(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0089459
(43) 공개일자 2018년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/40 (2006.01) *C07D 307/58* (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) *C08F 222/10* (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) *C09J 7/40* (2018.01)
(52) CPC특허분류
C08F 4/40 (2013.01)
C07D 307/58 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7018364
(22) 출원일자(국제) 2016년11월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년06월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/063443
(87) 국제공개번호 WO 2017/095704
국제공개일자 2017년06월08일
(30) 우선권주장
62/262,588 2015년12월03일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
타운센드 에릭 엠
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
모저 윌리엄 에이치
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 35 항

(54) 발명의 명칭 **광불안정성 환원제를 갖는 산화 환원 중합성 조성물**

(57) 요 약

산화 환원 개시제 시스템을 포함하는 중합성 조성물이 개시된다. 산화 환원 개시제는 광불안정성 환원제를 포함하며, 이는 광분해되어 산화 환원 사이클을 개시한다. 치과용 수지 및 광불안정성 산화 환원 개시제 시스템을 포함하는 치과용 조성물이 또한 기재된다.

(52) CPC특허분류
C08F 220/18 (2013.01)
C08F 222/1006 (2013.01)
C09D 4/00 (2013.01)
C09J 7/401 (2018.01)
(72) 발명자
라나데 샨타누 알
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
샤퍼 캐슬린 에스
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
크룹 마이클 에이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
베링 로스 이
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
클래퍼 제이슨 디
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명 세 서

청구범위

청구항 1

중합성 성분, 및 산화 환원 개시 시스템을 포함하는 중합성 조성물로서,

상기 산화 환원 개시 시스템은

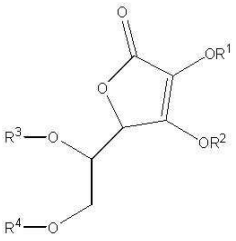
a) 산화 환원 사이클에 참여하는 전이 금속 착물;

b) 산화제; 및

c) 하기 화학식 2의 광불안정성(photolabile) 환원제

를 포함하는, 중합성 조성물:

[화학식 2]



상기 식에서,

R^1 및 R^2의 각각은 H, 알킬, 아릴, 또는 R^{Photo}이되, R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 R^{Photo}이고;

R^{Photo}는 광불안정성 기이고;

R^3 및 R^4의 각각은 독립적으로 에스테르, 에테르, 우레탄 또는 카르보네이트 작용기를 포함하는 아릴, 알킬, 또는 H이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 광불안정성 기 R^{Photo}는 페나실 기, 2-알킬페나실 기, 에틸렌-가교된 페나실 기, p-하이드록시페나실 기, 벤조인 기, o- 또는 p-니트로벤질 기, o-니트로-2-페네틸옥시카르보닐 기, 쿠마린-4-일 메틸 기, 벤질 기, o- 또는 p-하이드록실벤질 기, o- 또는 p-하이드록시나프틸 기, 2,5-다이하이드록실 벤질 기, 9-페닐티오잔틸 기, 9-페닐잔틸 기, 안트라퀴논-2-일 기, 8-할로-7-하이드록시퀴놀린-2-일 메틸 기, 및 피발로일 글리콜 기로부터 선택되는, 중합성 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전이 금속 착물은 하기 화학식 1을 갖는, 중합성 조성물:

[화학식 1]

$[ML_p]^{n+}A^-$

상기 식에서,

M은 산화 환원 사이클에 참여하는 전이 금속이고,

L은 리간드이고,

A^-는 음이온이고,

n은 1 내지 7, 바람직하게는 1 내지 3의 정수 값을 갖는 상기 전이 금속의 형식 전하이고,

p는 1 내지 9, 바람직하게는 1 내지 2의 수 값을 갖는 상기 전이 금속의 리간드의 수이다.

청구항 4

제3항에 있어서, M은 Cu, Fe, Ru, Cr, Mo, Pd, Ni, Pt, Mn, Rh, Re, Co, V, Au, Nb 및 Ag로부터 선택되는, 중합성 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, M은 구리, 철, 코발트 및 백금으로부터 선택되는, 중합성 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화 환원 개시제 시스템은 상기 중합성 조성물의 중합성 성분 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 약 10 중량부의 양으로 상기 조성물에 존재하는, 중합성 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 3차 아민; 방향족 설핀산 염; 티오우레아; 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 제2 환원제를 추가로 포함하는 중합성 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화 환원 개시제 시스템의 산화제는 과황산 및 그의 염, 퍼옥사이드, 전이 금속, 과붕산 및 그의 염, 과망간산 및 그의 염, 과인산 및 그의 염, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 중합성 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 초과의 산화제를 포함하는 중합성 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 성분은

i. 85 내지 100 중량부의 (메트)아크릴산 에스테르;

ii. 0 내지 15 중량부의 산 작용성 에틸렌계 불포화 단량체;

iii. 0 내지 10 중량부의 비-산 작용성(non-acid functional) 에틸렌계 불포화 극성 단량체;

iv. 0 내지 5부의 비닐 단량체; 및

v. 0 내지 5부의 다작용성 (메트)아크릴레이트;

vi. i 내지 v 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10 중량부의 상기 산화 환원 개시제 시스템

을 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 0.01 내지 5부의 다작용성 (메트)아크릴레이트를 추가로 포함하는 중합성 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 충전제를 추가로 포함하는 중합성 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 중합성 비닐 단량체 및 상기 산화 환원 개시제 시스템을 포함하는 중합성 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 비닐 단량체는 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 스티렌, 치환된 스티렌, 비닐 할라이드, 다이비닐벤젠, 알켄, 아이소프렌, 부타다이엔 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 중합성 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 산화제에 대한 상기 전이 금속 착물의 몰 비는 1:1000 내지 1:5인, 중합성 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화제 대 환원제의 몰 비는 1:1.5 내지 1.5:1인, 중합성 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산화제 및 환원제는 상기 중합성 조성물의 중합성 성분의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량부의 양으로 존재하는, 중합성 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 성분은

i. 100 중량부 이하의 (메트)아크릴산 에스테르;

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

iii. 0 내지 15 중량부의 비-산 작용성 에틸렌계 불포화 극성 단량체;

iv. 0 내지 5부의 비닐 단량체;

v. i 내지 iv 100부에 대해 0 내지 100부의 다작용성 (메트)아크릴레이트; 및

vii. 총 단량체 i 내지 v 100부에 대해, 약 0.1 중량% 내지 약 5.0 중량%의 양의 상기 산화 환원 개시제 시스템(상기 전이 금속 착물, 산화제 및 광불안정성 환원제를 포함함)

을 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, i 내지 iv 100 중량부를 기준으로 50 중량부 초과의 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함하는 중합성 조성물.

청구항 20

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 조성물의 중합성 성분 100 중량부에 대해 1 내지 35 중량부의 강인화제(toughening agent)를 추가로 포함하는 중합성 조성물.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 C_{12}-C_{20} 알킬 기를 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전이 금속 착물은 Cu(II) 나프테네이트인, 중합성 조성물.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 중합성 에틸렌계 불포화 성분은 펜던트 중합성 기를 갖는 반응성 올리고머를 포함하는, 중합성 조성물.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 반응성 올리고머는

a) 50 중량부 초과, 바람직하게는 75 중량부 초과, 가장 바람직하게는 80 중량부 초과의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위;

b) 펜던트 자유-라디칼 중합성 작용기를 갖는 0.5 내지 10 중량부, 바람직하게는 1 내지 5 중량부, 가장 바람직하게는 1 내지 3 중량부의 단량체 단위,

c) 0 내지 20 중량부의 다른 극성 단량체 단위를 포함하며,

상기 단량체 단위들의 합은 100 중량부인, 중합성 조성물.

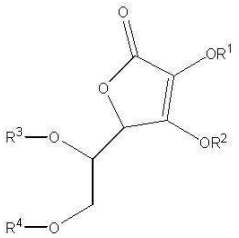
청구항 25

전이 금속 착물을 포함하는 제1 혼합물 및 산화제 및 광불안정성 환원제를 포함하는 제2 혼합물을 조합하는 단계로서, 중합성 성분이 상기 제1 혼합물 및/또는 상기 제2 혼합물 내에 있는, 단계; 및 생성된 조합된 혼합물을 조사(irradiating)하여 광불안정성 전이 금속 착물을 광분해하고 산화 환원 중합 사이클을 개시하는 단계를 포함하는 중합 방법.

청구항 26

하기 화학식 2의 광불안정성 환원제:

[화학식 2]



상기 식에서,

R^1 및 R^2의 각각은 H, 알킬, 아릴, 또는 R^{Photo}이되, R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 R^{Photo}이고;

R^{Photo}는 광불안정성 기이고;

R^3 및 R^4의 각각은 독립적으로 에스테르, 에테르, 우레탄 또는 카르보네이트 작용기를 포함하는 아릴, 알킬, 또는 H이다.

청구항 27

제26항에 있어서, R^3 및 R^4는 함께 아세탈 또는 케탈을 형성하는, 광불안정성 환원제.

청구항 28

제26항 또는 제27항에 있어서, 상기 광불안정성 기 R^{Photo}는 페나실 기, 2-알킬페나실 기, 에틸렌-가교된 페나실 기, p-하이드록시페나실 기, 벤조인 기, o-니트로벤질 기, o-니트로-2-페네틸옥시카르보닐 기, 쿠마린-4-일 메틸 기, 벤질 기, o-하이드록실벤질 기, o-하이드록시나프틸 기, 2,5-다이하이드록실 벤질 기, 9-페닐티오잔틸 기, 9-페닐잔틸 기, 안트라퀴논-2-일 기, 8-할로-7-하이드록시퀴놀린-2-일 메틸 기, 및 피발로일글리콜 기로부터 선택되는, 광불안정성 환원제.

청구항 29

제26항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 C_{12}-C_{20} 알킬 기를 포함하는, 광불안정

성 환원제.

청구항 30

기재(substrate) 상에 제1항 내지 제24항 중 어느 한 항의 중합성 조성물의 코팅을 포함하는 다층 물품.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 기재는 이형 라이너인, 다층 물품.

청구항 32

제30항에 있어서, 상기 기재는 테이프 배킹인, 다층 물품.

청구항 33

제30항에 있어서, 상기 중합성 조성물은 2개의 기재 사이에 배치되는, 다층 물품.

청구항 34

제23항에 있어서, 필름-형성 중합체를 추가로 포함하는 중합성 조성물.

청구항 35

제1항에 있어서, 상기 중합성 성분은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 중합성 올리고머를 포함하는, 중합성 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

배 경 기 술

[0001] 산화 환원 반응은 접착제 및 치과용 제형을 포함하는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 다른 비닐-기반 수지의 경화를 개시하는 데 중요한 방법이다. 산화 환원-개시 경화는 개선된 경화 깊이 및 경화 초기 단계 동안 더 느린 응력 축적을 포함하는, 광개시 경화에 대비한 이점을 종종 갖는다.

[0002] 산화 환원 개시 시스템의 사용에서의 중대한 과제는 안정성과 반응성 사이의 최적의 균형을 찾는 것이다. 산화 환원 시스템의 반응성은 단기간 내의 완전한 경화 및 기계적 특성 달성을 위해 충분히 높을 필요가 있다. 그러나, 반응성이 너무 크면, 제형의 조기 경화, 응력 축적, 및 불량한 저장 안정성(shelf stability)과 같은 문제에 직면할 수 있다.

발명의 내용

[0003] 본 출원인은, 제형이 저장 및 전달되는 동안에는 산화 환원 경화 개시제 시스템의 환원제가 잠재적 활성을 갖지만, 그 후에 필요한 때에는 트리거될 수 있는 "온 디멘드"(on demand) 산화 환원-개시 경화를 일으킴으로써 이들 문제를 극복하는 방법을 제공한다.

[0004] 본 발명은 산화제, 광불안정성 환원제, 및 산화 환원 사이클에 참여하는 전이 금속 착물을 포함하는 중합 개시용 산화 환원 개시제 시스템을 제공한다. UV와 같은 화학 방사선에의 노출 시에, 광불안정성 화합물은 광분해되어 환원제를 방출하고 산화 환원-개시 중합을 개시한다. 유리하게는, 본 조성물의 중합은 화학 방사선에의 노출에 의해 개시될 수 있지만, 계속된 조사(irradiation)가 필요하지는 않다. 산화 환원 개시제 시스템이 중합성 성분 단량체 또는 올리고머와 조합되어 중합성 조성물을 형성하는 경우, 중합은 개시된 후에 조성물이 광의 부재 하에 계속 경화됨에 따라 분자량 및 물리적 특성을 구축할 수 있다.

[0005] 본 명세서에 기재된 중합성 조성물은, 접착제 조성물에 적용되는 경우, 1-파트(part) 광-트리거된 PSA-(반)구조((semi)structural) 아크릴 접착제의 형태로 PSA 및 구조 접착제의 이점들을 겸비한다. 이 접착제는 경화되지 않거나 부분적으로 경화된 상태에서는 통상적인 PSA로서 작용하여 용이한 도포, 높은 웨트 아웃(wet-out), 및

생강도(green strength)를 제공한다. 짧은 UV-광 트리거의 적용은 광이 제거된 후에도 계속되는 라디칼-생성 산화 환원 반응을 개시하여, 일정한 속도의 경화 및 그에 따른 응집 강도의 증가를 유발한다. 마지막으로, 경화는 접착제에 구조 또는 반-구조 성능을 부여하기에 충분한 수준에서 안정 상태를 유지할 것이다.

[0006] 특성들 및 경화 거동의 이러한 집합은 2개의 불투명한 기재 사이의 영구 접합의 일반적인 경우에 특히 유용하다. UV 트리거의 부재 하에서, 접착제의 모듈러스(modulus)는 달퀴스트(Dahlquist) 기준에 의해 지시되는 수준 미만이며, 이는 재료가 점착성이고 단지 압력의 적용만으로 기재에 대한 접합을 형성할 수 있음을 의미한다. 다음으로, UV 트리거가 테이프의 노출된 면에 적용되어, 자가-지속(self-sustaining) 산화 환원 반응을 개시하지만, 표면이 점착성이며 합리적인 기간("오픈 시간") 이내에 제2 기재를 웨트 아웃할 수 있게 한다. 접합 종료 후에, 접착제는 그의 모듈러스가 구조적 강도를 위해 충분한 수준에 도달할 때까지 계속 경화된다.

[0007] 일 태양에서, 본 발명은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 중합성 단량체 또는 올리고머 및 가역적 산화 환원 사이클에 참여하는 개시제 시스템을 포함하는 중합성 조성물을 제공한다.

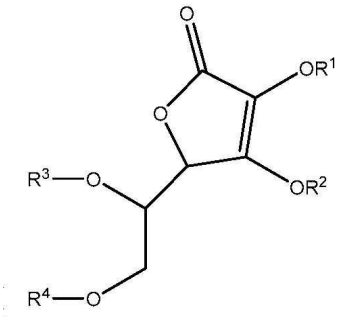
[0008] 다른 태양에서, 본 발명은 하나 이상의 경화성 치과용 수지 및 가역적 산화 환원 사이클에 참여하는 개시제 시스템을 포함하는 치과용 조성물을 제공한다.

[0009] 일 태양에서, 본 발명은 2개(바람직하게는 3개) 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 및/또는 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머 및 선택적으로 (메트)아크릴레이트-작용성 희석제, 및 가역적 산화 환원 사이클에 참여하는 개시제 시스템을 포함하는 구조 접착제 조성물을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 화학 중합성 조성물은 중합성 성분(예를 들어, 에틸렌계 불포화 중합성 단량체 또는 올리고머) 및 전이 금속 착물, 산화제, 및 하기 화학식의 광불안정성 환원제를 포함하는 산화 환원 개시제 시스템을 포함하는 산화 환원 개시제 시스템을 포함한다:

[0011] [화학식 I]

[0012] 

[0013] 상기 식에서,

[0014] R^1 및 R^2의 각각은 H, 알킬, 아릴, 또는 R^{Photo}이되, R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 R^{Photo}이고;

[0015] R^{Photo}는 광불안정성 기이고;

[0016] R^3 및 R^4의 각각은 독립적으로 (도시된 산소를 포함하는) 에스테르, 에테르, 우레탄 또는 카르보네이트 작용기를 갖는, 아릴, 알킬, 또는 H이다. 예를 들어, R^3 및 R^4는 알킬-NH-CO-, 알킬-O-, 아릴-CO-O- 등일 수 있으며, 굵게 표시된 산소는 화학식 I에 도시된 것이다.

[0017] 일부 실시 형태에서, R^3 및 R^4는 함께, 예를 들어 케탈 또는 아세탈 기를 형성함으로써, 5원 또는 6원 고리를 형성할 수 있다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 중합성 성분 혼합물 중에서 반응물이 용해 가능하고/하거나 혼화 가능하게 하기 위해 R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 에스테르, 에테르, 우레탄 또는 카르보네이트 기 내에 C_{12}-C_{30} 알킬 사슬을 포함한다.

[0018] 조사될 수 있으며 절단되거나 단편화되어 전이 금속을 방출하는 임의의 공지된 광불안정성 기가 사용될 수 있다. 문헌[Petr Klan et al., Photoremovable Protecting Groups in Chemistry and Biology: Reaction

Mechanisms and Efficiency, Chem Reviews, 2013, vol. 113, pp 119-191] 및 문헌[Jacob Wirz et al., Photoremovable Protecting Groups: Reaction Mechanisms and Applications, Photochem. Photobiol. Sci., 2002, Vol. 1, pp. 441-458]을 참조할 수 있다.

[0019] 화학식 I을 참조하면, 유용한 광불안정성 기 "R^{photo}"는 페나실 기, 2-알킬페나실 기, 에틸렌-가교된 페나실 기, o- 또는 p-하이드록시페나실 기, 벤조인 기, o-니트로벤질 기, o-니트로-2-페네틸옥시카르보닐 기, 쿠마린-4-일 메틸 기, 벤질 기, o-하이드록실벤질 기, o-하이드록시나프틸 기, 2,5-다이하이드록실 벤질 기, 9-페닐티오잔틸 기, 9-페닐잔틸 기, 안트라퀴논-2-일 기, 8-할로-7-하이드록시퀴놀린-2-일 메틸 기, 및 피발로일글리콜 기를 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0020] 화학식 I의 광불안정성 화합물은, 전형적으로 아세탈 또는 케탈을 형성함으로써, R^3 및 R^4에 상응하는 하이드록실을 알킬화한 후에, R^1 및/또는 R^2에서 광불안정성 기로 작용화함으로써 일반적으로 제조된다. R^2에 상응하는 하이드록시가 가장 산성이기 때문에, 우선적으로 작용화된다.

[0021] 유용한 전이 금속 화합물은 하기 화학식 1을 갖는다:

[0022] [화학식 1]

[0023] $[ML_p]^{n+}A^-$

[0024] 상기 식에서,

[0025] M은 산화 환원 사이클에 참여하는 전이 금속이고,

[0026] L은 리간드이고,

[0027] A^-는 음이온이고,

[0028] n은 1 내지 7, 바람직하게는 1 내지 3의 정수 값을 갖는 전이 금속의 형식 전하이고,

[0029] p는 1 내지 9, 바람직하게는 1 내지 2의 수 값을 갖는 전이 금속의 리간드의 수이다.

[0030] 유용한 전이 금속, M에는 촉매 활성 원자가 상태의 Cu, Fe, Ru, Cr, Mo, Pd, Ni, Pt, Mn, Rh, Re, Co, V, Au, Nb 및 Ag가 포함된다. 바람직한 낮은 원자가 금속에는 Cu(II), Fe(II), Ru(II) 및 Co(II)가 포함된다. 다른 원자가 상태의 이들 동일한 금속이 사용될 수 있으며, 활성인 낮은 원자가 상태가 원위치에서(*in situ*) 생성될 수 있다.

[0031] 유용한 음이온, A^-에는 할로겐, C_1 -C_6 알콕시, NO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, PF_6^-, 트라이플레이트(triflate), 헥사플루오로포스페이트, 메탄설포네이트, 아릴설포네이트, CN^- 및 알킬 카르복실레이트 및 아릴 카르복실레이트가 포함된다.

[0032] 리간드, L은 적합한 용매 중에서 전이 금속 염을 안정화하고 적절한 반응성 및 선택성을 위해 전이 금속의 산화 환원 전위를 조정하기 위해 사용된다. 리간드는 금속 착물이 산화적 첨가/환원적 탈리와 같은 2-전자 공정보다는 원하는 1-전자 원자 전달 공정을 진행하게 할 수 있다. 리간드는 상이한 단량체 및 용매의 존재 하에서 또는 상이한 온도에서 착물의 안정성을 추가로 향상시킬 수 있다. 산성 단량체 및 전이 금속을 강하게 착화시키는 단량체는 리간드의 적절한 선택에 의해 여전히 효율적으로 중합될 수 있다.

[0033] 유용한 리간드에는 σ-결합을 통해 전이 금속에 배위될 수 있는 하나 이상의 질소, 산소, 인 및/또는 황 원자를 갖는 것, π-결합을 통해 전이 금속에 배위될 수 있는 둘 이상의 탄소 원자를 함유하는 리간드, μ-결합 또는 η-결합을 통해 전이 금속에 배위될 수 있는 리간드가 포함된다.

[0034] 유용한 리간드에는, 바람직하게는 약 30개 이하의 탄소 원자 및 알루미늄, 붕소, 질소, 황, 비-퍼옥사이드계 산소, 인, 비소, 셀레늄, 안티몬, 및 텔루륨으로부터 선택되는 10개 이하의 헤테로원자를 함유하는 한자리(monodentate) 및 여러자리(polydentate) 화합물에 의해 제공되는, σ-결합을 통해 전이 금속에 배위될 수 있는 하나 이상의 질소, 산소, 인 및/또는 황 원자를 갖는 것이 포함되며, 여기서, 금속 원자의 첨가 시에, 0, 1, 또는 2개의 수소의 손실 후에, 여러자리 화합물은 바람직하게는 금속, M^{n+}와 함께, 4원, 5원, 또는 6원 포화 또는 불포화 고리를 형성한다. 적합한 한자리 화합물 또는 기의 예는 일산화탄소, 알코올, 예를 들어 에탄올, 부탄

올, 및 페놀; 피리딘, 니트로소늄(즉, NO^+); Vb족 원소의 화합물, 예를 들어 암모니아, 포스핀, 트라이메틸아민, 트라이메틸포스핀, 트라이부틸포스핀, 트라이페닐아민, 트라이페닐포스핀, 트라이페닐아르신, 트라이부틸포스파이트; 니트릴, 예를 들어 아세토니트릴, 벤조니트릴; 아이소니트릴, 예를 들어 페닐아이소니트릴, 부틸아이소니트릴; 카르벤 기, 예를 들어 에톡시메틸카르벤, 다이티오메톡시카르벤; 알킬리덴, 예를 들어 메틸리덴 및 에틸리덴이다.

[0035] 적합한 여러자리 화합물 또는 기에는 다이피리딜, 1,2-비스(다이페닐포스피노)에탄, 1,2-비스(다이페닐아르시노)에탄, 비스(다이페닐포스피노)메탄, 폴리아민, 예를 들어 에틸렌다이아민, 프로필렌다이아민, 테트라메틸 에틸렌 다이아민, 헥사메틸 트리스-아미노에틸아민, 다이에틸렌트라이아민, 1,3-다이아이소시아노프로판, 및 하이드라이도트라이피라졸릴보레이트; 하이드록시카르복실산, 예를 들어 글리콜산, 락트산, 살리실산; 다가 페놀, 예를 들어 카테콜 및 2,2'-다이하이드록시바이페닐; 하이드록시아민, 예를 들어 에탄올아민, 프로판올아민, 및 2-아미노페놀; 다이티오카르바메이트, 예를 들어 다이에틸다이티오카르바메이트, 다이벤질다이티오카르바메이트; 잔테이트, 예를 들어 에틸 잔테이트, 페닐 잔테이트; 다이티올렌, 예를 들어 비스(퍼플루오로메틸)-1,2-다이티올렌; 아미노카르복실산, 예를 들어 알라닌, 글라이신 및 o-아미노벤조산; 다이카르복실산 다이아민, 예를 들어 옥살아미드, 뷰렛; 다이케톤, 예를 들어 2,4-펜탄다이온; 하이드록시케톤, 예를 들어 2-하이드록시아세토페논; 알파-하이드록시옥심, 예를 들어 살리실알독심; 케톡심, 예를 들어 벤질 옥심; 1,10-페난트롤린, 포르피린, 크립탠드 및 크라운 에테르, 예를 들어 18-크라운-6 및 글리옥심, 예를 들어 다이메틸글리옥심이 포함된다.

[0036] σ-결합을 통해 전이 금속에 배위될 수 있는 다른 적합한 리간드는 예를 들어, F^-, OH^-, Cl^-, Br^-, I^-, 및 H^-와 같은 무기 기 및 예를 들어, CN^-, SCN^-, 아세톡시, 포르밀옥시, 벤조일옥시 등과 같은 유기 기이다. 리간드는 또한 중합체의 단위; 예를 들어 폴리(에틸렌아민)에서 아미노 기; 폴리(4-비닐페닐다이페닐포스핀)에서 포스피노 기; 폴리(아크릴산)에서 카르복실산 기; 및 폴리(4-비닐페닐아이소니트릴)에서 아이소니트릴 기일 수 있다.

[0037] π-결합을 통해 전이 금속에 배위될 수 있는 둘 이상의 탄소 원자를 함유하는 유용한 리간드는 접근 가능한 불포화 기, 즉, 에틸렌계, -C=C- 기; 아세틸렌계, -C≡C- 기; 또는 화합물의 총 분자량과 관계없이 접근 가능한 π-전자를 갖는 방향족 기를 갖는 임의의 단량체성 또는 중합체성 화합물에 의해 제공된다.

[0038] π-결합 리간드의 예시적인 것은, 100개 미만의 탄소 원자(단량체성인 경우), 바람직하게는 60개 미만의 탄소 원자, 및 질소, 황, 비-퍼옥사이드계 산소, 인, 비소, 셀레늄, 붕소, 알루미늄, 안티몬, 텔루륨, 규소, 게르마늄, 및 주석으로부터 선택되는 0 내지 10개의 헤테로원자를 갖는 선형 및 환형 에틸렌계 및 아세틸렌계 화합물이며, 상기 리간드는 에틸렌, 아세틸렌, 프로필렌, 메틸아세틸렌, α-부텐, 2-부텐, 다이아세틸렌, 부타다이엔, 1,2-다이메틸아세틸렌, 사이클로부텐, 펜텐, 사이클로펜텐, 헥센, 사이클로헥센, 1,3-사이클로헥사다이엔, 사이클로펜타다이엔, 1,4-사이클로헥사다이엔, 사이클로헵텐, 1-옥텐, 4-옥텐, 3,4-다이메틸-3-헥센, 및 1-데센과 같은 것들; η^3-알릴, η^3-펜테닐, 노르보르나다이엔, η^5-사이클로헥사다이에닐, 사이클로헵타트라이엔, 사이클로옥타테트라엔, 및 25개 이하의 고리 및 100개 이하의 탄소 원자 및 질소, 황, 비-퍼옥사이드계 산소, 인, 비소, 셀레늄, 붕소, 알루미늄, 안티몬, 텔루륨, 규소, 게르마늄, 및 주석으로부터 선택되는 10개 이하의 헤테로원자를 갖는 치환 및 비치환 카르보사이클릭 및 헤테로사이클릭 방향족 리간드, 예를 들어, η^5-사이클로펜타다이에닐, 벤젠, 메시틸렌, 톨루엔, 자일렌, 테트라메틸벤젠, 헥사메틸벤젠, 플루오렌, 나프탈렌, 안트라센, 크리센, 피렌, η^7-사이클로헵타트라이에닐, 트라이페닐메탄, 파라사이클로판, 1,4-다이페닐butane, η^5-피롤, η^5-티오펜, η^5-푸란, 피리딘, 감마-피콜린, 퀴날딘, 벤조피란, 티오크롬, 벤족사진, 인돌, 아크리딘, 카르바졸, 트라이페닐렌, 실라벤젠, 아르사벤젠, 스티바벤젠, 2,4,6-트라이페닐포스파벤젠, η^5-셀레노펜, 다이벤조스탄핀, η^5-텔루로펜, 페노티아진, 셀레난트렌, 페녹사포스핀, 페나르사진, 페나텔루르아진, η^5-메틸사이클로펜타다이에닐, η^5-펜타메틸사이클로펜타다이에닐, 및 1-페닐보라벤젠이다. 다른 적합한 방향족 화합물은 다수의 화학 참고서 중 임의의 것을 참고함으로써 찾을 수 있다.

