



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I623554 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 11 日

(21) 申請案號：103110362

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 19 日

(51) Int. Cl. : C08F2/44 (2006.01)

C09D4/02 (2006.01)

B32B37/12 (2006.01)

(30) 優先權：2013/03/20 美國

61/803,480

2013/03/20 美國

61/803,481

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

(72) 發明人：摩瑟 威廉 哈洛德 MOSER, WILLIAM HAROLD (US)；裘利 蓋 道格拉斯 JOLY, GUY DOUGLAS (US)；芙爾諾福 安 雷 海樂尼 FORNOF, ANN RHEA-HELENE (US)；阿布里亞曼 阿罕德 薩立 ABUELYAMAN, AHMED SALIH (US)；法薩菲 阿夫信 FALSAFI, AFSHIN (US)；克里普斯奇 賴瑞 瑞查德 KREPSKI, LARRY RICHARD (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

CN 103328437A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 68 頁

(54) 名稱

高折射率加成-分裂劑

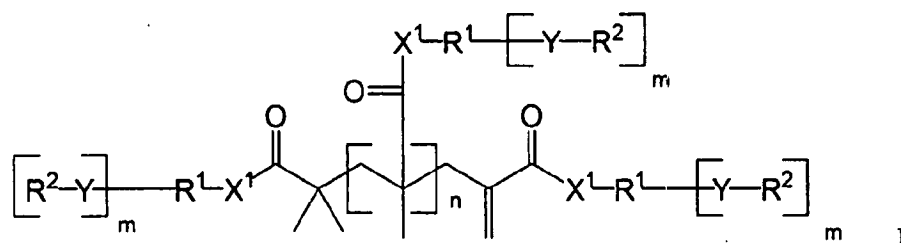
HIGH REFRACTIVE INDEX ADDITION-FRAGMENTATION AGENTS

(57) 摘要

本發明描述具有以下官能基之加成-分裂劑：1) 可分解及重組以減輕應變之不穩定加成-分裂基團，2) 至少一種高折射率基團，及 3) 至少一種烯系不飽和、可聚合基團。

Addition-fragmentation agents having the following functional groups: 1) a labile addition-fragmentation group that can cleave and reform to relieve strain, 2) at least one high refractive index group, and 3) at least one ethylenically unsaturated, polymerizable group are described.

特徵化學式：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

高折射率加成-分裂劑

HIGH REFRACTIVE INDEX ADDITION-FRAGMENTATION  
AGENTS

## 【先前技術】

本發明提供用於低應力可聚合組合物中之新穎加成-分裂劑。當單體轉化為聚合物時，自由基聚合通常伴隨有體積減小。體積收縮於固化組合物中產生應力，導致微裂縫及變形。轉移至固化組合物與基板之間的界面之應力可引起黏著力之失效且可影響固化組合物之耐久性。

本發明之加成-分裂劑藉由包括可於聚合方法期間分解及重組之不穩定鍵而提供應力減輕。該分裂可提供容許網路重組、減輕聚合應力及防止出現高應力區域之機制。本發明之加成-分裂劑可進一步藉由延緩凝膠點，可聚合組合物自黏滯材料過渡至彈性或黏彈固體之點而提供應力減輕。可聚合混合物保持黏滯愈長，材料流動可在聚合方法期間起減輕應力作用之可用時間愈多。

加成-分裂劑提供在牙科組合物、薄膜、硬塗層、複合物、黏著劑及經受應力減小之其他用途中具有應用之新穎應力減小劑。

## 【發明內容】

本發明提供具有以下官能基之加成-分裂劑：1)可分解及重組以減輕應變之不穩定加成-分裂基團，2)至少一種高折射率基團，及3)至少一種烯系不飽和、可聚合基團。

當添加至可聚合單體之混合物時，試劑之高折射率基團可增加

所得聚合物之折射率。另外，已觀測到併入高折射率基團藉由減小歸因於失配折射率之光散射而增加UV引發之聚合方法期間之固化深度。

加成-分裂劑可添加至可聚合單體混合物以減小聚合誘發之應力。本發明進一步提供一種製備如在本文中進一步揭示之式I之加成-分裂劑之方法。

本發明進一步提供一種包含加成-分裂劑及一或多種可自由基聚合單體或寡聚物之可固化組合物，加成-分裂劑提供所得聚合物之應力減小。加成-分裂劑藉助於加成-分裂方法充當鏈轉移劑，藉由此方法，加成-分裂鍵在聚合期間不穩定且持續分解及重組，提供基於聚合之應力之減小。

在一些實施例中，加成-分裂劑包含兩種或兩種以上烯系不飽和可聚合基團，使得試劑充當可聚合組合物中之不穩定交聯劑。不穩定交聯可提供容許網路重組、減輕聚合應力及防止出現高應力區域之機制。本發明之交聯劑可進一步藉由延緩凝膠點，可聚合組合物自黏滯材料過渡至黏彈固體之點而提供應力減輕。可聚合混合物保持黏滯愈長，材料流動可在聚合方法期間起減輕應變作用之可用時間愈多。

如本文所用：

「丙烯醯基」係以一般意義使用且不僅意謂丙烯酸之衍生物，且亦分別意謂胺及醇衍生物；

「(甲基)丙烯醯基」包括丙烯醯基及甲基丙烯醯基兩者；亦即包括酯及醯胺兩者。

「可固化」意謂可藉助於自由基聚合、化學交聯、輻射交聯或其類似者轉化成固體、實質上非流動材料之可塗佈材料。

「烷基」包括直鏈、分支鏈及環烷基且包括未經取代及經取代之烷基二者。除非另外指明，否則烷基通常含有1至20個碳原子。如

本文所用之「烷基」之實例包括(但不限於)甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、異丁基、第三丁基、異丙基、正辛基、正庚基、乙基己基、環戊基、環己基、環庚基、金剛烷基及降萘基及其類似者。除非另外說明，否則烷基可為單價或多價，亦即單價烷基或多價伸烷基。

「雜烷基」包括具有一或多個獨立地選自S、O及N之雜原子之直鏈、分支鏈及環狀烷基以及未經取代及經取代之烷基兩者。除非另外指明，否則雜烷基通常含有1至20個碳原子。「雜烷基」係如下描述之「含有一或多個S、N、O、P或Si原子之烴基」之子組。如本文所用之「雜烷基」之實例包括(但不限於)甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧雜庚基、3-(三甲基矽烷基)-丙基、4-二甲基胺基丁基及其類似者。除非另外指明，否則雜烷基可為單價或多價，亦即單價雜烷基或多價伸雜烷基。

「芳基」為含有5-18個環原子之芳族基且可含有視情況存在之稠環，其可為飽和、不飽和或芳族的。芳基之實例包括苯基、萘基、聯苯基、菲基及蔥基。雜芳基為含有1-3個諸如氮、氧或硫之雜原子且可含有稠環之芳基。雜芳基之一些實例為吡啶基、呋喃基、吡咯基、噁吩基、噁唑基、噁唑基、咪唑基、吡啶基、苯并呋喃基及苯并噁唑基。除非另外說明，否則芳基及雜芳基可為單價或多價，亦即單價芳基或多價伸芳基。

「(雜)烴基」包括烴基烷基及芳基，及雜烴基雜烷基及雜芳基，後者包含一或多個鏈狀(鏈中)氧雜原子，諸如醚或胺基。雜烴基可視情況含有一或多個鏈狀(鏈中)官能基，其包括酯、醯胺、脲、胺基甲酸酯及碳酸酯官能基。除非另外指明，否則非聚合(雜)烴基通常含有1至60個碳原子。如本文所用之該等雜烴基之一些實例包括(但不限於)甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯基胺基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧

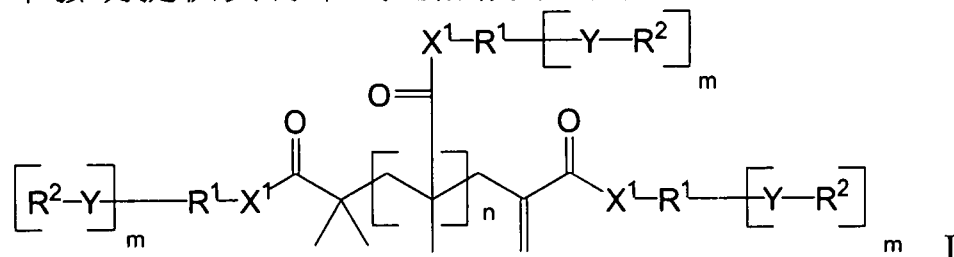
基)乙基、3,6-二氧雜庚基、3,6-二氧雜己基-6-苯基，外加對於上文「烷基」、「雜烷基」、「芳基」及「雜芳基」所描述之彼等。

### 【圖式簡單說明】

無

### 【實施方式】

本發明提供具有下式之加成-分裂劑：



其中

R<sup>1</sup>各獨立地為(雜)烷基或(雜)芳基，較佳C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>伸烷基；

Y為-O-、-S-、-O-CO-、O-CO-NH-、-N-CO-或-NR<sup>4</sup>-，其中R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；各X<sup>1</sup>獨立地為-O-或-NR<sup>4</sup>-，其中R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，且

n為0或1；

m各獨立地為1或2；

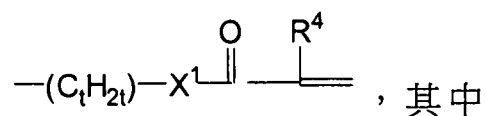
R<sup>2</sup>為烷基、芳基、高折射率基團或烯系不飽和、可聚合基團；

該等R<sup>2</sup>基團中之至少一者包含高折射率基團；

該等R<sup>2</sup>基團中之至少一者包含烯系不飽和、可聚合基團；且

該加成-分裂試劑具有如藉由Abbé折射計量測之≥1.50之折射率。

在一些較佳實施例中，該等R<sup>1</sup>-Y-R<sup>2</sup>基團中之至少一個，且較佳兩個或兩個以上具有下式：

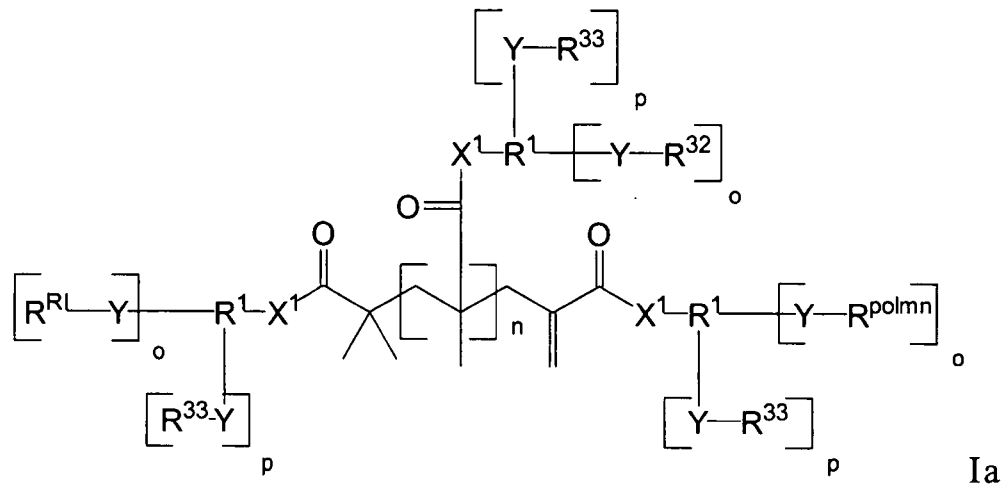


R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；

$X^1$ 獨立地為-O-或-NR<sup>4</sup>，其中R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；且

t為2至10，該-(C<sub>t</sub>H<sub>2t</sub>)-基團視情況經經基，亦即-[C<sub>t</sub>H<sub>2t-1</sub>(OH)]，諸如2-羥基丙烯取代。

更特定言之，式I之加成-分裂劑可表示為



其中

R<sup>RI</sup>包含高折射率基團；

R<sup>polmn</sup>包含烯系不飽和、可聚合基團；

R<sup>32</sup>為R<sup>RI</sup>或R<sup>polmn</sup>；

R<sup>33</sup>為烷基或芳基、烯系不飽和可聚合基團或高折射率基團；

Y為-O-、-S-、-O-CO-、O-CO-NH-、-N-CO-或-NR<sup>4</sup>，其中R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；

各X<sup>1</sup>獨立地為-O-或-NR<sup>4</sup>，其中R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，且

n為0或1；

各o獨立地為1或2

各p獨立地為0或1，

其限制條件為化合物Ia包含至少一個烯系不飽和可聚合基團及至少一個高折射率基團。

關於式Ia，應瞭解描繪之R<sup>1</sup>基團中之任一者可具有R<sup>RI</sup>及R<sup>polmn</sup>基團二者且化合物包含至少一個高折射率基團及至少一個烯系不飽和、

可聚合基團。

在許多應用中，諸如在用於光學或牙科用途之組合物中，需要匹配組分(通常為樹脂及填充劑)之折射率。折射率之失配導致在不同相之間的界面之光散射。由於許多應用使用高折射率樹脂及對應高折射率填充劑，加成-分裂劑亦需要具有高折射率。此導致基質、填充劑及加成-分裂劑之折射率之較佳匹配，產生顯著更光學透射之材料。此轉而產生提供適合於光學、牙科或其他應用之折射率匹配組合物之能力，該等應用由於散射而需要光學清晰性及最小混濁度。此外，如在本文中進一步所描述，高折射率組合物具有較佳固化深度。

本發明提供穩定可固化組合物，該組合物提供增強之光學半透明性。在一個實施例中，本發明描繪包含牙科樹脂、填充劑及加成-分裂劑之可硬化牙科組合物。合併之混合物通常在填充劑及/或樹脂之折射率之4%內，通常在其3%內，更通常在其1%內，且更通常在其0.5%內。可以硬化狀態或未硬化狀態量測合併之混合物之折射率。

適合之高折射率基團為將賦予式I之試劑至少1.50之折射率之彼等基團。適合之基團包括(但不限於)苺基、聯苺基、萸基、4-(1-甲基-1-苺乙基)苺氧基乙基；苺硫基；1-、2-、3-及4-萸基，1-及2-萸硫基；2,4,6-三溴苺氧基；2,4-二溴苺氧基；2-溴苺氧基；1-及2-萸氧基；3-苺氧基-；2-、3-及4-苺基苺氧基；2,4-二溴-6-第二丁基苺基；2,4-二溴-6-異丙基苺基；五溴苺基及五溴苺基。

可添加式I之加成-分裂劑至可聚合單體混合物以減小聚合誘發之應力、增加組合物及所得聚合物之折射率及/或增加混合物之深度固化。在加成-分裂劑具有兩個烯系不飽和基團之實施例中，試劑另外充當加成-分裂交聯劑，其中交聯為不穩定的。本發明進一步提供一種製備如在本文中進一步揭示之式I之加成-分裂劑之方法。

本發明進一步提供一種包含加成-分裂劑及一或多種可自由基聚

合單體之可聚合組合物，加成-分裂劑提供所得聚合物之收縮及應力減小。加成-分裂劑藉助於加成-分裂方法充當鍵轉移劑，藉由此方法，交聯在聚合期間不穩定且可在聚合期間分解及重組，提供基於聚合之應力之減小。

