H	2H	3H

[0370] 制备C2至C5以及Ex 7至Ex 9:取适量甲基丙烯酸酯基单体(例如MHP、UDMA、HEMA、BisGMA和AFO或AFM)加入混合杯中,混合,得到匀质混合物。加入引发剂组分(例如DPIPF6、CPQ和EDMAB),混合所得混合物,直到所有固体都已完全溶解。然后加入填料(例如YbF3和填料),再次混合所得混合物,得到匀质糊剂。使该糊剂在室温下静置24小时,使用前再次混合,以确保匀质性符合要求。

[0371] 表5

[0372] 对照例C2至C5和实施例Ex 7至Ex 9的制剂

[0373]

	C2	C3	C4	C5	Ex 7	Ex 8	Ex 9
DPIPF6 (g)	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
CPQ (g)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
EDMAB (g)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
MHP (g)	18.5	18	17.84	17.68	17.68	17.16	16.88
UDMA (g)	2.46	2.38	2.38	2.38	2.38	2.32	2.3
HEMA (g)	22	21.38	20.94	20.5	20.5	19.9	19.6
BisGMA (g)	29.6	28.8	28.4	28	28	27.18	26.78
AFO-5 (g)	0	0	0	0	4	6	7
AFM-1 (g)	0	2	3	4	0	0	0
YbF ₃ (g)	1	1	1	1	1	1	1
Z250 填料(g)	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6

[0374] 根据应力测试方法和固化深度测试方法,测试具有表5所示制剂的对照例和实施例,结果汇总于表6中。

[0375] 表6

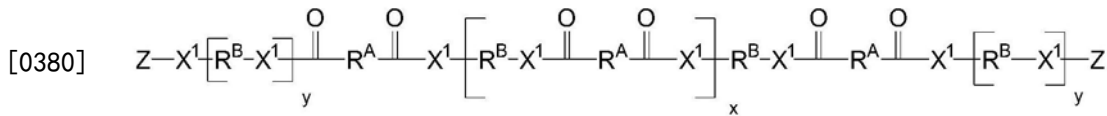
[0376] 应力测试和固化深度测试的结果

[0377]

	应力测试—尖端挠曲(μm)	固化深度(mm)
C2	6.59	3.46
C3	4.51	3.01
C4	3.47	2.78
C5	2.83	2.69
Ex 7	4.2	3.36
Ex 8	3.64	3.28
Ex 9	3.32	3.22

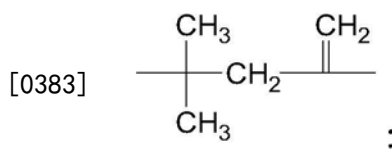
[0378] 本发明提供了以下示例性实施方案:

[0379] 1.一种由下式表示的加成-断裂低聚物:



[0381] 其中

[0382] R^A 为



[0384] R^B 为(杂)烃基基团,其中至少一个 R^B 被高折射率基团取代;

[0385] X^1 为-O-或 NR^5 -,其中 R^5 为H或 C_1 - C_4 烷基;

[0386] Z包含可聚合的烯属不饱和基团;

[0387] y为0或1;

[0388] x为0或1。

[0389] 2.根据实施方案1所述的加成-断裂低聚物,其中至少50%的 R^B 单元被高折射率基团取代。

[0390] 3.根据实施方案1所述的加成-断裂低聚物,其中至少75%的 R^B 单元被高折射率基团取代。

[0391] 4.根据实施方案1至3中任一项所述的加成-断裂低聚物,其中高折射率基团选自:苄基,2-、3-和4-二苯基,1-、2-、3-、4-和9-芴基,4-(1-甲基-1-苯乙基)苯氧基乙基,苯硫基,1-、2-、3-和4-萘基,1-和2-萘硫基,2,4,6-三溴苯氧基,2,4-二溴苯氧基,2-溴苯氧基,1-和2-萘氧基,3-苯氧基-,2-、3-和4-苯基苯氧基,2,4-二溴-6-仲丁基苯基,2,4-二溴-6-异丙基苯基,2,4-二溴苯基,五溴苄基和五溴苯基。

[0392] 5.根据前述任一项实施方案所述的加成-断裂低聚物,其中Z包含(甲基)丙烯酸酯或乙烯基基团。

[0393] 6.根据前述任一项实施方案所述的加成-断裂低聚物,其衍生自由下式表示的化合物A:

[0394] $R^1-O-CO-R^A-CO-O-R^1$,其中 R^A 为1-亚甲基-3,3-二甲基丙基基团, R^1 为H、烷基、芳基或 R^{FG} ,其中 R^{FG} 为进一步被亲核或亲电子官能团取代的芳基或烷基。

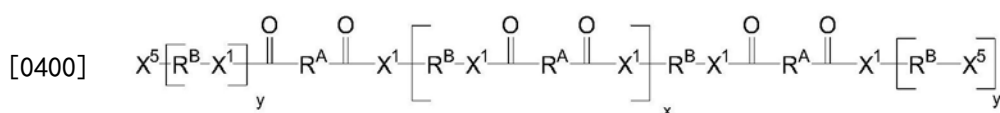
[0395] 7.根据实施方案6所述的加成-断裂低聚物,其衍生自由下式表示的化合物B:

[0396] $X^2-R^B-X^2$,其中 R^B 为(杂)烃基基团, X^2 为可与化合物A的官能团反应的官能团。

[0397] 8.根据实施方案7所述的加成-断裂低聚物,其中由式 $X^2-R^B-X^2$ 表示的化合物选自双官能环氧化物、二醇、氮丙啶、异氰酸酯和二胺。

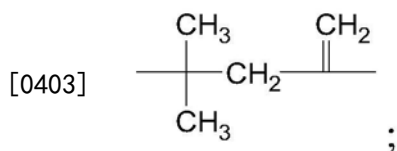
[0398] 9.根据实施方案7所述的加成-断裂低聚物,其中化合物A和化合物B之间的反应得到由下式表示的低聚物中间体:

[0399] 化合物A和化合物B反应所得的低聚物中间体可具有以下结构:



[0401] 其中

[0402] R^A 为



[0404] R^B 为(杂)烃基基团,其中至少一个 R^B 包含高折射率基团;

[0405] X^1 为 $-O-$ 或 NR^5- ,其中 R^5 为H或 C_1-C_4 烷基;

[0406] Z包含可聚合的烯属不饱和基团;

[0407] X^5 为末端官能团,选自化合物A的 $-OR^1$ 或化合物B的 X^2 ;

[0408] y为0或1;

[0409] x为0或1。

[0410] 10.根据前述任一项实施方案所述的加成-断裂低聚物,其中y为1。

[0411] 11.根据实施方案1至9中任一项所述的加成-断裂低聚物,其中y为0。

[0412] 12.根据实施方案1至11中任一项所述的加成-断裂低聚物,其中x+y为0至60。

[0413] 13.根据实施方案1至11中任一项所述的加成-断裂低聚物,其中x+y为1至20。

[0414] 14.根据前述任一项实施方案所述的加成-断裂低聚物,其中Z基团衍生自由下式表示的烯属不饱和化合物:

[0415] $(Z)_d-X^3$,其中Z包含烯属不饱和基团, X^3 为与低聚物中间体的末端官能团反应的官能团。

[0416] 15.根据实施方案14所述的加成-断裂低聚物,其中由式 $(Z)_d-X^3$ 表示的化合物具有下式:

[0417] $Y^1-R^3-O-CO-CR^2=CH_2$,其中 Y^1 为可与低聚物中间体的末端亲电子官能团反应的亲电子官能团, R^3 为亚烷基, R^2 为H或 CH_3 。

[0418] 16.根据实施方案14所述的加成-断裂低聚物,其中由式 $(Z)_d-X^3$ 表示的化合物具有下式:

[0419] $Y^2-R^3-O-CO-CR^2=CH_2$,其中 Y^2 为可与低聚物中间体的亲电子官能团反应的亲核官能团, R^3 为亚烷基, R^2 为H或 CH_3 。

[0420] 17.根据前述任一项实施方案所述的加成-断裂低聚物,其中高折射率基团衍生自由下式表示的化合物: $(R^{R1})_d-X^5$,

[0421] 其中 R^{R1} 包含高折射率基团,

[0422] X^5 为反应性官能团,并且下标d为至少1。

[0423] 18.一种可聚合的组合物,其包含实施方案1至17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以及引发剂。

[0424] 19.根据实施方案18所述的可聚合组合物,其包含:

[0425] a) 85重量份至100重量份的(甲基)丙烯酸酯;

[0426] b) 0重量份至15重量份的酸官能烯属不饱和单体;