[0039] 바람직한 리간드에는 비치환 및 치환 피리딘 및 바이피리딘, 여러자리 아민, 예를 들어 테트라메틸 에틸렌다이아민 및 헥사메틸 트리스-아미노에틸아민을 포함하는 3차 아민, 아세토니트릴, 포스파이트, 예를 들어 $(CH_3O)_3P$, 1,10-페난트롤린, 포르피린, 크립탠드 및 크라운 에테르, 예를 들어 18-크라운-6이 포함된다. 가장 바람직한 리간드는 여러자리 아민, 바이피리딘 및 포스파이트이다. 본 발명의 개시제 시스템에 유용한 리간드 및 리간드

-금속 착물은 문헌[Matyjaszewski and Xia, Chem. Rev., vol. 101, pp. 2921-2990, 2001]에 기재되어 있다.

[0040] 전이 금속 착물에 대한 (화학식 I의) 광불안정성 환원제의 몰 분율은 일반적으로, 선택된 중합성 성분(들)을 중합하기에 효과적인 것이지만, 1000:1 내지 5:1, 바람직하게는 500:1 내지 25:1, 더욱 바람직하게는 250:1 내지 50:1, 및 가장 바람직하게는 200:1 내지 75:1일 수 있다. 산화 환원 개시제 시스템의 산화제 및 광불안정성 환원제는 대략 등몰(equimolar) 양으로 사용된다. 일반적으로 산화제 및 광불안정성 환원제의 몰 비는 1:1.5 내지 1.5:1, 바람직하게는 1:1.1 내지 1.1:1이다.

[0041] 적합한 산화제가 또한 당업자에게 친숙할 것이며, 이에는 과황산 및 그의 염, 예를 들어 나트륨, 칼륨, 암모늄, 세슘 및 알킬 암모늄 염이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 바람직한 산화제에는 퍼옥사이드, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 예를 들어 쿠밀 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 및 아밀 하이드로퍼옥사이드뿐만 아니라, 전이 금속의 염, 예를 들어 염화코발트(III) 및 염화제2철, 황산세륨(IV), 과붕산 및 그의 염, 과망간산 및 그의 염, 과인산 및 그의 염, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0042] 환원제 및 산화제는 적당한 자유 라디칼 반응 속도를 가능하게 하기에 충분한 양으로 존재한다. 이는 선택적인 충전제를 제외한 중합성 조성물의 모든 성분들을 조합하고, 경질화된 덩어리가 얻어지는지 아닌지를 관찰하여 평가할 수 있다.

[0043] 바람직하게는, 광불안정성 환원제는 중합성 조성물의 단량체 성분의 총 중량을 기준으로 0.01 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 중량부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 환원제는 중합성 조성물의 중합성 성분의 총 중량을 기준으로 10 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0044] 바람직하게는, 산화제는 중합성 조성물의 중합성 성분의 총 중량을 기준으로 0.01 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 0.10 중량부 이상의 양으로 존재한다. 바람직하게는, 산화제는 중합성 조성물의 중합성 성분의 총 중량을 기준으로 10 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량부 이하의 양으로 존재한다.

[0045] 본 발명은, (전이 금속 착물, 산화제 및 광불안정성 환원제를 포함하는) 산화 환원 개시제 시스템, 및 적어도 하나의 중합성 성분 단량체, 예를 들어 비닐 단량체, 및 ((메트)아크릴레이트 단일중합체 및 공중합체를 생성하도록 아크릴레이트 에스테르, 아미드, 및 산을 포함하는) (메트)아크릴로일 단량체를 포함하는 중합성 조성물을 또한 제공한다. 산화 환원 개시제 시스템은 중합성 조성물의 중합성 성분 100 중량부를 기준으로 약 0.1 내지 약 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부의 양으로 조성물에 존재한다.

[0046] 일부 실시 형태에서, 중합성 조성물은 산화 환원 개시제 시스템 및 하나 이상의 비닐 단량체를 포함한다. 중합성 조성물에서 유용한 비닐 단량체에는 비닐 에테르(예를 들어, 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르), 비닐 에스테르(예를 들어, 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트), 스티렌, 치환된 스티렌(예를 들어, α-메틸 스티렌), 비닐 할라이드, 다이비닐벤젠, 알켄(예를 들어, 프로필렌, 부틸렌의 이성체, 펜텐, 헥실렌 내지 도데센, 아이소프렌, 부타다이엔) 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0047] 일부 실시 형태에서, 중합성 조성물은 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체(들)를 포함한다. (메트)아크릴레이트 (공)단량체를 제조하는 데 유용한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 비-3차 알코올의 단량체성 (메트)아크릴 에스테르이며, 상기 알코올은 1 내지 14개의 탄소 원자, 바람직하게는 평균 4 내지 12개의 탄소 원자를 함유한다.

[0048] (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체로서 사용하기에 적합한 단량체의 예에는 아크릴산 또는 메타크릴산 중 어느 하나와, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 2-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 2-에틸-1-부탄올, 3,5,5-트라이메틸-1-헥산올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 아이소옥틸알코올, 2-에틸-1-헥산올, 1-데칸올, 2-프로필헵탄올, 1-도데칸올, 1-트라이데칸올, 1-테트라데칸올, 시트로넬롤, 다이하이드로시트로넬롤 등과 같은 비-3차 알코올과의 에스테르가 포함된다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 (메트)아크릴산과 부틸 알코올 또는 아이소옥틸 알코올의 에스테르, 또는 이들의 조합이지만, 둘 이상의 상이한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체의 조합이 적합하다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 (메트)아크릴산과, 재생가능한 자원으로부터 유도되는 알코올, 예를 들어 2-옥탄올, 시트로넬롤 또는 다이하이드로시트로넬롤의 에스테르이다.

[0049] 일부 실시 형태에서, (메트)아크릴산 에스테르 단량체는 고 T_g 단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 고 T_g 단량체의 단일중합체는 T_g가 25℃ 이상, 바람직하게는 50℃ 이상이다. 본 발명에 유용한 적합한 단량체의 예

에는 t-부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 아이소부틸 메타크릴레이트, s-부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 3,3,5 트라이메틸사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, N-옥틸 아크릴아미드, 및 프로필 메타크릴레이트 또는 이들의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0050] (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는, 다작용성 (메트)아크릴레이트의 양을 제외하고, 중합제를 제조하는 데 사용되는 총 단량체 함량 100부를 기준으로 100 중량부 이하, 바람직하게는 85 내지 99.5 중량부의 양으로 존재한다. 바람직하게는, (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체는 총 단량체 함량 100부를 기준으로, 90 내지 95중량부의 양으로 존재한다. 고 Tg 단량체가 포함되는 경우, 공중합체는 50 중량부 이하, 바람직하게는 20 중량부 이하의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 성분을 포함할 수 있다.

[0051] 중합성 조성물은 산 작용성 단량체를 포함할 수 있으며, 여기서 산 작용기는 산 그 자체, 예를 들어 카르복실산일 수 있거나, 또는 일부가 그의 염, 예를 들어 알칼리 금속 카르복실레이트일 수 있다. 유용한 산 작용성 단량체는 에틸렌계 불포화 카르복실산, 에틸렌계 불포화 설폰산, 에틸렌계 불포화 포스폰산 또는 인산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것들을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 그러한 화합물의 예에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, 크로톤산, 시트라콘산, 말레산, 올레산, β-카르복시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-설포에틸 메타크릴레이트, 스티렌 설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산, 비닐포스폰산, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것들이 포함된다.

[0052] 산 작용성 공중합체의 산 작용성 단량체는, 입수가능성 때문에, 일반적으로 에틸렌계 불포화 카르복실산, 즉 (메트)아크릴산으로부터 선택된다. 더욱 더 강한 산이 요구되는 경우, 산성 단량체에는 에틸렌계 불포화 설폰산 및 에틸렌계 불포화 포스폰산이 포함된다. 산 작용성 단량체는, 총 단량체 100 중량부를 기준으로 일반적으로 0.5 내지 15 중량부, 바람직하게는 1 내지 15 중량부, 가장 바람직하게는 5 내지 10 중량부의 양으로 사용된다.

[0053] 중합성 조성물은 극성 단량체를 포함할 수 있다. 공중합체를 제조하는 데 유용한 극성 단량체는 얼마간 유용성(oil soluble)임과 동시에 수용성(water soluble)이며, 그 결과 극성 단량체가 에멀젼 중합에서 수성 상(aqueous phase)과 오일 상(oil phase) 사이에 분포된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "극성 단량체"는 산 작용성 단량체를 제외한다.

[0054] 적합한 극성 단량체의 대표적인 예에는 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트; N-비닐피롤리돈; N-비닐카프로락탐; 아크릴아미드; 모노- 또는 다이-N-알킬 치환된 아크릴아미드; t-부틸 아크릴아미드; 다이메틸아미노에틸 아크릴아미드; N-옥틸 아크릴아미드; 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트; 2-(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시에틸 메트아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트를 포함하는 폴리(알콕시알킬) (메트)아크릴레이트; 비닐 메틸 에테르를 포함하는 알킬 비닐 에테르; 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 바람직한 극성 단량체에는 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 N-비닐피롤리디논으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것들이 포함된다. 극성 단량체는 총 단량체 100 중량부를 기준으로 0 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부의 양으로 존재할 수 있다.

[0055] 아크릴 공중합체를 제조할 때 중합성 조성물은 비닐 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 사용되는 경우, (메트)아크릴레이트 중합체에 유용한 비닐 단량체에는 비닐 에스테르(예를 들어, 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트), 스티렌, 치환된 스티렌(예를 들어, α-메틸 스티렌), 비닐 할라이드, 다이비닐벤젠, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 비닐 단량체는 산 작용성 단량체, 아크릴레이트 에스테르 단량체, 및 극성 단량체를 제외한다. 아크릴 공중합체를 제조할 때 그러한 비닐 단량체는 일반적으로 총 단량체 100 중량부를 기준으로 0 내지 5 중량부, 바람직하게는 1 내지 5 중량부로 사용된다.

[0056] 다작용성 (메트)아크릴레이트가 중합성 단량체들의 블렌드에 혼입될 수 있다. 유용한 다작용성 (메트)아크릴레이트의 예에는 다이(메트)아크릴레이트, 트라이(메트)아크릴레이트, 및 테트라(메트)아크릴레이트, 예를 들어 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 다이(메트)아크릴레이트, 폴리부타다이엔 다이(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 다이(메트)아크릴레이트, 및 프로폭실화 글리세린 트라이(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 다작용성 (메트)아크릴레이트의 양 및 실체(identity)는 접착제 조성물의 응용, 예를 들어 접착제, 하드코트 또는 치과용 수지에 따라 맞추어진다.

[0057] 전형적으로, 다작용성 (메트)아크릴레이트는 잔류 중합성 1작용성 단량체 100 중량부를 기준으로 100부 이하, 바람직하게는 0.1 내지 100부의 양으로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 다작용성 (메트)아크릴레이트는 잔류 중합성 단량체 100 중량부를 기준으로 50 중량부 초과의 양으로 사용된다. 일부 실시 형태에서, 다작용성 (메트)아크릴레이트는 접착제 응용의 경우 중합성 조성물의 총 단량체 100부를 기준으로 0.01 내지 5부, 바람직하게는 0.05 내지 1부의 양으로 존재할 수 있으며, 하드코트의 경우 더 많은 양으로 존재할 수 있다.

[0058] 그러한 실시 형태에서, 아크릴 공중합체는 하기를 포함하는 중합성 조성물로부터 제조될 수 있다:

[0059] i. 100 중량부 이하, 바람직하게는 85 내지 99.5 중량부의 (메트)아크릴산 에스테르;

[0060] ii. 0 내지 15 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 15 중량부의 산 작용성 에틸렌계 불포화 단량체;

[0061] iii. 0 내지 15 중량부의 비-산 작용성(non-acid functional) 에틸렌계 불포화 극성 단량체;

[0062] iv. 0 내지 5 중량부의 비닐 단량체;

[0063] v. i 내지 iv에 대해 0 내지 100 중량부, 바람직하게는 50 내지 100 중량부의 다작용성 (메트)아크릴레이트;

[0064] 및

[0065] vi. 총 단량체 i 내지 v 100부에 대해, 약 0.1 중량% 내지 약 5.0 중량%의 양의 산화 환원 개시제 시스템(착물, 산화제 및 광불안정성 환원제를 포함함).

[0066] 중합성 조성물은 또한 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 적합한 첨가제의 예에는 점착부여제(tackifier)(예를 들어, 로진 에스테르, 테르펜, 페놀, 및 지방족, 방향족 또는 지방족 및 방향족 합성 탄화수소 수지의 혼합물), 계면활성제, 가소제(물리적 발포제(blowing agent) 제외), 조핵제(예를 들어, 활석, 실리카, 또는 TiO_2), 안료, 염료, 보강제(reinforcing agent), 고체 충전제, 안정제(예를 들어, UV 안정제), 및 이들의 조합이 포함된다. 첨가제는, 생성되는 경화된 조성물의 요구되는 특성을 얻기에 충분한 양으로 첨가될 수 있다. 요구되는 특성은 생성된 중합체 물품의 의도된 응용에 의해 크게 영향을 받는다.

[0067] 착색제, 연마 과립, 산화방지 안정제, 열분해 안정제, 광안정제, 전도성 입자, 점착부여제, 유동제(flow agent), 필름-형성 중합체, 점증제(bodying agent), 소광제(flatting agent), 불활성 충전제, 결합제, 발포제, 살진균제, 살균제, 계면활성제, 가소제, 고무 강인화제(rubber toughener), 및 당업자에게 공지된 기타 첨가제와 같은 보조제(adjuvant)가 조성물에 선택적으로 첨가될 수 있다. 이들은 또한 무기 및 유기 충전제와 같이 실질적으로 비반응성일 수 있다. 이러한 보조제는, 존재하는 경우, 의도된 목적을 위해 효과적인 양으로 첨가된다.

[0068] 일부 실시 형태에서, 강인화제(toughening agent)가 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 강인화제는 고무질 상 및 열가소성 상 둘 모두를 갖는 중합체성 화합물, 예를 들어, 중합된 다이엔 고무질 코어와 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 쉘을 갖는 그래프트 중합체; 고무질, 폴리아크릴레이트 코어와 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트 쉘을 갖는 그래프트 중합체; 및 자유 라디칼 중합성 단량체 및 공중합성 중합체성 안정제로부터 에폭사이드 중에서 원위치에서 중합된 탄성중합체성 입자이다.

[0069] 첫 번째 유형의 유용한 강인화제의 예에는 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르, 모노비닐 방향족 탄화수소, 또는 이들의 혼합물의 쉘이 그래프팅된, 중합된 다이엔 고무질 골격 또는 코어를 갖는 그래프트 공중합체, 예를 들어 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제3,496,250호(체르빈스키(Czerwinski))에 개시된 것이 포함된다. 바람직한 고무질 골격은 중합된 부타다이엔, 또는 부타다이엔과 스티렌의 중합된 혼합물을 포함한다. 중합된 메타크릴산 에스테르를 포함하는 바람직한 쉘은 저급 알킬(C_1-C_4) 치환된 메타크릴레이트이다.

바람직한 모노비닐 방향족 탄화수소는 스티렌, 알파메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐자일렌, 에틸비닐벤젠, 아이소프로필스티렌, 클로로스티렌, 다이클로로스티렌, 및 에틸클로로스티렌이다. 그래프트 공중합체는 촉매를 피독시키는 작용기를 포함하지 않는 것이 중요하다.

[0070] 두 번째 유형의 유용한 강인화제의 예는 코어 또는 골격이 유리 전이 온도가 약 0℃ 미만인 폴리아크릴레이트 중합체, 예를 들어 폴리부틸 아크릴레이트 또는 폴리아이소옥틸 아크릴레이트이고, 여기에 유리 전이 온도가 약 25℃를 초과하는 폴리메타크릴레이트 중합체(쉘), 예를 들어 폴리메틸메타크릴레이트가 그래프팅된, 아크릴레이트 코어-쉘 그래프트 공중합체이다.

[0071] 본 발명에서 유용한 세 번째 부류의 강인화제는 조성물의 다른 성분들과 혼합하기 전에 유리 전이 온도(T_g)가 약

25℃ 미만인 탄성중합체성 입자를 포함한다. 이러한 탄성중합체성 입자는 자유-라디칼 중합성 단량체, 및 수지 중에 가용성인 공중합성 중합체성 안정제로부터 중합된다. 자유-라디칼 중합성 단량체는 공반응성 2작용성 수소 화합물, 예를 들어 다이올, 다이아민, 및 알칸올아민과 조합된 에틸렌계 불포화 단량체 또는 다이아이소시아네이트이다.

[0072] 유용한 강인화제에는 코어/쉘 중합체, 예를 들어, 코어가 가교결합된 스티렌/부타다이엔 고무이고 쉘이 폴리메틸아크릴레이트인 메타크릴레이트-부타다이엔-스티렌(MBS) 공중합체(예를 들어, 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스(Rohm and Haas)로부터 입수가능한 아크릴로이드(ACRYLOID) KM653 및 KM680), 폴리부타다이엔을 포함하는 코어와 폴리(메틸 메타크릴레이트)를 포함하는 쉘을 갖는 것(예를 들어, 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 카네카 코포레이션(Kaneka Corporation)으로부터 입수가능한 카네 에이스(KANE ACE) M511, M521, B11A, B22, B31, 및 M901 및 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 아토피나(ATOFINA)로부터 입수가능한 클리어스트렝스(CLEARSTRENGTH) C223), 폴리실록산 코어와 폴리아크릴레이트 쉘을 갖는 것(예를 들어, 아토피나로부터 입수가능한 클리어스트렝스 S-2001 및 독일 뮌헨 소재의 바커-케미 게엠베하, 바커 실리콘스(Wacker-Chemie GmbH, Wacker Silicones)로부터 입수가능한 제니오펄(GENIOPERL) P22), 폴리아크릴레이트 코어와 폴리(메틸 메타크릴레이트) 쉘을 갖는 것(예를 들어, 롬 앤드 하스로부터 입수가능한 파라로이드(PARALOID) EXL2330 및 일본 오사카 소재의 타케다 케미칼 컴퍼니(Takeda Chemical Company)로부터 입수가능한 스타필로이드(STAPHYLOID) AC3355 및 AC3395), MBS 코어와 폴리(메틸 메타크릴레이트) 쉘을 갖는 것(예를 들어, 롬 앤드 하스로부터 입수가능한 파라로이드 EXL2691A, EXL2691, 및 EXL2655) 등 및 그 혼합물이 포함된다. 바람직한 개질제에는 상기에 열거된 아크릴로이드 및 파라로이드 개질제 등, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0073] 강인화제는 중합성 조성물의 중합성 성분의 100 중량부에 대해 약 1 내지 35 중량부, 바람직하게는 약 3 내지 25 중량부인 양으로 유용하다. 강인화제는 중합성 조성물의 성분과 반응하거나 경화를 방해하지 않으면서 경화 후의 조성물에 강도를 부가한다.

[0074] 일부 실시 형태에서, 중합성 조성물은 하나 이상의 비-자유 라디칼 중합성 필름-형성 중합체를 포함할 수 있다. 용어 "필름-형성 유기 중합체"는 건조 시에 균일하게 합쳐질 유기 중합체를 지칭한다. 본 조성물에 사용하기에 적합한 필름-형성 중합체는 일반적으로 열가소성 유기 중합체이다.

[0075] 적합한 중합체의 예에는 폴리에스테르, 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리카프로락톤; 코폴리에스테르, 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 아이소프탈레이트; 폴리아미드, 예를 들어, 폴리헥사메틸렌 아디프아미드; 비닐 중합체, 예를 들어, 폴리(비닐 아세테이트/메틸 아크릴레이트), 폴리(비닐리덴 클로라이드/비닐 아세테이트); 폴리올레핀, 예를 들어, 폴리스티렌 및 예를 들어, 폴리(스티렌-코-부틸 아크릴레이트)와 같은 스티렌과 아크릴레이트(들)의 공중합체; 폴리다이엔, 예를 들어, 폴리(부타다이엔/스티렌); 아크릴 중합체, 예를 들어, 폴리(메틸 메타크릴레이트-코-에틸 아크릴레이트), 폴리(메틸 아크릴레이트-코-아크릴산); 폴리우레탄, 예를 들어, 지방족, 지환족 또는 방향족 다이아이소시아네이트와 폴리에스테르 글리콜 또는 폴리에테르 글리콜의 반응 생성물; 및 셀룰로오스 유도체, 예를 들어, 셀룰로오스 에테르, 예를 들어 에틸 셀룰로오스 및 셀룰로오스 에스테르, 예를 들어 셀룰로오스 아세테이트/부티레이트가 포함된다. 필름-형성 중합체의 조합이 또한 사용될 수 있다. 그러한 중합체의 수성 에멀젼 또는 라텍스를 제조하기 위한 방법 및 재료는 잘 알려져 있고, 많은 것들은 상업적 공급처로부터 널리 입수 가능하다.

[0076] 일부 실시 형태에서, 가교결합성 조성물은 충전제를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 충전제의 총량은 50 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하, 및 더 바람직하게는 10 중량% 이하의 충전제이다. 충전제는 당업계에 알려진 바와 같이 매우 다양한 재료 중 하나 이상의 재료로부터 선택될 수 있고, 이에는 유기 및 무기 충전제가 포함된다. 무기 충전제 입자에는 실리카, 서브마이크로미터(submicron)의 실리카, 지르코니아, 서브마이크로미터의 지르코니아, 및 미국 특허 제4,503,169호(란드클레브(Randklev))에 기재된 유형의 비-유리질 마이크로입자가 포함된다.

[0077] 충전제 성분은 나노크기의 실리카 입자, 나노크기의 금속 산화물 입자, 및 이들의 조합을 포함한다. 나노충전제는 또한 미국 특허 제7,090,721호(크레이그(Craig) 등), 제7,090,722호(버드(Budd) 등), 제7,156,911호(캉가스(Kangas) 등), 및 제7,649,029호(콜브(Kolb) 등)에 기재되어 있다.

[0078] 일부 실시 형태에서, 충전제는 표면 개질될 수 있다. 예를 들어, (예를 들어, 분말 또는 콜로이드성 분산물 형태의) 나노입자에 표면 개질제를 첨가하고 표면 개질제가 나노입자와 반응하도록 하는 것을 포함하는, 나노입자의 표면을 개질하기 위한 다양한 통상적인 방법이 이용가능하다. 다른 유용한 표면-개질 공정은, 예를 들어 미국 특허 제2,801,185호(아일러(Iler)), 미국 특허 제4,522,958호(다스(Das) 등), 미국 특허 제6,586,483호(콜

브 등)에 기재되어 있으며, 각각은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0079] 표면-개질 기는 표면 개질제로부터 유래될 수 있다. 개략적으로, 표면 개질제는 화학식 X-Y로 표시될 수 있으며, 상기 식에서, X 기는 입자의 표면(즉, 실리카 입자의 실라놀 기)에 부착될 수 있고, Y 기는 반응성 또는 비-반응성 작용기이다. 비-작용기는 시스템 내의 다른 성분(예를 들어, 기재)과 반응하지 않는다. 비-반응성 작용기는 입자가 비교적 더 극성이 되게 하거나, 비교적 덜 극성이 되게 하거나 또는 비교적 비극성이 되게 하도록 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 비-반응성 작용기 "Y"는 친수성 기, 예를 들어 산 기(카르복실레이트, 설포네이트 및 포스포네이트 기를 포함함), 암모늄 기 또는 폴리(옥시에틸렌) 기 또는 하이드록실 기이다. 다른 실시 형태에서, "Y"는 중합성 수지 또는 단량체와 자유-라디칼 중합할 수 있는 반응성 작용기, 예를 들어 비닐, 알릴, 비닐옥시, 알릴옥시 및 (메트)아크릴로일을 포함하는 에틸렌계 불포화 중합성 기일 수 있다.

[0080] 그러한 임의의 표면-개질제는, 실리카 나노입자의 표면 작용기(Si-OH 기)의 0 내지 100%, 일반적으로 1 내지 90%(존재하는 경우)가 작용화되도록 하는 양으로 사용될 수 있다. 작용기의 수는 실험적으로 결정되는데, 여기서는 모든 이용가능한 반응성 부위가 표면 개질제로 작용화되도록 소정량의 나노입자를 과량의 표면 개질제와 반응시킨다. 이어서, 더 작은 백분율의 작용화가 그 결과로부터 계산될 수 있다. 일반적으로, 표면 개질제의 양은, 무기 나노입자의 중량에 대해 동일한 중량의 표면 개질제의 최대 2배를 제공하기에 충분한 양으로 사용된다. 사용되는 경우, 표면 개질제 대 무기 나노입자의 중량비는 바람직하게는 2:1 내지 1:10이다. 표면-개질된 실리카 나노입자가 요구되는 경우, 코팅 조성물로의 혼입 전에 나노입자를 개질하는 것이 바람직하다.

[0081] 본 중합성 조성물은 하드 코트 및 구조 접착제 또는 반-구조 접착제의 제조에 또한 유용하다. 용어 "하드코트" 또는 "하드코트 층"은 물체의 외부 표면 상에 위치된 층 또는 코팅을 의미하며, 여기서 층 또는 코팅은 적어도 마모로부터 물체를 보호하도록 설계되었다.

[0082] 본 발명은 산화 환원 개시제 시스템 및 2개(바람직하게는 3개) 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체, 및/또는 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머 및 선택적으로 (메트)아크릴레이트-작용성 희석제를 포함하는, 하드코트 조성물을 제공한다.

[0083] 유용한 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체는 3개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 포함한다. 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체가 본 발명을 실시하는 데 유용한데, 이것이 하드코트 층에 내마모성을 부여하기 때문이다. 3개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 바람직한 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체에는 트라이메틸올 프로판 트라이(메트)아크릴레이트(TMPTA), 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트(사토머(Sartomer) 355), 다이펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트(사토머 399), 다이펜타에리트리톨 하이드록시 펜타(메트)아크릴레이트(DPHPA), 글리세릴 프로폭시 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 본 발명의 다른 유용한 방사선-경화성 성분은, 2개 이상의 (메트)아크릴레이트 기를 갖고 평균 분자량(M_w))이 약 400 내지 2000의 범위인 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머의 부류이다.

[0084] 유용한 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머에는 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트, 및 (메트)아크릴화 에폭시 (메트)아크릴레이트가 포함된다. (메트)아크릴화 에폭시 (메트)아크릴레이트 및 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트가 가장 바람직한데, 이들은 비교적 낮은 점도를 갖는 경향이 있으며, 이에 따라 스핀 코팅 방법에 의해 더 균일한 층이 적용될 수 있게 하기 때문이다. 구체적으로, 바람직한 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머에는 미국 조지아주 스미르나 소재의 유씨비 래드큐어, 인코포레이티드(UCB Radcure, Inc.)로부터 구매가능하며 상표명 에베크릴(Ebecryl)(Eb)로 판매되는 것들: Eb40(4작용성 아크릴화 폴리에스테르 올리고머), ENO(폴리에스테르 4작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머), Eb81(다작용성 (메트)아크릴화 폴리에스테르 올리고머), Eb600(비스페놀 A 에폭시 다이(메트)아크릴레이트), Eb605(25% 트라이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트로 희석된 비스페놀 A 에폭시 다이(메트) 아크릴레이트), Eb639(노볼락 폴리에스테르 올리고머), Eb2047(3작용성 아크릴화 폴리에스테르 올리고머), Eb3500(2작용성 비스페놀-A 올리고머 아크릴레이트), Eb3604(다작용성 폴리에스테르 올리고머 아크릴레이트), Eb6602(3작용성 방향족 우레탄 아크릴레이트 올리고머), Eb8301(6작용성 지방족 우레탄 아크릴레이트), EbW2(2작용성 지방족 우레탄 아크릴레이트 올리고머) 및 이들의 혼합물이 포함된다. 이들 중, Eb600, Eb605, Eb80 및 Eb81이 가장 바람직하다.