在一些實施例中，可聚合組合物可用於塗層、特定言之硬塗層及牙科樹脂中。

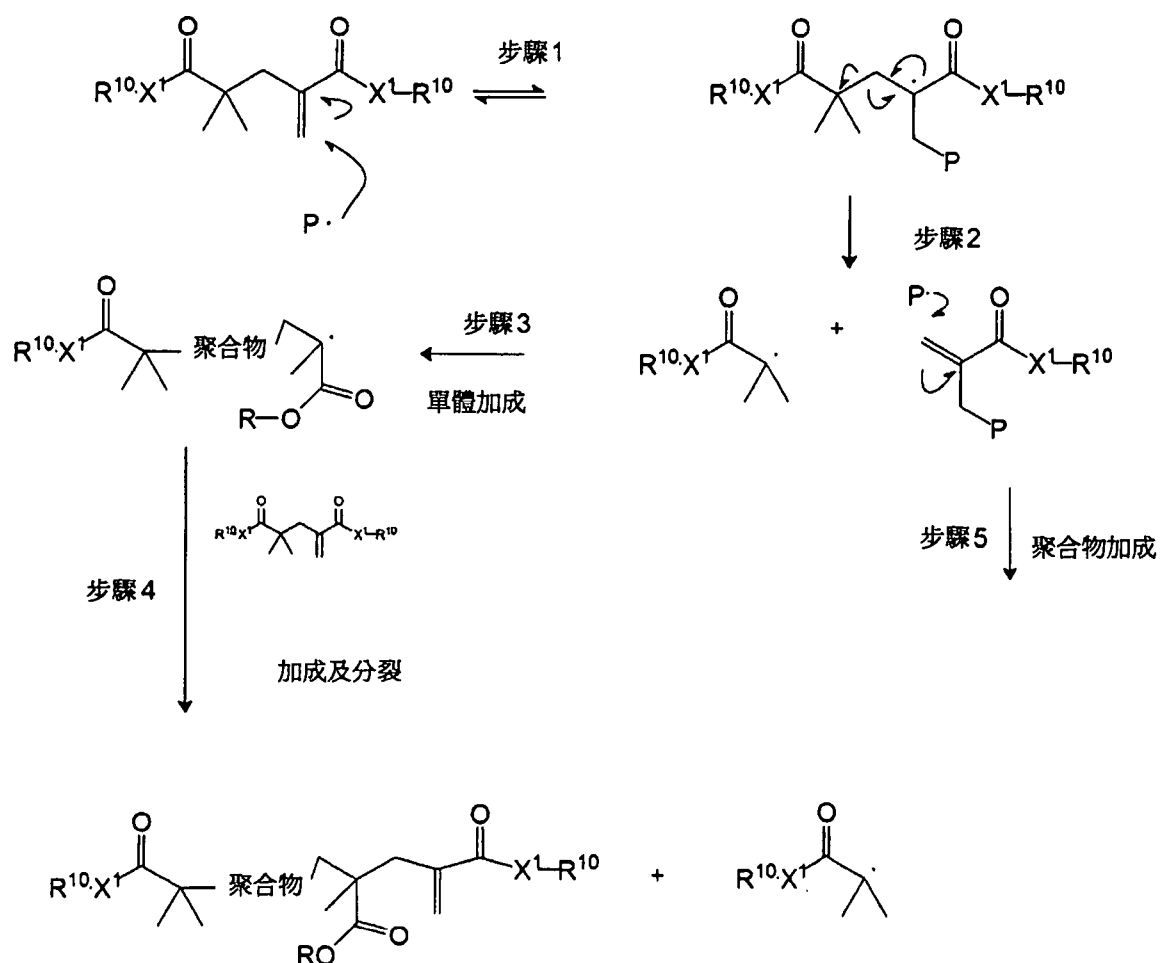
可信加成-分裂劑遵循如以下流程1中所示之加成-分裂路徑。在此流程中，以簡化形式顯示式I之加成-分裂劑，其中 $-R^1-(Y-R^2)_m$ 已簡寫為 $R^{10}$ ，且 $n=0$ 。在步驟1中，添加自由基物質 $P\cdot$ 至試劑。試劑隨後如步驟2中所示地片段化以形成相對穩定 $\alpha$ -羰基第三基團及帶有自由基物質 $P\cdot$ 之殘基之 $\alpha,\beta$ -不飽和酯。此 $\alpha,\beta$ -不飽和酯可經歷如步驟5中所示之基團加成。可藉由引發劑或聚合物基團引發基團加成。

同時， $\alpha$ -羰基第三基團可引發如步驟3中所示之單體聚合。為達成說明之目的，說明甲基丙烯酸酯單體。在單體加成上，產生甲基丙烯酸酯封端之基團中間體。在式1之試劑(如步驟4中所示)存在下，發生加成及分裂二者，產生第三基團。

烯系不飽和基團之間的鍵將形成不穩定鍵。加成-分裂交聯劑之分裂提供交聯分裂之機制。不穩定加成-分裂基團之分裂可允許聚合網路尤其在高應力區域中放鬆或重組，提供應力減輕之潛在機制。

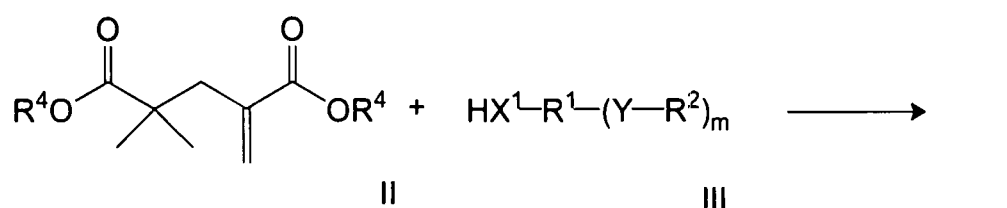


## 流程 1



一般而言，藉由甲基丙烯酸之二聚體/三聚體或其衍生物之官能化(藉此提供必需的高折射率基團及烯系不飽和基團)製備式I化合物。

在一個實施例中，甲基丙烯酸或其酯之二聚體可如下進行官能化：



其中 $\text{R}^4$ 為H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基，

$\text{R}^1$ 各獨立地為(雜)烷基或(雜)芳基，較佳 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ 伸烷基；

各 $\text{X}^1$ 獨立地為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}^4-$ ，其中 $\text{R}^4$ 為H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基；

$\text{R}^2$ 為烷基、芳基、高折射率基團或烯系不飽和可聚合基團；

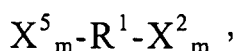
$\text{Y}$ 為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}-\text{CO}-$ 或 $-\text{NR}^4-$ ，其中 $\text{R}^4$ 為

H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；

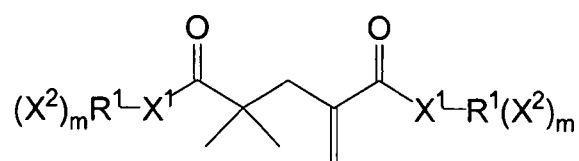
該等R<sup>2</sup>基團中之至少一者為高折射率基團；

該等R<sup>2</sup>基團中之至少一者包含烯系不飽和、可聚合基團。

在另一實施例中，甲基丙烯酸或其酯之二聚體可與下式之多官能性化合物反應：



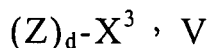
其中R<sup>1</sup>為(雜)烷基或(雜)芳基且X<sup>5</sup>包含與二聚體之酸或酯官能基(-O-R<sup>4</sup>)反應以形成下式之中間體之官能基：



IV,

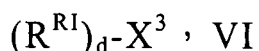
且X<sup>2</sup>為如下所述能夠進一步官能化之官能基。

一部分中間體之X<sup>2</sup>基團可與下式之化合物反應：



其中Z包含烯系不飽和可聚合基團，且X<sup>3</sup>為反應性官能基，與中間體之X<sup>2</sup>基團反應，且d至少為1。

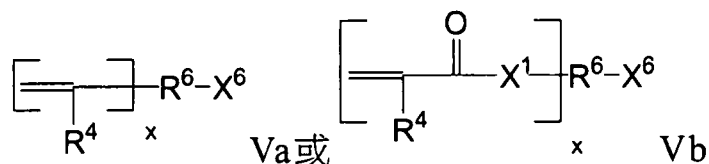
一部分中間體之X<sup>2</sup>基團可與下式之化合物反應：



其中R<sup>R1</sup>包含高折射率基團，且X<sup>3</sup>為反應性官能基，與中間體之X<sup>2</sup>基團反應。

關於式IV-VI之化合物，必需的烯系不飽和基團及高折射率基團可藉由包括加成、縮合、取代及置換反應之方法併入中間體中。烯系不飽和部分Z可包括(但不限於)以下結構，其包括(甲基)丙烯醯基、乙烯基、苯乙烯及乙炔基，參考下文製備化合物更全面地對其進行描述。

一般而言，中間體與下式之不飽和化合物反應：



其中

$\text{X}^6$  為與中間體之  $\text{X}^2$  官能基共反應之官能基， $\text{R}^4$  為氫、 $\text{C}_1$  至  $\text{C}_4$  烷基， $\text{R}^6$  為單鍵或二價(雜)烴基鍵聯基團，其連接烯系不飽和基團與反應性官能基  $\text{X}^6$ ，且  $x$  為 1 或 2。

更特定言之， $\text{R}^6$  為單鍵或二價鍵聯基團，其連接烯系不飽和基團與共反應官能基  $\text{X}^6$  且較佳含有達至 34 個、較佳達至 18 個更佳達至 10 個碳原子及視情況存在之氧及氮原子，視情況存在之鏈狀酯、醯胺、脲、胺基甲酸酯及碳酸酯基。此時  $\text{R}^6$  可進一步包括選自  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{PO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NR}^5-\text{CO}-$ 、 $\text{NR}^5-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $\text{NR}^5-\text{CO}-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{R}^7-$  及其組合，諸如  $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^7-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^5-\text{R}^7-$  及  $-\text{R}^7-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^7-$  之鍵聯基團，其中各  $\text{R}^5$  為氫、 $\text{C}_1$  至  $\text{C}_4$  烷基或芳基，各  $\text{R}^7$  為具有 1 至 6 個碳原子之伸烷基、具有 5 至 10 個碳原子之 5 員或 6 員環伸烷基或具有 6 至 16 個碳原子之二價芳族基；且  $\text{X}^6$  為能夠與共反應官能基反應以併入可自由基聚合官能性「Z」基團之反應性官能基。

應瞭解中間體之  $\text{X}^2$  官能基與式 Va、b 之  $\text{X}^6$  基團之間的反應將形成式 I 之  $\text{R}^2-\text{Y}$ -部分，其限制條件為  $-\text{R}^2-\text{Y}$  不含過氧化鍵，亦即  $\text{O}-\text{O}$ 、 $\text{N}-\text{O}$ 、 $\text{S}-\text{O}$ 、 $\text{N}-\text{N}$ 、 $\text{N}-\text{S}$  鍵。

更特定言之，式 V 化合物可具有下式：



其中  $\text{Y}^1$  為與親核  $\text{X}^2$  基團反應之親電子官能基， $\text{R}^3$  為(雜)烴基，較佳伸烷基， $\text{R}^4$  為 H 或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基，

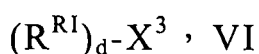
或具有下式：



其中 $Y^2$ 為與親核 $X^2$ 基團反應之親電子官能基， $R^3$ 為(雜)烷基，較佳伸烷基，且 $R^4$ 為H或 $C_1-C_4$ 烷基。

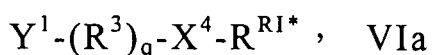
關於式V，尤其適用之 $Z-X^1$ -基團包括 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C(CH_3)=CH_2)-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2CH_2-N(H)-C(O)-O-CH(CH_2OPh)-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(CH_3)C(O)-O-CH_2-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-O-$ 、 $CH_3-(CH_2)_7-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(-O-(O)C(H)=CH_2)-CH_2-O-$ 及 $H_2C=C(H)C(O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ 、 $H_2C=C(H)C(O)-O-(CH_2)_4-O-CH_2-CH(-O-(O)C(H)=CH_2)-CH_2-O-$ 及 $CH_3-(CH_2)_7-CH(O-(O)C-N(H)-CH_2CH_2-O-(O)C(CH_3)C=CH_2)-CH_2-O-$ 。

如上文所述，一部分 $X^2$ 基團中間體可與下式之化合物反應：



其中 $R^{RI}$ 包含高折射率基團，且 $X^3$ 為反應性官能基，與中間體之 $X^2$ 基團反應。如對於Z基團所描述，必需的高折射率基團可藉由包括加成、縮合、取代及置換反應之方法併入中間體中。

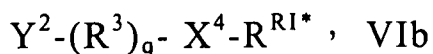
更特定言之，式VI化合物可具有下式：



其中 $Y^1$ 為與親核 $X^2$ 基團反應之親電子官能基， $R^3$ 為(雜)烷基，較佳伸烷基， $q$ 為0或1， $X^4$ 係選自包括 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-NH-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-O-CO-NH-$ 之共價鍵或二價鍵聯基團

且 $R^{RI*}$ 為高折射率基團；

或具有下式：



其中 $Y^2$ 為與親電子 $X^2$ 基團反應之親核官能基， $R^3$ 為(雜)烴基，較佳伸烷基， $q$ 為0或1， $X^4$ 係選自包括-O-、-O-CO-、-O-CO-NH-、-S-、-NH-、-NH-CO-、-NH-CO-NH-、-NH-CO-O-、-O-CO-NH-之共價鍵或二價鍵聯基團

且 $R^{RI*}$ 為高折射率基團。

適用之式VIa、b化合物之 $Y^1$ 及 $Y^2$ 基團包括羥基、胺基、噁唑啉基、噁唑酮基、乙醯基、丙酮基、羧基、異氰酸酯基、環氧基、氮丙啶基、鹵化醯基、鹵基及環酞基。當反應性官能基 $X^2$ 為異氰酸酯基官能基時，共反應官能性 $Y^2$ 基團較佳包含胺基或羥基。當側接反應性官能基 $X^2$ 包含羥基時，共反應官能基 $Y^1$ 較佳包含羧基、酯、鹵化醯基、異氰酸酯基、環氧基、酸酐、吡內酯基或噁唑啉基。當側接反應性官能基包含 $X^2$ 羧基時，共反應官能性 $Y^2$ 基團較佳包含羥基、胺基、環氧基、異氰酸酯基或噁唑啉基。

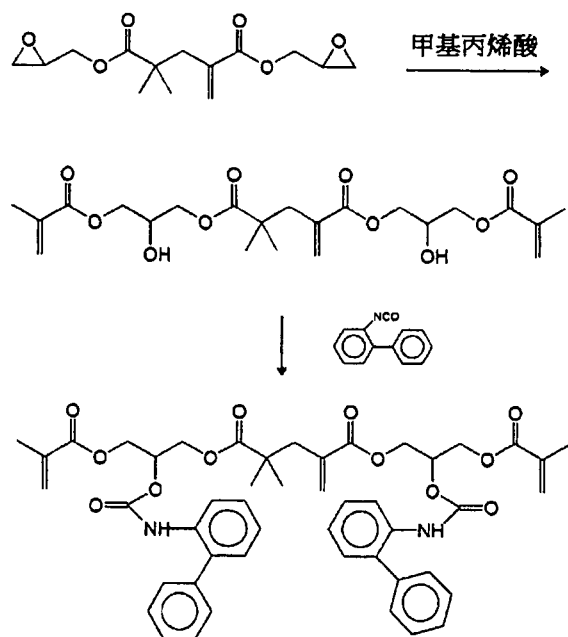
適用之高折射官能基包括苄基；2-、3-及4-聯苯基；1-、2-、3-、4-及9-萘基；4-(1-甲基-1-苯乙基)苯氧基乙基；苯硫基；1-、2-、3-及4-萘基，1-及2-萘硫基；2,4,6-三溴苯氧基；2,4-二溴苯氧基；2-溴苯氧基；1-及2-萘氧基；3-苯氧基-；2-、3-及4-苯基苯氧基；2,4-二溴-6-第二丁基苯基；2,4-二溴-6-異丙基苯基；2,4-二溴苯基；五溴苄基及五溴苯基。

在某些實施例中，官能基 $Y^1$ 及 $Y^2$ 可藉由共價鍵( $X^4$ 為「-」且下標 $q$ 為0)連接至高折射率基團 $R^{RI*}$ 。

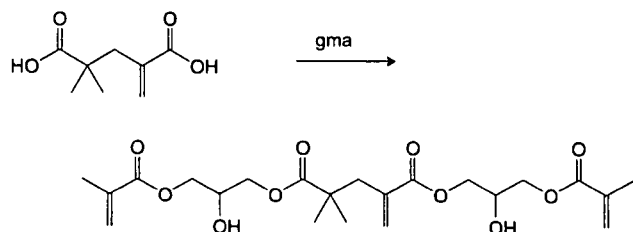
中間體可以任何次序或同時具有必需的烯系不飽和基團及高折射率基團，其限制條件為產生額外界I之分裂劑。

在一些較佳實施例中，式IV之中間體為甲基丙烯酸縮水甘油酯

二聚體，其中環氧基可如下進行官能化：



或者，式IV之中間體為甲基丙烯酸之二聚體，其首先藉由甲基丙烯酸縮水甘油酯(gma)進行官能化以產生甲基丙烯酸酯官能性中間體，該中間體之羥基隨後經進一步官能化以提供高折射率基團。



可使用U.S.4,547,323 (Carlson)(其以引用之方式併入本文中)之方法在自由基引發劑及鈷(II)錯合物催化劑存在下藉由(甲基)丙烯酸醯基單體之自由基加成製備起始甲基丙烯酸酯二聚體。或者，可使用U.S.4,886,861(Janowicz)或U.S.5,324,879(Hawthorne)(其以引用之方式併入本文中)之方法使用鈷螯合劑錯合物製備(甲基)丙烯酸醯基。在一種方法中，反應混合物可含有二聚體、三聚體、高碳寡聚物及聚合物之錯合物混合物且可藉由蒸餾及/或再結晶自混合物分離所需二聚體。蒸餾自所需二聚體進一步分離任何鈷物質。