[0427] c) 0重量份至10重量份的非酸官能烯属不饱和极性单体;

[0428] d) 0份至5份的乙烯基单体;以及

[0429] e) 基于100重量份的单体a)至d) 总量计,0份至100份的多官能(甲基)丙烯酸酯;

[0430] f) 基于100重量份的a)至e)计,0.1重量份至12重量份的加成-断裂低聚物;以及

- [0431] g) 引发剂。
- [0432] 20. 根据实施方案19所述的可聚合组合物,其还包含0.01份至100份的多官能(甲基)丙烯酸酯。
- [0433] 21. 根据实施方案18至20所述的可聚合组合物,其包含光引发剂。
- [0434] 22. 根据实施方案18至20中任一项所述的可聚合组合物,其中所述引发剂为热引发剂。
- [0435] 23. 根据实施方案18至22中任一项所述的可聚合组合物,其包含少于0.01重量%的钴化合物。
- [0436] 24. 根据实施方案18至23中任一项所述的可聚合组合物,其还包含无机填料。
- [0437] 25. 根据实施方案24所述的可聚合组合物,其中填料为表面改性的二氧化硅填料。
- [0438] 26. 一种制品,其在基底上包括一层实施方案18至25中任一项所述的可聚合组合物。
- [0439] 27. 一种制品,其在基底上包括已固化的实施方案18至25中任一项所述的可聚合组合物。
- [0440] 28. 一种将两个基底粘结在一起的方法,该方法包括以下步骤:将实施方案18至25中任一项所述的可聚合组合物涂布到一个或两个基底的表面,任选地在压力作用下使被涂布的表面接触,以及使所述可聚合组合物固化。
- [0441] 29. 一种将两个基底粘结在一起的方法,该方法包括以下步骤:将实施方案18至25中任一项所述的可聚合组合物涂布到一个或两个基底的表面,其中使所述可聚合组合物的涂层至少部分地固化,任选地在压力作用下使被涂布的表面接触,以及必要时进一步地使所述可聚合组合物固化。
- [0442] 30. 一种硬质涂层组合物,其包含一种或多种多官能(甲基)丙烯酸酯单体或(甲基)丙烯酸酯低聚物,以及实施方案1至17中任一项所述的加成-断裂低聚物。
- [0443] 31. 根据实施方案30所述的硬质涂层组合物,其包含:
- [0444] a) 0.1重量%至10重量%的加成-断裂低聚物;
- [0445] b) 20重量%至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;
- [0446] c) 0至25重量%范围内的(甲基)丙烯酸酯稀释剂(0至25重量%);以及
- [0447] d) 20重量%至75重量%的二氧化硅。
- [0448] 32. 一种可固化的牙科用组合物,其包含:
- [0449] a) 至少一种牙科用树脂,其包含至少两个烯属不饱和基团;
- [0450] b) 实施方案1至17中任一项所述的加成-断裂低聚物;以及
- [0451] c) 任选地,无机氧化物填料。
- [0452] 33. 根据实施方案32所述的牙科用组合物,其中牙科用树脂的烯属不饱和基团为(甲基)丙烯酸酯基团。
- [0453] 34. 根据前述实施方案32至33中任一项所述的牙科用组合物,其中牙科用树脂包含折射率为至少1.50的芳族单体。
- [0454] 35. 根据前述实施方案32至33中任一项所述的牙科用组合物,其中牙科用树脂为低体积收缩树脂。

[0455] 36. 根据前述实施方案32至35中任一项所述的牙科用组合物, 其中牙科用树脂为异氰脲酸酯树脂、三环癸烷树脂、环状烯丙基硫醚树脂、亚甲基二噻庚环硅烷树脂、包含聚(甲基)丙烯酸基的树脂、或它们的混合物。

[0456] 37. 根据前述实施方案32至36中任一项所述的牙科用组合物, 其中硬化的牙科用组合物表现出不超过4.0的应力屈挠。

[0457] 38. 根据前述实施方案32至37中任一项所述的牙科用组合物, 其中牙科用组合物还包含至少一种选自下列的其他(甲基)丙烯酸酯单体: 乙氧基化的双酚A二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、双酚A二缩水甘油基二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸氨基甲酸酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸甘油酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯(NPGDMA)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、以及它们的混合物。