[0085] 분자량은 메르캅탄, 다이설파이드, 트라이에틸 실란, 사브롬화탄소, 사염화탄소, 알파-메틸 스티렌 및 당업계에 공지된 바와 같은 다른 것들을 포함하는 사슬 전달제(chain transfer agent) 및 사슬 지연제(chain retarding

agent)의 사용을 통해 제어될 수 있다.

[0086] 일부 실시 형태에서, 다작용성 (메트)아크릴레이트 올리고머는 하기를 포함하는 펜던트 중합성 기를 갖는 반응성 올리고머를 포함할 수 있으며, 상기 단량체 단위들의 합은 100 중량부이다:

[0087] a) 50 중량부 초과, 바람직하게는 75 중량부 초과, 가장 바람직하게는 80 중량부 초과의 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위;

[0088] b) 펜던트 자유-라디칼 중합성 작용기를 갖는 1 내지 10 중량부, 바람직하게는 1 내지 5 중량부, 가장 바람직하게는 1 내지 3 중량부의 단량체 단위,

[0089] c) 0 내지 20 중량부의 다른 극성 단량체 단위.

[0090] 반응성 올리고머는 하기 화학식으로 나타내어질 수 있다:

[0091] [화학식 II]

[0092] $-[M^{Unsatd}]_o[M^{ester}]_p[M^{polar}]_q-$

[0093] 상기 식에서,

[0094] $[M^{Unsatd}]$은 펜던트 자유-라디칼 중합성 작용기를 갖는 단량체 단위를 나타내고 하첨자 "o"는 이의 중량부이고;

[0095] $[M^{ester}]$은 (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위를 나타내고 하첨자 "p"는 이의 중량부를 나타내고;

[0096] $[M^{polar}]$은 극성 단량체 단위를 나타내고 하첨자 "q"는 이의 중량부를 나타낸다.

[0097] 본 조성물의 반응성 올리고머 (II)는 (메트)아크릴로일, (메트)아크릴옥시, 프로파르길, 비닐, 알릴, 아세틸레닐 및 (메트)아크릴아미드를 포함하는, 자유-라디칼 중합성 불포화체를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 포함한다. 즉, 단량체 단위 $[M^{Unsatd}]$는 그러한 중합성 기를 함유한다.

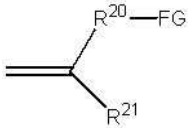
[0098] 펜던트 중합성 불포화 기를 올리고머에 혼입하는 간접적 방법은 전구체 올리고머의 작용기와 공반응성인 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물로 추가로 작용화될 수 있는 전구체 올리고머의 단량체 단위 중에 반응성 작용기를 포함시키는 것이다.

[0099] 유용한 반응성 작용기에는 하이드록실, 아미노, 옥사졸로닐, 옥사졸리닐, 아세토아세틸, 아즈락토닐, 카르복실, 아이소시아나토, 에폭시, 아지리디닐, 아실 할라이드, 및 환형 무수물 기가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 이들 중 카르복실, 하이드록실, 아미노, 아즈락토닐 및 아지리디닐 기가 바람직하다. 이들 펜던트 반응성 작용기는 반응성 펜던트 작용기와 공반응성인 작용기를 포함하는 불포화 화합물과 반응된다. 두 작용기가 반응할 때, 펜던트 불포화체를 갖는 올리고머가 생성된다. 일부 응용에서, 공반응성 작용기를 포함하는 불포화 화합물의 화학량론적 당량 미만을 사용하여, 올리고머(들) 상의 펜던트 작용기의 일부가 반응되지 않은 채로 남아 있도록 하는 것이 바람직할 수 있다. 구체적으로, 화학식 II의 반응성 올리고머는, 화학식 II의 반응성 올리고머를 제공하도록 작용화될 수 있는 반응성 작용기를 갖는, 화학식 $[M^{FG}]$의 단량체 단위를 갖는 전구체 올리고머로부터 제조될 수 있다.

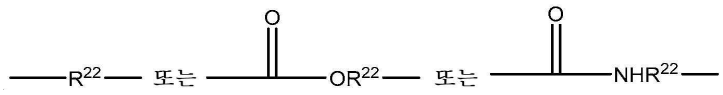
[0100] 펜던트 자유-라디칼 중합성 작용기를 혼입하는 "간접적 방법"을 이용할 때, 유용한 반응성 작용기에는 하이드록실, 2차 아미노, 옥사졸리닐, 옥사졸로닐, 아세틸, 아세토닐, 카르복실, 아이소시아나토, 에폭시, 아지리디닐, 아실 할라이드, 비닐옥시, 및 환형 무수물 기가 포함된다. 펜던트 반응성 작용기가 아이소시아나토 작용기인 경우, 공반응성 작용기는 바람직하게는 2차 아미노 또는 하이드록실 기를 포함한다. 펜던트 반응성 작용기가 하이드록실 기를 포함하는 경우, 공반응성 작용기는 바람직하게는 카르복실, 에스테르, 아실 할라이드, 아이소시아나토, 에폭시, 무수물, 아즈락토닐 또는 옥사졸리닐 기를 포함한다. 펜던트 반응성 작용기가 카르복실 기를 포함하는 경우, 공반응성 작용기는 바람직하게는 하이드록실, 아미노, 에폭시, 아이소시아네이트, 또는 옥사졸리닐 기를 포함한다. 가장 일반적으로, 반응은 친핵성 작용기와 친전자성 작용기 사이의 반응이다.

[0101] 전구체 올리고머를 작용화하는 데 사용될 수 있는 바람직한 에틸렌계 불포화 화합물은 하기 일반 화학식을 갖는다:

[0102] [화학식 IV]

[0103] 

[0104] 상기 식에서, R^{21}은 수소, C_1 내지 C_4 알킬 기, 또는 페닐 기이며, 바람직하게는 수소 또는 메틸 기이고; R^{20}은 단일 결합, 또는 에틸렌계 불포화기를 공반응성 작용기 "FG"에 연결하며 바람직하게는 34개 이하, 바람직하게는 18개 이하, 더욱 바람직하게는 10개 이하의 탄소 원자 및, 선택적으로, 산소 및 질소 원자를 함유하는 2가 연결 기이고, R^{20}은 단일 결합이 아닌 경우, 바람직하게는

[0105] 

[0106] 로부터 선택되고, 여기서, R^{22}는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 5개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 5원 또는 6원 사이클로알킬렌 기, 또는 각각의 알킬렌이 1개 내지 6개의 탄소 원자를 포함하거나 6개 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 2가 방향족 기인 알킬렌-옥시알킬렌이고; FG는 자유-라디칼 중합성 작용기의 혼입을 위해 올리고머의 펜던트 반응성 작용기와 반응할 수 있는 공-반응성 작용기이다.

[0107] 공반응성 작용기를 갖는 화학식 IV의 유용한 화합물의 대표적인 예에는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2,3-다이하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트 및 2-(2-하이드록시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트; 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 3-아미노프로필 (메트)아크릴레이트 및 4-아미노스티렌; 옥사졸리닐 화합물, 예를 들어 2-에테닐-1,3-옥사졸린-5-온, 2-비닐-4,4-다이메틸-1,3-옥사졸린-5-온, 2-아이소프로페닐-4,4-다이메틸-1,3-옥사졸린-5-온 및 2-프로페닐-4,4-다이메틸-1,3-옥사졸린-5-온; 카르복시-치환된 화합물, 예를 들어 (메트)아크릴산 및 4-카르복시벤질 (메트)아크릴레이트; 아이소시아나토-치환된 화합물, 예를 들어 아이소시아나토에틸 (메트)아크릴레이트 및 4-아이소시아나토사이클로헥실 (메트)아크릴레이트; 에폭시-치환된 화합물, 예를 들어 글리시딜 (메트)아크릴레이트; 아지리디닐-치환된 화합물, 예를 들어 N-아크릴로일아지리딘 및 1-(2-프로페닐)-아지리딘; 및 아크릴로일 할라이드, 예를 들어 (메트)아크릴로일 클로라이드가 포함된다.

[0108] 반응성 올리고머는 그 자체로, 또는 헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트와 같은 다작용성 아크릴레이트와 함께 산화 환원 중합될 수 있다. 펜던트 중합성 기를 갖는 반응성 올리고머는 미국 특허 제7598298호(레반도프스키(Lewandowski) 등), 미국 특허 제7342047호(레반도프스키 등) 및 미국 특허 제7074839호(팬슬러(Fansler) 등)에 기재된 바와 같이 제조될 수 있으며, 각각은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0109] 중합성 반응성 올리고머 성분은 희석제 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 본 명세서에서 "반응성 희석제"로도 지칭되는 (메트)아크릴레이트-작용성 희석제는 비교적 낮은 분자량의 1작용성 또는 2작용성 비-방향족 (메트)아크릴레이트 단량체이다. 이러한 비교적 낮은 분자량의 반응성 희석제는 유리하게는 비교적 낮은 점도, 예를 들어 25°C에서 약 30 센티푸아즈(cP) 미만의 것이다. 2작용성 비-방향족 (메트)아크릴레이트가 일반적으로 1작용성 비-방향족 (메트)아크릴레이트에 비해 바람직한데, 2작용성 비-방향족 (메트)아크릴레이트가 더 신속한 경화 시간을 가능하게 하기 때문이다. 바람직한 반응성 희석제에는 1,6-헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트(미국 조지아주 스미르나 소재의 유씨비 래드큐어, 인코포레이티드로부터의 HDDA), 트라이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 아이소보르닐 (메트)아크릴레이트(1130A, 래드큐어), 2(2-에톡시에톡시) 에틸 (메트)아크릴레이트(미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머 컴퍼니, 인코포레이티드로부터 상표명 사토머 256으로 판매), n-비닐 포름아미드(사토머 497), 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트(사토머 285), 폴리에틸렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트(사토머 344), 트라이프로필렌 글리콜 다이(메트)아크릴레이트(래드큐어), 네오펜틸 글리콜 다이알콕시 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0110] 일부 실시 형태에서, 중합성 조성물은

[0111] 20 내지 80 중량부의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체 및/또는 다작용성 (메트)아크릴레이트 반응성 올리고머,

[0112] 0 내지 중량부 범위의 (메트)아크릴레이트 희석제,

[0113] 20 내지 75 중량%의 실리카(작용화되었든 작용화되지 않았든, 그 자체), 및

[0114] 중합성 조성물의 중합성 성분 100 중량부를 기준으로, 약 0.1 중량% 내지 약 5.0 중량%의 산화 환원 개시제 시스템을 포함할 수 있다.

[0115] 일부 실시 형태에서, 중합성 조성물은 구조 접착제 조성물 및 반-구조 접착제 조성물을 제공하며, 이는 부분 경화된 조성물을 2개의 기재들(또는 피착물들) 사이에 배치하고, 후속하여 완전히 경화시켜 기재들 사이에 구조 접합 또는 반-구조 접합을 달성할 수 있다. "반-구조 접착제"는, 중첩 전단 강도(overlap shear strength)가 약 0.5 MPa 이상, 더욱 바람직하게는 약 1.0 MPa 이상, 가장 바람직하게는 약 1.5 MPa 이상인 경화된 접착제이다. 그러나, 특히 높은 중첩 전단 강도를 갖는 경화된 접착제는 구조 접착제로 지칭된다. "구조 접착제"는, 중첩 전단 강도가 약 3.5 MPa 이상, 더욱 바람직하게는 약 5 MPa 이상, 가장 바람직하게는 약 7 MPa 이상인 경화된 접착제이다.

[0116] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 산화 환원 개시제 시스템, 및 a) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위, 하이드록실-작용성 단량체 단위, 및 중합성 기를 갖는 단량체 단위를 포함하는 제1 반응성 올리고머; b) C_2-C_4 알킬렌 옥사이드 반복 단위 및 중합성 말단 기를 포함하는 제2 성분, 및 c) 희석제 단량체 성분을 포함하는 접착제 조성물을 제공한다.

[0117] 제1 성분인 반응성 올리고머는 하기 일반 화학식을 갖는다:

[0118] $\sim[M^{Ester}]_a-[M^{OH}]_b-[M^{Polar}]_c-[M^{Silyl}]_e-[M^{Poly}]_d\sim$

[0119] 상기 식에서,

[0120] $-[M^{Ester}]-$는 혼성중합된(interpolymerized) (메트)아크릴레이트 에스테르 단량체 단위를 나타내고 하첨자 a는 50 중량부 초과이고;

[0121] $-[M^{OH}]-$는 펜던트 하이드록시 기를 갖는 혼성중합된 (메트)아크릴로일 단량체 단위를 나타내고, 하첨자 b는 0 내지 20 중량부를 나타내고,

[0122] $[M^{Polar}]$은 선택적인 극성 단량체 단위를 나타내고, 하첨자 c는 0 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10 중량부이고,

[0123] $[M^{Silyl}]$은 실릴 작용성 단량체 단위를 나타내고, 하첨자 e는 0 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5 중량부이고;

[0124] $[M^{Poly}]$는 중합성 기를 포함하는 단량체 단위, 실란-작용성 단량체 단위를 나타내고 하첨자 d는 1 내지 10 중량부를 나타낸다. 하첨자 a 내지 하첨자 e의 합계는 100 중량부이다. 그러한 반응성 올리고머는 본 출원인의 공히 계류 중인 미국 특허 출원 공개 제2015/0284601호(유르트(Yurt) 등, 본 명세서에 참고로 포함됨) 및 국제특허 공개 WO 2014/078115호(베링(Behling) 등)에 추가로 기재되어 있다. 유르트의 미국 특허 출원 공개 제2015/0284601호에 교시된 바와 같이, 올리고머는 M^{OH} 단량체의 펜던트 하이드록시 기의 작용화에 의해 중합성 기(M^{Poly} 단위)로 작용화된다. 유르트의 미국 특허 출원 공개 제2015/0284601호의 조성물의 제2 성분은 C_2-C_4 알킬렌 옥사이드 단위 및 1 내지 3개의 말단 중합성 기, 예를 들어 (메트)아크릴레이트 기를 포함한다.

[0125] 일부 실시 형태에서, 통상의 표면 개질제로 개질된 실리카 및 비개질 실리카를 포함한 실리카의 양은 20 내지 75 중량%, 바람직하게는 50 내지 70 중량%이다.

[0126] 충전제 성분은 나노크기의 실리카 입자, 나노크기의 금속 산화물 입자, 및 이들의 조합을 포함한다. 나노충전제는 또한 미국 특허 제7,090,721호(크레이그(Craig) 등), 제7,090,722호(버드(Budd) 등), 제7,156,911호(캉가스(Kangas) 등), 및 제7,649,029호(콜브 등)에 기재되어 있다.

[0127] 본 중합은 벌크로 또는 용매 중에서 수행될 수 있다. 중합성 단량체에서의 개시제 및 개시제 시스템의 용해에 도움을 주기 위해, 그리고 가공 조제로서 용매, 바람직하게는 유기 용매가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 그러한 용매는 성분들과 반응성이 아니다. 소량의 용매 중 전이 금속 착물의 진한 용액을 제조하여 중합성 조성물의 제조를 단순화하는 것이 유리할 수 있다.

[0128] 적합한 용매에는 에테르, 예를 들어 다이에틸 에테르, 에틸 프로필 에테르, 다이프로필 에테르, 메틸 t-부틸 에테르, 다이-t-부틸 에테르, 글라임(다이메톡시에탄), 다이글라임, 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르; 환형 에테르, 예를 들어 테트라하이드로푸란 및 다이옥산; 알칸; 사이클로알칸; 방향족 탄화수소 용매, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌; 할로겐화 탄화수소 용매; 아세토니트릴; 락톤, 예를 들어 부티로락톤 및 발레로락톤; 케톤, 예를 들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 사이클로펜타논 및 사이클로헥사논; 설폰, 예를 들어 테트라메틸렌 설폰, 3-메틸설폴란, 2,4-다이메틸설폴란, 부타다이엔 설폰, 메틸 설폰, 에틸 설폰, 프로필 설폰, 부틸 설폰, 메틸 비닐 설폰, 2-(메틸설포닐) 에탄올 및 2,2'-설포닐다이에탄올; 설폭사이드, 예를 들어 다이메틸 설폭사이드; 환형 카르보네이트, 예를 들어 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 및 비닐렌 카르보네이트; 카르복실산 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트, 메틸 μ(Methyl Cellosolve)™ 및 메틸 포르메이트; 및 기타 용매, 예를 들어 메틸렌 클로라이드, 니트로메탄, 아세토니트릴, 글리콜 설파이트 및 1,2-다이메톡시에탄(글라임), 그러한 용매들의 혼합물, 및 초임계 용매(예를 들어, CO_2)가 포함된다. 본 중합은 또한 공지된 현탁, 유화 및 침전 중합 공정에 따라 수행될 수 있다.

[0129] 바람직하게는, 산화 환원 개시제 시스템의 단량체(들) 및 성분들은 발생되는 라디칼 기의 중합체 라디칼로의 전파 및/또는 전달 속도보다 개시 속도가 1,000배 이상(바람직하게는 100배 이상) 더 느리도록 선택된다. 본 출원에서, "전파"는 중합체 라디칼을 단량체와 반응시켜 중합체-단량체 부가물 라디칼을 형성하는 것을 지칭한다.

[0130] 중합은 -78 내지 200℃, 바람직하게는 0 내지 160℃, 가장 바람직하게는 20 내지 100℃의 온도에서 수행될 수 있다. 반응은 10% 이상(바람직하게는 50% 이상, 더욱 바람직하게는 75% 이상, 가장 바람직하게는 90% 이상)의 단량체를 중합체로 전환시키기에 충분한 시간의 길이 동안 수행되어야 한다. 전형적으로, 반응 시간은 몇 분 내지 5일, 바람직하게는 30분 내지 3일, 가장 바람직하게는 1 내지 24시간일 것이다.

[0131] 바람직하게는 중합성 조성물은, 전이 금속 착물이 제1 혼합물 내에 있고 산화제, 광불안정성 환원제 및 임의의 충전제가 제2 혼합물 내에 있는 "2-파트" 시스템을 포함한다. 중합성 단량체는 제1 및/또는 제2 혼합물의 일부일 수 있으며 바람직하게는 제1 혼합물 내에 있다. 두 파트를 조합하고, 선택적으로 기재 상에 코팅하고, 화학 방사선에 노출시켜 산화 환원 반응을 개시한다. 다른 실시 형태에서, 중합성 조성물은, 전이 금속 착물, 광불안정성 환원제 및 중합성 단량체 성분이 제1 혼합물 내에 있고 산화제가 제2 혼합물 내에 있는 "2-파트" 시스템을 포함한다.

[0132] 중합성 조성물 및 산화 환원 개시제 시스템을 조합하고 활성화 UV 방사선을 조사하여 광불안정성 전이 금속 착물을 절단하거나 단편화하고, 산화 환원 사이클을 개시하고 중합성 성분(들)을 중합할 수 있다. UV 광원은 2가지 유형의 것일 수 있다: 1) 280 내지 400 나노미터의 파장 범위에 걸쳐 일반적으로 10 mW/㎠ 이하(미국 국립 표준기술연구소(the United States National Institute of Standards and Technology)에 의해 승인된 절차에 따라, 예를 들어, 미국 버지니아주 스털링 소재의 일렉트로닉 인스트루멘테이션 앤드 테크놀로지, 인코포레이티드(Electronic Instrumentation & Technology, Inc.)에 의해 제조된 유비맵(Uvimap)™ UM 365 L-S 복사계를 사용하여 측정됨)를 제공하는 백라이트(backlight)와 같은 비교적 낮은 광 강도의 공급원; 및 2) 일반적으로 10 mW/㎠ 초과, 바람직하게는 15 내지 450 mW/㎠의 강도를 제공하는 중압 수은 램프(medium pressure mercury lamp)와 같은 비교적 높은 광 강도의 공급원. 화학 방사선을 사용하여 중합성 조성물을 완전히 또는 부분적으로 중합하는 경우, 높은 강도 및 짧은 노출 시간이 바람직하다. 예를 들어, 600 mW/㎠의 강도 및 약 1초의 노출 시간이 성공적으로 사용될 수 있다. 강도는 약 0.1 내지 약 150 mW/㎠, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 100 mW/㎠, 더욱 바람직하게는 약 0.5 내지 약 50 mW/㎠의 범위일 수 있다. 클리어스톤(Clearstone) UV LED 램프(미국 미네소타주 홉킨스 소재의 클리어스톤 테크놀로지스 인코포레이티드(Clearstone Technologies Inc.), 385nm)와 같은 UV LED가 또한 사용될 수 있다.

[0133] 상기에 기재된 조성물은 특정 기재에 적절하도록 변경된 통상적인 코팅 기술을 사용하여 기재 상에 코팅된다. 예를 들어, 이들 조성물은 롤러 코팅, 유동 코팅, 딥(dip) 코팅, 스핀 코팅, 분무 코팅, 나이프 코팅, 및 다이 코팅과 같은 방법에 의해 다양한 고체 기재에 적용될 수 있다. 이러한 다양한 코팅 방법은 조성물이 가변 두께로 기재 상에 배치되게 하므로, 더욱 광범위한 조성물의 용도를 허용한다.

[0134] 통상적인 코팅 기술을 사용하여 중합성 조성물을 다양한 가요성 및 비가요성 기재 상에 코팅하여 코팅된 물품을 생성할 수 있다. 가요성 기재는, 테이프 배킹으로서 통상적으로 이용되거나 임의의 다른 가요성 재료의 것일 수 있는 임의의 재료로서 본 명세서에서 정의된다. 예에는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리에스테르(폴리에틸렌 테레프탈레이트), 폴리카르보네이트, 폴리메틸(메트)아크릴레이트(PMMA), 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트라이아세테이트 및 에틸 셀룰로오스와 같은 가소성 필름이 포함되지만 이로 한정되지

않는다. 폼(foam) 배킹이 사용될 수 있다.

[0135] 일부 바람직한 실시 형태에서, 기재는 산화 환원 사이클을 개시하는 데 사용되는 UV 방사선에 대해 투과성이 되도록 선택될 수 있다. 이어서, 코팅된 물품은 투과성 기재의 두께를 통해 개시될 수 있다.

[0136] 일부 실시 형태에서, 기재는 이형 라이너여서, 기재/접착제 층/이형 라이너 또는 이형 라이너/접착제/이형 라이너 구성의 접착제 물품을 형성한다. 접착제 층은 경화되거나, 경화되지 않거나 또는 부분 경화될 수 있다. 이형 라이너는 전형적으로 경화성 조성물에 대해 낮은 친화성을 갖는다. 예시적인 이형 라이너는 종이(예를 들어, 크래프트지(Kraft paper)) 또는 다른 유형의 중합체성 재료로부터 제조될 수 있다. 일부 이형 라이너는 실리콘-함유 재료 또는 플루오로카본-함유 재료와 같은 이형제의 외부 층으로 코팅된다. 이형 코팅이 용매 또는 무용매 방법으로 도포될 수 있다.

[0137] 본 발명은 산화 환원 개시제 시스템을 포함하는 경화성 치과용 조성물을 또한 제공한다. 다양한 경화성 치과용 조성물이 기재되어 있지만, 산업계는 충분한 기계적 특성 및 경화 깊이를 유지하면서 개선된 작업시간, 및 감소된 응력 변위(stress deflection) 및/또는 감소된 수축과 같은 개선된 특성을 갖는 조성물에서 이점을 찾을 것이다.

[0138] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "치과용 조성물"은, 구강 표면에 접착 또는 접합될 수 있는, 선택적으로 충전제를 포함하는 재료를 지칭한다. 경화성 치과용 조성물은 치과용 물품을 치아 구조에 접합시키는 데 사용되거나, 코팅(예를 들어, 실란트 또는 바니시(varnish))을 치아 표면 상에 형성하는 데 사용되거나, 입 안에 직접 배치되고 원 위치에서 경화되는 수복재로서 사용되거나, 또는 대안적으로 입 외부에서 의치를 제작하고 이어서 이를 입 안에 접착하는 데 사용될 수 있다.

[0139] 경화성 치과용 조성물은, 예컨대 접착제(예를 들어, 치과용 및/또는 치열교정용 접착제), 시멘트(예를 들어, 수지-개질된 유리 이오노머 시멘트, 및/또는 치열교정용 시멘트), 프라이머(예를 들어, 치열교정용 프라이머), 라이너(치아 민감성을 감소시키기 위해 캐비티의 베이스에 적용됨), 실란트와 같은 코팅(예를 들어, 패인 부분 및 틈새), 및 바니시; 그리고 수지 수복재(직접 복합재라고도 지칭됨), 예를 들어 치과용 충전재(dental filling), 이뿐만 아니라 크라운(crown), 브리지(bridge), 및 치과용 임플란트를 위한 물품을 포함한다. 고 충전 치과용 조성물이 또한 밀 블랭크(mill blank)를 위해 사용되는데, 밀 블랭크로부터 크라운이 밀링될 수 있다. 복합재는 치아 구조에서의 실질적인 결함부를 충전하기에 적합하도록 설계된 고 충전 페이스트이다. 치과용 시멘트는 복합재보다 다소 덜 충전되고 덜 점성인 재료이며, 전형적으로 추가 재료, 예를 들어 인레이(inlay), 온레이(onlay) 등을 위한 접합제로서 작용하거나, 또는 층들로 적용 및 경화된다면 충전 재료 그 자체로서 작용한다. 치과용 시멘트는 또한 치과용 수복재, 예를 들어 크라운 또는 브리지를 치아 표면 또는 임플란트 지대주(abutment)에 영구적으로 접합시키는 데 사용된다.

[0140] 본 명세서에 사용되는 바와 같이,

[0141] "치과용 물품"은 치아 구조 또는 치과용 임플란트에 접착(예를 들어, 접합)될 수 있는 물품을 지칭한다. 치과용 물품은, 예를 들어 크라운, 브리지, 베니어(veneer), 인레이, 온레이, 충전재, 치열교정용 기구 및 디바이스를 포함한다.

[0142] "치열교정용 기구"는 치아 구조에 접합되도록 의도된 임의의 디바이스를 지칭하며, 이러한 디바이스는 치열교정용 브래킷, 협면관(buccal tube), 혀 유지 장치, 치열교정용 밴드, 교합 권상기(bite opener), 버튼 및 클리트(cleat)를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 이러한 기구는 접착제를 받아들이기 위한 베이스를 가지며, 이는 금속, 플라스틱, 세라믹, 또는 이들의 조합으로 제조된 플랜지일 수 있다. 대안적으로, 베이스는 경화된 접착제 층(들)(즉, 단일층 또는 다층 접착제)으로부터 형성된 맞춤형 베이스일 수 있다.

[0143] "구강 표면"은 구강 환경 내의 연질 또는 경질 표면을 지칭한다. 경질 표면은 전형적으로 치아 구조를 포함하며, 치아 구조는, 예를 들어 천연 및 인공 치아 표면, 뼈 등을 포함한다.

[0144] "경화성"은 자유-라디칼 수단에 의해서, 예를 들어 화학선 조사로 조사하여 중합 및/또는 가교결합을 유도함으로써 중합 또는 가교결합될 수 있는 재료 또는 조성물을 기술하고; "경질화된"은 경화된(예를 들어, 중합 또는 가교결합된) 재료 또는 조성물을 지칭한다.

[0145] "개시제"는 수지의 경화를 개시하는 어떤 것을 지칭한다. 개시제는, 예를 들어 중합 개시제 시스템, 광개시제 시스템, 열 개시제 및/또는 산화 환원 개시제 시스템을 포함할 수 있다.

[0146] "자가-에칭"(self-etching) 조성물은 에칭제로 치계 구조 표면을 사전 처리하지 않고 치계 구조 표면에 접합하

는 조성물을 지칭한다. 바람직하게는, 자가-에칭 조성물은 또한 자가-프라이머로서의 기능을 할 수 있는데, 여기서는 별도의 에칭제 또는 프라이머가 사용되지 않는다.

[0147] "자가-접착성" 조성물은 프라이머 또는 접합제로 치계 구조 표면을 사전 처리하지 않고 치계 구조 표면에 접합할 수 있는 조성물을 지칭한다. 바람직하게는, 자가-접착성 조성물은 또한 자가-에칭 조성물이며, 여기서는 별도의 에칭제가 사용되지 않는다.