本發明另外提供包含式I之加成-分裂劑及至少一種可聚合單體，諸如(甲基)丙烯酸醯基單體，包括丙烯酸酯、醯胺及酸之可聚合組合物

以產生(甲基)丙烯酸酯均聚物及共聚物。一般而言，使用之式I之加成-分裂劑之量為以總單體之100重量份計0.1至10重量份，較佳0.1至5重量份。

適用於製備(甲基)丙烯酸酯聚合物之(甲基)丙烯酸酯單體為非三級醇之單體(甲基)丙烯酸酯，該醇含有1至14個碳原子且較佳為平均4至12個碳原子。

適用作(甲基)丙烯酸酯單體之單體之實例包括丙烯酸或甲基丙烯酸與非第三醇，諸如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、異辛醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、2-丙基庚醇、1-十二醇、1-十三醇、1-十四醇、香茅醇、二氫香茅醇及其類似者之酯。在一些實施例中，較佳(甲基)丙烯酸酯單體為(甲基)丙烯酸與丁醇或異辛醇或其組合之酯，儘管兩種或兩種以上不同(甲基)丙烯酸酯單體之組合為適合的。在一些實施例中，較佳(甲基)丙烯酸酯單體為(甲基)丙烯酸與來源於可再生源之醇，諸如2-辛醇、香茅醇或二氫香茅醇之酯。

在一些實施例中，需要(甲基)丙烯酸酯單體包括高 $T_g$ 單體。此等高 $T_g$ 單體之均聚物具有至少 $25^\circ\text{C}$ ，且較佳至少 $50^\circ\text{C}$ 之 $T_g$ 。適用於本發明之適合之單體之實例包括(但不限於)丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸第二丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸硬酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸苯甲酯、3,3,5-丙烯酸三甲環己酯、丙烯酸環己酯、正辛基丙烯酸醯胺及甲基丙烯酸丙酯或組合。

存在之(甲基)丙烯酸酯單體之量為以用於製備聚合物之100份總

單體含量計達至100重量份、較佳85至99.5重量份(不包括多官能性(甲基)丙烯酸酯之量)。較佳地，存在之(甲基)丙烯酸酯單體之量為以100份總單體含量計90至95重量份。當包括高 $T_g$ 單體時，共聚物可包括達至50重量份、較佳達至20重量份之(甲基)丙烯酸酯單體組分。

聚合物可進一步包含酸官能性單體，其中酸官能基可為酸本身，諸如羧酸，或一部分可為其鹽，諸如鹼金屬羧酸鹽。適用之酸官能性單體包括(但不限於)選自烯系不飽和羧酸、烯系不飽和磺酸、烯系不飽和膦酸或磷酸及其混合物之彼等單體。該等化合物之實例包括選自以下之彼等化合物：丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、反丁烯二酸、丁烯酸、甲基順丁烯二酸、順丁烯二酸、油酸、(甲基)丙烯酸 $\beta$ -羧乙酯、甲基丙烯酸2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸、乙烯膦酸及其混合物。

由於烯系不飽和羧酸，亦即(甲基)丙烯酸之可用性，酸官能性共聚物之酸官能性單體通常係選自該等酸。當需要更強酸時，酸性單體包括烯系不飽和磺酸及烯系不飽和膦酸。通常所用之酸官能性單體之量為以100重量份總單體計0.5至15重量份、較佳1至15重量份、最佳5至10重量份。

聚合物可進一步包含極性單體。適用於製備共聚物之極性單體為略微油可溶及水可溶的，在乳液聚合中產生水相與油相之間的極性單體之分佈。如本文所用，術語「極性單體」不包括酸官能性單體。

適合之極性單體之代表性實例包括(但不限於)(甲基)丙烯酸2-羥乙酯；N-乙基吡咯啉酮；N-乙基己內醯胺；丙烯醯胺；單-或二-N-烷基取代之丙烯醯胺；第三丁基丙烯醯胺；二甲胺基乙基丙烯醯胺；N-辛基丙烯醯胺；(甲基)丙烯酸聚(烷氧基烷基)酯，包括(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、單(甲基)丙烯酸



聚乙二醇酯；烷基乙烯醚，包括乙烯基甲基醚；及其混合物。較佳極性單體包括選自由以下組成之群的彼等單體：(甲基)丙烯酸2-羥乙酯及N-乙基吡咯啉酮。可存在之極性單體之量為以100重量份總單體計0至10重量份、較佳0.5至5重量份。

聚合物可進一步包含乙烯系單體。當使用時，適用於(甲基)丙烯酸酯聚合物中之乙烯系單體包括乙烯酯(例如乙酸乙烯酯及丙酸乙烯酯)、苯乙烯、取代苯乙烯(例如 $\alpha$ -甲基苯乙烯)、乙烯基鹵化物及其混合物。如本文所用，乙烯系單體不包括酸官能性單體、丙烯酸酯單體及極性單體。通常使用之該等乙烯系單體為以100重量份總單體計0至5重量份、較佳1至5重量份。

多官能性(甲基)丙烯酸酯可併入可聚合單體之摻合物中(除加成-分裂劑以外)。適用之多官能性(甲基)丙烯酸酯之實例包括(但不限於)二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯及四(甲基)丙烯酸酯，諸如1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯及丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯及其混合物。取決於黏著劑組合物之應用，例如黏著劑、硬塗層或牙科樹脂而調整多官能性(甲基)丙烯酸酯之量及特性。通常，存在之多官能性(甲基)丙烯酸酯之量為以剩餘可聚合組合物之重量計達至100份。在一些實施例中，使用之多官能性(甲基)丙烯酸酯之量為以剩餘可聚合組合物之重量計50重量份或50重量份以上。在一些實施例中，就黏著劑應用而言，可存在之交聯劑之量為以黏著劑組合物之100份總單體計0.01至5份、較佳0.05至1份，且對於如本文中所述之硬塗層或牙科樹脂，該等量更大。

在該等實施例中，共聚物可包含：

i. 以100重量份總單體計達至100重量份、較佳85至99.5重量份之(甲基)丙烯酸酯；

ii. 0至15重量份、較佳0.5至15重量份之酸官能性烯系不飽和單體；

iii. 0至15重量份之非酸官能性、烯系不飽和極性單體；

iv. 0至5份乙烯系單體；

v. 相對於i-iv 0至100份之多官能性(甲基)丙烯酸酯；

vi. 0至5份可聚合光引發劑。

及

相對於100份總單體之0.1至10份加成-分裂劑。

可藉由熱引發劑或光引發劑聚合組合物。任何習知自由基引發劑可用於產生初始基團。適合之熱引發劑之實例包括過氧化物，諸如過氧化苯甲醯、過氧化二苯甲醯、過氧化二月桂醯、過氧化環己烷、過氧化甲基乙基酮；氫過氧化物，例如第三丁基氫過氧化物及氫過氧化異丙苯；過氧二碳酸二環己酯；2,2,-偶氮-雙(異丁腈)及過苯甲酸第三丁酯。市售熱引發劑之實例包括以VAZO商品名稱購自DuPont Specialty Chemical(Wilmington, Del.)，包括VAZO™ 67(2,2'-偶氮-雙(2-甲基丁腈))、VAZO™ 64(2,2'-偶氮-雙(異丁腈))及VAZO™ 52(2,2'-偶氮-雙(2,2-二甲基戊腈))及購自Elf Atochem North America, Philadelphia, Pa之Lucidol™ 70之引發劑。

適用之光引發劑包括安息香醯，諸如安息香甲基醯及安息香異丙基醯；取代苯乙酮，諸如可以Irgacure™ 651光引發劑(Ciba Specialty Chemicals)形式獲得之2,2-二甲氧基苯乙酮、可以Esacure™ KB-1光引發劑(Sartomer Co.; West Chester, PA)形式獲得之2,2二甲氧基-2-苯基-1-苯基乙醇及二甲氧基羥基苯乙酮；取代 $\alpha$ -酮醇，諸如2-甲基-2-羥基苯丙酮；芳族磺醯基氯化物，諸如2-萘-磺醯氯；及光敏性脲，諸如1-苯基-1,2-丙二酮-2-(鄰乙氧基-羰基)脲。此等中尤佳的為取代苯乙酮。

以有效地促進自由基加成至加成-分裂交聯劑之量使用引發劑且量將取決於例如引發劑類型及聚合物之分子量及所需官能化之程度而變化。可使用之引發劑之量為以100份總單體計約0.001重量份至約5重量份。

可固化組合物亦可包括其他添加劑。適合之添加劑之實例包括增黏劑(例如松香酯、萜、酚及脂族、芳族烴樹脂或脂族及芳族合成烴樹脂之混合物)、界面活性劑、塑化劑(除物理發泡劑以外)、晶核劑(例如滑石、二氧化矽或TiO<sub>2</sub>)、顏料、染料、增強劑、固體填充劑、穩定劑(例如UV穩定劑)及其組合。可以足以獲得就產生之固化組合物而言之所需特性之量添加添加劑。所需特性在很大程度上係藉由所得聚物品之預期應用指定。

可視情況添加佐劑至組合物，諸如著色劑、磨料粒劑、抗氧化劑穩定劑、熱降解穩定劑、光穩定劑、導電粒子、增黏劑、流動劑、稠化劑、消光劑、惰性填充劑、黏合劑、發泡劑、殺真菌劑、殺菌劑、界面活性劑、塑化劑、橡膠增韌劑及熟習此項技術者已知之其他添加劑。其亦可實質上不起反應，諸如無機及有機填充劑。以對於佐劑之預期目的有效之量添加此等佐劑(若存在)。

在一些實施例中，可使用韌化劑。適用於本發明之韌化劑為具有橡膠相及熱塑性相二者之聚合化合物，諸如：具有聚合、二烯、橡膠核心及聚丙烯酸酯、聚丙烯酸甲酯外殼之接枝聚合物；具有橡膠、聚丙烯酸酯核心以及聚丙烯酸酯或聚丙烯酸甲酯外殼之接枝聚合物；及由可自由基聚合單體及可共聚聚合穩定劑當場聚合於環氧化物中之彈性粒子。

第一類型之適用之韌化劑之實例包括具有聚合、二烯、橡膠主鏈或核心，接枝至該主鏈或核心之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、單乙烯基芳族烴或其混合物之外殼之接枝共聚物，諸如U.S. 3,496,250

(Czerwinski)(其以引用之方式併入本文中)中所揭示。較佳橡膠主鏈包含聚合丁二烯或丁二烯及苯乙烯之聚合混合物。包含聚合甲基丙烯酸酯之較佳外殼為低碳烷基(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)取代之甲基丙烯酸酯。較佳單乙烯基芳族烴為苯乙烯、 $\alpha$ 甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、乙基乙烯基苯、異丙基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯及乙基氯苯乙烯。接枝共聚物不含將毒化催化劑之官能基為重要的。

第二類型之適用之韌化劑之實例為丙烯酸酯核心-外殼接枝共聚物，其中核心或主鏈為具有約0°C以下之玻璃轉化溫度之聚丙烯酸酯聚合物，諸如丙烯酸聚丁酯或丙烯酸聚異辛酯，具有約25°C以上之玻璃轉化之聚丙烯酸甲酯聚合物(外殼)，諸如聚甲基丙烯酸甲酯接枝至該聚合物。

適用於本發明之第三類別之韌化劑包含彈性粒子，該等粒子在與組合物之其他組分混合之前具有約25°C以下之玻璃轉化溫度(T<sub>g</sub>)。此等彈性粒子係聚合自可自由基聚合單體及可溶於樹脂之可共聚聚合穩定劑。可自由基聚合單體為烯系不飽和單體或二異氰酸酯與諸如二醇、二胺及烷醇胺之共反應性雙官能氫化合物組合。

適用之韌化劑包括核心/外殼聚合物，諸如甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)共聚物，其中核心為交聯苯乙烯/丁二烯橡膠且外殼為聚丙烯酸甲酯(例如購自Rohm and Haas, Philadelphia, PA之ACRYLOID KM653及KM680)；具有包含聚丁二烯之核心及包含聚(甲基丙烯酸甲酯)之外殼之彼等(例如購自Kaneka Corporation, Houston, TX之KANE ACE M511、M521、B11A、B22、B31及M901及購自ATOFINA, Philadelphia, PA之CLEARSTRENGTH C223)；具有聚矽氧烷核心及聚丙烯酸酯外殼之彼等(例如購自ATOFINA之CLEARSTRENGTH S-2001及購自Wacker-Chemie GmbH, Wacker Silicones, Munich, Germany之GENIOPERL P22)；具有聚丙烯酸酯核

心及聚(甲基丙烯酸甲酯)外殼之彼等(例如購自Rohm and Haas之PARALOID EXL2330及購自Takeda Chemical Company, Osaka, Japan之STAPHYLOID AC3355及AC3395); 具有MBS核心及聚(甲基丙烯酸甲酯)外殼之彼等(例如購自Rohm and Haas之PARALOID EXL2691A、EXL2691及EXL2655)及其類似物及混合物。較佳改質劑包括以上所列之ACRYLOID及PARALOID改質劑及其類似物及混合物。

適用之韌化劑之量等於以可固化組合物之重量計約1-35%、較佳約3-25%。本發明之韌化劑在固化之後為組合物增加強度而不與可固化組合物之組分反應或干擾固化。

在一些實施例中，可將部分固化組合物安置於兩個基板(或黏著物)之間，且隨後完全固化以於基板之間實現結構或半結構黏合。因此，本發明提供結構及半結構黏著劑。「半結構黏著劑」為具有至少約0.5 MPa、更佳至少約1.0 MPa且最佳至少約1.5 MPa之重疊剪切強度之彼等固化黏著劑。然而，具有尤其高重疊剪切強度之彼等固化黏著劑被稱作結構黏著劑。「結構黏著劑」為具有至少約3.5 MPa、更佳至少約5 MPa且最佳至少約7 MPa之重疊剪切強度之彼等固化黏著劑。

#### 填充劑

在一些實施例中，可交聯組合物可包括填充劑。在一些實施例中，填充劑之總量為至多50重量%、較佳至多30重量%且更佳至多10重量%填充劑。填充劑可選自多種如在此項技術中已知之材料中之一或多者且包括有機及無機填充劑。無機填充劑粒子包括二氧化矽、次微米級二氧化矽、氧化鋯、次微米級氧化鋯及描述於美國專利第4,503,169號(Randklev)中之類型之非玻璃狀微粒。

填充劑組分包括奈米尺寸化二氧化矽粒子、奈米尺寸化金屬氧化物粒子及其組合。奈米填充劑亦描述於U.S. 7,090,721 (Craig等

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

在一些實施例中，填充劑可經表面改質。多種方法可用於改質奈米粒子之表面，例如包括向奈米粒子(例如粉末或膠態分散液形式)加入表面改質劑且使表面改質劑與奈米粒子反應。其他適用之表面改質方法係描述於例如美國專利第2,801,185號(Iler)、美國專利第4,522,958號(Das等人)及U.S. 6,586,483 (Kolb等人)中，該等專利各以引用之方式併入本文中。

表面改質基團可源自表面改質劑。示意性地，表面改質劑可由式X-Y表示，其中X基團能夠附接至粒子表面(亦即二氧化矽粒子之矽烷醇基團)且Y基團為反應行或非反應性官能基。非官能基不與系統中之其他組分(例如基板)反應。可選擇非反應性官能基以使得粒子相對更極性、相對較不極性或相對非極性。在一些實施例中，非反應性官能基「Y」為親水性基團，諸如酸基(包括羧酸鹽、磺酸鹽及磷酸鹽基團)、胺基或聚(氧伸乙基)或經基。在其他實施例中，「Y」可為反應性官能基，諸如烯系不飽和可聚合基團，包括乙烯基、烯丙基、乙烯氧基、烯丙氧基及(甲基)丙烯醯基，其可與可聚合樹脂或單體自由基聚合。

可以使得0%至100%、通常1%至90%之二氧化矽奈米粒子之表面官能基(Si-OH基團)(若存在)經官能化之量使用該等視情況存在之表面改質劑。藉由實驗確定官能基之數目，其中使大量奈米粒子與過量表面改質劑反應以使所有可用之反應性位點皆經表面改質劑官能化。然後可由結果計算出較低之官能化百分比。一般而言，所用之表面改質劑之量為足以提供相對於無機奈米粒子之重量達至表面改質劑之兩倍相同重量之量。當使用時，表面改質劑與無機奈米粒子之重量比較佳為2:1至1:10。若需要表面改質二氧化矽奈米粒子，較佳在併入至塗料