[0458] 39. 根据前述实施方案32至38中任一项所述的牙科用组合物, 其中无机氧化物填料包含纳米粒子。

[0459] 40. 根据实施方案39所述的牙科用组合物, 其中无机氧化物纳米粒子包括二氧化硅、氧化锆或这两者的混合物。

[0460] 41. 根据实施方案39或40所述的牙科用组合物, 其中无机氧化物纳米粒子为纳米团簇的形式。

[0461] 42. 根据前述实施方案32至41中任一项所述的牙科用组合物, 其包含表面改性的无机氧化物填料。

[0462] 43. 一种处理牙齿表面的方法, 该方法包括:

[0463] a) 提供实施方案32至42中任一项所述的可固化牙科用树脂;

[0464] b) 将牙科用组合物放到受试者口中的牙齿表面上; 以及

[0465] c) 使可硬化的牙科用组合物硬化。

[0466] 44. 根据实施方案43所述的方法, 其中牙科用组合物为牙科用修复组合物。

[0467] 45. 一种牙科用制品, 其包含至少部分固化的实施方案32至42所述的可固化牙科用组合物。

[0468] 46. 一种处理牙齿表面的方法, 该方法包括:

[0469] 提供根据权利要求45所述的至少部分硬化的牙科用制品;

[0470] 将该牙科用制品粘附到受试者口中的牙齿表面上。

[0471] 47. 一种通用的牙科用修复剂, 其包含:

[0472] a) 15重量%至30重量%的可固化牙科用树脂, 其包含至少两个可聚合的烯属不饱和基团;

[0473] b) 70重量%至85重量%的无机填料, 优选表面改性的填料;

[0474] c) 相对于100重量份的a) 和b), 0.1重量份至10重量份的实施方案1至17中任一项所述的加成-断裂低聚物;

[0475] 所述可固化组合物还包含引发剂, 和

[0476] <2%的稳定剂、颜料等。

[0477] 48. 一种可流动的修复剂复合材料, 其包含:

[0478] a) 25重量%至50重量%的可固化牙科用树脂, 其包含至少两个可聚合的烯属不饱和基团;

- [0479] b) 30重量%至75重量%的无机填料;
- [0480] c) 相对于100重量份的a) 和b), 0.1重量份至10重量份的实施方案1至17中任一项所述的加成-断裂低聚物;
- [0481] d) 引发剂;
- [0482] e) <2%的稳定剂和颜料;以及
- [0483] f) 任选地, 5重量%至60重量%的具有酸官能团的单体。
- [0484] 49. 一种树脂改性的玻璃离聚物粘合剂, 其包含:
- [0485] a) 10重量%至25重量%的部分(甲基)丙烯酸酯化的聚(甲基)丙烯酸;
- [0486] b) 5%至20%的(甲基)丙烯酸羟烷酯;
- [0487] c) 30%至60%的氟铝硅酸盐(FAS)酸反应性玻璃;
- [0488] d) 0%至20%的非酸反应性填料, 优选经过表面处理;
- [0489] e) 10%至20%的水;以及
- [0490] f) 相对于100重量份的a) 和b), 0.1重量%至10重量%的实施方案1至17中任一项所述的加成-断裂低聚物;
- [0491] g) 引发剂。
- [0492] 50. 根据实施方案49所述的树脂改性的玻璃离聚物粘合剂, 其中氟铝硅酸盐为经过硅烷甲基丙烯酸酯表面处理的氟铝硅酸盐。
- [0493] 51. 一种牙科用粘合剂, 其包含:
- [0494] a) 30重量%至80重量%的单(甲基)丙烯酸酯单体;
- [0495] b) 1重量%至10重量%的多官能(甲基)丙烯酸酯单体;
- [0496] c) 5重量%至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;
- [0497] d) 0重量%至10重量%, 优选1重量%至10重量%的聚(甲基)丙烯酸甲基丙烯酸酯单体;
- [0498] e) 相对于100重量份的a) 至d), 0.1重量%至10重量%的实施方案1至17中任一项所述的加成-断裂低聚物;
- [0499] f) 引发剂,
- [0500] g) 相对于100重量份的a) 至d), 0%至30%的无机填料, 优选经过表面改性;
- [0501] h) 相对于100重量份的a) 至d), 0重量%至25重量%的溶剂;
- [0502] i) 相对于100重量份的a) 至d), 0重量%至25重量%的水;以及<2%的稳定剂和颜料。