[0148] "치계 구조 표면"은 치아 구조(예를 들어, 법랑질, 상아질, 및 백악질) 및 뼈를 지칭한다.

[0149] "비절삭" 치계 구조 표면은 절삭, 그라인딩, 드릴링 등에 의해 준비되지 않은 치계 구조 표면을 지칭한다.

[0150] "비처리" 치계 구조 표면은 본 발명의 자가-에칭 접착제 또는 자가-접착성 조성물의 적용 전에 에칭제, 프라이머, 또는 접합제로 처리되지 않은 치아 또는 뼈 표면을 지칭한다.

[0151] "비에칭" 치계 구조 표면은 본 발명의 자가-에칭 접착제 또는 자가-접착성 조성물의 적용 전에 에칭제로 처리되지 않은 치아 또는 뼈 표면을 지칭한다.

[0152] 비충전 경화성 치과용 조성물의 중합성 수지 부분 내의 산화 환원 개시제 시스템의 총량은 전형적으로 5 중량% 이하이다. 일반적으로, 산화 환원 개시제 시스템의 양은 비충전 치과용 조성물의 중합성 부분의 약 0.1 내지 5 중량%이다.

[0153] 경화성 치과용 조성물은 산화 환원 개시제 시스템과 조합하여 적어도 하나의 에틸계 불포화 수지 단량체 또는 올리고머를 포함한다. 일부 실시 형태, 예를 들어 프라이머에서, 에틸렌계 불포화 단량체는 1작용성일 수 있으며, 즉 단일(예를 들어, 말단) 에틸렌계 불포화 기를 가질 수 있다. 다른 실시 형태, 예를 들어 치과용 수복재에서, 에틸렌계 불포화 단량체는 다작용성이다. 어구 "다작용성 에틸렌계 불포화"는 단량체들 각각이 적어도 2개의 에틸렌계 불포화(예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 기, 예를 들어 (메트)아크릴레이트 기를 포함하는 것을 의미한다.

[0154] 치과용 조성물 내의 경화성 수지의 양은 원하는 최종 용도(접착제, 시멘트, 수복재 등)에 따르며, 치과용 조성물의 (즉, 비충전) 중합성 수지 부분에 대해 표현될 수 있다. 조성물이 충전제를 추가로 포함하는 유리한 실시 형태의 경우, 단량체의 농도는 또한 총 (즉, 충전된) 조성물에 대해 표현될 수 있다. 조성물에 충전제가 없는 경우, 중합성 수지 부분은 총 조성물과 동일하다.

[0155] 유리한 실시 형태에서, 경화성 치과용 수지의 그러한 에틸렌계 불포화 기는 (메트)아크릴로일, 예를 들어 (메트)아크릴아미드 및 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 다른 에틸렌계 불포화 중합성 기는 비닐 및 비닐 에테르를 포함한다. 에틸렌계 불포화 말단 중합성 기(들)는 바람직하게는 (메트)아크릴레이트 기이며, 특히 산화 환원 개시제 시스템에 존재하는, 화학(예를 들어, UV 및 가시) 방사선에 대한 노출에 의해 경질화되는 조성물의 경우에 그러하다. 또한, 메타크릴레이트 작용기는 전형적으로 경화성 치과용 조성물에서 아크릴레이트 작용기에 비해 바람직하다. 에틸렌계 불포화 단량체는 치과용 조성물에서의 사용을 위한, 당업계에 알려진 바와 같은, 다양한 에틸렌계 불포화 단량체를 포함할 수 있다.

[0156] 유리한 실시 형태에서, 치과용 조성물은 저 부피-수축 단량체를 갖는 하나 이상의 치과용 수지를 포함한다. (충전재 및 크라운과 같은 수복재에 유용한) 바람직한 (예를 들어, 충전된) 경화성 치과용 조성물은 하나 이상의 저 부피-수축 수지를 포함하여, 조성물이 약 2% 미만, 바람직하게는 1.80% 이하, 더욱 바람직하게는 1.60% 이하의 왓츠 수축성(Watts Shrinkage)을 나타내도록 한다. 유리한 실시 형태에서, 왓츠 수축성은 1.50% 이하, 또는 1.40% 이하, 또는 1.30% 이하이며, 일부 실시 형태에서는 1.25% 이하, 또는 1.20% 이하, 또는 1.15% 이하, 또는 1.10% 이하이다.

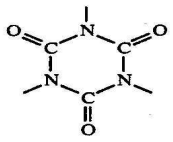
[0157] 바람직한 저 부피-수축 단량체에는, 미국 특허 출원 제2013/0012614호(아부엘리아만(Abuelyaman) 등)에 기재된 것과 같은 아이소시아누레이트 수지; 미국 특허 출원 제2011/041736호(에케르트(Eckert) 등)에 기재된 바와 같은 트라이사이클로데칸 수지; 미국 특허 제7,888,400호(아부엘리아만 등)에 기재된 바와 같은, 적어도 하나의 환형 알릴계 설파이드 모이어티(moiety)를 갖는 중합성 수지; 미국 특허 제6,794,520호(모스즈너(Moszner) 등)에 기재된 바와 같은 메틸렌 다이티에판 실란 수지; 및 미국 특허 출원 공개 제2010/021869호(아부엘리아만 등)에 기재된 바와 같은 다이-, 트라이-, 및/또는 테트라-(메트)아크릴로일-함유 수지가 포함되며; 각각은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0158] 유리한 실시 형태에서, 비충전 중합성 수지 조성물의 대부분은 하나 이상의 저 부피-수축 단량체("저 수축 단량체")를 포함한다. 예를 들어, 비충전 중합성 수지의 적어도 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 또는 그 이상은 저 부피-

수축 단량체(들)를 포함할 수 있다.

[0159] 일 실시 형태에서, 치과용 조성물은 하나 이상의 아이소시아누레이트 수지를 포함한다. 아이소시아누레이트 수지는, 아이소시아누레이트 코어 구조로서의 3가 아이소시아누르산 고리와, (예를 들어, 2가) 연결 기를 통해 아이소시아누레이트 코어 구조의 질소 원자들 중 적어도 2개의 질소 원자에 결합된 적어도 2개의 에틸렌계 불포화 (예를 들어, 자유-라디칼) 중합성 기를 포함한다. 연결 기는 아이소시아누레이트 코어 구조의 질소 원자와 말단 에틸렌계 불포화 기 사이의 전체 원자 사슬이다. 에틸렌계 불포화 자유-라디칼 중합성 기는 일반적으로 (예를 들어, 2가) 연결 기를 통해 코어 또는 골격 단위에 결합된다.

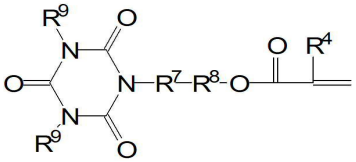
[0160] 3가 아이소시아누레이트 코어 구조는 일반적으로 하기 화학식을 갖는다:



[0161] .

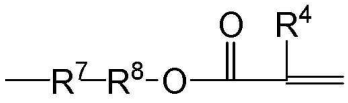
[0162] 2가 연결 기는 적어도 하나의 질소, 산소 또는 황 원자를 포함한다. 그러한 질소, 산소 또는 황 원자는 우레탄, 에스테르, 티오에스테르, 에테르, 또는 티오에테르 결합을 형성한다. 에테르 및 특히 에스테르 결합은 감소된 수축, 및/또는 증가된 기계적 특성, 예를 들어 직경 인장 강도(DTS)와 같은 개선된 특성을 제공하는 데 있어서 우레탄 결합을 포함하는 아이소시아누레이트 수지에 비하여 유익할 수 있다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 아이소시아누레이트 수지의 2가 연결 기에는 우레탄 결합이 없다. 일부 유리한 실시 형태에서, 2가 연결 기는 에스테르 결합, 예를 들어 지방족 또는 방향족 다이에스테르 결합을 포함한다.

[0163] 아이소시아누레이트 단량체는 전형적으로 하기 일반 구조를 갖는다:



[0164]

[0165] 상기 식에서, R^7은, 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬렌, 아릴렌, 또는 알크아릴렌을 포함하고, 선택적으로 헤테로원자(예를 들어, 산소, 질소, 또는 황)를 포함하는 (헤테로)하이드로카르빌 기이고; R^4는 수소 또는 C1-C4 알킬이고; R^8은 우레탄, 에스테르, 티오에스테르, 에테르, 또는 티오에테르 및 그러한 모이어티들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 모이어티를 포함하는 알킬렌, 아릴렌, 또는 알크아릴렌 연결 기를 포함한 헤테로하이드로카르빌 기이고; R^9 기들 중 적어도 하나는



[0166] 이다.

[0167] R^7은 전형적으로, 12개 이하의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 헤테로원자를 포함하는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬렌이다. 일부 유리한 실시 형태에서, R^7 은 8개, 6개, 또는 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 일부 유리한 실시 형태에서, R_7은 적어도 하나의 하이드록실 모이어티를 포함한다.

[0168] 일부 실시 형태에서, R^8은 지방족 또는 방향족 에스테르 결합, 예를 들어 다이에스테르 결합을 포함한다.

[0169] 일부 실시 형태에서, R^8은 하나 이상의 에테르 모이어티를 추가로 포함한다. 그러므로, 연결 기는 에스테르 또는 다이에스테르 모이어티와 하나 이상의 에테르 모이어티의 조합을 포함할 수 있다.

[0170] 아이소시아누레이트 단량체가 다이(메트)아크릴레이트 단량체인 실시 형태의 경우, R^9는 수소, 알킬, 아릴, 또는 알크아릴이며, 이들은 선택적으로 헤테로원자를 포함한다.

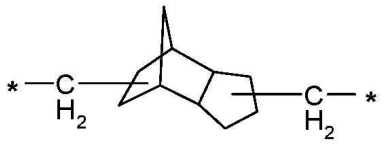
[0171] 본 명세서에 기재된 비충전 경화성 치과용 조성물의 중합성 수지 부분은 10 중량%, 15 중량%, 20 중량%, 또는 25 중량% 이상의 다작용성 에틸렌계 불포화 아이소시아누레이트 수지(들)를 포함할 수 있다. 아이소시아누레이트 수지는 단일 단량체 또는 2개 이상의 아이소시아누레이트 수지들의 블렌드를 포함할 수 있다. 경화성 치과용 조성물의 비충전 중합성 수지 부분 중의 아이소시아누레이트 수지(들)의 총량은 전형적으로 90 중량%, 85 중량%, 80 중량%, 또는 75 중량% 이하이다.

[0172] 본 명세서에 기재된 충전된 경화성 치과용 조성물은

[0173] 전형적으로 5 중량%, 6 중량%, 7 중량%, 8 중량%, 또는 9 중량% 이상의 다작용성 에틸렌계 불포화 아이소시아누레이트 수지(들)를 포함한다. 충전된 경질화성(hardenable)(즉, 중합성) 치과용 조성물의 아이소시아누레이트 수지(들)의 총량은 전형적으로 20 중량%, 또는 19 중량%, 또는 18 중량%, 또는 17 중량%, 또는 16 중량%, 또는 15 중량% 이하이다.

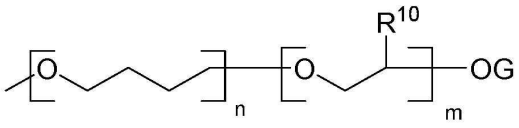
[0174] 다른 실시 형태에서, 치과용 조성물은 하나 이상의 트라이사이클로데칸 수지를 포함한다. 트라이사이클로데칸 수지는 단일 단량체 또는 2개 이상의 트라이사이클로데칸 수지들의 블렌드를 포함할 수 있다. (즉, 비충전) 중합성 수지 부분 또는 충전된 경질화성(즉, 중합성) 조성물 중의 다작용성 에틸렌계 불포화 트라이사이클로데칸 단량체의 농도는 다작용성 에틸렌계 불포화 아이소시아누레이트 단량체에 대해 방금 기재된 것과 동일할 수 있다.

[0175] 트라이사이클로데칸 단량체는 일반적으로 하기 코어 구조(즉, 골격 단위(U))를 갖는다:

[0176] 

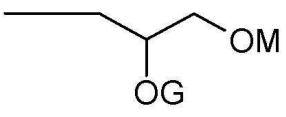
[0177] 트라이사이클로데칸 수지의 골격 단위(U)는 전형적으로 에테르 결합을 통해 골격 단위(U)에 결합된 1개 또는 2개의 스페이서 단위(들)(S)를 포함한다. 적어도 하나의 스페이서 단위(S)는 $CH(R^{10})$-OG 사슬을 포함하며, 여기서 각각의 기 G는 (메트)아크릴레이트 모이어티를 포함하고, R^{10}은 수소, 알킬, 아릴, 알크아릴 및 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함한다. 일부 실시 형태에서, R^{10}은 수소, 메틸, 페닐, 페녹시메틸, 및 이들의 조합이다. G는 우레탄 모이어티를 통해 스페이서 단위(들)(S)에 결합될 수 있다.

[0178] 일부 실시 형태에서, 스페이서 단위(들)(S)는 전형적으로 하기를 포함한다:

[0179] 

[0180] 상기 식에서, m은 1 내지 3이고; n은 1 내지 3이고; R^{10}은 수소, 메틸, 페닐, 페녹시메틸이다.

[0181] 다른 실시 형태에서, 스페이서 단위(들)(S)는 전형적으로 하기를 포함한다:

[0182] 

[0183] 상기 식에서, M은 아릴이다.

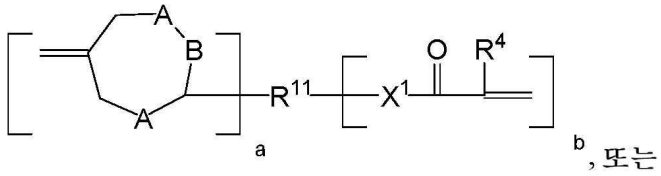
[0184] 일부 실시 형태에서, 조성물은 다작용성 에틸렌계 불포화 아이소시아누레이트 단량체 및 다작용성 에틸렌계 불포화 트라이사이클로데칸 단량체를 약 1.5:1 내지 1:1.5 범위의 중량비로 포함한다.

[0185] 일부 실시 형태에서, 경화성 치과용 조성물은 적어도 하나의 (메트)아크릴로일 모이어티와 함께 적어도 하나의 환형 알릴계 설파이드 모이어티를 갖는 중합성 수지를 포함한다.

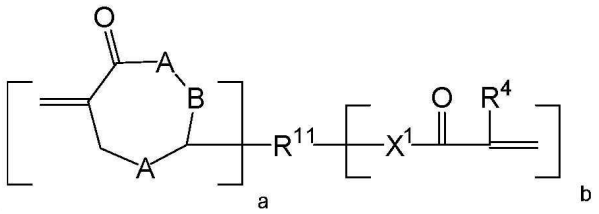
[0186] 전형적으로, 환형 알릴계 설파이드 모이어티는, 고리 내에 2개의 헤테로원자를 갖고 이들 중 하나가 황인 적어

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

[0187] 일 실시 형태에서, 저 수축 수지는 하기 화학식들로 나타낸 것들을 포함한다:



, 또는



[0188]

[0189] 상기 화학식들에서, 각각의 A는 독립적으로 S, O, N, C(예를 들어, $C(R^{10})_2$, 여기서 각각의 R^{10}은 독립적으로 H 또는 유기 기임), SO, SO_2, N-알킬, N-아실, NH, N-아릴, 카르복실 또는 카르보닐 기로부터 선택될 수 있되, 단적어도 하나의 X는 S 또는 S를 포함하는 기이다. 바람직하게는, 각각의 A는 황이다.

[0190] B는, 선택적으로 헤테로원자, 카르보닐, 또는 아실을 포함하는 알킬렌(예를 들어, 메틸렌, 에틸렌 등)이거나; 또는 부재하는데, 그럼으로써 전형적으로 7원 내지 10원 고리의 고리 크기를 나타내지만, 더 큰 고리가 또한 고려된다. 바람직하게는, 고리는 7원 또는 8원 고리이며, 이에 따라 B는 각각 부재하거나 또는 메틸렌이다. 일부 실시 형태에서, B는 부재하거나, 또는 선택적으로 헤테로원자, 카르보닐, 아실, 또는 이들의 조합을 포함하는 C1 내지 C3 알킬렌이다.

[0191] X^1은 독립적으로 —O- 또는 $-NR^4$-이며, 여기서 R^4는 H 또는 C_1-C_4 알킬이다.

[0192] R^{11} 기는 알킬렌(전형적으로, 하나 초과의 탄소 원자를 가지며, 즉 메틸렌은 제외함), 선택적으로 헤테로원자(예를 들어, O, N, S, S-S, SO, SO_2)를 포함하는 알킬렌, 아릴렌, 지환족, 카르보닐, 실록산, 아미도(-CO-NH-), 아실(-CO-O-), 우레탄(-O-CO-NH-), 및 우레아(-NH-CO-NH-) 기, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 링커(linker)를 나타낸다. 소정 실시 형태에서, R'은, 직쇄 또는 분지형일 수 있고 비치환되거나 또는 아릴, 사이클로알킬, 할로겐, 니트릴, 알콕시, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 알킬티오, 카르보닐, 아실, 아실옥시, 아미도, 우레탄 기, 우레아 기, 환형 알릴계 설파이드 모이어티, 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있는 알킬렌 기, 전형적으로 메틸렌 또는 더 긴 기를 포함한다.

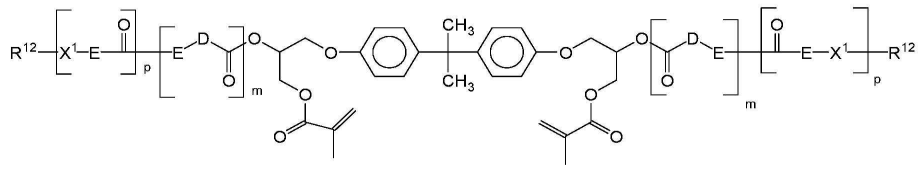
[0193] R^4는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고, "a" 및 "b"는 독립적으로 1 내지 3이다.

[0194] 선택적으로, 환형 알릴계 설파이드 모이어티는 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 할로겐, 니트릴, 알콕시, 알킬아미노, 다이알킬아미노, 알킬티오, 카르보닐, 아실, 아실옥시, 아미도, 우레탄 기, 및 우레아 기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 고리 상에서 추가로 치환될 수 있다. 바람직하게는, 선택된 치환체는 경질화 반응을 방해하지 않는다. 비치환 메틸렌 구성원을 포함하는 환형 알릴계 설파이드 구조가 바람직하다.

[0195] 전형적인 저 수축 단량체는, 고리 내에 2개의 황 원자를 갖고 링커가 아실 기를 갖는 고리(즉, 고리-OC(O)-)의 3-위치에 직접 부착된 8원 환형 알릴계 설파이드 모이어티를 포함할 수 있다. 전형적으로, 혼성 단량체(hybrid monomer)의 중량 평균 분자량(MW)은 약 400 내지 약 900의 범위이며, 일부 실시 형태에서는 250 이상, 더 전형적으로는 500 이상, 그리고 가장 전형적으로는 800 이상이다.

[0196] 하나 이상의 환형 알릴계 설파이드 모이어티를 갖는 중합성 화합물의 포함은 높은 직경 인장 강도와 조합하여 저 부피-수축의 상승적 조합을 가져올 수 있다.

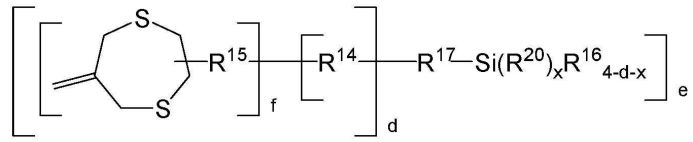
[0197] 다른 실시 형태에서, 치과용 조성물은 하기 일반 화학식을 갖는 하나 이상의 다이-, 트라이-, 및/또는 테트라(메트)아크릴로일-함유 수지를 포함하는 저 수축 수지를 포함한다:

[0198] 

[0199] 상기 식에서, 각각의 X^1은 독립적으로 —O- 또는 —NR^4-이며, 여기서 R^4는 H 또는 C_1-C_4 알킬이고;

[0200] D 및 E는 각각 독립적으로 유기 기를 나타내고, R^{12}는 -C(O)C(CH_3)=CH_2를 나타내고/내거나, p = 0이고 R^{12}는 H, -C(O)CH=CH_2, 또는 -C(O)C(CH_3)=CH_2를 나타내며, 단 적어도 하나의 R^{12}는 (메트)아크릴레이트이고; 각각의 m은 1 내지 5이고; p 및 q는 독립적으로 0 또는 1이다. 이 재료는 비스페놀 A의 유도체이긴 하지만, 다른 저 부피-수축 단량체, 예를 들어 아이소시아누레이트 및/또는 트라이사이클로데칸 단량체가 사용되는 경우, 치과용 조성물에는 비스페놀 A로부터 유도되는 (메트)아크릴레이트 단량체가 없다. 그러한 수지는 국제출원 공개 WO 2008/082881호(아부엘리아만 등)에 기재되어 있다.

[0201] 다른 실시 형태에서, 저 수축 치과용 수지는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,794,520호(모스즈너 등)에 기재된 메틸렌 다이티에판 실란 수지로부터 선택될 수 있다. 그러한 수지는 하기 일반 화학식을 갖는다:

[0202] 

[0203] 상기 식에서, R^{14}는, 하나 이상의 산소 및/또는 황 원자가 개재될 수 있고 하나 이상의 에스테르, 카르보닐, 아미드 및/또는 우레탄 기를 함유할 수 있는, 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지방족 또는 지환족 탄화수소 라디칼이거나; 또는 치환 또는 비치환될 수 있는, 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소 라디칼이고; R^{15}는 R^{14}에 대해 주어진 의미들 중 하나를 갖거나 또는 부재하고; R^{16}은 R^{14}에 대해 주어진 의미들 중 하나를 갖거나 또는 부재하고; R^{17}은 -(CHR^{19})$_n$-, -W-CO-NH-(CHR^{19})$_n$-, -Y-CO-NH-R^{18}-, -(CHR^{19})$_n$, -SR^{18}-, -CO-O-R^{18}-과 같거나 또는 부재하며, 여기서 n은 1 내지 4와 같고, R^{19}는 수소, C_1 내지 C_{10} 알킬 또는 C_6 내지 C_{10} 아릴이고, R^{18}은 R^{14}에 대해 주어진 의미들 중 하나를 갖고 W는 O 또는 S 원자를 나타내거나 또는 부재하며; R^{18} 및 R^{19}는 치환 또는 비치환될 수 있고; R^{20}은 가수분해성 기이고; d, e, f 및 x는 각각 서로 독립적으로 1, 2 또는 3이고; d+x의 합은 2 내지 4이다.

[0204] 다작용성 저 수축 수지는 약 25℃에서 (예를 들어, 고) 점성 액체이지만, 여전히 유동성이다. 2010년 7월 2일에 출원된 유럽 특허 출원 제10168240.9호에 기재된 바와 같이 하케 로토비스코(Haake RotoVisco) RV1 디바이스를 사용하여 측정될 수 있는 바와 같은 점도는 전형적으로 300, 또는 400, 또는 500 Pa*s 이상 및 10,000 Pa*s (파스칼-초) 이하이다. 일부 실시 형태에서, 점도는 5000 또는 2500 Pa*s 이하이다.

[0205] 치과용 조성물의 에틸렌계 불포화 수지는 전형적으로 약 25℃에서 안정한 액체인데, 이는 이러한 수지는 30, 60, 또는 90일 이상의 전형적인 저장 수명(shelf life) 동안 실온(약 25℃)에서 저장될 때 실질적으로 중합되거나, 결정화되거나, 또는 달리 응고되지 않음을 의미한다. 수지의 점도는 전형적으로 초기 점도의 10% 초과만큼 변하지(예를 들어, 증가하지) 않는다.

[0206] 특히 치과용 수복 조성물의 경우, 에틸렌계 불포화 수지는 일반적으로 굴절률이 1.50 이상이다. 일부 실시 형태에서, 굴절률은 적어도 1.51, 1.52, 1.53 이상이다. 황 원자의 포함 및/또는 하나 이상의 방향족 모이어티의

존재는 (그러한 치환체들이 결여된 동일한 분자량 수지에 비하여) 굴절률을 상승시킬 수 있다.

[0207] 일부 실시 형태에서, (비충전) 중합성 수지는 산화 환원 개시제 시스템과 조합하여 오로지 하나 이상의 저 수축 수지만을 포함할 수 있다. 다른 실시 형태에서, (비충전) 중합성 수지는 작은 농도의 다른 단량체(들)를 포함한다. "다른"은 저 부피-수축 단량체가 아닌 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들어 (메트)아크릴레이트 단량체를 의미한다.

[0208] 그러한 다른 단량체(들)의 농도는 전형적으로 (비충전) 중합성 수지 부분의 20 중량%, 19 중량%, 18 중량%, 17 중량%, 16 중량%, 또는 15 중량% 이하이다. 그러한 다른 단량체들의 농도는 전형적으로 충전된 중합성 치과용 조성물의 5 중량%, 4 중량%, 3 중량%, 또는 2 중량% 이하이다.

[0209] 일부 실시 형태에서, 치과용 조성물의 "다른 단량체들"은 저 점도 반응성(즉, 중합성) 희석제를 포함한다. 반응성 희석제는 전형적으로 300 Pa*s 이하, 그리고 바람직하게는 100 Pa*s, 또는 50 Pa*s, 또는 10 Pa*s 이하의 점도를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 반응성 희석제는 1 또는 0.5 Pa*s 이하의 점도를 갖는다. 반응성 희석제는 전형적으로 분자량이 비교적 낮으며, 600 g/mol, 또는 550 g/mol, 또는 500 g/mol 미만의 분자량을 갖는다. 반응성 희석제는 전형적으로 1개 또는 2개의 에틸렌계 불포화 기를 포함하는데, 예를 들어 모노(메트)아크릴레이트 또는 다이(메트)아크릴레이트 단량체의 경우에 그러하다.

[0210] 일부 실시 형태에서, 반응성 희석제는 아이소시아누레이트 또는 트라이사이클로데칸 단량체이다. 트라이사이클로데칸 반응성 희석제는 앞서 기재된 것과 동일한 일반 구조를 가질 수 있다. 유리한 실시 형태에서, 트라이사이클로데칸 반응성 희석제는

[0211] 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제2011/041736호(에케르트 등)에 기재된 바와 같이 에테르 결합을 통해 골격 단위(U)에 연결된 1개 또는 2개의 스페이서 단위(들)(S)를 포함한다.

[0212] 경화성 치과용 조성물의 경화성 성분은 (산 작용기를 갖거나 갖지 않는) 매우 다양한 "다른" 에틸렌계 불포화 화합물들, 에폭시-작용성 (메트)아크릴레이트 수지, 비닐 에테르 등을 포함할 수 있다.

[0213] 중합성 치과용 조성물은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 자유-라디칼 중합성 단량체, 작용제, 및 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 화합물은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 결합을 함유하며 부가 중합을 거칠 수 있다. 유용한 에틸렌계 불포화 화합물의 예에는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 하이드록시-작용성 아크릴산 에스테르, 하이드록시-작용성 메타크릴산 에스테르, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0214] 그러한 자유-라디칼 중합성 화합물은 하기를 포함한다: 모노-, 다이- 또는 폴리-(메트)아크릴레이트(즉, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트), 예를 들어 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 아이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 글리세롤 트라이(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 1,2,4-부탄트라이올 트라이(메트)아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산다이올 다이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 소르비톨 헥스(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐다이메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-하이드록시)]-p-프로폭시페닐다이메틸메탄, 에톡실화 비스페놀 A 다이(메트)아크릴레이트, 및 트리스하이드록시에틸-아이소시아누레이트 트라이(메트)아크릴레이트; (메트)아크릴아미드(즉, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드), 예를 들어 (메트)아크릴아미드, 메틸렌 비스-(메트)아크릴아미드, 및 다이아세톤 (메트)아크릴아미드; 우레탄 (메트)아크릴레이트; (바람직하게는 분자량 200 내지 500의) 폴리에틸렌 글리콜의 비스-(메트)아크릴레이트; 및 비닐 화합물, 예를 들어 스티렌, 다이알릴 프탈레이트, 다이비닐 석시네이트, 다이비닐 아디페이트 및 다이비닐 프탈레이트. 다른 적합한 자유-라디칼 중합성 화합물은 실록산-작용성 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 필요하다면, 2개 이상의 자유-라디칼 중합성 화합물들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0215] 경화성 치과용 조성물은 또한 "다른 단량체"의 일 예로서 하이드록실 기 및 에틸렌계 불포화 기를 갖는 단량체를 함유할 수 있다. 그러한 재료의 예에는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트; 글리세롤 모노- 또는 다이-(메트)아크릴레이트; 트라이메틸올프로판 모노- 또는 다이-(메트)아크릴레이트; 펜타에리트리톨 모노-, 다이-, 및 트라이-(메트)아크릴레이트; 소르비톨 모노-, 다이-, 트라이-, 테트라-, 또는 펜타-(메트)아크릴레이트; 및 2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로폭시)페닐]프로판(bisGMA)이 포함된다. 적합한 에틸렌계 불포화 화합물은 미국 세인트루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)와 같은 매우

다양한 상업적 공급처로부터 입수가능하다.