組合物中之前改質奈米粒子。

在一些實施例中，表面改質填充劑可選自如本申請人同在申請中之申請案WO 2013/028397及PCT/US2013/068207(其各以引用之方式併入本文中)中所述之加成-分裂劑改質填充劑。

本發明加成-分裂劑亦適用於製備硬塗層。術語「硬塗層(hardcoat或hardcoat layer)」意謂位於物品外表面上之層或塗層，其中層或塗層已經設計以至少保護物品免受磨耗。本發明提供硬塗層組合物，其包含式I之加成-分裂劑及包含三個或三個以上(甲基)丙烯酸酯基團之多官能性(甲基)丙烯酸酯單體及/或多官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物及視情況存在之(甲基)丙烯酸酯官能性稀釋劑。

適用之多官能性(甲基)丙烯酸酯單體包含三個或三個以上(甲基)丙烯酸酯基團。多官能性(甲基)丙烯酸酯單體適用於本發明之實踐中，因為其添加耐磨性至硬塗層。包含三個或三個以上(甲基)丙烯酸酯基團之較佳多官能性(甲基)丙烯酸酯單體包括三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(TMPTA)、異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二異戊四醇三(甲基)丙烯酸酯(Sartomer 355)、二異戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(Sartomer 399)、二異戊四醇羥基五(甲基)丙烯酸酯(DPHPA)、丙氧基三(甲基)丙烯酸甘油酯、三甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯及其混合物。本發明之另一適用之輻射可固化組分為具有兩個或兩個以上(甲基)丙烯酸酯基團且具有在約400至2000範圍內之平均分子量(Mw)之多官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物之類別。

適用之多官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物包括聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸化環氧(甲基)丙烯酸酯。(甲基)丙烯酸化環氧(甲基)丙烯酸酯及聚酯(甲基)丙烯酸酯最佳，因為其傾向於具有相對低黏度且因此允許藉由旋塗法塗覆更均一層。特定言之，較佳多官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物包括可購自

Smyrna, Georgia之UCB Radcure, Inc.且以商標名Ebecryl(Eb)銷售之彼等：Eb40(四官能性丙烯酸化聚酯寡聚物)、ENO(聚酯四官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物)、Eb81(多官能性(甲基)丙烯酸化聚酯寡聚物)、Eb600(雙酚A環氧二(甲基)丙烯酸酯)、Eb605(用25%三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯稀釋之雙酚A環氧二(甲基)丙烯酸酯)、Eb639(酚醛清漆聚酯寡聚物)、Eb2047(三官能性丙烯酸化聚酯寡聚物)、Eb3500(二官能性雙酚A寡聚物丙烯酸酯)、Eb3604(多官能性聚酯寡聚物丙烯酸酯)、Eb6602(三官能性芳族丙烯酸胺基甲酸酯寡聚物)、Eb8301(六官能性脂族丙烯酸胺基甲酸酯寡聚物)及其混合物。在此等中，最佳為Eb600、Eb605、Eb80及Eb81。

(甲基)丙烯酸酯官能性稀釋劑(在本文中亦稱為「反應性稀釋劑」)為相對低分子量單或二官能性、非芳族(甲基)丙烯酸酯單體。此等相對低分子量反應性稀釋劑有利地具有相對低黏度，例如在25°C下小於約30厘泊(cps)。二官能性、非芳族(甲基)丙烯酸酯通常比單官能性非芳族(甲基)丙烯酸酯較佳，因為二官能性非芳族(甲基)丙烯酸酯使得固化時間較快。較佳反應性稀釋劑包括1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯(來自Smyrna, Georgia之UCB Radcure, Inc.之HDDA)、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯(1130A, Radcure)、(甲基)丙烯酸2(2-乙氧基乙氧基)乙酯(來自Exton, Pennsylvania之SARTOMER Company, Inc.，以商標名Sartomer 256銷售)、正乙基甲醯胺(Sartomer 497)、(甲基)丙烯酸四氫呋喃酯(Sartomer 285)、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(Sartomer 344)、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯(Radcure)、新戊二醇二烷氧基二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯及其混合物。

硬塗層組合物可包含：

0.1-10重量%之式I之加成-分裂劑；



20-80重量%之多官能性(甲基)丙烯酸酯單體及/或多官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物，

0至25重量%範圍內之(甲基)丙烯酸酯稀釋劑，(0-25重量%)

20至75重量%之二氧化矽。重量範圍係指二氧化矽本身，無論是否官能化。

在一些實施例中，二氧化矽(包括經習知表面改質劑改質之二氧化矽及未改質二氧化矽)之量為20-75重量%、較佳50-70重量%。

填充劑組分包括奈米尺寸化二氧化矽粒子、奈米尺寸化金屬氧化物粒子及其組合。奈米填充劑亦描述於美國專利第7,090,721號(Craig等人)、第7,090,722號(Budd等人)、第7,156,911號(Kangas等人)及第7,649,029號(Kolb等人)中。

本發明進一步提供包含式I或Ia之加成-分裂劑之可固化牙科組合物。儘管已描述各種可固化牙科組合物，但業界將於具有改良之特性，諸如減小之應力偏轉及/或減小之收縮，同時維持充足機械特性及固化深度之組合物中發現優勢。

如本文所用，「牙科組合物」係指能夠黏附或黏合至口腔表面之材料(視情況包含填充劑)。可固化牙科組合物可用於黏合牙科物品牙齒結構，於牙齒表面上形成塗層(例如密封劑或清漆)、用作直接置放於口中且就地固化之修復物或者用於在口外部製造假體，該假體隨後黏附於口內。

可固化牙科組合物包括例如黏著劑(例如牙科及/或畸齒矯正黏著劑)、凝物(例如樹脂改質玻璃離聚物凝物及/或畸齒矯正凝物)、底塗劑(例如畸齒矯正底塗劑)、襯墊(塗覆至空腔基底以減小牙齒敏感度)、諸如密封劑之塗層(例如凹點及裂隙)及清漆；及樹脂修復物(亦被稱作直接複合物)，諸如牙科填充物，以及齒冠、齒橋及用於牙科植入物之物品。高度填充牙科組合物亦用於磨機坯料，可自其研

磨齒冠。複合物為經設計以適合於填充牙齒結構中之實質性缺陷之高度填充糊漿。牙科凝物為相比於複合物略微較不填充及較不黏滯之材料，且通常充當其他材料，諸如嵌體、高嵌體及其類似物之黏結劑，或其自身充當填充材料(若於層中塗覆及固化)。牙科凝物亦用於永久黏合諸如齒冠或齒橋之牙科修復物至牙齒表面或植入物基台。

如本文所用：

「牙科物品」係指可黏附(例如黏合)至牙齒結構或牙科植入物之物品。牙科物品包括例如齒冠、齒橋、飾面、嵌體、高嵌體、填充物、畸齒矯正器具及裝置。

「畸齒矯正器具」係指任何意欲黏合至牙齒結構之裝置，包括(但不限於)畸齒矯正托架、頰管、舌固定器、畸齒矯正帶、咬合打開器、鈕扣及夾板。器具具有用於接納黏著劑之基底且其可為由金屬、塑膠、陶瓷或其組合製成之凸緣。或者，基底可為由固化黏著層(亦即單層或多層黏著劑)形成之常規基底。

「口腔表面」係指口腔環境中之軟或硬表面。硬表面通常包括牙齒結構，其包括例如天然及人工牙齒表面、骨及其類似者。

「可固化」描述可藉由自由基方法進行聚合或交聯，諸如藉由用光化照射進行照射以誘發聚合及/或交聯之材料或組合物；「硬化」係指已固化(例如聚合或交聯)之材料或組合物。

「引發劑」係指引發樹脂之固化之某物。引發劑可包括例如聚合引發劑系統、光引發劑系統、熱引發劑及/或氧化還原引發劑系統。

「自蝕刻」組合物係指在不藉由蝕刻劑預處理牙齒結構表面的情況下黏合至牙齒結構表面之組合物。較佳地，自蝕刻組合物亦可充當自底塗劑，不於其中使用獨立蝕刻劑或底塗劑。

「自黏著劑」組合物係指能夠在不藉由底塗劑或黏結劑預處理

牙齒結構表面的情況下黏合至牙齒結構表面之組合物。較佳地，自黏著劑組合物亦為自蝕刻組合物，不於其中使用獨立蝕刻劑。

「牙齒結構表面」係指牙齒結構(例如釉質、齒質及齒骨質)及骨。

「毛邊」牙齒結構表面係指未藉由切割、研磨、鑽孔等進行製備之牙齒結構表面。

「未處理」牙齒結構表面係指在塗覆本發明之自蝕刻黏著劑或自黏著劑組合物之前未經蝕刻劑、底塗劑或黏結劑處理之牙齒或骨表面。

「未蝕刻」牙齒結構表面係指在塗覆本發明之自蝕刻黏著劑或自黏著劑組合物之前未經蝕刻劑處理之牙齒或骨表面。

未填充可固化牙科組合物之可聚合樹脂部分中之加成-分裂劑之總量通常不大於15重量%。隨著加成-分裂單體之濃度增加，應力偏轉及瓦特收縮通常減小。然而，當加成-分裂劑之量超過最佳量時，諸如徑向拉伸強度及/或巴氏硬度或固化深度之機械特性可為不充分的。

本文所述之可固化牙科組合物之可聚合樹脂部分包含至少0.1重量%之加成-分裂劑。一般而言，加成-分裂劑之量為未填充牙科組合物之可聚合部分之約0.5至10重量%。

本文所述之填充可固化牙科組合物通常包含至少0.1重量%之加成-分裂劑。填充可固化牙科組合物中之加成-分裂劑之總量通常不大於5重量%。

具有高聚合應力之材料在固化時於牙齒結構中產生應變。該應力之一種臨床結果可為修復物壽命減少。存在於複合物中之應力穿過黏著劑界面至牙齒結構，於周圍齒質及釉質中產生尖端偏轉及裂紋，其可導致術後敏感(如 R.R.Cara 等人，Particulate Science and

Technology 28; 191-206 (2010)中所述)。本文所述之較佳(例如填充)牙科組合物(適用於修復物，諸如填充物及齒冠)通常展現不大於2.0或1.8或1.6或1.4或1.2或1.0或0.8或0.6微米之應力偏轉。

本文所述之可固化組合物進一步包含至少一種與加成-分裂劑組合之烯系不飽和樹脂單體或寡聚物。在一些實施例(諸如底塗劑)中，烯系不飽和單體可為單官能性的，具有單一(例如末端)烯系不飽和基團。在其他實施例(諸如牙科修復物)中，烯系不飽和單體為多官能性的。片語「多官能性烯系不飽和」意謂單體各包含至少兩個烯系不飽和(例如自由基)可聚合基團，諸如(甲基)丙烯酸酯基團。

牙科組合物中之可固化樹脂之量為所需最終用途(黏著劑、凝合物、修復物等)之函數且可關於牙科組合物之(亦即未填充)可聚合樹脂部分進行表示。對於有利實施例(其中組合物進一步包含填充劑)，亦可關於總(亦即填充)組合物表示單體濃度。當組合物不含填充劑時，可聚合樹脂部分與總組合物相同。

在有利實施例中，可固化牙科樹脂之該等烯系不飽和基團包括(甲基)丙烯醯基，諸如(甲基)丙烯醯胺及(甲基)丙烯酸酯。其他烯系不飽和可聚合基團包括乙烯基及乙烯醚。烯系不飽和末端可聚合基團較佳為(甲基)丙烯酸酯基團，尤其就藉由曝露於光化(例如UV及可見光)輻射而硬化之組合物而言。此外，在可固化牙科組合物中，甲基丙烯酸酯官能度通常較佳超過丙烯酸酯官能度。烯系不飽和單體可包含各種如在此項技術中已知用於牙科組合物中之烯系不飽和單體。

在有利實施例中，(例如牙科)組合物包含一或多種具有低體積收縮單體之牙科樹脂。較佳(例如填充)可固化牙科組合物(適用於修復物，諸如填充物及齒冠)包含一或多種低體積收縮樹脂以使得組合物展現小於約2%、較佳不大於1.80%、更佳不大於1.60%之瓦特收縮(Watts Shrinkage)。在有利實施例中，瓦特收縮不大於1.50%或不大於

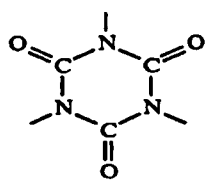
1.40%或不大於1.30%且在一些實施例中不大於1.25%或不大於1.20%或不大於1.15%或不大於1.10%。

較佳低體積收縮單體包括異氰脲酸酯樹脂，諸如U.S.S.N. 2013/0012614 (Abuelyaman等人)中所描述；三環癸烷樹脂，諸如U.S.S.N. 2011/041736 (Eckert等人)中所描述；具有至少一個環狀烯丙基硫化物部分之可聚合樹脂，諸如U.S. 7,888,400 (Abuelyaman等人)中所描述；如US 6,794,520 (Moszner等人)中所述之亞甲基二硫雜環庚烷矽烷樹脂；及含有二-、三-、及/或四(甲基)丙烯醯基之樹脂，諸如U.S. 2010/021869 (Abuelyaman等人)中所描述；該等專利中之每一者以引用之方式併入本文中。

在有利實施例中，大多數(例如未填充)可聚合樹脂組合物包含一或多個低體積收縮單體(「低收縮單體」)。舉例而言，至少50%、60%、70%、80%、90%或90%以上之(例如未填充)可聚合樹脂可包含低體積收縮單體。

在一個實施例中，牙科組合物包含至少一種異氰脲酸酯樹脂。異氰脲酸酯樹脂包含作為異氰脲酸酯核心結構之三價異氰尿酸環及藉助於(例如二價)鍵聯基團鍵結至異氰脲酸酯核心結構之至少兩個氮原子之至少兩個烯系不飽和(例如自由基)可聚合基團。鍵聯基團為異氰脲酸酯核心結構之氮原子與末端烯系不飽和基團之間的整個原子鏈。烯系不飽和(例如自由基)可聚合基團通常藉助於(例如二價)鍵聯基團鍵結至核心或主鏈單元。

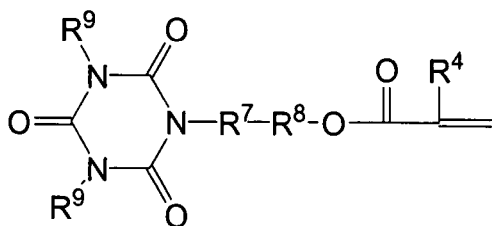
三價異氰脲酸酯核心結構通常具有下式：



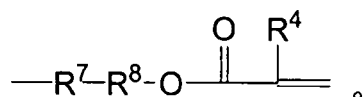
二價鍵聯基團包含至少一個氮、氧或硫原子。該氮、氧或硫原

子形成胺基甲酸酯、酯、硫酯、醚或硫醚鍵。就提供改良之特性，諸如減小之收縮及/或增加之機械特性，例如徑向拉伸強度(DTS)而言，醚且尤其為酯鍵可比包含胺基甲酸酯鍵之異氰脲酸酯樹脂有益。因此，在一些實施例中，異氰脲酸酯樹脂之二價鍵聯基團不含胺基甲酸酯鍵。在一些有利實施例中，二價鍵聯基團包含酯鍵，諸如脂族或芳族二酯鍵。

異氰脲酸酯單體通常具有以下通式結構：



其中R<sup>7</sup>為(雜)烴基，其包括直鏈、分支鏈或環狀伸烷基、伸芳基或伸烷芳基且視情況包括雜原子(例如氧、氮或硫)；R<sup>4</sup>為氫或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；R<sup>8</sup>為包括伸烷基、伸芳基或伸烷芳基鍵聯基團之雜烴基，該等鍵聯基團包含至少一個選自以下之部分：胺基甲酸酯、酯、硫酯、醚或硫醚及該等部分之組合；且R<sup>9</sup>基團中之至少一個為



R<sup>7</sup>通常為直鏈、分支鏈或環狀伸烷基，其視情況包括雜原子，具有不大於12個碳原子。在一些有利實施例中，R<sup>7</sup>具有不大於8、6或4個碳原子。在一些有利實施例中，R<sup>7</sup>包含至少一個羥基部分。

在一些實施例中，R<sup>8</sup>包含脂族或芳族酯鍵，諸如二酯鍵。

在一些實施例中，R<sup>8</sup>進一步包含一或多個醚部分。因此，鍵聯基團可包含酯或二酯部分及一或多個醚部分之組合。

對於在其中異氰脲酸酯單體為二(甲基)丙烯酸酯單體之實施例，R<sup>9</sup>為氫、烷基、芳基或烷芳基，其視情況包括雜原子。

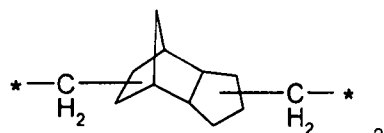
本文所述之可固化未填充牙科組合物之可聚合樹脂部分可包含

至少10重量%、15重量%、20重量%或25重量%之多官能性烯系不飽和異氰脲酸酯樹脂。異氰脲酸酯樹脂可包含單一單體或兩種或兩種以上異氰脲酸酯樹脂之摻合物。可固化牙科組合物之未填充可聚合樹脂部分中之異氰脲酸酯樹脂之總量通常不大於90重量%、85重量%、80重量%或75重量%。

本文所述之填充可固化牙科組合物通常包含至少5重量%、6重量%、7重量%、8重量%或9重量%之多官能性烯系不飽和異氰脲酸酯樹脂。填充可硬化(亦即可聚合)牙科組合物之異氰脲酸酯樹脂之總量通常不大於20重量%或19重量%或18重量%或17重量%或16重量%或15重量%。

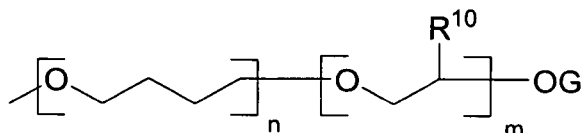
在另一實施例中，牙科組合物包含至少一種三環癸烷樹脂。三環癸烷樹脂可包含單一單體或兩種或兩種以上三環癸烷樹脂之摻合物。(亦即未填充)可聚合樹脂部分或填充可硬化(亦即可聚合)組合物中之多官能性烯系不飽和三環癸烷單體之濃度可恰好與對於多官能性烯系不飽和異氰脲酸酯單體所描述之濃度相同。

三環癸烷單體通常具有以下核心結構(亦即主鏈單元(U))：



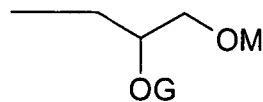
三環癸烷樹脂之主鏈單元(U)通常包含一或兩個藉助於醚鍵而鍵結至主鏈單元(U)之隔離單元。至少一個隔離單元包含CH(R10)-OG鍵，其中各基團G包含(甲基)丙烯酸酯部分且R10包含至少一個選自以下之基團：氫、烷基、芳基、烷芳基及其組合。在一些實施例中，R10為氫、甲基、苯基、苯氧基甲基及其組合。G可藉助於胺基甲酸酯部分鍵結至隔離單元(S)。

在一些實施例中，隔離單元(S)通常包含



其中 $m$ 為1至3； $n$ 為1至3；且 $R^{10}$ 為氫、甲基、苯基苯氧基甲基。

在其他實施例中，隔離單元(S)通常包含



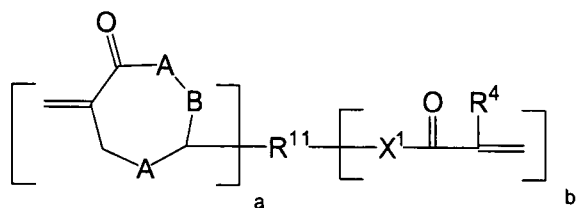
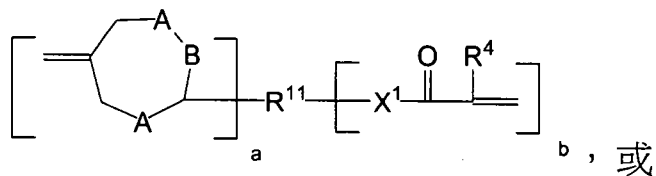
其中M=芳基。

在一些實施例中，組合物包含重量比在約1.5:1至1:1.5範圍內之多官能性烯系不飽和異氰脲酸酯單體及多官能性烯系不飽和三環癸烷單體。

在一些實施例中，可固化牙科組合物包含具有至少一個環狀烯丙基硫化物部分以及至少一個(甲基)丙烯酸酯部分之可聚合樹脂。

環狀烯丙基硫化物部分通常包含至少一個7或8員環，該環於環中具有兩個雜原子，其中之一者為硫。最通常地，兩個雜原子均為硫，其可視情況存在為SO、SO<sub>2</sub>或S-S部分的一部分。在其他實施例中，該環可於環中包含硫原子加上第二、不同雜原子，諸如氧或氮。另外，環狀烯丙基部分可包含多個環結構，亦即可具有兩個或兩個以上環狀烯丙基硫化物部分。(甲基)丙烯酸酯部分較佳為(甲基)丙烯酸酯氧基(亦即(甲基)丙烯酸酯部分)或(甲基)丙烯酸酯氨基(亦即(甲基)丙烯酸酯胺部分)。

在一個實施例中，低收縮樹脂包括由以下式表示之彼等樹脂：



在以上式中，各A可獨立地選自S、O、N、C(例如C(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>)，其中



各R<sup>10</sup>獨立地為H或有機基團)、SO、SO<sub>2</sub>、N-烷基、N-醯基、NH、N-芳基、羧基或羰基，其限制條件為至少一個X為S或包含S之基團。較佳地，各A為硫。

B為視情況包括雜原子、羰基或醯基之伸烷基(例如亞甲基、伸乙基等)；或不存在，藉此表明環之尺寸，通常為7至10員環，然而，亦涵蓋較大環。較佳地，環為7或8員環，在該等情況下，B因此分別不存在或為亞甲基。在一些實施例中，B不存在或為C<sub>1</sub>至C<sub>3</sub>伸烷基，視情況包括雜原子、羰基、醯基或其組合。

X<sup>1</sup>獨立地為-O-或-NR<sup>4</sup>-，其中R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基。

R<sup>11</sup>基團表示選自以下之連接子：伸烷基(通常具有一個以上的碳原子，亦即處亞甲基以外)、視情況包括雜原子(例如O、N、S、S-S、SO、SO<sub>2</sub>)之伸烷基、伸芳基、環脂族基、羰基、矽氧烷、醯胺基(-CO-NH-)、醯基(-CO-O-)、胺基甲酸酯(-O-CO-NH-)及脲(-NH-CO-NH-)基及其組合。在某些實施例中，R'包含通常為亞甲基或較長基團之伸烷基，其可為直鏈或分支鏈的，且其可未經取代或經芳基、環烷基、鹵素、腈、烷氧基、烷胺基、二烷胺基、烷硫基、羰基、醯基、醯氧基、醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、環狀烯丙基硫化物部分或其組合取代。

R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，且「a」及「b」獨立地為1至3。

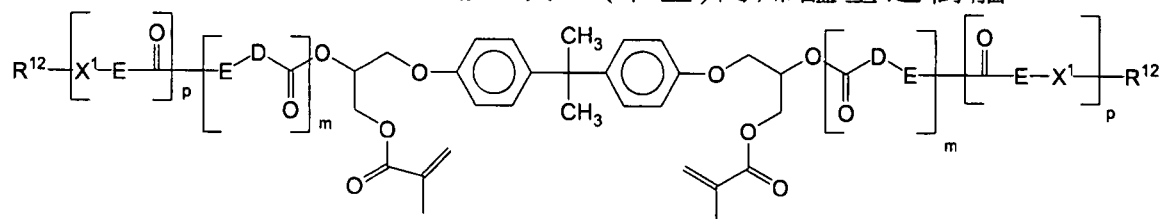
環狀烯丙基硫化物部分可視情況進一步經一或多個選自以下之基團於環上取代：直鏈或分支鏈烷基、芳基、環烷基、鹵素、腈、烷氧基、烷胺基、二烷胺基、烷硫基、羰基、醯基、醯氧基、醯胺基、胺基甲酸酯基及脲基。較佳地，選擇之取代基不干擾硬化反應。較佳為包含未經取代之亞甲基成份之環狀烯丙基硫化物結構。

典型低收縮單體可包含8員環狀烯丙基硫化物部分，在環中具有兩個硫原子且具有直接附接至環之3-位之連接子，以及醯基(亦即環-

OC(O)-)。通常，混合單體之重量平均分子量( $M_w$ )在約400至約900範圍內且在一些實施例中為至少250、更通常至少500且最通常至少800。

包括具有至少一個環狀烯丙基硫化物部分之可聚合化合物可產生低體積收縮以及高徑向拉伸強度之協同組合。

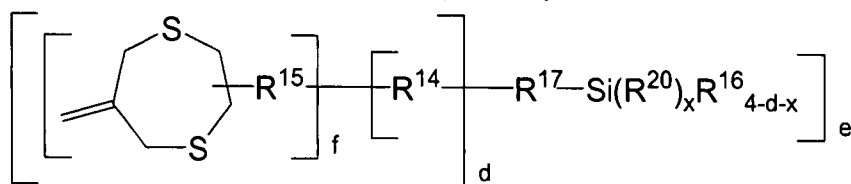
在另一實施例中，牙科組合物包含低收縮樹脂，其包括至少一種具有以下通式之含二-、三-及/或四(甲基)丙烯酸基之樹脂：



其中：各 $X^1$ 獨立地為-O-或-NR<sup>4</sup>-，其中R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；

D及E各獨立地表示有機基團，且R<sup>12</sup>表示-C(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>，及/或p=0且R<sup>12</sup>表示H、-C(O)CH=CH<sub>2</sub>或-C(O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>，其限制條件為至少一個R<sup>12</sup>為(甲基)丙烯酸酯；各m為1至5；p及q獨立地為0或1。儘管此材料為雙酚A之衍生物，但當採用其他低體積收縮單體，諸如異氰尿酸酯及/或三環癸烷單體時，牙科組合物不含來源於雙酚A之(甲基)丙烯酸酯單體。該等樹脂係描述於WO 2008/082881(Abuelyaman等人)中。

在另一實施例中，低收縮牙科樹脂可選自描述於U.S. 6,794,520 (Moszner等人)(其以引用之方式併入本文中)中之亞甲基二硫雜環庚烷矽烷樹脂。該等樹脂具有以下通式：



其中R<sup>14</sup>為具有1至10個碳原子之飽和或不飽和脂族或脂環烴基，其可雜有一或多個氧及/或硫原子且可含有一或多個酯、羰基、醯胺

及/或胺基甲酸酯基團，或為具有6至18個碳原子之芳族或雜芳族烴基，烴基能夠經取代或未經取代； $R^{15}$ 具有對於 $R^{14}$ 所給定之含義中之一者或不存在； $R^{16}$ 具有對於 $R^{14}$ 所給定之含義中之一者或不存在； $R^{17}$ 等於 $-(CHR^{19})_n$ 、 $-W-CO-NH-(CHR^{19})_n$ 、 $-Y-CO-NH-R^{18}$ 、 $-(CHR^{19})_n$ 、 $-SR^{18}$ 、 $-CO-O-R^{18}$ 或不存在， $n$ 等於1至4， $R^{19}$ 為氫、 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基或 $C_6$ 至 $C_{10}$ 芳基， $R^{18}$ 具有對於 $R^{14}$ 所給定之含義中之一者且 $W$ 表示 $O$ 或 $S$ 原子或不存在； $R^{18}$ 及 $R^{19}$ 能夠經取代或未經取代； $R^{20}$ 為可水解基團； $d$ 、 $e$ 、 $f$ 及 $x$ 各彼此獨立地為1、2或3；且 $d+x$ 之總和=2至4。

多官能性低收縮樹脂在約 $25^\circ\text{C}$ 下為(例如高度)黏滯液體，但可流動。可藉由如2010年7月2日申請之歐洲專利申請案第10168240.9號中所述之Haake RotoVisco RV1裝置量測之黏度通常為至少300或400或500  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 且不大於10,000帕斯卡-秒( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )。在一些實施例中，黏度不大於5000或2500  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

牙科組合物之烯系不飽和樹脂在約 $25^\circ\text{C}$ 下通常為穩定液體，意謂當樹脂在室溫(約 $25^\circ\text{C}$ )下持續至少30、60或90天之典型存放期進行儲存時，其實質上不聚合、結晶或者凝固。樹脂黏度之變化(例如增加)通常不超過初始黏度之10%。

尤其對於牙科修復物組合物，烯系不飽和樹脂通常具有至少1.50之折射率。在一些實施例中，折射率為至少1.51、1.52、1.53或1.53以上。包括硫原子及/或存在一或多個芳族部分可使折射率升高(相對於缺乏該等取代基之相同分子量樹脂)。

在一些實施例中，(未填充)可聚合樹脂可僅包含一或多種低收縮樹脂以及加成-分裂劑。在其他實施例中，(未填充)可聚合樹脂包含較小濃度之其他單體。藉由「其他」，意謂不為低體積收縮單體之烯系不飽和單體，諸如(甲基)丙烯酸酯單體。

該或該等其他單體之濃度通常不大於(未填充)可聚合樹脂部分之

20重量%、19重量%、18重量%、17重量%、16重量%或15重量%。該等其他單體之濃度通常不大於填充可聚合牙科組合物之5重量%、4重量%、3重量%或2重量%。

在一些實施例中，牙科組合物之「其他單體」包含低黏度反應(亦即可聚合)稀釋劑。反應性稀釋劑通常具有不大於300 Pa\*s且較佳不大於100 Pa\*s或50 Pa\*s或10 Pa\*s之黏度。在一些實施例中，反應性稀釋劑具有不大於1或0.5 Pa\*s之黏度。反應性稀釋劑之分子量通常相對低，具有小於600公克/莫耳或550公克/莫耳或500公克/莫耳之分子量。反應性稀釋劑通常包含一或兩個烯系不飽和基團，諸如在單(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯單體之情況下。

在一些實施例中，反應性稀釋劑為異氰脲酸酯或三環癸烷單體。三環癸烷反應性稀釋劑可具有與先前所述相同之通式結構。在有利實施例中，三環癸烷反應性稀釋劑包含一或兩個藉助於醚鍵連接至主鏈單元(U)之隔離單元(S)；諸如U.S. 2011/041736 (Eckert等人)(其以引用之方式併入本文中)中所描述。

儘管在低體積收縮組合物中包括加成-分裂劑通常提供最低應力及/或最低收縮，但本文所述之加成-分裂劑亦可減小包含習知可硬化(甲基)丙烯酸酯單體，諸如乙氧基化雙酚A二甲基丙烯酸酯(BisEMA6)、2-甲基丙烯酸羥基乙酯(HEMA)、二甲基丙烯酸雙酚A環氧丙酯(bisGMA)、胺基甲酸酯二甲基丙烯酸酯(UDMA)、三伸乙基二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、丙三醇二甲基丙烯酸酯(GDMA)、乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯(NPGDMA)及聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)之牙科組合物之應力。

可固化牙科組合物之可固化組分可包括多種「其他」烯系不飽和化合物(具有或不具有酸官能基)、環氧官能性(甲基)丙烯酸酯樹脂、乙烯醚及其類似物。

(例如光可聚合)牙科組合物可包括具有一或多個烯系不飽和基團之可自由基聚合單體、試劑及聚合物。適合之化合物含有至少一個烯系不飽和鍵且能夠經歷加成聚合。適用之烯系不飽和化合物之實例包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、羥基官能性丙烯酸酯、羥基官能性甲基丙烯酸酯及其組合。

該等可自由基聚合化合物包括單-、二-或聚(甲基)丙烯酸酯(亦即丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯)，諸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯、1,4-環己二醇二(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇六(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氫呋喃酯、雙[1-(2-丙烯醯氧基)]-對乙氧基苯基二甲基甲烷、雙[1-(3-丙烯醯氧基-2-羥基)]-對丙氧基苯基二甲基甲烷、乙氧基化雙酚A二(甲基)丙烯酸酯及參羥乙基-異氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯醯胺(亦即丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺)，諸如(甲基)丙烯醯胺、亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺及二丙酮(甲基)丙烯醯胺；胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯；聚乙二醇之雙(甲基)丙烯酸酯(較佳為200-500之分子量)；及乙烯基化合物，諸如苯乙烯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、丁二酸二乙烯酯、己二酸二乙烯酯及鄰苯二甲酸二乙烯酯。其他適合之可自由基聚合化合物包括矽氧烷官能性(甲基)丙烯酸酯。必要時，可使用兩種或兩種以上可自由基聚合化合物之混合物。

可固化牙科組合物亦可含有具有羥基及烯系不飽和基團之單體，該單體作為「其他單體」之一個實例。該等材料之實例包括(甲基)丙烯酸羥烷酯，諸如(甲基)丙烯酸-2-羥乙酯及(甲基)丙烯酸-2-羥

丙酯；丙三醇單-或二(甲基)丙烯酸酯；三羥甲基丙烷單-或二(甲基)丙烯酸酯；異戊四醇單-、二-及三(甲基)丙烯酸酯；山梨糖醇單-、二-、三-、四-或五(甲基)丙烯酸酯；及2,2-雙[4-(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙氧基)苯基]丙烷(bisGMA)。適合之烯系不飽和化合物係購自多種商業來源，諸如Sigma-Aldrich、St. Louis。