[0216] 경화성 치과용 조성물은 하이드록실 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 비충전 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이상, 3 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상 포함할 수 있다. 이 조성물은 하이드록실 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 또는 60 중량% 이하 포함할 수 있다.

[0217] 본 명세서에 기재된 치과용 조성물은 "다른" 단량체의 일례로서 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물 형태의 하나 이상의 경화성 성분을 포함할 수 있다. 존재하는 경우, 중합성 성분은 선택적으로, 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 산 작용기는 탄소, 황, 인, 또는 붕소의 옥시산(즉, 산소-함유 산)을 포함한다. 그러한 산 작용성 "다른" 단량체는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제2005/017966호(팔사피(Falsafi) 등)에 기재된 바와 같은 치과용 조성물의 자가-접착 또는 자가-에칭에 기여한다.

[0218] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 산 작용기를 포함하는 에틸렌계 불포화 화합물은 에틸렌계 불포화체 및 산 및/또는 산-전구체 작용기를 갖는 단량체, 올리고머, 및 중합체를 포함하고자 하는 것이다. 산-전구체 작용기는, 예를 들어 무수물, 산 할라이드, 및 피로포스페이트를 포함한다. 산 작용기는 카르복실산 작용기, 인산 작용기, 포스폰산 작용기, 설폰산 작용기, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0219] 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물은, 예를 들어 α,β-불포화 산성 화합물, 예를 들어 글리세롤 포스페이트 모노(메트)아크릴레이트, 글리세롤 포스페이트 다이(메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트(예를 들어, HEMA) 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시에틸) 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시프로필) 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시)프로필옥시 포스페이트, (메트)아크릴옥시헥실 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시헥실) 포스페이트, (메트)아크릴옥시옥틸 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시옥틸) 포스페이트, (메트)아크릴옥시데실 포스페이트, 비스((메트)아크릴옥시데실) 포스페이트, 카프로락톤 메타크릴레이트 포스페이트, 시트르산 다이- 또는 트라이-메타크릴레이트, 폴리(메트) 아크릴화 올리고말레산, 폴리(메트)아크릴화 폴리말레산, 폴리(메트)아크릴화 폴리(메트)아크릴산, 폴리(메트)아크릴화 폴리카르복실-폴리포스폰산, 폴리(메트)아크릴화 폴리클로로인산, 폴리(메트)아크릴화 폴리설포네이트, 폴리(메트)아크릴화 폴리붕산 등을 포함하며, 이들은 성분으로서 사용될 수 있다. 또한, 불포화 카르본산, 예를 들어 (메트)아크릴산, 이타콘산, 방향족 (메트)아크릴화 산(예를 들어, 메타크릴화 트라이멜리트산), 및 이들의 무수물의 단량체, 올리고머 및 중합체가 사용될 수 있다.

[0220] 치과용 조성물은, 적어도 하나의 P-OH 모이어티를 갖는, 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 포함할 수 있다. 그러한 조성물은 자가-접착성이고 비-수성이다. 예를 들어, 그러한 조성물은 적어도 하나의 (메트)아크릴옥시 기 및 적어도 하나의 $-O-P(O)(OH)_x$ 기를 포함하는 제1 화합물(여기서, x = 1 또는 2이고, 적어도 하나의 $-O-P(O)(OH)_x$ 기와 적어도 하나의 (메트)아크릴옥시 기는 C_1-C_4 탄화수소 기에 의해 함께 연결됨); 적어도 하나의 (메트)아크릴옥시 기 및 적어도 하나의 $-O-P(O)(OH)_x$ 기를 포함하는 제2 화합물(여기서, x = 1 또는 2이고, 적어도 하나의 $-O-P(O)(OH)_x$ 기와 적어도 하나의 (메트)아크릴옥시 기는 C_5-C_{12} 탄화수소 기에 의해 함께 연결됨); 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물; 개시제 시스템; 및 충전제를 포함할 수 있다.

[0221] 경화성 치과용 조성물은 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 비충전 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이상, 3 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상 포함할 수 있다. 이 조성물은 산 작용기를 갖는 에틸렌계 불포화 화합물을 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 또는 60 중량% 이하 포함할 수 있다.

[0222] 경화성 치과용 조성물은 수지-개질된 유리 이오노머 시멘트, 예를 들어 미국 특허 제5,130,347호(미트라(Mitra)), 미국 특허 제5,154,762호(미트라), 미국 특허 제5,925,715호(미트라 등) 및 제5,962,550호(아카한(Akahane))에 기재된 것들을 포함할 수 있다. 그러한 조성물은 분말-액체 시스템, 페이스트-액체 시스템 또는 페이스트-페이스트 시스템일 수 있다. 대안적으로, 미국 특허 제6,126,922호(로찌(Rozzi))에 기재된 바와 같은 공중합체 제형이 고려된다.

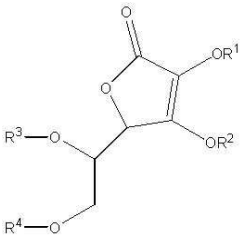
[0223] 화학 경질화성 조성물은 중합성 성분(예를 들어, 에틸렌계 불포화 중합성 성분)과, 산화제, 광불안정성 환원제 및 전이 금속 착물을 포함하는 산화환원제를 포함하는 산화 환원 경화 시스템을 포함한다.

[0224] 광불안정성 환원제, 전이 금속 착물, 및 산화제는 서로 반응하거나 달리 함께 작용하여 수지 시스템(에틸렌계 불포화 성분)의 중합을 개시할 수 있는 자유-라디칼을 생성한다. 일단 개시되면, 이러한 유형의 경화는 계속되는 조사에 의존하지 않으며 광의 부재 하에서 진행될 수 있다. 환원제 및 산화제는 전형적인 조건 하에서 이들

의 저장 및 사용을 가능하게 하기 위하여 충분한 저장 안정성이 있으며 바람직하지 않은 착색이 없는 것이 바람직하다.

[0225] 산화 환원 개시제 시스템의 환원제는 하기 화학식 2의 광불안정성 환원제이다:

[0226] [화학식 2]

[0227] 

[0228] 상기 식에서,

[0229] R^1 및 R^2의 각각은 H, 알킬, 아릴, 또는 R^{Photo}이되, R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 R^{Photo}이고;

[0230] R^{Photo}는 광불안정성 기이고;

[0231] R^3 및 R^4의 각각은 독립적으로 (도시된 산소를 포함하는) 에스테르, 에테르, 우레탄 또는 카르보네이트 작용기를 갖는, 아릴, 알킬, 또는 H이다.

[0232] 일부 바람직한 실시 형태에서, R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 중합성 성분 혼합물에서의 환원제의 용해성 및/또는 혼화성을 부여하기 위해 C_{12}-C_{30} 에테르, 에스테르, 우레탄 또는 카르보네이트 기이다.

[0233] 조사될 수 있으며 절단되거나 단편화되어 전이 금속을 방출하는 임의의 공지된 광불안정성 기가 사용될 수 있다. 문헌[Petr Klan et al., Photoremovable Protecting Groups in Chemistry and Biology: Reaction Mechanisms and Efficiency, Chem Reviews, 2013, vol. 113, pp 119-191] 및 문헌[Jacob Wirz et al., Photoremovable Protecting Groups: Reaction Mechanisms and Applications, Photochem. Photobiol. Sci., 2002, Vol. 1, pp. 441-458]을 참조할 수 있다.

[0234] 화학식 I을 참조하면, 유용한 광불안정성 기 "R^{photo}"는 페나실 기, 2-알킬페나실 기, 에틸렌-가교된 페나실 기, p-하이드록시페나실 기, 벤조인 기, o-니트로벤질 기, o-니트로-2-페네틸옥시카르보닐 기, 쿠마린-4-일 메틸 기, 벤질 기, o-하이드록실벤질 기, o-하이드록시나프틸 기, 2,5-다이하이드록실 벤질 기, 9-페닐티오잔틸 기, 9-페닐잔틸 기, 안트라퀴논-2-일 기, 8-할로-7-하이드록시퀴놀린-2-일 메틸 기, 피발로일글리콜 기를 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0235] 적합한 산화제가 또한 당업자에게 친숙할 것이며, 이에는 과황산 및 그의 염, 예를 들어 나트륨, 칼륨, 암모늄, 세슘 및 알킬 암모늄 염이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 바람직한 산화제에는 퍼옥사이드, 예를 들어 벤조일 퍼옥사이드, 하이드로퍼옥사이드, 예를 들어 쿠밀 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 및 아밀 하이드로퍼옥사이드뿐만 아니라, 전이 금속의 염, 예를 들어 염화코발트(III) 및 염화제2철, 황산세륨(IV), 과붕산 및 그의 염, 과망간산 및 그의 염, 과인산 및 그의 염, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0236] 하나 초과의 산화제 또는 하나 초과의 환원제를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 전이 금속 착물은 상기에 기재된 바와 같다.

[0237] 광중합성 조성물은 전형적으로 조성물의 다양한 성분들을 혼합함으로써 제조된다. 중합성 조성물이 공기의 존재 하에서 경화되지 않는 실시 형태의 경우, 개시제 시스템은 "안전한 광"(safe light) 조건(즉, 조성물의 조기 경질화를 야기하지 않는 조건) 하에서 조합된다. 혼합물을 제조할 때, 필요하다면, 적합한 불활성 용매가 사용될 수 있다.

[0238] 조성물을 방사선 공급원, 바람직하게는 UV 광원에 노출시킴으로써 경화가 달성된다. 250 nm 내지 800 nm의 화학 방사광(특히 320 내지 400 nm 파장의 청색광)을 방출하는 광원, 예를 들어 석영 할로겐 램프, 텅스텐-할로겐 램프, 수은 아크(arc), 탄소 아크, 저압, 중압, 및 고압 수은 램프, 플라즈마 아크, 발광 다이오드, UV LED 및 레이저를 사용하는 것이 편리하다. 일반적으로, 유용한 광원은 500 내지 1500 mW/㎠ 범위의 강도를 갖는다.

그러한 조성물을 경질화하기 위한 다양한 통상적인 광이 사용될 수 있다.

[0239] 노출은 여러 방식으로 달성될 수 있다. 중합성 조성물은 전체 경질화 공정(예를 들어, 약 2초 내지 약 60초)에 걸쳐 방사선에 계속해서 노출될 수 있지만, 본 개시제 시스템은 조성물을 단일 선량의 방사선에 노출시킨 후에 방사선 공급원을 제거하고, 중합이 일어나게 두는 것을 허용한다.

[0240] 유리한 실시 형태에서, 예를 들어 치과용 조성물이 치과용 수복재(예를 들어, 치과용 충전재 또는 크라운) 또는 치열교정용 시멘트로서 사용될 때, 치과용 조성물은 전형적으로 적절한 양의 (예를 들어, 나노입자) 충전제를 포함한다. 그러한 충전제의 양은 본 명세서에 추가로 기재된 바와 같이 최종 용도에 따른다. 그러한 조성물은 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 40 중량% 이상, 더 바람직하게는 45 중량% 이상, 그리고 가장 바람직하게는 50 중량% 이상의 충전제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 충전제의 총량은 90 중량% 이하, 바람직하게는 80 중량% 이하, 및 더 바람직하게는 75 중량% 이하의 충전제이다.

[0241] 충전된 치과용 복합 재료는 전형적으로 약 70, 75, 또는 80 MPa 이상의 직경 인장 강도(DTS) 및/또는 약 60, 또는 65, 또는 70 이상의 바콜 경도(Barcol Hardness)를 나타낸다. ISO 4049 경화 깊이는 약 4 내지 약 5 mm의 범위이며, 수복재에 적합한 구매가능한 (예를 들어, 충전된) 치과용 조성물에 비견된다.

[0242] 치과용 접착제로서 사용하기에 적합한 치과용 조성물은 선택적으로 또한 충전제를 조성물의 총 중량을 기준으로 1 중량%, 2 중량%, 3 중량%, 4 중량%, 또는 5 중량% 이상의 양으로 포함할 수 있다. 그러한 실시 형태의 경우, 충전제의 총 농도는 조성물의 총 중량을 기준으로 40 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 그리고 더 바람직하게는 15 중량% 이하의 충전제이다.

[0243] 충전제는 치과용 수복 조성물 등에 현재 사용되고 있는 충전제와 같은, 치과 응용에 사용되는 조성물에 혼입하기에 적합한 하나 이상의 매우 다양한 재료로부터 선택될 수 있다.

[0244] 충전제는 무기 재료일 수 있다. 충전제는 또한, 중합성 수지에 불용성이고 선택적으로 무기 충전제로 충전된 가교결합된 유기 재료일 수 있다. 충전제는 일반적으로 비-독성이며, 입 안에서 사용하기에 적합하다. 충전제는 방사선 불투과성(radiopaque), 방사선 반투과성(radiolucent), 또는 방사선 투과성(nonradiopaque)일 수 있다. 치과 응용에서 사용되는 바와 같은 충전제는 전형적으로 본질상 세라믹이다.

[0245] 적합한 무기 충전제 입자는 석영(즉, 실리카), 서브마이크로미터의 실리카, 지르코니아, 서브마이크로미터의 지르코니아, 및 미국 특허 제4,503,169호(란드클레브)에 기재된 유형의 비-유리질 마이크로입자를 포함한다.

[0246] 또한, 충전제는 산-반응성 충전제일 수 있다. 적합한 산-반응성 충전제는 금속 산화물, 유리, 및 금속 염을 포함한다. 전형적인 금속 산화물은 산화바륨, 산화칼슘, 산화마그네슘, 및 산화아연을 포함한다. 전형적인 유리는 붕산염 유리, 인산염 유리, 및 플루오로알루미노규산염("FAS") 유리를 포함한다. FAS 유리는, 유리가 경질화성 조성물의 성분들과 혼합될 때 경질화된 치과용 조성물이 형성되도록 전형적으로 충분한 용출성 양이온을 포함한다. 유리는 또한 전형적으로 충분한 용출성 불화물 이온을 포함하여, 경질화된 조성물이 우식 억제 특성을 가질 것이다. 유리는 FAS 유리 제조업계의 숙련자에게 잘 알려진 기술을 사용하여 불화물, 알루미나, 및 다른 유리-형성 성분들을 함유하는 용융물로부터 제조할 수 있다. FAS 유리는 전형적으로 충분하게 미분된 입자 형태여서, 다른 시멘트 성분과 편리하게 혼합될 수 있고, 생성된 혼합물은 입 안에서 사용될 때 잘 작용할 것이다.

[0247] 일반적으로, FAS 유리의 평균 입자 크기(전형적으로, 직경)는, 예를 들어 침강 입자 크기 분석기를 사용하여 측정할 때, 12 마이크로미터 이하, 전형적으로는 10 마이크로미터 이하, 그리고 더 전형적으로는 5 마이크로미터 이하이다. 적합한 FAS 유리는 당업자에게 잘 알려져 있을 것이며, 매우 다양한 상업적 공급처로부터 입수가능하며, 현재 입수가능한 유리 이오노머 시멘트에서 많이 발견되는데, 이러한 유리 이오노머 시멘트는, 예를 들어 상표명 비트리머(VITREMER), 비트리본드(VITREBOND), 릴라이 엑스 루팅 시멘트(RELY × LUTING CEMENT), 릴라이 엑스 루팅 플러스 시멘트(RELY × LUTING PLUS CEMENT), 포탁-필 퀵(PHOTAC-FIL QUICK), 케탁-몰러(KETAC-MOLAR), 및 케탁-필 플러스(KETAC-FIL PLUS)(미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 이에스피이 덴탈 프로덕츠(3M ESPE Dental Products)), 후지(FUJI) II LC 및 후지 IX(일본 도쿄 소재의 지-씨 덴탈 인더스트리얼 코포레이션(G-C Dental Industrial Corp.)) 및 켐필 수퍼리어(CHEMFIL Superior)(미국 펜실베이니아주 요크 소재의 덴트스플라이 인터내셔널(Dentsply International))로 구매가능한 것들이다. 필요하다면, 충전제들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0248] 다른 적합한 충전제가 미국 특허 제6,387,981호(장(Zhang) 등) 및 제6,572,693호(우(Wu) 등)뿐만 아니라 국제출원 공개 WO 01/30305호(장 등), 미국 특허 제6,730,156호(윈디쉬(Windisch) 등), 국제출원 공개 WO01/30307호

(장 등), 및 국제출원 공개 WO 03/063804호(우 등)에도 개시되어 있다. 이들 참고문헌에 기재된 충전제 성분은 나노크기의 실리카 입자, 나노크기의 금속 산화물 입자, 및 이들의 조합을 포함한다. 나노충전제는 또한 미국 특허 제7,090,721호(크레이그 등), 제7,090,722호(버드 등) 및 제7,156,911호; 그리고 미국 특허 제7,649,029호(콜브 등)에 기재되어 있다.

[0249] 적합한 유기 충전제 입자의 예에는 충전 또는 비충전 분쇄된 폴리카르보네이트, 폴리에폭사이드, 폴리(메트)아크릴레이트 등이 포함된다. 일반적으로 사용되는 치과용 충전제 입자는 석영, 서브마이크로미터의 실리카, 및 미국 특허 제4,503,169호(란드클레브)에 기술된 유형의 비-유리질 마이크로입자이다.

[0250] 이들 충전제의 혼합물이 또한 사용될 수 있을 뿐만 아니라 유기 재료 및 무기 재료로부터 제조된 조합형 충전제도 사용될 수 있다.

[0251] 충전제는 본질상 미립자 또는 섬유질(fibrous)일 수 있다. 미립자 충전제는 일반적으로, 20:1 이하, 및 더 보편적으로는 10:1 이하의 길이 대 폭 비, 또는 종횡비를 갖는 것으로 정의될 수 있다. 섬유는 20:1 초과, 또는 더 보편적으로는 100:1 초과의 종횡비를 갖는 것으로 정의될 수 있다. 입자의 형상은 구형에서 타원형까지, 또는 플레이크(flake)나 디스크와 같이 더 평면형인 것까지 다양할 수 있다. 거시적인 특성은 충전제 입자의 형상, 특히 형상의 균일성에 크게 좌우할 수 있다.

[0252] 마이크로미터-크기의 입자는 경화 후 마모 특성을 개선하는 데 매우 효과적이다. 대조적으로, 나노규모(nanoscopic) 충전제는 점도 및 요변성 개질제로서 일반적으로 사용된다. 그의 작은 크기, 높은 표면적, 및 관련 수소 결합으로 인해, 이러한 재료는 응집된 네트워크로 집합되는 것으로 알려져 있다.

[0253] 일부 실시 형태에서, 치과용 조성물은 바람직하게는 약 0.100 마이크로미터(즉, 미크론) 미만, 및 더 바람직하게는 0.075 마이크로미터 미만의 평균 1차 입자 크기를 갖는 나노규모 미립자 충전제(즉, 나노입자를 포함하는 충전제)를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "1차 입자 크기"는 회합되지 않은 단일 입자의 크기를 지칭한다. 평균 1차 입자 크기는 경질화된 치과용 조성물의 얇은 샘플을 자르고 300,000 배율에서 투과 전자 현미경 사진을 사용하여 약 50 내지 100개의 입자의 입자 직경을 측정하고 그 평균을 계산함으로써 결정될 수 있다. 충전제는 단일 모드 또는 다중 모드(예를 들어, 이중 모드) 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 나노규모 미립자 재료는 전형적으로 약 2 나노미터(nm) 이상, 그리고 바람직하게는 약 7 nm 이상의 평균 1차 입자 크기를 갖는다. 바람직하게는, 나노규모 미립자 재료는 약 75 nm 이하 및 더 바람직하게는 약 20 nm 이하의 크기의 평균 1차 입자 크기를 갖는다. 그러한 충전제의 평균 표면적은 바람직하게는 약 20 제곱미터/그램(m^2/g) 이상, 더 바람직하게는 약 50 m^2/g 이상, 및 가장 바람직하게는 약 100 m^2/g 이상이다.

[0254] 일부 바람직한 실시 형태에서, 치과용 조성물은 실리카 나노입자를 포함한다. 적합한 나노크기의 실리카는 날코 케미칼 컴퍼니(Nalco Chemical Co.)(미국 일리노이주 네이퍼빌 소재)로부터 제품명 날코 콜로이달 실리카즈(NALCO COLLOIDAL SILICAS)로 구매가능하다. 예를 들어, 바람직한 실리카 입자는 날코 제품 1040, 1041, 1042, 1050, 1060, 2327 및 2329의 사용으로부터 획득될 수 있다.

[0255] 실리카 입자는 바람직하게는 실리카의 수성 콜로이드성 분산물(즉, 졸 또는 아쿠아졸(aquasol))로부터 제조된다. 콜로이드성 실리카는 전형적으로 실리카 졸 중 약 1 내지 50 중량%의 농도로 되어 있다. 상이한 콜로이드 크기를 갖는, 사용될 수 있는 콜로이드성 실리카 졸은 구매가능하며, 문헌[Surface & Colloid Science, Vol.6, ed. Matijevic, E., Wiley Interscience, 1973]을 참조한다. 충전제의 제조에 사용하기에 바람직한 실리카 졸은 수성 매체 중 비정질 실리카의 분산물(예를 들어, 날코 케미칼 컴퍼니에 의해 제조된 날코 콜로이드성 실리카) 및 나트륨 농도가 낮고 적합한 산과의 혼합에 의해 산성화될 수 있는 것들(예를 들어, 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. Dupont de Nemours & Co.)에 의해 제조된 루독스(Ludox) 콜로이드성 실리카 또는 날코 케미칼 컴퍼니로부터의 날코 2326)로서 공급된다.

[0256] 바람직하게는, 졸 내의 실리카 입자는 평균 입자 직경이 약 5 내지 100 nm, 더 바람직하게는 10 내지 50 nm, 그리고 가장 바람직하게는 12 내지 40 nm이다. 특히 바람직한 실리카 졸은 날코™ 1042 또는 2327이다.

[0257] 일부 실시 형태에서, 치과용 조성물은 지르코니아 나노입자를 포함한다. 미국 특허 제7,241,437호(다비드슨(Davidson) 등)에 기재된 바와 같이 열수 기술(hydrothermal technology)을 사용하여 적합한 나노크기의 지르코니아 나노입자가 제조될 수 있다.

[0258] 일부 실시 형태에서, 충전제를 중합성 수지의 굴절률에 (0.02 이내의 굴절률로) 굴절률 정합시키기 위하여, 더 낮은 굴절률(예를 들어, 실리카) 나노입자가 고 굴절률(예를 들어, 지르코니아) 나노입자와 조합하여 사용된다.

[0259] 일부 실시 형태에서, 나노입자는 나노클러스터(nanocluster)의 형태로서, 즉 경질화성 수지 중에 분산될 때조차도 입자들이 함께 덩어리를 형성하게 하는 비교적 약한 분자간 힘에 의해 회합된 2개 이상의 입자들의 집단이다.

[0260] 바람직한 나노클러스터는 비-중(non-heavy)(예를 들어, 실리카) 입자들과, 비정질 중금속 산화물 (즉, 원자 번호가 28보다 큰) 입자들, 예를 들어 지르코니아의 실질적으로 비정질인 클러스터를 포함할 수 있다. 나노클러스터의 1차 입자는 바람직하게는 평균 직경이 약 100 nm 미만이다. 적합한 나노클러스터 충전제는 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,730,156호(윈디쉬 등)에 기재되어 있다.

[0261] 일부 바람직한 실시 형태에서, 치과용 조성물은 충전제와 수지 사이의 결합을 향상시키기 위하여 유기금속 커플링제로 표면 처리된 나노입자 및/또는 나노클러스터를 포함한다. 유기금속 커플링제는 반응성 경화성 기, 예를 들어 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 기 등으로 작용화될 수 있으며, 실란, 지르코네이트 또는 티타네이트 커플링제를 포함할 수 있다. 바람직한 커플링제는 감마-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 감마-메르캅토프로필트라이에톡시실란, 감마-아미노프로필트라이메톡시실란 등을 포함한다.

[0262] 적합한 공중합성 또는 반응성 유기금속 화합물은 하기 일반 화학식을 가질 수 있다: $CH_2=C(R^{22})-R^{21}Si(OR)_nR_{3-n}$ 또는 $CH_2=C(R^{22})-C=OOR^{21}Si(OR)_nR_{3-n}$; 상기 식에서, R은 C_1-C_4 알킬이고, R^{21}은 2가 유기 헤테로하이드로카르빌 연결기, 바람직하게는 알킬렌이고; R^{22}는 H 또는 C1-C4 알킬이고; n은 1 내지 3이다. 바람직한 커플링제는 감마-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 감마-메르캅토프로필트라이에톡시실란, 감마-아미노프로필트라이메톡시실란 등을 포함한다.

[0263] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 만능(universal) 수복 복합재를 제공하며, 본 만능 수복 복합재는

[0264] a) 적어도 2개의 중합성 에틸렌계 불포화 기를 포함하는, 15 내지 30 중량%의 경화성 치과용 수지;

[0265] b) 70 내지 85 중량%의 무기 충전제, 바람직하게는 표면-개질된 충전제;

[0266] c) a) 100 중량부에 대해 0.1 내지 5 중량%의 산화 환원 개시제 시스템을 포함한다.

[0267] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 유동성 수복 (유동성) 복합재를 제공하며, 본 유동성 수복 (유동성) 복합재는

[0268] a) 적어도 2개의 중합성 에틸렌계 불포화 기를 포함하는, 25 내지 50 중량%의 경화성 치과용 수지;

[0269] b) 30 내지 75 중량%의 무기 충전제, 바람직하게는 표면-개질된 충전제;

[0270] c) a) 100 중량부에 대해 0.1 내지 5 중량%의 산화 환원 개시제 시스템을 포함하고, 상기 경화성 조성물은 개시제 및 2% 미만의 안정제, 안료 등을 추가로 포함한다.

[0271] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 수지 개질된 유리-이오노머 접착제를 제공하며, 본 수지 개질된 유리-이오노머 접착제는

[0272] a) 아크릴산, 예를 들어 이타콘산을 포함하는, 10 내지 25 중량%의 부분 (메트)아크릴화 폴리(메트) 아크릴산;

[0273] b) 5 내지 20 중량%의 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트;

[0274] c) 30 내지 60 중량%의 플루오로알루미노규산염(FAS) 산 반응성 유리;

[0275] d) 0 내지 20 중량%의 비-산 반응성 충전제, 바람직하게는 표면-처리된 비-산 반응성 충전제;

[0276] e) 10 내지 20 중량%의 물; 및

[0277] f) a) 내지 c) 100 중량부에 대해 0.1 내지 5 중량%의 산화 환원 개시제 시스템을 포함하고,

[0278] 상기 경화성 조성물은 개시제 및 2% 미만의 안정제, 또는 안료를 추가로 포함한다.

[0279] 바람직하게는 플루오로알루미노규산염은 실란 메타크릴레이트 표면-처리된 플루오로알루미노규산염이다.