可固化牙科組合物可包括以未填充組合物之總重量計至少1重量%、至少3重量%或至少5重量%具有羥基官能基之烯系不飽和化合物。組合物可包括至多80重量%、至多70重量%或至多60重量%具有羥基官能基之烯系不飽和化合物。

本文所述之牙科組合物可包括一或多種作為「其他」單體之一個實例的呈具有酸官能基之烯系不飽和化合物形式之可固化組分。當存在時，可聚合組分視情況包含具有酸官能基之烯系不飽和化合物。較佳地，酸官能基包括碳、硫、磷或硼之含氧酸(亦即含氧之酸)。如U.S. 2005/017966 (Falsafi等人)(其以引用之方式併入本文中)中所述，該等酸官能性「其他」單體促進牙科組合物之自黏著或自蝕刻。

如本文所用，具有酸官能基之烯系不飽和化合物意欲包括具有烯系不飽和性及酸及/或酸前驅體官能基之單體、寡聚物及聚合物。酸前驅體官能基包括例如酸酐、酸鹵化物及焦磷酸酯。酸官能基可包括羧酸官能基、磷酸官能基、磷酸官能基、磺酸官能基或其組合。

具有酸官能基之烯系不飽和化合物包括例如 $\alpha,\beta$ -不飽和酸性化合物，諸如丙三醇磷酸酯單(甲基)丙烯酸酯、丙三醇磷酸酯二(甲基)丙烯酸酯、羥乙基(甲基)丙烯酸酯(例如HEMA)磷酸酯、雙((甲基)丙烯醯氧基乙基)磷酸酯、雙((甲基)丙烯醯氧基丙基)磷酸酯、雙((甲基)丙烯醯氧基)丙氧基磷酸酯、(甲基)丙烯醯氧基己基磷酸酯、雙((甲基)丙烯醯氧基己基)磷酸酯、(甲基)丙烯醯氧基辛基磷酸酯、雙((甲基)丙烯醯氧基辛基)磷酸酯、(甲基)丙烯醯氧基癸基磷酸酯、雙((甲基)

丙烯醯氧基癸基)磷酸酯、己內酯甲基丙烯酸酯磷酸酯、檸檬酸二-或三甲基丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸化寡順丁烯二酸、聚(甲基)丙烯酸化聚順丁烯二酸、聚(甲基)丙烯酸化聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸化聚羧基聚磷酸、聚(甲基)丙烯酸化聚氯磷酸、聚(甲基)丙烯酸化聚磺酸酯、聚(甲基)丙烯酸化聚硼酸及其類似者，其可用作組分。此外，可使用不飽和碳酸，諸如(甲基)丙烯酸、衣康酸、芳族(甲基)丙烯酸化酸(例如(甲基)丙烯酸酯偏苯三甲酸)及其酸酐之單體、寡聚物及聚合物。

牙科組合物可包括具有酸官能基之烯系不飽和化合物，該酸官能基具有至少一個P-OH部分。該等組合物為自黏著且為非水性的。舉例而言，該等組合物可包括：包括至少一個(甲基)丙烯醯氧基及至少一個-O-P(O)(OH)<sub>x</sub>基團之第一化合物，其中x=1或2，且其中至少一個-O-P(O)(OH)<sub>x</sub>基團及至少一個(甲基)丙烯醯氧基係藉由C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烴基連接在一起；包括至少一個(甲基)丙烯醯氧基及至少一種-O-P(O)(OH)<sub>x</sub>基團之第二化合物，其中x=1或2，且其中至少一個-O-P(O)(OH)<sub>x</sub>基團及至少一個(甲基)丙烯醯氧基係藉由C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>烴基連接在一起；無酸官能基之烯系不飽和化合物；引發劑系統；及填充劑。

可固化牙科組合物可包括以未填充組合物之總重量計至少1重量%、至少3重量%或至少5重量%具有酸官能基之烯系不飽和化合物。組合物可包括至多80重量%、至多70重量%或至多60重量%具有酸官能基之烯系不飽和化合物。

可固化牙科組合物可包括樹脂改質玻璃離聚物凝滯物，諸如描述於U.S. 5,130,347 (Mitra)、U.S. 5,154,762 (Mitra)、U.S. 5,925,715 (Mitra等人)及5,962,550 (Akahane)中之彼等凝滯物。該等組合物可為粉末-液體、糊漿-液體或糊漿-糊漿系統。或者，諸如描述於US 6,126,922 (Rozzi)中之彼等共聚物調配物係包括於本發明之範疇中。

引發劑通常添加至可聚合成分之混合物(亦即可固化樹脂及式I之加成-分裂劑)。引發劑與樹脂系統充分可混溶以准許即時溶解於可聚合組合物中(及阻止自其分離)。通常，引發劑以有效量，諸如以組合物之總重量計約0.1重量%至約5.0重量%存在於組合物中。

加成-分裂劑通常為自由基可分裂的。儘管光聚合為一種產生自由基之機制，其他固化機制亦產生自由基。因此，加成-分裂劑不需要藉由光化輻射(例如光固化)進行照射以在固化期間提供應力減小。

在一些實施例中，樹脂之混合物為光可聚合的且組合物含有光引發劑(亦即光引發劑系統)，該光引發劑在藉由光化輻射進行照射時引發組合物之聚合(或硬化)。該等光可聚合組合物可為可自由基聚合的。光引發劑通常具有約250 nm至約800 nm之功能波長範圍。

用於聚合自由基光可聚合組合物之適合之光引發劑(亦即包括一或多種化合物之光引發劑系統)包括二元及三元系統。典型三元光引發劑包括碘鹽、光敏劑及電子供體化合物(如 U.S. 5,545,676 (Palazzotto 等人)中所述)。碘鹽包括二芳基碘鹽，例如二苯基碘氯化物、六氟磷酸二苯基碘及四氟硼酸二苯基碘。一些較佳光敏劑可包括吸收一些在約300 nm至約800 nm(較佳約400 nm至約500 nm)範圍內之光之單酮及二酮(例如 $\alpha$ 二酮)，諸如樟腦醌、1-苯基-1,2-丙二酮、二苯基乙二酮、糠偶醌、3,3,6,6-四甲基環己二酮、菲醌及其他環狀 $\alpha$ 二酮。在此等中，樟腦醌通常較佳。較佳電子供體化合物包括取代胺，例如4-(N,N-二甲胺基)苯甲酸乙酯。

用於聚合自由基光可聚合組合物之其他適合之光引發劑包括通常具有約380 nm至約1200 nm之功能波長範圍之磷氧化物之類別。具有約380 nm至約450 nm之功能波長範圍之較佳磷氧化物自由基引發劑為醌基及雙醌基磷氧化物。

能夠在大於約380 nm至約450 nm之波長範圍下進行照射時實現



自由基引發之市售磷氧化物光引發劑包括雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基磷氧化物(IRGACURE 819, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, N.Y.)、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-(2,4,4-三甲基戊基)磷氧化物(CGI 403, Ciba Specialty Chemicals)、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基磷氧化物及2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮按重量計之25:75混合物(IRGACURE 1700, Ciba Specialty Chemicals)、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基磷氧化物及2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮按重量計之1:1混合物(DAROCUR 4265, Ciba Specialty Chemicals)及2,4,6-三甲基苄基苯基亞磷酸乙酯(LUCIRIN LR8893X, BASF Corp., Charlotte, N.C.)。

對於此實施例，適合之光引發劑包括可以商品名稱IRGACURE及DAROCUR自Ciba Specialty Chemical Corp., Tarrytown, N.Y.獲得之彼等光引發劑且包括1-羥基環己基苯基酮(IRGACURE 184)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮(IRGACURE 651)、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基磷氧化物(IRGACURE 819)、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(IRGACURE 2959)、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-N-嗎啉基苯基)丁酮(IRGACURE 369)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-N-嗎啉基丙-1-酮(IRGACURE 907)及2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(DAROCUR 1173)。

光引發劑亦可為具有可自由基聚合基團及光引發劑基團之可聚合光引發劑。該等可聚合光引發劑包括4-苯甲醯基苯基丙烯酸酯、2-(4-苯甲醯基苯氧基)丙烯酸乙酯及2-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)苯氧基]乙基-N-丙烯醯基-2-海藻酸甲酯，且係描述於U.S. 7,838,110 (Zhu等人)、U.S. 5,506,279 (Babu等人)(其以引用之方式併入本文中)以及Temel等人「Photopolymerization and photophysical properties of amine linked benzophenone photoinitiators for free radical polymerization」, Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry 219 (2011),

第26-31頁中。

以有效地促進自由基加成至加成-分裂交聯劑之量使用引發劑且量將取決於例如引發劑類型及聚合物之分子量及所需官能化之程度而變化。可使用之引發劑之量為以100份總單體計約0.001重量份至約5重量份。

通常藉由摻和組合物之各種組分製備光可聚合組合物。對於其中光可聚合組合物並非在空氣存在下進行固化之實施例，在「安全光」條件(亦即不引起組合物之過早硬化之條件)下合併光引發劑。在製備混合物時，可視需要採用適合之惰性溶劑。

藉由曝露組合物至輻射源(較佳可見光源)來影響固化。可方便地使用發射介於250 nm與800 nm之間的光化輻射光(特定言之，380-520 nm之波長之藍光)之光源，諸如石英鹵素燈、鎢-鹵素燈、汞弧、碳弧、低壓、中壓及高壓汞燈、電漿弧、發光二極體及雷射。一般而言，適用之光源具有在500-1500 mW/cm<sup>2</sup>範圍內之強度。可使用多種用於硬化該等組合物之習知燈具。

可以若干種方法實現曝露。舉例而言，可在整個硬化方法(例如約2秒至約60秒)中使可聚合組合物持續曝露至輻射。亦可使組合物曝露至單一量之輻射，且接著移除輻射源，藉此使聚合發生。在某些情況下，可使材料經受自低強度至高強度勻變之光源。當採用雙重曝露時，各輻射量之強度可相同或不同。類似地，各曝露之總能量可相同或不同。

包含多官能性烯系不飽和單體之牙科組合物可為化學可固化的，亦即組合物含有可不依賴於藉由光化輻射進行照射而聚合、固化或以其他方式硬化組合物之化學引發劑(亦即引發劑系統)。該等化學可固化(例如可聚合或可固化)組合物有時被稱作「自固化」組合物且可包括氧化還原固化系統、熱固化系統及其組合。此外，可聚合組合

物可包含不同引發劑之組合，其中之至少一者適合於引發自由基聚合。

化學可硬化組合物可包括氧化還原固化系統，該等系統包括可聚合組分(例如烯系不飽和可聚合組分)及包括氧化劑及還原劑之氧化還原劑。

還原及氧化劑彼此反應或以其他方式彼此協作以產生能夠引發樹脂系統(例如烯系不飽和組分)之聚合之自由基。此類型之固化為暗反應，亦即其不取決於光之存在且可在不存在光之情況下進行。還原及氧化劑較佳為充分儲藏穩定的且無非所需著色以允許其於典型條件下儲存及使用。

適用之還原劑包括抗壞血酸、抗壞血酸衍生物及金屬複合抗壞血酸化合物(如美國專利第5,501,727號(Wang等人)中所述)；胺，尤其為三級胺，諸如4-第三丁基二甲基苯胺；芳族亞磺酸鹽，諸如對甲苯亞磺酸鹽及苯亞磺酸鹽；硫脲，諸如1-乙基-2-硫脲、四乙基硫脲、四甲基硫脲、1,1-二丁基硫脲及1,3-二丁基硫脲；及其混合物。其他次級還原劑可包括氯化鈷(II)、氯化亞鐵、硫酸亞鐵、胼、羥胺(取決於氧化劑之選擇)、連二亞硫酸鹽或亞硫酸鹽陰離子之鹽及其混合物。較佳地，還原劑為胺。

適合之氧化劑亦將為熟習此項技術者所熟悉的，且包括(但不限於)過硫酸及其鹽，諸如鈉、鉀、銨、銻及烷基銨鹽。其他氧化劑包括過氧化物，諸如苯甲醯基過氧化物；氫過氧化物，諸如異丙苯過氧化氫、第三丁基過氧化氫及戊基過氧化氫；以及過渡金屬之鹽，諸如氯化鈷(III)及氯化鐵、硫酸鈾(IV)；過硼酸及其鹽；過錳酸及其鹽；過磷酸及其鹽及其混合物。

可能需要使用一種以上的氧化劑或一種以上的還原劑。亦可添加少量過渡金屬化合物以加速氧化還原固化之速率。還原或氧化劑可

如U.S. 5,154,762 (Mitra等人)中所述地經微囊封。此將通常增強可聚合組合物之存放穩定性，且必要時准許將還原及氧化劑封裝在一起。舉例而言，經由適當選擇囊封劑，氧化及還原劑可與酸官能性組分及視情況存在之填充劑合併且保持於儲存穩定狀態下。

可固化牙科組合物亦可經以熱方法活化或熱活化之自由基引發劑固化。典型熱引發劑包括諸如過氧化苯甲醯之過氧化物及諸如偶氮雙異丁腈之偶氮化合物，以及過氧化二異丙苯，其對於磨機坯料為有利的。

在有利實施例中，諸如當牙科組合物用作牙科修復物(例如牙科填充物或齒冠)或畸齒矯正凝物時，牙科組合物通常包含可觀量之(例如奈米粒子)填充劑。如本文進一步所描述，該等填充劑之量為最終用途之函數。該等組合物較佳包括以組合物之總重量計至少40重量%、更佳至少45重量%且最佳至少50重量%填充劑。在一些實施例中，填充劑之總量為至多90重量%、較佳至多80重量%且更佳至多75重量%填充劑。

(例如填充)牙科複合材料通常展現至少約70、75或80 MPa之徑向拉伸強度(DTS)及/或至少約60或65或70之巴氏硬度(Barcol Hardness)。固化之ISO 4049深度在約4至約5 mm範圍內且與適用於修復物之市售(例如填充)牙科組合物相當。

適用作牙科黏著劑之牙科組合物亦可視情況包括以組合物之總重量計至少1重量%、2重量%、3重量%、4重量%或5重量%之量的填充劑。對於該等實施例，填充劑之總濃度為以組合物之總重量計至多40重量%，較佳至多20重量%，且更佳至多15重量%填充劑。

填充劑可選自適合於併入用於牙科應用之組合物中之多種材料中之一或多者，諸如目前用於牙科修復物組合物中之填充劑及其類似者。

填充劑可為無機材料。其亦可為不溶於可聚合樹脂中且視情況填充有無機填充劑之交聯有機材料。填充劑通常無毒且適用於口中。填充劑可為不透射線、射線可透或非不透射線的。用於牙科應用中之填充劑通常在本質上為陶瓷的。

適合之無機填充劑粒子包括石英(亦即二氧化矽)、次微米級二氧化矽、氧化鋯、次微米級氧化鋯及描述於U.S. 4,503,169 (Randklev)中之類型之非玻璃狀微粒。

填充劑亦可為酸反應性填充劑。適合之酸反應性填充劑包括金屬氧化物、玻璃及金屬鹽。典型金屬氧化物包括氧化鋇、氧化鈣、氧化鎂及氧化鋅。典型玻璃包括硼酸鹽玻璃、磷酸鹽玻璃及氟鋁矽酸鹽(「FAS」)玻璃。FAS玻璃通常含有充足可溶離陽離子以使得在玻璃與可硬化組合物之組分混合時將形成硬化牙科組合物。玻璃通常亦含有充足可溶離氟離子以使得硬化組合物將具有防齲特性。可使用熟習FAS玻璃製造技術者熟悉之技術由含有氟、氧化鋁及其他形成玻璃之成分之熔體製得玻璃。FAS玻璃通常呈粒子形式，該等粒子為足夠精細粉碎的以使得其可便利地與其他凝物組分混合且將在所得混合物用於口中時表現良好。

一般而言，如使用例如沈降粒度分析器量測之FAS玻璃之平均粒度(通常為直徑)不大於12微米、通常不大於10微米且更通常不大於5微米。適合之FAS玻璃將為熟習此項技術者所熟悉，且係購自多種商業來源，且許多係發現於當前可獲得玻璃離聚物凝物，諸如以商品名稱VITREMER、VITREBOND、RELY X LUTING CEMENT、RELY X LUTING PLUS CEMENT、PHOTAC-FIL QUICK、KETAC-MOLAR及KETAC-FIL PLUS (3M ESPE Dental Products, St. Paul, MN)、FUJI II LC及FUJI IX (G-C Dental Industrial Corp., Tokyo, Japan)及CHEMFIL Superior (Dentsply International, York, PA)市售之彼等凝