[0280] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 치과용 접착제를 제공하며, 본 치과용 접착제는

[0281] a) 30 내지 80 중량%의 모노 (메트)아크릴레이트 단량체;

[0282] b) 1 내지 10 중량%의 다작용성 (메트)아크릴레이트 단량체;

[0283] c) 5 내지 60 중량%의 산 작용기(포스페이트, 포스포네이트, 카르복실레이트, 설폰산 포함)를 갖는 단량체;

[0284] d) 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 폴리(메트)아크릴산 메타크릴레이트 단량체;

[0285] e) a) 내지 d) 100 중량부에 대해 0.1 내지 5 중량%의 산화 환원 개시제 시스템,

[0286] f) a) 내지 d) 100 중량부에 대해 0 내지 30 중량%의 무기 충전제, 바람직하게는 표면 개질된 무기 충전제;

[0287] g) a) 내지 d) 100 중량부에 대해 0 내지 25 중량%의 용매;

[0288] h) a) 내지 d) 100 중량부에 대해 0 내지 25 중량%의 물; 및

[0289] 2% 미만의 안정제, 안료를 포함한다.

[0290] 일부 실시 형태에서, 치과용 조성물은 경화된 치과용 구조물과 상이한 초기 색상을 가질 수 있다. 광표백성(photobleachable) 또는 열변색성(thermochromic) 염료의 사용을 통해 조성물에 색상이 부여될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "광표백성"은 화학 방사선에 대한 노출 시의 색의 상실을 지칭한다. 본 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 0.001 중량% 이상의 광표백성 또는 열변색성 염료, 그리고 전형적으로는 0.002 중량% 이상의 광표백성 또는 열변색성 염료를 포함할 수 있다. 본 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 1 중량% 이하의 광표백성 또는 열변색성 염료, 그리고 더 전형적으로는 0.1 중량% 이하의 광표백성 또는 열변색성 염료를 포함한다. 광표백성 및/또는 열변색성 염료의 양은 그의 소광 계수, 초기 색상을 식별하는 사람의 시력, 및 원하는 색상 변화에 따라 달라질 수 있다. 적합한 열변색성 염료는, 예를 들어 미국 특허 제6,670,436호(버가스(Burgath) 등)에 개시되어 있다.

[0291] 광표백성 염료를 포함하는 실시 형태의 경우, 광표백성 염료의 색상 형성 및 표백 특성은, 예를 들어 산 강도, 유전 상수(dielectric constant), 극성, 산소량, 및 대기 중의 수분 함량을 포함한 다양한 인자에 따라 달라진다. 그러나, 염료의 표백 특성은 조성물을 조사하고 색상 변화를 평가함으로써 용이하게 결정될 수 있다. 광표백성 염료는 일반적으로 경질화성 수지 중에 적어도 부분적으로 가용성이다.

[0292] 광표백성 염료는, 예를 들어 로즈 벵갈(Rose Bengal), 메틸렌 바이올렛(Methylene Violet), 메틸렌 블루(Methylene Blue), 플루오레세인(Fluorescein), 에오신 옐로(Eosin Yellow), 에오신 Y, 에틸 에오신(Ethyl Eosin), 에오신 블루이시(Eosin bluish), 에오신 B, 에리트로신(Erythrosin) B, 에리트로신 옐로위시 블렌드(Erythrosin Yellowish Blend), 톨루이딘 블루(Toluidine Blue), 4',5'-다이브로모플루오레세인, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0293] 색상 변화는 화학 방사선에 의해 개시될 수 있는데, 화학 방사선은, 예를 들어 충분한 시간 동안 가시광 또는 근적외(IR)광을 방출하는 치과용 경화 라이트에 의해 제공되는 그러한 것이다. 조성물의 색상 변화를 개시하는 메커니즘은 수지를 경질화시키는 경질화 메커니즘과 별도로 또는 실질적으로 동시에 일어날 수 있다. 예를 들어, 중합이 화학적으로 개시(예를 들어, 산화 환원 개시)되거나 열적으로 개시될 때 조성물이 경질화될 수 있으며, 화학 방사선에 대한 노출 시에 경질화 공정에 이어서 초기 색상으로부터 최종 색상으로의 색상 변화가 일어날 수 있다.

[0294] 선택적으로, 조성물은 용매(예를 들어, 알코올(예를 들어, 프로판올, 에탄올), 케톤(예를 들어, 아세톤, 메틸에틸 케톤), 에스테르(예를 들어, 에틸 아세테이트), 다른 비수성 용매(예를 들어, 다이메틸포름아미드, 다이메틸아세트아미드, 다이메틸설폭사이드, 1-메틸-2-피롤리딘온)), 및 물을 함유할 수 있다.

[0295] 필요하다면, 조성물은 첨가제, 예를 들어 지시약, 염료, 안료, 억제제, 촉진제, 점도 개질제, 습윤제, 완충제, 라디칼 및 양이온성 안정제(예를 들어, BHT), 및 당업자에게 자명한 다른 유사한 성분들을 함유할 수 있다.

[0296] 추가적으로, 약제 또는 다른 치료용 재료가 치과용 조성물에 선택적으로 첨가될 수 있다. 예에는, 치과용 조성물에 종종 사용되는 유형의 불화물 공급원, 미백제, 항우식제(예를 들어, 자일리톨), 칼슘 공급원, 인 공급원, 재광화제(remineralizing agent)(예를 들어, 인산칼슘 화합물), 효소, 구강청정제, 마취제, 응혈제, 산 중화제, 화학요법제, 면역 반응 조절제, 요변성제(thixotrope), 폴리올, 항염증제, 항미생물제, 항진균제, 구강건조증 치료제, 감감작제(desensitizer) 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 또한, 임의의 상기 첨가제들의 조합이 사용될 수 있다. 그러한 첨가제들 중 임의의 하나의 선택 및 그의 양은 과도한 실험 없이 원하는 결과가 달성되도록 당업자에 의해 선택될 수 있다.

[0297] 경화성 치과용 조성물은 당업계에 공지된 바와 같이 치아와 같은 구강 표면을 처리하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 조성물은 치과용 조성물을 적용한 후에 경화시킴으로써 경질화될 수 있다. 예를 들어, 경화

성 치과용 조성물이 치과용 충전재와 같은 수복재로서 사용될 때, 이 방법은 일반적으로 경화성 조성물을 구강 표면(예를 들어, 캐비티)에 적용하고; 조성물을 경화시키는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 경화성 치과용 수복 재료의 적용 전에 치과용 접착제가 적용될 수 있다. 치과용 접착제는 또한 전형적으로, 고 충전 치과용 수복 조성물의 경화와 동시에 경화시킴으로써 경질화된다. 구강 표면을 처리하는 방법은, 치과용 물품을 제공하는 단계 및 치과용 물품을 구강(예를 들어, 치아) 표면에 접착시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0298] 다른 실시 형태에서, 조성물은 적용 전에 치과용 물품으로 경화될 수 있다. 예를 들어, 크라운과 같은 치과용 물품은 본 명세서에 기재된 경화성 치과용 조성물로부터 예비-형성될 수 있다. 치과용 복합재(예를 들어, 크라운) 물품은, 경화성 조성물을 몰드와 접촉해서 캐스팅하고 조성물을 경화시킴으로써, 본 명세서에 기재된 경화성 조성물로부터 제조될 수 있다. 대안적으로, 치과용 복합재 또는 물품(예를 들어, 크라운)은 먼저 밀 블랭크를 형성하는 조성물을 경화시키고, 이어서 조성물을 원하는 물품으로 기계적으로 밀링함으로써 제조될 수 있다.

[0299] 치아 표면을 처리하는 다른 방법은, 본 명세서에 기재된 바와 같은 치과용 조성물을 제공하는 단계로서, 상기 조성물은 제1 반완성(semi-finished) 형상을 갖는 (부분 경화된) 경화성, 자가-지지성(self-supporting), 가단성(malleable) 구조물의 형태인, 단계; 경화성 치과용 조성물을 대상의 입 안의 치아 표면 상에 두는 단계; 경화성 치과용 조성물의 형상을 맞추는(customizing) 단계; 및 경화성 치과용 조성물을 경질화시키는 단계를 포함한다. 맞춤(customization)은 환자의 입 안에서 또는 환자 입 외부의 모형 상에서 일어날 수 있으며, 예를 들어 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제7,674,850호(카림(Karim) 등)에 기재되어 있다.

[0300] 실시예

[0301] 달리 지시되지 않는 한, 모든 양 및 백분율은 중량 기준이다.

[0302] 사용한 재료:

[0303] 아세톤(미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 코포레이션(EMD Millipore Corporation))

[0304] Acm: 아크릴아미드(중국 지보 소재의 지보 신예 케미칼 컴퍼니(Zibo Xinye Chemical Company))

[0305] 암모늄 클로라이드(미국 뉴저지주 깁스타운 소재의 이엠디 케미칼스 인코포레이티드(EMD Chemicals, Inc.))

[0306] L-아스코르브산(미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar))

[0307] L-아스코르브산-6-팔미테이트(미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사)

[0308] BA: n-부틸 아크릴레이트(미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corporation))

[0309] BAYMOD 35.42(독일 쾰른 소재의 랑세스(Lanxess))

[0310] BDGMA: 부틸 다이글리콜 메타크릴레이트(독일 마를 소재의 에보닉 인더스트리즈(Evonik Industries))

[0311] 벤조플렉스(BENZOFLEX) 9-88, 가소제(미국 테네시주 킹즈포트 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Co.))

[0312] 벤질트라이부틸 암모늄 클로라이드(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0313] BisGMA: 2,2-비스[4-하이드록시-3-메타크릴로일옥시)프로폭시페닐]프로판(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0314] 4-브로모메틸-6,7-다이메톡시쿠마린(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0315] 캡-오-실(CAB-O-SIL) TS720(미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 캐보트 코포레이션(Cabot Corporation))

[0316] $CDCl_3$: 듀테로클로로포름(미국 매사추세츠주 앤도버 소재의 캠브리지 아이소토프 래보러토리즈(Cambridge Isotope Laboratories))

[0317] CH_2Cl_2: 다이클로로메탄(미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 코포레이션)

[0318] CHA: 사이클로헥실 아크릴레이트(미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카(TCI America))

[0319] CHMA: 사이클로헥실 메타크릴레이트(독일 마를 소재의 에보닉 인더스트리즈)

[0320] CHP: 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 80%, 공업용(영국 헤이샴 소재의 알파 에이사)

[0321] Cu(naph)2: 미네랄 스피릿 중 구리 (II) 나프테네이트(8% Cu)(미국 매사추세츠주 뉴버리포트 소재의 스템 케미칼스(Strem Chemicals))

[0322] $Cu(OAc)_2$: 구리 (II) 아세테이트(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0323] CSA: 10-캄포르설폰산(미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.))

[0324] 1,1-다이메톡시사이클로헥산(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0325] 4,5-다이메톡시-2-니트로벤질 알코올(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0326] 2,2-다이메톡시프로판(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0327] DMF: 다이메틸포름아미드(미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 코포레이션)

[0328] DMSO: 다이메틸설폭사이드(미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사)

[0329] d_6-DMSO: 다이메틸설폭사이드-d_6(미국 매사추세츠주 앤도버 소재의 캠브리지 아이소토프 래보러토리즈)

[0330] 드래고나이트(DRAGONITE) SW(미국 뉴욕주 뉴욕 소재의 어플라이드 미네랄스(Applied Minerals))

[0331] 2EHA: 2-에틸헥실 아크릴레이트(미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션)

[0332] ESS50F(미국 테네시주 존슨 시티 소재의 미니파이버스, 인코포레이티드(MiniFibers, Inc.))

[0333] 에틸-4-클로로아세토아세테이트(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0334] EtOAc: 에틸 아세테이트(미국 펜실베이니아주 래드너 소재의 브이더블유알 인터내셔널(VWR International))

[0335] EtOH: 에탄올(미국 뉴저지주 깁스타운 소재의 이엠디 케미칼스)

[0336] HCl: 1N 염산 수용액(미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재의 브이더블유알(VWR))

[0337] HDDA: 헥산다이올 다이아크릴레이트, 사토머 SR238B(미국 펜실베이니아주 워링턴 소재)

[0338] HDK H18(미국 미시간주 아드리안 소재의 바커 케미칼 코포레이션(Wacker Chemical Corp.))

[0339] HDK H-2000 소수성 발열성(pyrogenic) 실리카(바커 실리콘즈. 미국 미시간주 아드리안 소재의 바커 케미칼 코포레이션

[0340] HEMA: 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0341] 헥산(미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 코포레이션)

[0342] HPA: 하이드록시프로필 아크릴레이트(미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션)

[0343] IEM: 2-아이소시아나토에틸 메타크릴레이트(미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카(TCI America))

[0344] 아이소프로판올(미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 코포레이션)

[0345] K_2CO_3: 탄산칼륨(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0346] 크라톤(KRATON) 1192(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 크라톤)

[0347] MEK: 메틸 에틸 케톤(미국 펜실베이니아주 센터 밸리 소재의 제이. 티. 베이커(J. T. Baker))

[0348] MeOH: 메탄올(미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 코포레이션)

[0349] 메탄설폰산(미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니)

[0350] 3-메톡시페놀(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0351] $MgSO_4$: 황산마그네슘, 무수물(미국 뉴저지주 깁스타운 소재의 이엠디 케미칼스 인코포레이티드)

[0352] NaCl: 염화나트륨(미국 뉴저지주 깁스타운 소재의 이엠디 케미칼스 인코포레이티드)

[0353] $NaHCO_3$: 중탄산나트륨(미국 뉴저지주 깁스타운 소재의 이엠디 케미칼스 인코포레이티드)

[0354] Na_2SO_4: 황산나트륨(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0355] 2-니트로벤질 브로마이드(미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사)

[0356] 삼브롬화인(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0357] 요요드화칼륨(미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마 알드리치)

[0358] 프로필렌 카르보네이트(미국 유타주 솔트 레이크 시티 소재의 헌츠맨 케미칼 코포레이션(Huntsman Chemical Corporation))

[0359] 사토머 SR203: 테트라하이드로푸릴 메타크릴레이트(미국 펜실베이니아주 워링턴 소재의 사토머)

[0360] 사토머 SR348: 에톡실화 비스페놀 A 다이메타크릴레이트(미국 펜실베이니아주 워링턴 소재의 사토머)

[0361] 사토머 SR350: 트라이메틸올 프로판 트라이메타크릴레이트(미국 펜실베이니아주 워링턴 소재의 사토머)

[0362] 사토머 SR541: 에톡실화(6) 비스페놀 A 다이메타크릴레이트(미국 펜실베이니아주 워링턴 소재의 사토머)

[0363] 시포머(SIPOMER) PAM200(벨기에 브뤼셀 소재의 솔베이(Solvay))

[0364] SiO_2: 표준 등급 실리카 겔(230 × 400 메시)(미국 조지아주 노르크로스 소재의 소르브테크(Sorbtech))

[0365] T-10 이형 라이너: 실리콘-코팅된 이형 라이너(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠(3M))

[0366] TDDM: 3차 도데실 메르캅탄(미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머)

[0367] TEGDMA: 테트라에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트(미국 오리건주 포틀랜드 소재의 티씨아이 아메리카)

[0368] THF: 테트라하이드로푸란(미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사)

[0369] 톨루엔(미국 매사추세츠주 빌레리카 소재의 이엠디 밀리포어 코포레이션)

[0370] 트라이에틸아민(미국 뉴저지주 깁스타운 소재의 이엠디 케미칼즈 인코포레이티드)

[0371] 바조(VAZO) 52: 2,2'-아조비스(2,4-다이메틸펜타테니트릴)(미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰(DuPont))

[0372] VTBN: 1300X33 VTBNX(미국 오하이오주 아크론 소재의 에머랄드 퍼포먼스 머티어리얼즈(Emerald Performance Materials); 메타크릴레이트-작용성 부타다이엔-아크릴로니트릴 액체 고무

[0373] Z250: 필테크(FILTEK) Z250 S/T 만능 수복재(Universal Restorative)(쓰리엠 에스피이(3M ESPE))

[0374] 시험 방법

[0375] 분자량 분포의 결정

[0376] 종래의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 화합물의 분자량 분포를 특성화하였다. 워터스 코포레이션(Waters Corporation; 미국 매사추세츠주 밀포드 소재)으로부터 입수한 GPC 장비는 고압 액체 크로마토그래피 펌프(모델 1515HPLC), 오토-샘플러(모델 717), UV 검출기(모델 2487), 및 굴절률 검출기(모델 2410)를 포함하였다. 크로마토그래프는 배리안 인코포레이티드(Varian Inc.)(미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재)로부터 입수가능한 5 마이크로미터 PLgel 믹스드(MIXED)-D 칼럼 2개를 구비하였다.

[0377] 중합체 또는 건조된 중합체 재료를 테트라하이드로푸란 중에 0.5%(중량/부피)의 농도로 용해시키고, 브이더블유알 인터내셔널(미국 펜실베이니아주 웨스트 체스터 소재)로부터 입수가능한 0.2 마이크로미터 폴리테트라플루오로에틸렌 필터를 통해 여과하여, 중합체 용액의 샘플을 제조하였다. 생성된 샘플을 GPC에 주입하고, 35℃로 유지되는 칼럼을 통해서 1 밀리리터/분의 속도로 용리시켰다. 선형 최소 자승 적합 분석(linear least squares fit analysis)을 사용하여 폴리스티렌 표준물로 시스템을 보정하여 보정 곡선을 확립하였다. 이러한 표준 보정 곡선에 대비하여 각각의 샘플에 대해 중량 평균 분자량(M_w) 및 다분산 지수(polydispersity index; 중량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나눈 것)를 계산하였다.

[0378] 정적 전단 시험 방법

[0379] (MEK 용액 상태의) 선택된 접착제 재료를 T-10 이형 라이너 상에 코팅하고 용매 오븐 내에서 30분 동안 70℃에

서 건조시켰다. 1" × 약 4"(2.5 cm × 약 10.2 cm) 크기인 배킹의 스트립의 단부 상에 1" × 1"(2.5 cm × 2.5 cm) 정사각형의 접착제가 있도록, 생성된 필름(약 5 밀(약 127 마이크로미터))을 T-10 이형 라이너로부터 프라이밍된 PET 배킹 상으로 전사함으로써 테이프 샘플을 제조하였다. 2" × 3" × 0.049"(5.1 cm × 7.6 cm × 0.12 cm) 강 기재를 톨루엔 및 아이소프로판올로 세척하여 준비하였다. 정사각형의 접착제를 강 기재에 도포하여, 비-코팅된 배킹 스트립이 아래로 현수된 상태로 접합부(bond)를 형성하였다. 일부 경우에, 접착제를 (배킹을 통해) 마이크로파 공급원으로부터의 UVA에 노출시켰다(총 노출은 개개의 실험에 따라 달라짐, D-벌브, 미국 메릴랜드주 게이터스버그 소재의 헤라우스 노블라이트 아메리카(Heraeus Noblelight America)). 이 접합부를 10-lb(4.5 kg) 고정 롤러로 롤링하고 18시간 동안 실온에 놓아 두었다. 1 kg 중량을 스트립에 매달고 접합 파괴 시간을 기록하였다.

[0380] 중첩 전단 시험 방법 샘플 제조

[0381] (EtOAc/MEK 용액 상태의) 선택된 접착제 재료를 T-10 이형 라이너 상에 코팅하고 용매 오븐 내에서 30분 동안 70℃에서 건조시켰다. 1" × 4" × 0.064"(2.5 cm × 10.2 cm × 0.16 cm) 알루미늄 기재를, 스카치-브라이트 제너럴 퍼포스 핸드 패드(SCOTCH-BRITE GENERAL PURPOSE HAND PAD) #7447(3M)로 말단 1"(2.54 cm)를 문지른 후에 아이소프로판올로 세척하고 공기-건조함으로써 준비하였다. 어느 하나의 기재의 문질러진 단부에 ½" × 1"(1.3 cm × 2.5 cm) 분량의 접착제 조성물을 도포하였다. 이형 라이너를 제거하고 조성물을 마이크로파 공급원으로부터의 UVA에 노출시켰다(총 노출은 개개의 실험에 따라 달라짐, D-벌브, 미국 메릴랜드주 게이터스버그 소재의 헤라우스 노블라이트 아메리카). 제2 기재를 조사된 샘플에 적용하여, 접합부(접합 면적 ½" × 1"(1.3 cm × 2.5 cm))를 폐쇄하였다. 10-lb(4.5 kg) 정적 롤러를 수평 및 수직으로 3회 가하여 조립체를 웨트 아웃하였다. 접합부를 대형 바인더 클립으로 클램핑하고 시험 전에 18 내지 24시간 동안 실온에 놓아 두었다.

[0382] 동적 중첩 전단 시험

[0383] 엠티에스 신테크 인장 시험기(MTS SINTECH TENSILE TESTER)를 사용하여 주위 온도에서 동적 중첩 전단 시험을 수행하였다. 시험 시편을 그립 내에 로딩하고 크로스헤드를 1분당 0.1"(0.25 cm)로 작동시켜, 파괴까지 시편에 하중을 가하였다. 파단 응력(stress at break)을 psi 단위로 기록하였고, 파스칼(또는 킬로파스칼)로 변환하였다.

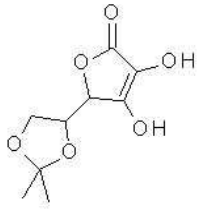
[0384] FTIR에 의한 경화 모니터링

[0385] 접착제 재료의 소형 디스크(약 12 mm 직경, 약 0.5 mm 두께)를 2개의 이형 라이너 사이에서 펀칭하였다. 이형 라이너를 제거하고 디스크를 2개의 유리 현미경 슬라이드 사이에 배치하였다: 장비는 (상부에서) 소형 바인더 클립으로 그리고 (하부에서) 미니 바인더 클립으로 부착된, 상부 슬라이드(1" × 3"(2.5 cm × 7.6 cm), 미리 세정됨, VWR 48300-025) + 실리콘 고무 개스킷(32 밀, 1" × 3"(2.5 cm × 7.6 cm)) + 하부 슬라이드(2" × 3"(5.1 cm × 7.6 cm), 미리 세정됨, VWR 48382-179)로 이루어졌다. 개스킷은, 접착제의 디스크가 슬라이들 사이에서 압축될 때 측방향으로 팽창할 수 있는 공간을 허용하도록 절단된 정사각형을 그 중심에 갖는다. 니콜레트(Nicolet) IR iS50 분광계(미국 매사추세츠주 월섬 소재의 니콜레트 써모 피셔 사이언티픽 인코포레이티드(Nicolet Thermo Fisher Scientific Inc.)) 상에서 초기 스펙트럼을 취하였다. 조사 후 또는 조사 동안 다양한 시간에 또한 스펙트럼을 취하였다. 6221 내지 6100 cm^{-1} 사이의 메타크릴레이트 피크의 소실에 의해 경화 정도를 판단하였다.

[0386] 제조예

[0387] 제조예 1(PE-1): 5,6-O-아이소프로필리덴-L-아스코르브산(p-AA)의 합성

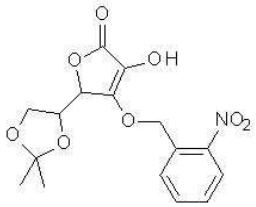
[0388] 이 재료를 선행 문헌[Bioorg. Med. Chem. 2003, vol. 11, 827]에 따라 제조하였다. 아세톤(200 mL) 중 L-아스코르브산(20.0 g, 114 mmol)의 현탁액에 2,2-다이메톡시프로판(20.4 g, 196 mmol) 및 10-캄포르설폰산(1.32 g, 5.68 mmol)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하였다. 생성된 슬러리에 대략 0.6 g의 트라이에틸아민을 첨가하였다. 헥산의 일부분을 혼합물에 첨가하고, 백색 침전물을 진공 여과를 통해 수집하고, 추가의 헥산으로 세척하였다. 재료를 진공 하에 건조시켜 원하는 생성물(21.0 g, 86% 수율)을 얻었다. ^{1}H NMR은 원하는 생성물과 일치하였다.



[0389]

[0390] 제조예 2(PE-2): 니트로벤질-보호된 p-AA의 합성

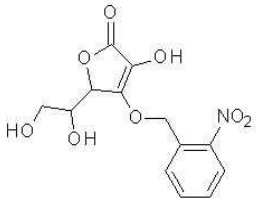
[0391] 탄산칼륨(3.03 g, 21.9 mmol)을 40 ml의 1:1 THF/DMSO 중 p-AA(4.73 g, 21.9 mmol)의 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 이어서, 20 mL의 1:1 THF/DMSO 중 2-니트로벤질 브로마이드(4.73 g, 21.9 mmol)의 용액을 10분에 걸쳐 첨가 깔때기를 통해 적가하였다. 생성된 혼합물을 질소 분위기 하에서 하룻밤 교반하였고, 이는 그 동안에 색이 어두운 주황색으로 되었다. 감압 하에 THF를 제거한 후에, 대략 200 mL의 H_2O를 혼합물에 첨가하고, 이어서 EtOAc(3x)로 추출하였다. 합한 유기층을 H_2O(3x) 및 NaCl 포화 수용액으로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 황색 고체로 농축하였다. 이 재료를, 2:1 헥산/EtOAc을 사용한 트리츄레이션(trituration)에 의해 정제하여 4.47 g의 생성물을 담황색 고체로서 얻었다(58% 수율). ^{1}H NMR은 원하는 생성물과 일치하였다.



[0392]

[0393] 제조예 3(PE-3): 니트로벤질-보호된 아스코르브산의 합성

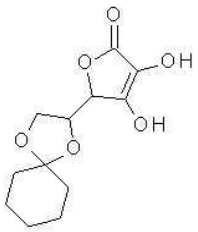
[0394] p-AA(4.40 g, 12.5 mmol)를 80 mL의 1:1 THF/1N HCl 수용액에 용해시키고, 생성된 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하였다. THF를 감압 하에 제거하고, 남아 있는 수성층을 EtOAc(3x)로 추출하였다. 이어서, 합한 유기층을 NaCl 포화 수용액으로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 농축하여 황갈색 고체를 얻었다. 이 재료를, 1:1 헥산/EtOAc을 사용한 트리츄레이션에 의해 정제하여 3.03 g의 생성물을 백색 고체로서 얻었다(78% 수율). ^{1}H NMR은 원하는 생성물과 일치하였다.



[0395]

[0396] 제조예 4(PE-4): 5,6-O-사이클로헥실리덴-L-아스코르브산(cyc-AA)의 합성

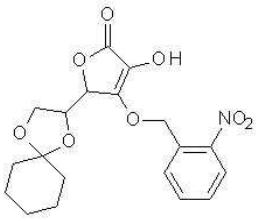
[0397] 100 mL 아세톤 중 L-아스코르브산(10.0 g, 56.8 mmol)의 현탁액에 1,1-다이메톡시사이클로헥산(13.9 g, 96.6 mmol) 및 10-캄포르설폰산(0.66 g, 2.84 mmol)을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 질소 분위기 하에 실온에서 교반하였고, 이는 천천히 투명한 거의 무색의 용액으로 되었다. 48시간 후에, 용액은 색이 담황색으로 되었다. 대략 0.4 g의 트라이에틸아민을 첨가하여, 용액이 다시 거의 무색으로 되었다. 감압 하에 용매를 제거하여 백색 고체를 얻었고, 이것을 9:1 헥산/EtOAc 혼합물로 트리츄레이션하였다. 여과를 통해 침전물을 수집하고 진공 하에서 건조시켜 생성물을 백색 고체(13.0 g, 89% 수율)로서 얻었다. ^{1}H NMR 신호는 원하는 생성물과 일치하였다.



[0398]

[0399] 제조예 5(PE-5): 니트로벤질-보호된 cyc-AA의 합성

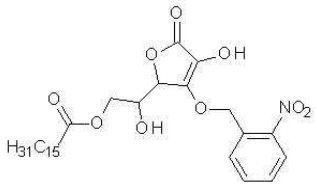
[0400] 탄산칼륨(2.63 g, 19.0 mmol)을 50 ml의 1:1 THF/DMSO 중 cyc-AA(4.87 g, 19.0 mmol)의 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 이어서, 40 mL의 1:1 THF/DMSO 중 2-니트로벤질 브로마이드(4.11 g, 19.0 mmol)의 용액을 45분에 걸쳐 첨가 깔때기를 통해 적가하였다. 생성된 혼합물을 질소 분위기 하에서 하룻밤 교반하였고, 이는 그 동안에 색이 어두운 주황색으로 되었다. 대략 200 mL의 H_2O를 혼합물에 첨가하고, 이어서 EtOAc(3x)로 추출하였다. 합한 유기층을 NaCl 포화 수용액으로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 주황색 오일로 농축하였다. 이 재료를 흡인 필터 크로마토그래피(SiO_2, 4:1로부터 2:1로의 헥산/EtOAc의 경사(ramp) 용리액)를 통해 정제하여 4.21 g의 생성물을 황색 오일로서 얻었고, 이것은 진공 하에서 발포한다(57% 수율). ^{1}H NMR은 원하는 생성물과 일치하였다.