物中。必要時可使用填充劑之混合物。

其他適合之填充劑係揭示於美國專利第6,387,981號(Zhang等人)及第6,572,693號(Wu等人)以及PCT國際公開案第WO 01/30305號(Zhang等人)、美國專利第6,730,156號(Windisch等人)、WO 01/30307(Zhang等人)及WO 03/063804(Wu等人)中。描述於此等參照案中之填充劑組分包括奈米尺寸化二氧化矽粒子、奈米尺寸化金屬氧化物粒子及其組合。奈米填充劑亦描述於美國專利第7,090,721號(Craig等人)、第7,090,722號(Budd等人)及第7,156,911號；及美國專利第7,649,029號(Kolb等人)中。

適合之有機填充劑粒子之實例包括填充或未填充粉碎聚碳酸酯、聚環氧化物、聚(甲基)丙烯酸酯及其類似物。通常採用之牙科填充劑粒子為石英、次微米級二氧化矽及描述於美國專利第4,503,169號(Randklev)中之類型之非玻璃狀微粒。

亦可使用此等填充劑之混合物，以及由有機及無機材料製得之組合填充劑。

填充劑在本質上可為微粒或纖維的。微粒填充劑可通常定義為具有20:1或20:1以下，且更通常10:1或10:1以下之長寬比或縱橫比。纖維可定義為具有大於20:1或更通常大於100:1之縱橫比。粒子形狀可在球形至橢球形或更平坦，諸如片狀或圓盤狀範圍內變化。宏觀特性可高度取決於填充劑粒子之形狀，特定言之形狀之均一性。

微米尺寸粒子對於改良固化後耐磨特性極有效。相比之下，奈米觀填充劑常用作黏度及搖變性改質劑。由於此等材料之小尺寸、高表面積及相關氫鍵結，已知將其裝配為聚集網路。

在一些實施例中，牙科組合物較佳包含具有小於約0.100微米(亦即微米)且更佳小於0.075微米之平均一次粒徑之奈米觀微粒填充劑(亦即包含奈米粒子之填充劑)。如本文所用，術語「一次粒徑」係指非

相關單一粒子之尺寸。可藉由切割硬化牙科組合物之薄樣品且使用300,000之放大率下之透射電子顯微圖量測約50-100個粒子之粒子直徑且計算平均值來測定平均一次粒徑。填充劑可具有單峰或多峰(例如雙峰)粒度分佈。奈米觀粒狀材料通常具有至少約2奈米(nm)，且較佳至少約7 nm之平均一次粒徑。較佳地，奈米觀粒狀材料具有尺寸為不大於約75 nm、且更佳不大於約20 nm之平均一次粒徑。該填充劑之平均表面積較佳為至少約20平方公尺每公克( $\text{m}^2/\text{g}$ )、更佳至少約50  $\text{m}^2/\text{g}$ 且最佳至少約100  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

在一些較佳實施例中，牙科組合物包含二氧化矽奈米粒子。適合之奈米尺寸二氧化矽可以產品名稱NALCO COLLOIDAL SILICAS購自Nalco Chemical Co. (Naperville, IL)。舉例而言，可由使用NALCO產品1040、1041、1042、1050、1060、2327及2329獲得較佳二氧化矽粒子。

二氧化矽粒子較佳由二氧化矽之水性膠態分散液(亦即溶膠或水溶膠製得)。膠態二氧化矽之濃度通常為二氧化矽溶膠之約1至50重量%。可使用之膠態二氧化矽溶膠為可商購的，具有不同膠體尺寸，參見Surface & Colloid Science, 第6卷, Matijevic, E. 編, Wiley Interscience, 1973。用於製備填充劑之較佳二氧化矽溶膠係供應為含水介質中之非晶二氧化矽之分散液(諸如由Nalco Chemical Company製得之Nalco膠態二氧化矽)及鈉濃度低且可藉由與適合之酸摻合而酸化之彼等(例如由E. I. Dupont de Nemours & Co.製得之Ludox膠態二氧化矽或來自Nalco Chemical Co.之Nalco 2326)。

較佳地，溶膠中之二氧化矽粒子具有約5-100 nm、更佳10-50 nm且最佳12-40 nm之平均粒徑。尤佳二氧化矽溶膠為NALCO<sup>™</sup> 1042或2327。

在一些實施例中，牙科組合物包含氧化鋯奈米粒子。可使用如

U.S. 7,241,437 (Davidson等人)中所述之水熱技術製備適合之奈米尺寸氧化鋯奈米粒子。

在一些實施例中，與高折射率(例如氧化鋯)奈米粒子組合採用較低折射率(例如二氧化矽)奈米粒子以使填充劑之折射率與可聚合樹脂之折射率匹配(折射率在0.02內)。

在一些實施例中，奈米粒子呈奈米簇，亦即藉由相對弱分子間力連接之兩個或兩個以上粒子之群形式，該等分子間力使得粒子即使在分散於可硬化樹脂中時亦叢集在一起。

較佳奈米簇可包含非重(例如二氧化矽)粒子及非晶重金屬氧化物(亦即具有大於28之原子序數)粒子，諸如氧化鋯之實質非晶叢集。奈米簇之一次粒子較佳具有小於約100 nm之平均直徑。適合之奈米簇填充劑係描述於U.S. 6,730,156 (Windisch等人)中；該專利以引用之方式併入本文中。

在一些較佳實施例中，牙科組合物包含奈米粒子及/或奈米簇表面，其經有機金屬偶合劑處理以增強填充劑與樹脂之間的黏合。有機金屬偶合劑可經反應性固化基團，諸如丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、乙烯基及其類似基團官能化且可包含矽烷、鋯酸酯或鈦酸酯偶合劑。較佳偶合劑包括 $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -巰基丙基三乙氧基矽烷、 $\gamma$ -胺基丙基三甲氧基矽烷及其類似者。

適合之可共聚或反應性有機金屬化合物可具有以下通式： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{22})-\text{R}^{21}\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_{3-n}$  或  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{22})-\text{C}=\text{OOR}^{21}\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}_{3-n}$ ；其中R為 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基， $\text{R}^{21}$ 為二價有機雜烴基鍵聯基團，較佳伸烷基； $\text{R}^{22}$ 為H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基；且n為1至3。較佳偶合劑包括 $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -巰基丙基三乙氧基矽烷、 $\gamma$ -胺基丙基三甲氧基矽烷及其類似者。

在一些實施例中，二氧化矽微粒填充劑可經加成-分裂劑表面改



質，諸如申請人之同在申請中之申請案U.S. 2012/050718 (Joly等人)及U.S.S.N. 61/725077 (Joly等人)中所述，該等申請案各以引用之方式併入本文中。

在一些實施例中，本發明提供包含以下之通用修復物複合物：

a) 15-30重量%包含至少兩個可聚合、烯系不飽和基團之可固化牙科樹脂；

b) 70-85重量%無機填充劑，較佳表面改質填充劑；

c) 相對於100重量份a)及b)按重量計0.1至10重量%之加成-分裂劑，該可固化組合物進一步包含引發劑及<2%穩定劑、顏料等。

在一些實施例中，本發明提供包含以下之可流動修復物(可流動)複合物：

a) 25-50重量%包含至少兩個可聚合、烯系不飽和基團之可固化牙科樹脂；

b) 30-75重量%無機填充劑，較佳表面改質填充劑；

c) 相對於100重量份a)及b) 0.1至10重量份之加成-分裂劑，該可固化組合物進一步包含引發劑及<2%引發劑、穩定劑、顏料等。

在一些實施例中，本發明提供包含以下之樹脂改質玻璃離聚物黏著劑：

a) 10-25重量%部分(甲基)丙烯酸化聚(甲基)丙烯酸，其包括丙烯酸，諸如衣康酸；

b) 5-20重量%(甲基)丙烯酸羥烷酯；

c) 30-60重量%氟鋁矽酸鹽(FAS)酸反應性玻璃

d) 0-20重量%非酸反應性填充劑，較佳經表面處理；

e) 10-20重量%水；及

f) 相對於100重量份a)及b) 0.1至10重量%之加成-分裂劑，

g) 該可固化組合物進一步包含引發劑及<2%穩定劑、顏料。

較佳地，氟鋁矽酸鹽為矽烷甲基丙烯酸酯表面處理之氟鋁矽酸鹽。

在一些實施例中，本發明提供一種包含以下之牙科黏著劑：

- a) 30-80重量%單(甲基)丙烯酸酯單體；
- b) 1-10重量%多官能性(甲基)丙烯酸酯單體；
- c) 5-60重量%具有酸官能基之單體(包括磷酸鹽、膦酸鹽、羧酸鹽、磺酸)
- d) 0-10、較佳1-10重量%聚(甲基)丙烯酸甲基丙烯酸酯單體；
- e) 相對於100重量份a)至d) 0.1至10重量%之加成-分裂劑；
- f) 引發劑，
- g) 相對於100重量份a)至d) 0-30重量%無機填充劑，較佳經表面改質；
- h) 相對於100重量份a)至d) 0至25重量%溶劑；
- i) 相對於100重量份a)至d) 0至25重量%水；及  
<2%穩定劑、顏料。

在一些實施例中，牙科組合物可具有不同於固化牙科結構之初始顏色。可經由使用可光褪色或熱變色染料賦予組合物顏色。如本文所用，「可光褪色」係指當曝露於光化輻射時之顏色損失。組合物可包括以組合物之總重量計至少0.001重量%可光褪色或熱變色染料，且通常為至少0.002重量%可光褪色或熱變色染料。組合物通常包括以組合物之總重量計至多1 wt.%可光褪色或熱變色染料，且更通常為至多0.1重量%可光褪色或熱變色染料。可光褪色及/或熱變色染料之量可取決於其消光係數、人眼辨別初始顏色之能力及所需顏色變化而變化。適合之熱變色染料係所揭示於例如U.S. 6,670,436 (Burgath等人)中。

對於包括可光褪色染料之實施例，可光褪色染料之顏色形成及

漂白特徵取決於多種因素，包括例如氛圍中之酸強度、介電常數、極性、氧氣量及水分含量而變化。然而，可藉由照射組合物且評估顏色變化而易於測定染料之漂白特性。可光褪色染料通常至少部分可溶於可硬化樹脂中。

可光褪色染料包括例如玫瑰紅、亞甲基紫、亞甲基藍、螢光素、伊紅黃、伊紅Y、乙基伊紅、伊紅藍、伊紅B、赤藻紅B、赤藻紅黃摻合物、甲苯胺藍、4',5'-二溴螢光素及其組合。

可藉由諸如牙科固化燈提供之光化輻射引發顏色變化，該固化燈持續充足量之時間發射可見或近紅外(IR)光。引發組合物中之顏色變化之機制可與硬化樹脂之硬化機制分離或與其實質上同步。舉例而言，可在以化學(例如氧化還原引發)或熱方法引發聚合時硬化組合物，且可在硬化方法之後於曝露於光化輻射時發生自初始顏色至最終顏色之顏色變化。

視需要，組合物可含有溶劑(例如醇(例如丙醇、乙醇)、酮(例如丙酮、甲基乙基酮)、酯(例如乙酸乙酯)、其他非水溶劑(例如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞砷、1-甲基-2-吡咯啉酮))及水。

必要時，組合物可含有添加劑，諸如指示劑、染料、顏料、抑制劑、促進劑、黏度改質劑、潤濕劑、緩衝劑、基團及陽離子穩定劑(例如BHT)及對於熟習此項技術者將顯而易見之其他類似成分。

另外，可視情況添加藥劑或其他治療物質至牙科組合物。實例包括(但不限於)氟源、增白劑、防齲劑(例如木糖醇)、鈣源、磷源、再礦化劑(例如磷酸鈣化合物)、酶、口氣清新劑、麻醉劑、凝血劑、酸中和劑、化學治療劑、免疫反應改質劑、搖溶膠、多元醇、消炎劑、抗微生物劑(除抗微生物脂質組分以外)、抗真菌劑、治療口乾症之藥劑、減感劑及其類似者，其為通常用於牙科組合物中之類型。亦可採用以上添加劑中之任一者之組合。可由熟習此項技術者選擇任何

一種該添加劑之選擇及量以於不經過度實驗之情況下實現所需結果。

如在此項技術中已知，可固化牙科組合物可用於處理口腔表面，諸如牙齒。在一些實施例中，可在塗覆牙科組合物之後藉由固化來硬化組合物。舉例而言，當可固化牙科組合物用作修復物，諸如牙科填充物時，該方法通常包含塗覆可固化組合物至口腔表面(例如空隙)；及固化組合物。在一些實施例中，可在塗覆本文所述之可固化牙科修復物材料之前塗覆牙科黏著劑。通常亦與固化高度填充牙科修復物組合物同時藉由固化來硬化牙科黏著劑。處理口腔表面之方法可包含提供牙科物品及黏附該牙科物品至口腔(例如牙齒)表面。

在其他實施例中，組合物可在塗覆之前固化為牙科物品。舉例而言，諸如齒冠之牙科物品可由本文所述之可固化牙科組合物預形成。可藉由與模具接觸澆鑄本文所述之可固化組合物及固化組合物而由該可固化組合物製得牙科複合(例如齒冠)物品。或者，可藉由首先固化組合物以形成軋機坯料且接著以機械方式將組合物研磨為所需物品而製得牙科複合物或物品(例如齒冠)。

處理牙齒表面之另一方法包含提供如本文中所述之牙科組合物，其中組合物呈具有第一半成品形狀之(部分固化)可固化、自撐式、展性結構形式；置放可固化牙科組合物於個體之口中之牙齒表面上；定製可固化牙科組合物之形狀；及硬化可固化牙科組合物。定製可發生於患者口中或患者口外部之模型上，諸如U.S. 7,674,850 (Karim等人)中所描述；該專利以引用之方式併入本文中。

## 實例

如本文所用，術語AFM係指加成-分裂劑。除非另外說明，否則所有百分比係按重量計。

## 測試方法

### 固化測試方法之深度(DOC)

在固化之後對於測試樣品組合物量測固化深度(DOC)。具有開口8毫米不鏽鋼模穴之測試夾具係置放於聚酯膜上且填充有樣品組合物。將第二聚酯膜置放於樹脂頂上且按壓夾具以於組合物上提供水平表面。填充測試夾具係置放於白色背景表面上且使用牙科固化燈(3M Dental Products Curing Light 2500或3M ESPE Elipar FreeLight2, 3M ESPE Dental Products)照射組合物20秒。在固化之後，自模具移除樣品且輕輕地移除未固化樹脂，例如自樣品底部(其為未經固化燈照射之側)輕輕地刮除材料。量測剩餘固化材料之厚度。報告深度為以毫米計之實際固化厚度除以2。

### 應力測試方法(尖端偏轉)

此測試量測固化方法期間之應力發展。藉由機械加工槽為矩形15 mm×8 mm×8 mm鋁塊來製備測試夾具。槽為8 mm長、2.5 mm深及2 mm寬，且位於距邊緣2 mm處，因此形成鄰接於含有測試組合物之2 mm寬空腔之2 mm寬鋁尖端。當在室溫下對牙科組合物進行光固化時，安置線性可變位移換能器(Model GT 1000，與E309模擬放大器(RDP Electronics, United Kingdom)一起使用)以量測尖端之位移。在測試之前，使用Rocatec Plus Special Surface Coating Blasting Material(3M ESPE)對鋁塊中之槽進行噴沙、經RelyX Ceramic Primer(3M ESPE)處理且最後經牙科黏著劑Adper Easy Bond(3M ESPE)處理。

完全以組合物填充槽，其等於大致100 mg材料。藉由幾乎與槽中之材料接觸(小於1 mm)而安置之牙科固化燈(Elipar S-10, 3M ESPE)來照射材料1分鐘。在燈熄滅之後的9分鐘記錄以微米計之尖端位移。