[0401]

[0402] 제조예 6(PE-6): 니트로벤질 아스코르브산 팔미테이트(NBAscPalm)의 합성

[0403] 탄산칼륨(1.38 g, 10.0 mmol)을 40 ml의 1:1 THF/DMSO 중 아스코르빌 팔미테이트(4.15 g, 10.0 mmol)의 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 이어서, 20 mL의 1:1 THF/DMSO 중 2-니트로벤질 브로마이드의 용액을 10분에 걸쳐 첨가 깔때기를 통해 적가하였다. 생성된 혼합물을 질소 분위기 하에서 70시간 동안 교반하였고, 이는 그 동안에 색이 어두운 주황색으로 되었다. 대략 200 mL의 H_2O를 혼합물에 첨가하고, 이어서 EtOAc(3x)로 추출하였다. 합한 유기층을 염수로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 주황색 오일로 농축하였다. 이 재료를 흡인 필터 크로마토그래피(SiO_2, 5:1로부터 3:1로의 헥산/EtOAc의 경사 용리액)를 통해 정제하여 2.27 g의 생성물을 밝은 황갈색 고체로서 얻었다(41% 수율). ^{1}H NMR은 원하는 생성물과 일치하였다.



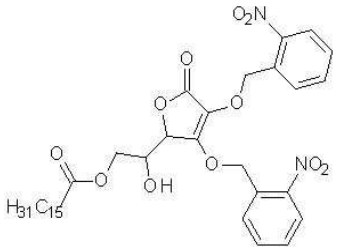
[0404]

[0405] NBAscPalm

[0406] 제조예 7(PE-7): 비스-니트로벤질 아스코르브산 팔미테이트(NB_2AscPalm)의 합성

[0407] 오븐 건조된 250 mL RB 플라스크를 질소 하에서 냉각하였다. 플라스크를 교반 막대, L-아스코르브산-6-팔미테이트(9.53 g, 23.0 mmol), 및 탄산칼륨(3.18 g, 23.0 mmol)으로 채웠다. 이어서, 플라스크를 질소로 퍼징한 후에, 60 mL THF 및 60 mL DMSO를 첨가하였다. 혼합물을 질소 하에 실온에서 10분 동안 교반하였다. 플라스크를 다시 질소로 퍼징한 후에, 2-니트로벤질 브로마이드(4.97 g, 23.0 mmol)를 첨가하였다. 이 혼합물을 10분 동안 질소로 퍼징하고, 5일 동안 (플라스크를 포일로 감싼 채로) 질소 하에 실온에서 교반하였다. 다음으로, 120 mL의 NaCl 포화 수용액을 혼합물에 첨가한 후에, 100 mL 에틸 아세테이트를 첨가하였다. 생성된 혼합물을

진탕하고 분리하고, 수성층을 2개의 추가 분량의 120 mL 에틸 아세테이트로 추출하였다. 생성된 유기층을 3x150 mL 물로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 적색 오일로 감압 하에 농축하였다. 이 오일은, 냉각 시에, 어두운 적색/갈색 고체로 응고되었고, 실온으로 되돌아 갈 때에 액화되지 않았다. d_6-DMSO 중 이러한 조(crude) 재료의 ^1H NMR은 약간의 불순물이 존재함을 나타내었다. 헥산 중 조 재료의 트리츄레이션 후의 여과는 일부 팔미트산을 제거하고 더 순수하지만 여전히 투명하지는 않은 재료를 남기는 것으로 나타났다. 박층 크로마토그래피는 2:1 헥산/EtOAc 매질에서 덜 극성인 불순물(RF = 0.50)과 함께 주요 생성물(RF = 0.16)을 나타내었다. 이들 조건을 사용하여 바이오타지 아이솔레라 원(BIOTAGE ISOLERA ONE) 자동 크로마토그래피 기기(미국 노스캐롤라이나주 샬롯 소재의 바이오타지 유에스에이(Biotage USA)) 상에서의 방법을 공식화하였다. 바이오타지 칼럼에 조 재료를 흘려보냈다. RF = 0.50 분획의 단리는 이것이 이중보호된 생성물(NB_2AscPalm)임을 나타내었다. 이중보호된 생성물의 단리된 수율은 0.520 g(3% 수율)이었다. RF = 0.16 분획의 단리는 이것이 상기에 나타낸 단일 보호된 생성물(PE-6)임을 나타내었다. 단일 보호된 생성물(NBAscPalm, PE-6)의 단리된 수율은 2.79 g(22% 수율)이었다.



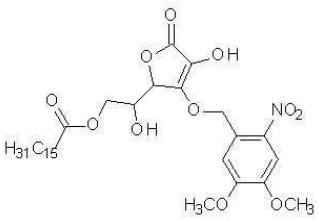
[0408]

[0409] NB_2AscPalm

[0410] 제조예 8(PE-8): 다이메톡시 니트로벤질 아스코르브산 팔미테이트의 합성

[0411] 단계 1: THF(200 mL) 중 4,5-다이메톡시-2-니트로벤질 알코올(10.7 g, 50.0 mmol)의 교반하는 용액에 질소 분위기 하에서 첨가 깔때기를 통해 THF(100 mL) 중 삼브롬화인(27.1 g, 100.0 mmol)의 용액을 적가하였다. 하룻밤 교반한 후에, THF를 감압 하에 제거하고, 잔류물을 $NaHCO_3$ 포화 수용액과 EtOAc 사이에서 분배시켰다. 이어서, 유기층을 NaCl 포화 수용액으로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 어두운 황색 오일로 농축하였다. 이 재료를 흡인 필터 크로마토그래피(SiO_2, 4:1로부터 3:1로의 헥산/EtOAc의 경사 용리액)를 통해 정제하였다. 생성물 분획을 농축하여 11.8 g의 1-(브로모메틸)-4,5-다이메톡시-2-니트로벤젠을 밝은 황색 고체(86% 수율)로서 얻었다.

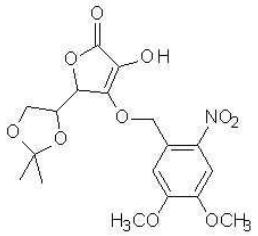
[0412] 단계 2: 탄산칼륨(1.38 g, 10.0 mmol)을 40 ml의 1:1 THF/DMSO 중 L-아스코르브산-6-팔미테이트(4.15 g, 10.0 mmol)의 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 이어서, 40 mL의 1:1 THF/DMSO 중 1-(브로모메틸)-4,5-다이메톡시-2-니트로벤젠(2.76 g, 10.0 mmol)의 용액을 30분에 걸쳐 첨가 깔때기를 통해 적가하였다. 생성된 혼합물을 질소 분위기 하에서 하룻밤 교반하였고, 이는 그 동안에 색이 어두운 주황색으로 되었다. 대략 200 mL의 H_2O를 혼합물에 첨가하고, 이어서 EtOAc(3x)로 추출하였다. 합한 유기층을 H_2O(2x) 및 NaCl 포화 수용액으로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 주황색 오일로 농축하였다. 이 재료를 흡인 필터 크로마토그래피(SiO_2, 4:1로부터 3:1로의 헥산/EtOAc의 경사 용리액)를 통해 정제하여 2.44 g의 생성물을 황색 오일로서 얻었고, 이것은 진공 하에서 발포한다(40% 수율). ^1H NMR은 원하는 생성물과 일치하였다.



[0413]

[0414] 제조예 9(PE-9): 다이메톡시 니트로벤질 p-AA의 합성

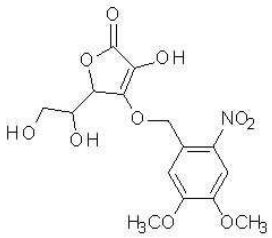
[0415] 탄산칼륨(2.07 g, 15.0 mmol)을 50 ml의 1:1 THF/DMSO 중 p-AA(3.24 g, 15.0 mmol)의 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 이어서, 50 mL의 1:1 THF/DMSO 중 1-(브로모메틸)-4,5-다이메톡시-2-니트로벤젠(PE-8에서와 같이 제조됨; 4.14 g, 15.0 mmol)의 용액을 10분에 걸쳐 첨가 깔때기를 통해 적가하였다. 생성된 혼합물을 질소 분위기 하에서 하룻밤 교반하였고, 이는 그 동안에 색이 어두운 주황색으로 되었다. 대략 200 mL의 H_2O를 혼합물에 첨가하고, 이어서 EtOAc(3x)로 추출하였다. 합한 유기층을 NaCl 포화 수용액으로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 주황색 오일로 농축하였다. 이 재료를 흡인 필터 크로마토그래피(SiO_2, 2:1로부터 1:1로의 헥산/EtOAc의 경사 용리액)를 통해 정제하여 3.50 g의 생성물을 황색 오일로서 얻었고, 이것은 진공 하에서 발포한다(57% 수율). ^1H NMR은 원하는 생성물과 일치하였다.



[0416]

[0417] 제조예 10(PE-10): 다이메톡시 니트로벤질 아스코르브산의 합성

[0418] 아이소프로필리덴 보호된 아스코르베이트 PE-9(3.50 g, 8.51 mmol)를 80 mL의 1:1 THF/1N HCl 수용액에 용해시키고, 생성된 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하였다. 이어서, 발포된 황색 침전물을 여과를 통해 제거하고, 추가의 H_2O로 세척하였다. 이어서, 여과액을 EtOAc(3x)로 추출하고, 합한 유기층을 NaCl 포화 수용액으로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 농축하여 2.50 g의 생성물을 황색 오일로서 얻었고, 이것은 진공 하에서 발포한다(79% 수율). ^1H NMR은 원하는 생성물과 일치하였다.



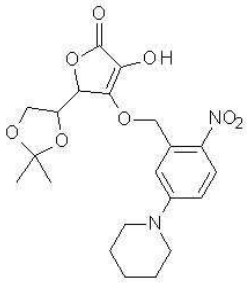
[0419]

[0420] 제조예 11(PE-11): 피페리디닐 니트로벤질 p-AA의 합성

[0421] 단계 1: (5-(피페리딘-1-일)-2-니트로벤질 알코올은 문헌[Org. Lett. 2007, 9, 5453]에서와 같이 제조하였다.) THF(30 mL) 중 5-(피페리딘-1-일)-2-니트로벤질 알콜(2.00 g, 8.46 mmol)의 교반하는 용액에 질소 분위기 하에서 첨가 깔때기를 통해 THF(20 mL) 중 삼브롬화인(4.58 g, 16.9 mmol)의 용액을 적가하였다. 하룻밤 교반한 후에, THF를 감압 하에 제거하고, 잔류물을 $NaHCO_3$ 포화 수용액과 EtOAc 사이에서 분배시켰다. 이어서, 유기층을 NaCl 포화 수용액으로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 어두운 황색 오일로 농축하였다. 이 재료를 흡인 필터 크로마토그래피(SiO_2, 4:1 헥산/EtOAc 용리액)를 통해 정제하였다. 생성물 분획을 농축하여 2.10 g의 5-(피페리딘-1-일)-2-니트로벤질 브로마이드를 황색 오일로서 얻었고 이것을 후속 단계에 즉시 사용하였다.

[0422] 단계 2: 탄산칼륨(0.97 g, 7.02 mmol)을 30 ml의 1:1 THF/DMSO 중 p-AA(1.52 g, 7.02 mmol)의 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 이어서, 20 mL의 1:1 THF/DMSO 중 5-(피페리딘-1-일)-2-니트로벤질 브로마이드의 용액을 10분에 걸쳐 첨가 깔때기를 통해 적가하였다. 생성된 혼합물을 질소 분위기 하에서 하룻밤 교반하였고, 이는 그 동안에 색이 어두운 주황색으로 되었다. 대략 200 mL의 H_2O를 혼합물에 첨가하고, 이어서 EtOAc(3x)로 추출하였다. 합한 유기층을 NaCl 포화 수용액으로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 주황색 오일로 농축하였다. 이 재료를 흡인 필터 크로마토그래피(SiO_2, 2:1로부터 3:2로의 헥산/EtOAc의 경사 용리액)를 통해 정제하여 1.85 g의 생성물을 주황색 오일로서 얻었고, 이것은 진공 하에서 발포한다(61%

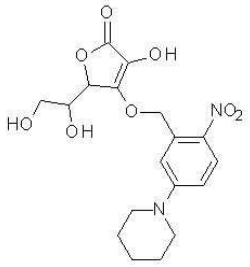
수율). ^{1}H NMR은 원하는 생성물과 일치하였다.



[0423]

[0424] 제조예 12(PE-12): 피페리디닐 니트로벤질 아스코르브산의 합성

[0425] 아이소프로필리덴 보호된 아스코르베이트 PE-11(1.85 g, 4.26 mmol)을 40 mL의 1:1 THF/1N HCl 수용액에 용해시키고, 생성된 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하였다. THF를 감압 하에 제거하고, 남아 있는 수성층을 EtOAc(3x)로 추출하였다. 이어서, 합한 유기층을 NaCl 포화 수용액으로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 농축하여 주황색 오일을 얻었다. 이 재료를 흡인 필터 크로마토그래피(SiO_2, 1:1로부터 1:4로의 헥산/EtOAc의 경사 용리액)를 통해 정제하여 1.20 g의 생성물을 주황색 고체로서 얻었다(71% 수율). ^{1}H NMR은 원하는 생성물과 일치하였다.



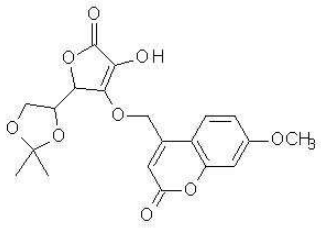
[0426]

[0427] 제조예 13(PE-13): 쿠마린-보호된 p-AA의 합성

[0428] 단계 1: 자석 교반 막대가 구비된 200 mL 둥근 바닥 플라스크에서, 3-메톡시페놀(3.72 g, 30.0 mmol) 및 에틸-4-클로로아세토아세테이트(7.41 g, 45.0 mmol)를 메탄설폰산(40 mL)에 첨가하고, 생성된 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하였다. 이어서, 혼합물을 파쇄된 얼음에 붓고, 생성된 침전물을 진공 여과를 통해 수집하고, 추가의 H_2O로 세척하였다. 이어서, 이 재료를 진공 하에서 건조시켜 본질적으로 정량적 수율의 4-클로로메틸-7-메톡시쿠마린을 베이지색 고체로서 얻었다.

[0429] 단계 2: 자석 교반 막대가 구비된 100 mL 둥근 바닥 플라스크에서, 4-클로로메틸-7-메톡시쿠마린(0.45 g, 2.00 mmol)을 아세톤(20 mL)에 용해시켰다. 요요드화칼륨(1.00 g, 6.02 mmol)을 첨가하고, 생성된 혼합물을 하룻밤 가열하여 환류시켰다. 아세톤을 감압 하에 제거하고, 잔류물을 H_2O와 EtOAc 사이에서 분배시켰다. 유기층을 NaCl 포화 수용액으로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 감압 하에 농축시켜 0.62 g의 4-요오도메틸-7-메톡시쿠마린을 황색-주황색 고체로서 얻었다(98% 수율).

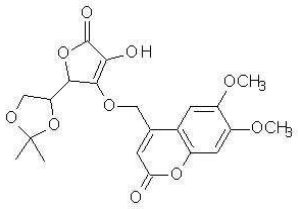
[0430] 단계 3: 탄산칼륨(0.55 g, 4.00 mmol)을 40 ml의 1:1 THF/DMSO 중 p-AA(0.86 g, 4.00 mmol)의 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 이어서, 40 mL의 1:1 THF/DMSO 중 4-요오도메틸-7-메톡시쿠마린(0.62 g, 2.00 mmol)의 용액을 30분에 걸쳐 첨가 깔때기를 통해 적가하였다. 생성된 혼합물을 질소 분위기 하에서 하룻밤 교반하였고, 이는 그 동안에 색이 주황색으로 되었다. THF를 감압 하에 제거하고, 대략 200 mL의 H_2O를 잔류물에 첨가한 다음, EtOAc(3x)로 추출하였다. 합한 유기층을 NaCl 포화 수용액으로 세척하고, $MgSO_4$로 건조시키고, 여과하고, 주황색 오일로 농축하였다. 이 재료를 흡인 필터 크로마토그래피(SiO_2, EtOAc 용리액)를 통해 정제하여 0.34 g의 생성물을 황색 오일로서 얻었고, 이것은 진공 하에서 발포한다(43% 수율). ^{1}H NMR은 원하는 생성물과 일치하였다.



[0431]

[0432] 제조예 14(PE-14): 다이메톡시 쿠마린-보호된 p-AA의 합성

[0433] 탄산칼륨(38 mg, 0.28 mmol)을 1 ml의 1:1 THF/DMSO 중 p-AA(61 mg, 0.28 mmol)의 용액에 첨가하였다. 이어서, 1 mL의 DMSO 중 4-브로모메틸-6,7-다이메톡시쿠마린(84 mg, 0.28 mmol)의 용액을 주사기를 통해 적가하였다. 생성된 혼합물을 질소 분위기 하에 하룻밤 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을, 2 mL의 H_2O의 첨가를 통해 켄칭(quenching)하고, 이어서 생성물을 EtOAc(3x)로 추출하였다. 합한 유기층을 Na_2SO_4로 건조시키고, 여과하고, 감압 하에 농축하였다. 헥산 중 50% 내지 80% EtOAc의 용리액 구배로 바이오타지 아이솔레라 플래시 칼럼 크로마토크래피(Biotage Isolera Flash Column Chromatography) 시스템을 사용하여 조 생성물을 정제하여, 생성물을 백색 고체로서 얻었다(55 mg, 45% 수율). ^{1}H NMR은 원하는 생성물과 일치하였다.



[0434]

[0435] 실시예 1(EX-1): PE-2 아스코르베이트를 사용하는 2-파트 제형

[0436] 대표적인 2-파트 치과용 복합 제형을 다음과 같이 제조하였다. "혼합물-A" 페이스트는, 표 1에 열거된 양에 따라, 중합성 메타크릴레이트-기반 단량체로서의 BisGMA와 TEGDMA의 1:1 혼합물, 아스코르베이트 개시제로서의 PE-2, 유동제로서의 HDK H-2000 건식 실리카(fumed silica), 및 충전제 재료로서의 Z250을 포함하였다. "혼합물-B" 페이스트는, 표 1에 열거된 양에 따라, BisGMA와 TEGDMA의 1:1 혼합물, 1:1 BisGMA / TEGDMA에 용해된 $Cu(OAc)_2$의 1.7 중량% 용액, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드(CHP), HDK H-2000 건식 실리카, 및 Z250 충전제를 포함하였다.

[0437] [표 1]

혼합물-A			혼합물-B		
재료	중량%	질량 (g)	재료	중량%	질량 (g)
BisGMA	20.00	2.00	BisGMA	18.30	1.83
TEGDMA	20.00	2.00	TEGDMA	18.30	1.83
--	--	--	$Cu(OAc)_2$ 용액*	1.40	0.14
PE-2	0.60	0.06	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	1.00	0.10	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250 충전제	58.40	5.84	Z250 충전제	59.00	5.90
총계	100.00	10.00	총계	100.00	10.00

*EX-1 의 "$Cu(OAc)_2$ 용액"은 1:1 BisGMA/TEGDMA 중 $Cu(OAc)_2$의 1.7 중량%

[0438] 용액으로서 제조하였고; 따라서 혼합물-B 페이스트는 0.024 중량% $Cu(OAc)_2$이었다.

[0439] EX-1의 2-파트 제형으로 경화 실험을 수행하기 위해, EX-1의 혼합물-A 파트 및 혼합물-B 파트의 각각의 60 mg 분량을 혼합 패드 상에 칭량하고 20초 동안 함께 수동 혼합하였다. 시간 = 30초에, 표 2에 요약된 바와 같이, 명시된 시간 동안 혼합물로부터 1.5 cm에 유지된 LX-400 LED 램프(캐나다 온타리오주 미시소가 소재의 루멘 다이나믹스(Lumen Dynamics))로 385 nm에서 혼합물을 조사하였다. 이어서, 치과용 탐침을 사용하여 재료의 경화

를 평가하였다. 경화된 재료의 첫 번째 고체 덩어리가 검출될 수 있을 때까지 경과된 시간으로서 작업 시간을 정의하였고, 전체 샘플이 고체로 경화된 때까지 경과된 시간으로서 완전 경화를 정의하였다. 결과는 표 2에 요약된 바와 같았다.

[0440] [표 2]

*

조사 시간 (초)	385 nm	
	작업 시간 (분)	완전 경화 (분)
0	>480	>480
1.0	1.50	>480
2.0	0.83	3.00
3.0	0.67	1.75
5.0	0.33	1.00
10.0	<0.17	1.00

*작업 시간 = 경화된 재료의 첫 번째 양이 검출될 수 있을 때까지의 시간;

[0441] 완전 경화 = 전체 페이스트 샘플이 경질화된 때까지의 시간.

[0442] 실시예 2(EX-2): PE-3 아스코르베이트를 사용하는 2-파트 제형

[0443] PE-2 아스코르베이트 개시제 대신에 PE-3 아스코르베이트 개시제를 사용하고 표 3에 요약된 양을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 2-파트 제형을 제조하였다.

[0444] [표 3]

혼합물-A			혼합물-B		
재료	중량%	질량 (g)	재료	중량%	질량 (g)
BisGMA	20.04	2.004	BisGMA	18.30	1.83
TEGDMA	20.03	2.003	TEGDMA	18.30	1.83
--	--	--	$Cu(OAc)_2$ 용액*	1.40	0.14
PE-3	0.53	0.053	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	1.00	0.100	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250 충전제	58.40	5.840	Z250 충전제	59.00	5.90
총계	100.00	10.000	총계	100.00	10.00

*EX-2 의 "$Cu(OAc)_2$ 용액"은 1:1 BisGMA/TEGDMA 중 $Cu(OAc)_2$ 의 1.7 중량% 용액으로서

[0445] 제조하였고; 따라서 혼합물-B 페이스트는 0.024 중량% $Cu(OAc)_2$ 이었다.

[0446] 실시예 3(EX-3): PE-6 아스코르베이트를 사용하는 2-파트 제형

[0447] PE-2 아스코르베이트 개시제 대신에 PE-6 아스코르베이트 개시제를 사용하고 표 4에 요약된 양을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 2-파트 제형을 제조하였다.

[0448] [표 4]

혼합물-A			혼합물-B		
재료	중량%	질량 (g)	재료	중량%	질량 (g)
BisGMA	19.83	1.983	BisGMA	18.30	1.83
TEGDMA	19.83	1.983	TEGDMA	18.30	1.83
--	--	--	$Cu(OAc)_2$ 용액*	1.40	0.14
PE-6	0.94	0.053	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	1.00	0.100	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250 충전제	58.40	5.840	Z250 충전제	59.00	5.90
총계	100.00	10.000	총계	100.00	10.00

*EX-3 의 "$Cu(OAc)_2$ 용액"은 1:1 BisGMA/TEGDMA 중 $Cu(OAc)_2$ 의 1.7 중량% 용액으로서

[0449] 제조하였고; 따라서 혼합물-B 페이스트는 0.024 중량% $Cu(OAc)_2$ 이었다.

[0450] 비교예 1(CE-1): p-AA를 사용하는 2-파트 제형

[0451] 표 5에 요약된 양으로, PE-2 아스코르베이트 개시제 대신에 p-AA(PE-1)를 아스코르베이트 개시제로서 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1에 대해 사용된 방법에 따라 2-파트 제형의 비교예를 제조하였다.

[0452] [표 5]

혼합물-A			혼합물-B		
재료	중량%	질량 (g)	재료	중량%	질량 (g)
BisGMA	20.12	2.012	BisGMA	18.30	1.83
TEGDMA	20.11	2.011	TEGDMA	18.30	1.83
--	--	--	$Cu(OAc)_2$ 용액*	1.40	0.14
p-AA	0.37	0.037	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	1.00	0.100	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250 충전제	58.40	5.840	Z250 충전제	59.00	5.90
총계	100.00	10.000	총계	100.00	10.00

*CE-1 의 "$Cu(OAc)_2$ 용액"은 1:1 BisGMA/TEGDMA 중 $Cu(OAc)_2$ 의 1.7 중량%

[0453] 용액으로서 제조하였고; 따라서 혼합물-B 페이스트는 0.024 중량% $Cu(OAc)_2$ 이었다.

[0454] EX-1, EX-2, EX-3, 및 CE-1의 2-파트 제형으로 경화 실험을 수행하기 위해, 각각의 실시예의 혼합물-A 파트 및 혼합물-B 파트의 각각의 60 mg 분량을 혼합 패드 상에 칭량하고 20초 동안 함께 수동 혼합하였다. 시간 = 30초에, 표 6에 요약된 바와 같이, 명시된 시간 동안 혼합물로부터 1.5 cm에 유지된 LX-400 LED 램프(캐나다 온타리오주 미시소가 소재의 루멘 다이나믹스)로 385 nm에서 혼합물을 조사하였다. 이어서, 치과용 탐침을 사용하여 재료의 경화를 평가하였다. 경화된 재료의 첫 번째 고체 덩어리가 검출될 수 있을 때까지 경과된 시간으로서 작업 시간을 정의하였고, 전체 샘플이 고체로 경화된 때까지 경과된 시간으로서 완전 경화를 정의하였다. 결과는 표 6에 요약된 바와 같았다.

[0455] [표 6]

*

2-파트 제형	조사 (385 nm 에서 3 초)	작업 시간 (분)	완전 경화 (분)
CE-1	아니오	0.50	1.00
EX-1	아니오	>480	>480
	예	0.67	1.75
EX-2	아니오	>480	>480
	예	0.75	3.00
Ex-3	아니오	>480	>480
	예	1.08	9.00

*작업 시간 = 경화된 재료의 첫 번째 양이 검출될 수 있을 때까지의 시간;

[0456] 완전 경화 = 전체 페이스트 샘플이 경질화된 때까지의 시간.

[0457] 실시예 4(EX-4): PE-14 쿠마린-보호된 아스코르베이트를 사용하는 2-파트 제형

[0458] PE-2 아스코르베이트 재료 대신에 PE-14 아스코르베이트 재료를 사용하고 표 7에 요약된 양을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 방법에 따라 2-파트 제형을 제조하였다.

[0459] [표 7]

혼합물-A			혼합물-B		
재료	중량%	질량 (g)	재료	중량%	질량 (g)
BisGMA	19.90	0.995	BisGMA	18.95	1.895
TEGDMA	19.90	0.995	TEGDMA	18.95	1.895
--	--	--	$Cu(OAc)_2$ 용액*	0.10	0.01
PE-17	0.80	0.040	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	1.00	0.050	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250 충전제	58.40	2.920	Z250 충전제	59.00	5.90
총계	100.00	5.000	총계	100.00	10.00

*EX-4 의 "$Cu(OAc)_2$ 용액"은 1:1 BisGMA/TEGDMA 중 $Cu(OAc)_2$ 의 1.7 중량%

[0460] 용액으로서 제조하였고; 따라서 혼합물-B 페이스트는 0.002 중량% $Cu(OAc)_2$ 이었다.

[0461] 비교예 2(CE-2): p-AA를 사용하는 2-파트 제형

[0462] 표 8에 요약된 양으로, PE-2 아스코르베이트 개시제 대신에 p-AA(PE-1)를 아스코르베이트 개시제로서 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1에 대해 사용된 방법에 따라 2-파트 제형의 비교예를 제조하였다.

[0463] [표 8]

혼합물-A			혼합물-B		
재료	중량%	질량 (g)	재료	중량%	질량 (g)
BisGMA	20.1	1.005	BisGMA	18.95	1.895
TEGDMA	20.1	1.005	TEGDMA	18.95	1.895
--	--	--	$Cu(OAc)_2$ 용액*	0.10	0.010
p-AA	0.4	0.020	CHP	1.00	0.10
HDK H-2000	1.0	0.050	HDK H-2000	2.00	0.20
Z250 충전제	58.4	2.920	Z250 충전제	59.00	5.90
총계	100.0	5.000	총계	100.00	10.00

*CE-2 의 "$Cu(OAc)_2$ 용액"은 1:1 BisGMA/TEGDMA 중 $Cu(OAc)_2$ 의 1.7 중량%

[0464] 용액으로서 제조하였고; 따라서 혼합물-B 페이스트는 0.002 중량% $Cu(OAc)_2$ 이었다.

[0465] EX-4 및 CE-2의 2-파트 제형으로 경화 실험을 수행하기 위해, 각각의 실시예의 혼합물-A 파트 및 혼합물-B 파트의 각각의 60 mg 분량을 혼합 패드 상에 칭량하고 20초 동안 함께 수동 혼합하였다. 시간 = 30초에, 표 9에 요약된 바와 같이, 명시된 시간 동안 혼합물로부터 1.5 cm에 유지된 LX-400 LED 램프(캐나다 온타리오주 미시소가 소재의 루멘 다이나믹스)로 명시된 파장에서 혼합물을 조사하였다. 이어서, 치과용 탐침을 사용하여 재료의 경화를 평가하였다. 전체 샘플이 고체로 경화된 때까지 경과된 시간으로서 완전 경화를 정의하였다. 결과는 표 9에 요약된 바와 같았다.

[0466] [표 9]

*

2-파트 제형	조사 (파장, 시간)	완전 경화 (분)
CE-2	없음	1.00
EX-4	없음	>480
	365 nm, 5 초	<0.60
EX-4	없음	>480
	385 nm, 5 초	<0.60
Ex-4	없음	>480
	400 nm, 5 초	<0.60

*완전 경화 = 전체 페이스트 샘플이 경질화된 때까지의 시간.

[0467]

[0468] 실시예 5(EX-5): PE-2 아스코르베이트를 사용하는 2-파트 구조 접착제 제형

[0469] 대표적인 2-파트 구조 접착제 제형을 다음과 같이 제조하였다. "혼합물-A" 수지는, 표 10에 열거된 양에 따라, 중합성 메타크릴레이트-기반 단량체로서의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), HEMA에 용해된 5 중량% 벤질트라이부틸 암모늄 클로라이드로 이루어진 암모늄 클로라이드 용액, 및 HEMA에 용해된 1.7 중량% 구리 (II) 아세테이트로 이루어진 구리 (II) 아세테이트 용액을 포함하였다. "혼합물-B" 페이스트는, 표 11에 열거된 양에 따라, 벤조플렉스 9-88, 충전제로서의 캡-오-실 TS 건식 실리카, 아스코르베이트 개시제(p-AA 또는 PE-2), 및 쿠멘 하이드로퍼옥사이드(CHP)를 포함하였다.

[0470] [표 10]

재료	혼합물-A1		혼합물-A2		혼합물-A3	
	중량%	질량 (g)	중량%	질량 (g)	중량%	질량 (g)
HEMA	98.1	19.62	96.9	19.38	94.5	18.90
암모늄 클로라이드 용액*	1.2	0.24	2.4	0.48	4.8	0.96
$Cu(OAc)_2$ 용액**	0.7	0.14	0.7	0.14	0.7	0.14
총계	100.0	20.00	100.0	20.00	100.0	20.00

*"암모늄 클로라이드 용액"은 HEMA 중 20 중량% 벤질트라이부틸 암모늄 클로라이드였다.

**EX-5 의 "$Cu(OAc)_2$ 용액"은 HEMA 중 구리(II) 아세테이트의 1.7 중량% 용액으로서 제조하였고; 따라서 혼합물-A1, 혼합물-A2, 및 혼합물-A3 수지는 0.012 중량% 구리 (II) 아세테이트였다.

[0471]

[0472] [표 11]

재료	혼합물-B1		혼합물-B2	
	중량%	질량 (g)	중량%	질량 (g)
벤조플렉스 9-88	89.3	2.68	85.0	2.55
캡-오-실 TS720	1.7	0.05	1.7	0.05
p-AA	7.3	0.22	--	--
PE-2	--	--	11.6	0.35
CHP	1.7	0.05	1.7	0.05
총계	100.0	3.00	100.0	3.00

[0473]

[0474] EX-5의 2-파트 제형으로 경화 실험을 수행하기 위하여, 8 mL 유리 바이알에서 0.25 mL의 혼합물-B1 또는 혼합물-B2를 2.00 g의 혼합물-A1, 혼합물-A2, 또는 혼합물-A3에 첨가하고 가볍게 진탕하여 혼합하였다. 이어서, 명시된 시간 동안 유리 바이알에서 1 cm 이내에 유지된 LX-400 LED 램프(캐나다 온타리오주 미시소가 소재의 루멘 다이나믹스)로 365 nm에서 바이알을 조사하였다. 재료가 완전히 응고되어 더 이상 유동할 수 없는 시점으로서 작업 시간을 정의하였다. 조사 및 작업 시간은 표 12에 요약된 바와 같았다.

[0475] [표 12]

*

2-파트 제형	조사 (365 nm 에서의 초)	작업 시간 (분)
혼합물-A1 + 혼합물-B1	0	5.50
혼합물-A2 + 혼합물-B1	0	4.00
혼합물-A3 + 혼합물-B1	0	2.75
혼합물-A1 + 혼합물-B2	0	>480
	60	13.00
혼합물-A2 + 혼합물-B2	0	>480
	60	12.00
혼합물-A3 + 혼합물-B3	0	>480
	60	8.00

*작업 시간 = 재료가 완전히 응고되어 더 이상 유동할 수 없을 때까지의 시간

[0476]

[0477] 실시예 6(EX-6): 반응성 올리고머 제형의 제조

[0478] 단계 1: 표 13에 열거된 양에 따라 중합성 단량체로서의 2-에틸헥실 아크릴레이트(2EHA), *n*-부틸 아크릴레이트(BA), 아크릴아미드(Acm), 및 하이드록시프로필 아크릴레이트(HPA)로 이루어진 혼합물을 유리병 내의 메틸 에틸 케톤(MEK)에 용해시켰다. 이 혼합물을 통해 4분 동안 질소를 버블링하고, 이어서 병을 밀봉하고 런드로미터(Laundrometer) 회전 수조에 60℃에서 24시간 동안 넣었다 24시간 후에, 상기에 기재된 "분자량 분포의 결정" 방법에 따라 GPC를 사용하여 샘플을 분석하였고, M_w = 151,000이고, 사슬당 34.8개의 하이드록실 기를 갖는 것으로 결정되었다.

[0479] 단계 2: 표 13에 열거된 양의 2-아이소시아나토에틸 메타크릴레이트(IEM)를 유리병 내의 올리고머/MEK 용액에 첨가하였다. 밀봉된 병을 기계적 롤러 상에서 회전시키면서 24시간 동안 60℃에서 가열하였다. 생성된 올리고머("반응성 올리고머 A")는 사슬당 17개의 메타크릴레이트를 갖는 것으로 계산되었다. 표 13에서의 중량%는 2EHA, BA, Acm, 및 HPA의 총 중량에 대한 것이다.

[0480] [표 13]

실시예 6 에서 반응성 올리고머 A 의 조성

재료명	2EHA (g)	BA (g)	Acm (g)	HPA (g)	MEK (g)	단계 2 에서 첨가된 IEM (g)
반응성 올리고머 A	37.2 (60 중량%)	18.6 (30 중량%)	4.34 (7 중량%)	1.86 (3 중량%)	62.0	1.10

[0481]

[0482] 이어서, 표 14에 열거된 양에 따라, 상기에 기재된 반응성 올리고머 A를 에톡실화 비스페놀 A 다이메타크릴레이트(SR348, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머로부터 입수함), 쿠멘 하이드로퍼옥사이드(CHP), 구리(II) 나프테네이트($Cu(naph)_2$), 및 아스코르베이트 PE-7 또는 PE-8과 조합하여 제형을 제조하였다. 제형의 각각을 완전히 혼합하여 PE-7 또는 PE-8 아스코르베이트의 완전한 용해를 보장하였다.

[0483] [표 14]

실시예 6에 대한 제형

제형명	반응성 올리고머 A, MEK 중 50 중량% (g)	SR 348 (g)	CHP (g)	$Cu(naph)_2$ (g)	NBAscPalm (g)	NB_2AscPalm (g)
A2	20.0	1.0	0.025	0.032	0.023	--
B2	20.0	2.0	0.025	0.032	--	0.028

[0484]

[0485] 상기에 기재된 "정적 전단 시험 방법"에 따라 EX-6의 제형을 사용하는 정적 전단 실험을 수행하였다. 샘플을 EIT 파워퍽(POWERPUCK) II(미국 버지니아주 스터링 소재의 EIT)에 따라 대략 11 J/㎠의 UVA에 노출시키거나, 또는 UV 공급원에 노출시키지 않았다. 표 15에 열거된 얻어진 접합 파괴 시간(분 단위)은 3회 반복 측정으로부터의 평균이며, 표준 편차(분 단위)가 괄호 안에 열거되어 있다. 10,000분의 현수 시간 후에 시험을 중단하였고, 파괴된 샘플 각각에 대한 파괴 모드는 응집 파괴였다.

[0486] [표 15]

제형	광 노출 (약 11 J/cm^{2}의 UVA)	접합 파괴 시간 (분)
A2	아니오	10.7 (1.5)
	예	>10000
B2	아니오	3.0 (1.0)
	예	>10000

[0487]

[0488] 실시예 7(EX-7): 반응성 올리고머 제형의 제조

[0489] MEK 대신에 에틸 아세테이트(EtOAc)를 사용하고 표 16에 요약된 양을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 6에 기재된 방법에 따라 반응성 올리고머-함유 제형을 제조하였다. 2가지 반응성 올리고머 샘플의 조성이 동일함에 유의한다. 이들 사이의 차이는 오직 반응성 올리고머 B가 GPC에 따른 300,000(PDI 4.0)의 M_w를 갖는 반면, 반응성 올리고머 C의 M_w는 283,000(PDI 4.3)이라는 점이다. 이러한 차이는 중요하게 고려되지 않았다. 단계 2에서 첨가된 IEM의 양은 각각의 경우에 사슬당 9.3개의 메타크릴레이트를 제공하는 것으로 계산되었다. 각각의 반응성 올리고머 샘플에 대해, 단계 2에서 IEM와 함께 50 g의 MEK를 첨가하였고, 이는 최종 반응성 올리고머 용액이 EtOAc/MEK 중 40 중량% 고형물이었음을 의미한다.

[0490] [표 16]

실시예 7에 대한 반응성 올리고머 B 및 C의 조성

재료명	2EHA (g)	BA (g)	Acm (g)	HPA (g)	EtOAc (g)	단계 2에서 첨가된 IEM (g)
반응성 올리고머 B	62.0	30	5.0	3.0	100	0.480
반응성 올리고머 C	62.0	30	5.0	3.0	100	0.510

[0491]

[0492] 이어서, 표 17에 열거된 양에 따라, 실시예 6에서와 같이 제형을 제조하였다.

[0493] [표 17]

실시예 7에 대한 제형

제형명	반응성 올리고머 B, EtOAc/MEK 중 40 중량% (g)	반응성 올리고머 C, EtOAc/MEK 중 40 중량% (g)	SR 348 (g)	SR 350 (g)	CHP (g)	$Cu(naph)_2$ (g)	NBAscPalm (g)
A3	25.0	--	1.0	--	0.025	0.032	0.023
B3	25.0	--	2.0	--	0.025	0.032	0.023
C3	25.0	--	--	1.0	0.025	0.032	0.023
D3	25.0	--	--	2.0	0.025	0.032	0.023
E3	--	25.0	--	3.0	0.025	0.032	0.023
F3	--	25.0	--	4.0	0.025	0.032	0.023

[0494]

[0495] 상기에 기재된 "중첩 전단 시험 방법"에 따라 EX-7의 제형을 사용하는 중첩 전단 실험을 수행하였다. 샘플을 EIT 파워퍽 II(미국 버지니아주 스터링 소재의 EIT)에 따라 대략 2 J/㎠의 UVA에 노출시키거나, 또는 UV 공급원에 노출시키지 않았다. 표 18에 열거된 피크 응력 값 및 피크 하중 값은 3회 반복 측정으로부터의 평균이었다.

[0496] [표 18]

제형	광 노출 (약 2 J/cm^2)	피크 응력, psi (kPa)	피크 하중, lbf (뉴턴)	파괴 모드
A3	아니오	44.6 (307)	22.3 (99.2)	응집
	예	28.0 (193)	14.0 (62.3)	응집
B3	아니오	53.8 (371)	26.9 (120)	응집
	예	13.1 (90.3)	6.5 (29)	응집
C3	아니오	175.9 (1212)	87.9 (391)	응집
	예	139.1 (959)	69.6 (310)	응집
D3	아니오	170.8 (1177)	85.4 (380)	응집
	예	303.5 (2092)	151.7 (674.7)	접착
E3	아니오	100.4 (692)	50.2 (223)	응집
	예	394.3 (2720)	197.1 (876.7)	접착
F3	아니오	25.2 (174)	12.6 (56.0)	응집
	예	440.3 (3035)	220.2 (979.4)	접착

[0497]

[0498] 실시예 8(EX-8): FTIR에 의한 경화 모니터링

[0499] 반응성 올리고머 A 대신에 반응성 올리고머 B를 사용하고 표 19에 열거된 양을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 6에서와 같이 제형을 제조하였다.

[0500] [표 19]

실시예 8에 대한 제형

제형명	반응성 올리고머 B, EtOAc/MEK 중 40% (g)	SR 348 (g)	CHP (g)	$Cu(naph)_2$ (g)	NBAscPalm (g)	NB_2AscPalm (g)
A5	25.0	1.5	0.025	0.032	0.023	--
B5	25.0	1.5	0.025	0.032	--	0.028

[0501]

[0502] 상기 용액을 T-10 이형 라이너 상에 20 밀(약 510 마이크로미터) 두께로 코팅하고, 후속하여 70℃ 오븐에서 30분 동안 건조시켰다(최종 필름 두께 약 5 밀(약 127 마이크로미터)). 이어서, 필름을 3번 접어서 두께가 약 40

밀(약 1000 마이크로미터)이 되게 하였다. 이어서, 상기에 기재된 일반 절차 "FTIR에 의한 경화 모니터링"에 따랐다. 샘플의 조사는 퓨전 프로세서(Fusion Processor)(컨베이어-벨트 UV 시스템. LH10 퓨전 프로세서, 미국 메릴랜드주 게이터스버그 소재의 헤라우스 노블라이트 아메리카)를 통한 통과(pass)의 형태로 이루어졌다. 사양은 다음과 같았다: EIT 파워퍽 II에 의해 측정할 때 통과당 약 2 J/㎠ UVA(D-벌브에서 100% 출력). "시간 0"으로 지정된 시점에, 퓨전 프로세서를 통해 일부 샘플은 "1회 통과" 동안, 일부는 "2회 통과" 동안, 일부는 "4회 통과" 동안 노출시켰고, 일부는 "무 통과"로 노출시켰다(즉, 조사하지 않음 – 이들 샘플은 표 20에서 A5 및 B5로 지정됨). FTIR에서의 메타크릴레이트 피크(6221 내지 6100 cm^{-1}) 아래 면적을 사용하여 경화 정도를 모니터링하였다. 조사 후 다양한 시점에, 피크 아래 면적을 조사 전 면적과 비교하였고, 이러한 비교는 % 경화 값으로 이어졌다(메타크릴레이트의 소실은 경화와 동일시되었음). % 경화 결과가 하기에서 표 20에 나타나 있다.

[0503] [표 20]

실시예 8의 제형에 대한 경화 시간

A5, "무 통과"		B5, "무 통과"	
"시간 0" 후의 시간 (분)	% 경화	"시간 0" 후의 시간 (분)	% 경화
0	0.0	0	0.0
44	0.5	46	1.2
55	0.0	57	1.1
87	0.3	88	1.8
145	0.3	147	2.0
805	1.1	806	2.1
1446	0.8	1449	1.4
2922	1.1	2924	1.8
5676	1.4	5678	1.7
11501	1.2	11503	1.7
15421	3.0	15423	2.9
20019	3.3	20021	3.1
25939	4.5	25942	4.1
32733	4.5	32735	5.1
46073	4.5	46075	5.2
A5, 1 회 통과		B5, 1 회 통과	
조사 후 시간 (분)	% 경화	조사 후 시간 (분)	% 경화
0	0.0	0	0.0
2	0.8	3	1.2
6	1.3	8	0.4
15	0.5	16	0.3
66	1.4	68	1.0
125	4.6	127	2.6
785	18.9	787	25.9
1427	18.8	1430	28.1
2902	19.2	2904	28.0
A5, 2 회 통과		B5, 2 회 통과	
조사 후 시간 (분)	% 경화	조사 후 시간 (분)	% 경화
0	0.0	0	0.0
3	2.9	4	0.8
11	2.3	12	0.6
25	2.3	26	0.6
68	3.1	69	1.0
127	8.9	128	3.0
787	32.7	788	19.7
1430	32.4	1431	21.1
2904	32.7	2906	21.0
A5, 4 회 통과		B5, 4 회 통과	
조사 후 시간 (분)	% 경화	조사 후 시간 (분)	% 경화
0	0.0	0	0.0
4	3.7	5	3.3
13	4.6	14	2.7
25	4.7	26	2.7
67	8.1	68	3.6
125	12.0	127	6.4
786	23.8	787	29.2
1429	23.4	1431	29.0
2903	24.1	2905	29.3

[0504]

[0505] 실시예 9(EX-9): 제형화된 접착제에서 경화의 레오메트릭 모니터링

[0506] 표 21에 열거된 양에 따라 대표적인 접착제 제형을 제조하였다. 혼합물은 중합성 단량체로서의 부틸 다이글리콜 메타크릴레이트(BDGMA), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA), 사이클로헥실 메타크릴레이트(CHMA), 및 에톡실화 비스페놀 A 다이메타크릴레이트(SR348, 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 사토머로부터 입수함)뿐만 아니라, BAYMOD 35.42(BAYMOD), 시포머 PAM200(PAM), ESS50F, HDK H18, 드래고나이트 SW, 및 크라톤 1192로 이루어졌다.

[0507] [표 21]

실시예 9에 대한 제형

재료	중량%	질량 (g)
BDGMA	28.95	39.42
BAYMOD	7.96	10.84
HEMA	15.26	20.79
CHMA	11.91	16.22
PAM	3.14	4.27
ESS50F	1.05	1.42
HDK H18	1.05	1.42
드래고나이트	17.57	23.92
크라톤 1192	5.20	7.08
SR348	7.93	10.80
총계	100.0	136.20

[0508]

[0509] 이어서, 이 제형을 하기 대표적인 실시예에 나타난 바와 같이 제조된 2-파트 접착제 제형에 사용하였다. 각각의 실험에 대해, "혼합물-A"는 표 22에 열거된 양에 따라 프로필렌 카르보네이트, 테트라하이드로푸란(THF), PE-7 아스코르베이트, 및 쿠멘 하이드로퍼옥사이드(CHP)로 이루어졌다. "혼합물-B"는 표 22에 열거된 양에 따라 제형 EX-9 및 구리 (II) 나프테네이트($Cu(naph)_2$)로 이루어졌다.

[0510] [표 22]

혼합물-A		혼합물-B	
재료	질량 (g)	재료	질량 (g)
프로필렌 카르보네이트	0.500	EX-9 로부터의 제형	10.000
THF	0.500	$Cu(naph)_2$	0.050
PE-7	0.075	--	--
CHP	0.075	--	--

[0511]

[0512] 경화 실험을 수행하기 위해, 혼합물-A 및 혼합물-B를 조합하고 수동 혼합하였다. 생성된 혼합물의 일부를 티에이 인스트루먼츠(TA Instruments) ARES G2 레오미터(RHEOMETER)(미국 매사추세츠주 밀포드 소재의 워터스 코포레이션) 상에 놓고, 교반하면서 적절한 기간 동안 조사하였다(8 mm 광 가이드를 갖는 S-2000 광원, 100% 출력, 약 1 인치(약 2.5 cm) 거리). 실험에 적용된 UV 광의 대략의 강도는 UVA에서 1540 mW/㎠, UVB에서 10 mW/㎠, UVA2에서 760 mW/㎠, 및 UVV에서 1850 mW/㎠이었다. 조사 직후에, 레오미터 판을 폐쇄하고 실행(run)을 시작하였다(25 mm 평행판(parallel-plate) 기하학적 구조, 등온 진동 시간 스위프(Isothermal oscillatory time sweep)). 겔화 시간 및 저장 모듈러스(Pa, kPa 또는 MPa 단위의 G')를 포함하는 대표적인 레오메트리 데이터 값이 하기 표 23에 나타나 있다.

[0513] [표 23]

샘플	조사 시간 (초)	조사 직후 G'	겔화 시간 (분)	2.5 시간 후 G'	7.5 시간 후 G'
혼합물-A + 혼합물-B	0	9.0 Pa	257	15.0 Pa	10 kPa
혼합물-A + 혼합물-B	15	30.0 Pa	24	220 kPa	--
혼합물-A + 혼합물-B	20	50.0 Pa	17	430 kPa	2.2 MPa
혼합물-A + 혼합물-B	30	3.4 kPa	UV 후에 겔화됨	340 kPa	--

[0514]

[0515] EX-9의 제형으로 중첩 전단 실험을 수행하기 위해, 혼합물-A 및 혼합물-B 샘플을 조합하고 완전히 혼합하였다. 말단 1"(2.5 cm)를 스카치-브라이트 패드(#7447)로 연마하고 먼지를 페이퍼 타월 및 아이소프로판올로 와이핑/세척하여, 1" × 0.5" × 0.064"(2.5 cm × 1.3 cm × 0.16 cm) 알루미늄 쿠폰(coupon)을 준비하였다. 중첩 전단 샘플을 다음과 같이 제조하였다: 6개의 쿠폰을 라벨링하고, 연마된 단부가 중간에서 맞닿게 되도록 2 × 3 배열(array)로 배치하였다. 5-밀(약 127 마이크로미터) 두께의 비닐 테이프의 스트립을, 각각의 경우에 쿠폰의 단부로부터 0.5"(1.3 cm)에서, 연마된 양쪽에 가하였다. 혼합된 샘플의 일부를 테이프의 스트립들 사이의 쿠폰의 상부 쌍에 적용하였다. 이어서, 유리 슬라이드를 코팅 나이프로서 사용하여, 원하는 접합 영역 위에 접착제의 5 밀(약 127 마이크로미터)의 균일한 층을 펴 발랐고, 이때 테이프는 스페이서의 역할을 하였다. 코팅된 샘플을 사용하여 (대조군 샘플의 경우에는) 곧바로 1" × 0.5"(2.5 cm × 1.3 cm) 중첩 접합부를 생성하거나, 또는 주어진 속도로 퓨전 프로세서(컨베이어-벨트 UV 시스템; LH10 퓨전 프로세서, 미국 메릴랜드주 게이터스버그 소재의 헤라우스 노블라이트 아메리카)에 통과시켰다. 샘플이 퓨전 프로세서를 통과하는 경우, 중첩 접합부는 조사 직후에(2분 이내에) 구성되었다. 대조군 샘플은 퓨전 프로세서를 전혀 통과하지 않았다. 0.5J 샘플은 100 fpm(약 30 미터/분)으로 (D 벌브에) 통과시켜, EIT 파워퍽 II에 따르면 500 mJ/㎠ UVA, 155 mJ/㎠ UVB, 15 mJ/㎠ UVC, 및 550 mJ/㎠ UVV의 전체 방사선 노출을 제공하였다. 1J 샘플은 48 fpm(약 15 미터/분)으로 통과시켰고 0.5J 샘플의 노출량의 2배를 받았다. 2J 샘플은 23 fpm(약 7 미터/분)으로 통과시켰고 0.5J 샘플의 노출량의 4배를 받았다. 각각의 조사 수준(대조군, 0.5J, 1J, 2J)에 대해, 6개의 시편을 제조하였다: 3개는 중첩 접합부 구성 4시간 후에 시험하였고, 3개는 중첩 접합부 구성 24시간 후에 시험하였다. 따라서, 각각 그에 따라 라벨링된 총 24개의 시편이 있었다. 중첩 접합부 구성 4시간 후에, "4h"로 라벨링된 시편의 각각을, 5000 lb(약 2270 kg) 로드 셀 및 0.1 in/min(0.25 cm/min)의 변형률로 엠티에스 신테크 인장 시험기(미국 미네소타주 에덴 프래리 소재의 엠티에스 시스템즈 코포레이션(MTS Systems Corporation))에서 시험하였다. 중첩 접합부 구성 24시간 후에, "24h"로 라벨링된 시편의 각각을 유사하게 시험하였다. 표 24에 열거된 피크 응력 값 및 피크 하중 값은 3회 반복 측정으로부터의 평균이었다.

[0516] [표 24]

시편	중첩 접합부 구성 후의 시간 (시간)	피크 응력, psi (kPa)	피크 하중, lbf (뉴턴)	파괴 모드
대조군	4	40.0 (276)	20.0 (89.0)	응집
	24	301.5 (2078)	150.8 (670.7)	응집
0.5J	4	650.7 (4486)	325.3 (1447)	응집
	24	254.7 (1756)	127.4 (566.7)	응집
1J	4	625.9 (4315)	312.9 (1391)	응집
	24	68.2 (470)	34.1 (152)	응집
2J	4	830.7 (5727)	415.4 (1847)	응집
	24	100.4 (692.2)	50.2 (223)	응집

[0517]

[0518] 실시예 10(EX-10): 제형화된 접착제에 대한 노즐 수명 시험

[0519] 하기 표 25에 나타난 바와 같이 2-파트 접착제 제형을 제조하였다. "혼합물-A" 페이스트는 표 25에 열거된 양

에 따라 프로필렌 카르보네이트, 테트라하이드로푸란(THF), PE-7 아스코르베이트 쿠멘 하이드로퍼옥사이드(CHP), 및 H18 건식 실리카(HDK H18, 미국 미시간주 아드리안 소재의 바커 케미칼 코포레이션)로 이루어졌다. "혼합물-B"는, 표 25에 열거된 양에 따라, EX-9로부터의 제형 및 구리 (II) 나프테네이트($Cu(naph)_2$)로 이루어졌다. 혼합물-A를 10:1 카트리지의 작은 쪽에 배치한 한편, 혼합물-B를 동일 카트리지의 큰 쪽에 배치하였다. 20 게이지 니들을 갖는 정적 혼합 노즐을 카트리지에 부착하였다. 카트리지의 후면 단부를 EFD 울트라(ULTRA) 1400 액체 분배 제어기에 연결하였다. 압력은 6 bar(600 kPa)로 설정하였다.

[0520] [표 25]

혼합물-A		혼합물-B	
재료	질량 (g)	재료	질량 (g)
프로필렌 카르보네이트	2.00	제형 EX-9	20.00
THF	2.00	$Cu(naph)_2$	0.10
PE-7	0.15	--	--
CHP	0.15	--	--
H18 건식 실리카	1.20	--	--

[0521]

[0522] 노즐 수명 시험을 수행하기 위해, 카트리지의 내용물을 6 bar(600 kPa)에서 10초 동안 압출하였고, 압출된 재료를 그 직후에 칭량하였다. 이것을 다양한 시점에 수행하였다. 시점들 사이에는, 혼합된 접착제가 니들 내에 있도록 두었다. 각각의 시점 직전에, 1초의 압출 펄스를 가하여 니들의 끝에 있는 방울을 세정하였다. 각각의 시점에 대해 2회 반복 시험한, 압출된 접착제의 양에 대한 테이터 점이 표 26에 나타나 있다. 압출된 양은 모든 시점에 걸쳐 거의 동일하게 유지되었으며, 이는 심지어 수 시간의 간격에서도 니들의 막힘이 거의 내지 전혀 없음을 의미한다.

[0523] [표 26]

	압출된 재료의 질량 (g)	
시간	실행 1	실행 2
초기	0.37	0.37
5 분	0.35	0.35
15 분	0.36	0.36
30 분	0.34	0.34
1 시간	0.34	0.34
2 시간	0.33	0.34
6.5 시간	0.36	0.35

[0524]