在室溫下於Bausch & Lomb (Rochester, N.Y., USA) 目錄號33.46.10製造之折射計上量測折射率。

材料.按原樣使用市售試劑。當未規定時，試劑係獲自Sigma

Aldrich或EMD。

- 2-異氰酸聯苯酯-Sigma Aldrich, St. Louis, MO
- 2-聯苯基甲酸-Sigma Aldrich, St. Louis, MO
- 2-萘甲醯氯-Sigma Aldrich, St. Louis, MO
- 4-(二甲胺基)吡啶-Sigma Aldrich, St. Louis, MO 4-甲基丙烯醯氧乙基偏苯三酸酐, Polysciences, Inc., Warrington, PA, USA
- AFM-1 - 如美國專利申請案第2012-0208965號, 「加成-分裂劑」 (67046US003)中所述進行製備
- BisGMA-(2,2-雙[4-(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基-丙氧基)苯基]丙烷, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA
- CPQ-樟腦醯, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA
- 二氯甲烷-EMD Chemicals Inc. ; Gibbstown, NJ, USA
- DPIHFP-六氟磷酸二苯基碘( $\geq 98\%$ ), Sigma Aldrich, St. Louis, MO
- EDMAB-4-N,N-二甲胺基苯甲酸乙酯, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA
- Filler A-根據美國專利第4,503,169號(以全文引用的方式併入本文中)之實例1製備之填充劑
- HEMA-甲基丙烯酸羥乙酯, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA
- MEHQ-Sigma Aldrich, St. Louis, MO MHP- 6-甲基丙烯醯氧基己基磷酸鹽-描述於美國專利公開案第2009-0011388號(Craig等人)中之化合物製劑
- 乙二醯氯- Sigma Aldrich, St. Louis, MO
- 碳酸氫鈉- Sigma Aldrich; St. Louis, MO
- 三乙胺- Sigma Aldrich, St. Louis, MO
- UDMA- Rohamere<sup>TM</sup> 6661-0 (d二胺基甲酸酯二甲基丙烯酸酯,

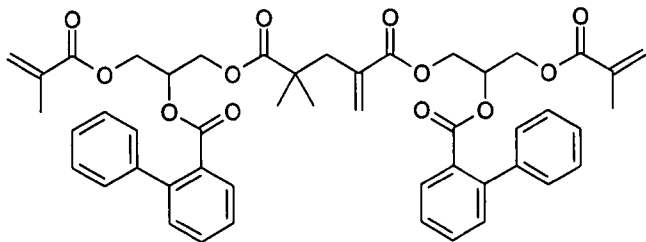
CAS編號41 137-60-4), Rohm Tech, Inc., Malden, MA

- YbF<sub>3</sub>-氟化鐿(III), Sigma Aldrich, St. Louis, MO

## 儀器

使用NMR光譜儀(UltraShield™Plus 400 MHz NMR光譜儀; Bruker Corporation; Billerica, MA)分析及記錄核磁共振光譜(質子-<sup>1</sup>H NMR)。

## 實例1

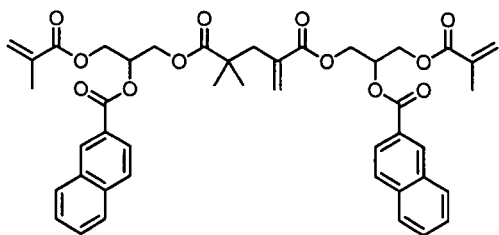


## AFM-A

在氮氣氛圍下於具有磁性攪拌棒之3頸燒瓶中藉助於加料漏斗逐滴添加乙二醯氯(16.8 mmol, 2.13 g)於10 mL二氯甲烷中之溶液至2-聯苯基甲酸(16.8 mmol, 3.33 g)於30 mL二氯甲烷中之溶液中，且在室溫下攪拌3小時。在減壓下移除溶劑，且殘餘物係溶解於30 mL二氯甲烷中。在氮氣氛圍下藉助於加料漏斗逐滴添加AFM-1(8.00 mmol, 3.65 g)、4-(二甲胺基)吡啶(0.80 mmol, 98 mg)及三乙胺(24.0 mmol, 2.43 g)於30 mL二氯甲烷中之溶液且在室溫下攪拌隔夜。隨後依序藉由1N HCl、蒸餾水、飽和碳酸氫鈉水溶液及鹽水洗滌混合物。添加大致250 ppm MEHQ且經硫酸鎂脫水有機層、將其過濾且在減壓下濃縮。使空氣鼓泡通過所得糊漿24小時以得到6.26 g厚、透明、淺黃色糊漿(理論產率之96%)。儘管多種異構體為顯而易見的，但此材料之<sup>1</sup>H NMR評估(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)與AFM-A之結構一致。

折射率為1.5944。

## 實例2



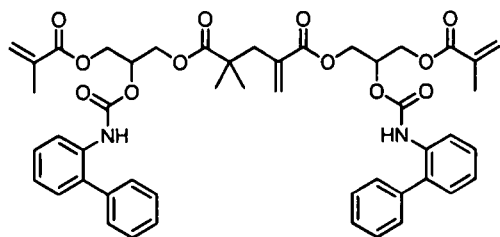
## AFM-B

以AFM-1(5.00 g, 10.95毫莫耳)及二氯甲烷(20 mL)填充具有磁性攪拌棒、兩個塑膠蓋及均壓加料漏斗之250 ml 3頸圓底燒瓶。將兩個16標準尺寸針插入至塑膠蓋中以使反應與空氣通風。在攪拌之情況下於冰水批料中冷卻均質溶液至0°C。添加三乙胺(5.40 mL, 3.92 g, 38.7 mmol)及4-(二甲胺基)吡啶(0.401 g, 3.29 mmol)至反應混合物且關閉加料漏斗中之閥門。添加2-萘甲醯氯(4.28 g, 22.4 mmol)及二氯甲烷(45 mL)至加料漏斗且藉由塑膠蓋密封加料漏斗。輕輕搖晃反應裝置以混合及溶解2-萘甲醯氯。經大致30分鐘逐滴添加加料漏斗中之溶液至反應混合物。使反應物緩慢升溫至室溫隔夜。在72小時之後，將反應混合物轉移至500 mL分液漏斗且用二氯甲烷稀釋至大致175 mL總體積。用去離子水(1×200 mL)、1N HCl水溶液(2×200 mL)、去離子水(1×150 mL)、1N NaOH水溶液(3×150 mL)、去離子水(1×150 mL)及飽和NaCl水溶液(1×200 mL)洗滌二氯甲烷溶液。隨後經硫酸鈉脫水有機溶液大致1小時。然後，有機溶液經真空過濾且在真空中濃縮以得到極淺黃色油。濃縮樣品係溶解於二氯甲烷(25 mL)中且添加2,6-二-第三丁基-4-甲氧基酚(0.003 g)。轉移溶液至大致25 mL琥珀色瓶中且藉由使空氣流輕輕地鼓泡通過材料而進行乾燥。<sup>1</sup>H NMR分析與異構體混合物形式之AFM-B之結構一致。獲得極黏滯、極淺黃色材料形式之AFM-B(7.52 g, 9.83毫莫耳, 理論產率之90%)。

折射率為1.5952。



## 實例3



## AFM-C

以AFM-1(2.00 g, 4.38毫莫耳)及異氰酸2-聯苯酯(1.5 mL, 1.71 g, 8.77 mmol)填充大致20 ml透明玻璃小瓶。添加磁性攪拌棒至小瓶且藉由內襯Teflon之塑膠蓋對小瓶進行鬆散封端以允許與環境氛圍進行交換。在攪拌之情況下，於油浴中加熱混合物至70°C。在24小時之後，冷卻反應物至室溫。<sup>1</sup>H NMR分析與異構體混合物形式之AFM-C之結構一致。獲得透明、幾乎無色玻璃狀材料形式之AFM-C(3.68 g, 4.35毫莫耳，理論產率之99%)。

折射率為1.5971。

## 實例4-8，比較實例C1

藉由混合顯示於表1中之組合物以與AFM-A形成均一分散液來製備適合於牙科樹脂之糊漿組合物。顯示於表中之量係以重量%計。根據上文所述用於以毫米(mm)計之固化深度(ISO DOC)之測試方法測試組合物。結果係顯示於表1中。

以相同方式製備及測試實例C1，除了未添加AFM。

表1

實例	C1	4	5	6	7	8
BisGMA	17.4	16.53	15.66	14.79	13.92	13.05
HEMA	11.6	11.02	10.44	9.86	9.28	8.70
MHP	10.0	9.50	9.00	8.50	8.00	7.50
CPQ	0.32	0.30	0.29	0.27	0.26	0.24
EDMAB	0.48	0.46	0.43	0.41	0.38	0.36
DPIPF6	0.20	0.19	0.18	0.17	0.16	0.15
AFM-A	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0

FillerA	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
總計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
DOC	3.42	3.28	3.25	3.17	3.18	3.20

### 實例9-18及比較實例C2及C3

如同上文對於實例1-8之描述製備及測試組合物，除了使用AFM-B(實例9-13)或AFM-C(實例14-18)而非AFM-A。各量之AFM之其他材料之量就所有三種AFM而言保持相同。

比較實例C2及C3為製備於不同批次中之相同組合物，其不含AFM。

如同上文對於固化深度之描述測試組合物。另外，對於實例14-18及C3量測藉由尖端偏轉(cusp defl)指示之應力。就AFM-B及AFM-C而言之結果係分別顯示於表2及3中。

表2

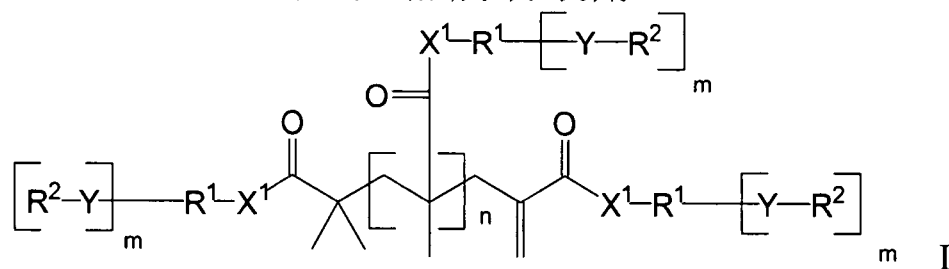
實例	C2	9	10	11	12	13
AFM-B	無	2%	4%	6%	8%	10%
ISO DOC	3.42	3.34	3.30	3.45	3.49	3.71

表3

實例	C3	14	15	16	17	18
AFM-C	無	2%	4%	6%	8%	10%
DOC	3.00	3.18	3.35	3.42	3.48	3.56
Cusp defl.(微米)	-6.96	-5.34	-4.03	-2.76	-1.65	-1.06

本發明提供以下例示性實施例：

1. 一種具有下式之加成-分裂劑：



其中

R<sup>1</sup>各獨立地為(雜)烷基或(雜)芳基

Y為-O-、-S-、-O-CO-、O-CO-NH-、-N-CO-或-NR<sup>4</sup>-，其中R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；

各X<sup>1</sup>獨立地為-O-或-NR<sup>4</sup>-，其中R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，且n為0或1；

m各獨立地為1或2，

R<sup>2</sup>為烷基、芳基、高折射率基團或烯系不飽和可聚合基團；

該等R<sup>2</sup>基團中之至少一者為高折射率基團；

該等R<sup>2</sup>基團中之至少一者包含烯系不飽和、可聚合基團；且

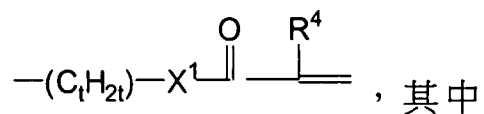
該加成-分裂劑具有≥1.50之折射率。

2. 如實施例1之加成-分裂劑，其中該烯系不飽和、可聚合基團為(甲基)丙烯醯基。

3. 如前述實施例中任一項之加成-分裂劑，其中該等R<sup>2</sup>基團中之至少兩者為高折射率基團。

4. 如實施例1之加成-分裂劑，其中該等R<sup>2</sup>基團中之至少兩者為(甲基)丙烯醯基。

5. 如前述實施例中任一項之加成-分裂劑，其中該等R<sup>1</sup>-Y-R<sup>2</sup>基團中之至少一者具有下式：



R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；

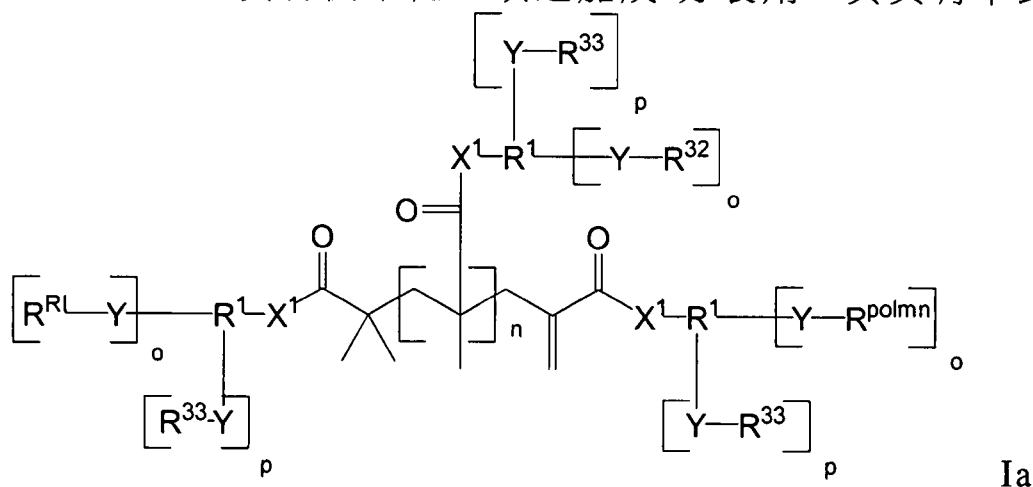
X<sup>1</sup>獨立地為-O-或-NR<sup>4</sup>-，其中R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；且

t為2至10，該-(C<sub>t</sub>H<sub>2t</sub>)-基團視情況經經基取代。

6. 如前述實施例中任一項之加成-分裂劑，其中該高折射率基團係選自苺基；2-、3-及4-聯苯基；1-、2-、3-、4-及9-萸基；4-(1-甲基-1-苯乙基)苯氧基乙基；苯硫基；1-、2-、3-及4-萘基，1-及2-萘硫基；2,4,6-三溴苯氧基；2,4-二溴苯氧基；2-溴苯氧基；1-及2-萘氧

基；3-苯氧基-；2-、3-及4-苯基苯氧基；2,4-二溴-6-第二丁基苯基；2,4-二溴-6-異丙基苯基；2,4-二溴苯基；五溴苄基及五溴苯基。

7. 如前述實施例中任一項之加成-分裂劑，其具有下式：



其中

$R^{RI}$  包含高折射率基團；

$R^{polmn}$  包含烯系不飽和、可聚合基團；

$R^{32}$  為  $R^{RI}$  或  $R^{polmn}$ ；

$R^{33}$  為烷基或芳基、烯系不飽和可聚合基團或高折射率基團；

Y 為 -O-、-S-、-O-CO-、O-CO-NH-、-N-CO- 或 -NR<sup>4</sup>-，其中 R<sup>4</sup> 為 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；

各 X<sup>1</sup> 獨立地為 -O- 或 -NR<sup>4</sup>-，其中 R<sup>4</sup> 為 H 或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基，且

n 為 0 或 1；

各 o 獨立地為 1 或 2，

各 p 獨立地為 0 或 1，

其限制條件為化合物 Ia 包含至少一個烯系不飽和可聚合基團及至少一個高折射率基團。

8. 一種可聚合組合物，其包含如前述實施例中任一項之加成-分裂劑、至少一種可自由基聚合單體及引發劑。

9. 如實施例 8 之可聚合組合物，其包含：以 100 重量份總單體

## a)至e)計

- a) 85至100重量份(甲基)丙烯酸酯；
- b) 0至15重量份酸官能性烯系不飽和單體；
- c) 0至10重量份非酸官能性、烯系不飽和極性單體；
- d) 0至5份乙烯系單體；及
- e) 0至5份多官能性(甲基)丙烯酸酯，及
- f) 以100重量份a)至e)計0.1至10重量份加成-分裂劑。

10. 如實施例9之可聚合組合物，進一步包含0.01至5份多官能性(甲基)丙烯酸酯。

11. 如實施例8至10中任一項之可聚合組合物，其進一步包含光引發劑。

12. 如實施例8至10中任一項之可聚合組合物，其中該引發劑為熱引發劑。

13. 如實施例8至12中任一項之可聚合組合物，其進一步包含無機填充劑。

14. 如實施例13之可聚合組合物，其中該填充劑為表面改質二氧化矽填充劑。

15. 一種物品，其於基板上包含如實施例8至14中任一項之可聚合組合物之層。

16. 一種物品，其於基板上包含如實施例8至14中任一項之固化可聚合組合物。

17. 一種將兩個基板黏合在一起之方法，其包含如下步驟：塗佈如實施例8至14中任一項之可聚合組合物至一個或兩個基板之表面、視情況伴以壓力使該等經塗佈表面接觸及固化該等可聚合組合物。

18. 一種將兩個基板黏合在一起之方法，其包含如下步驟：塗

佈如實施例8至14中任一項之可聚合組合物至一個或兩個基板之表面，其中可聚合組合物之塗層至少部分經固化、視情況伴以壓力使該等經塗佈表面接觸及必要時進一步固化該等可聚合組合物。

19. 一種硬塗層組合物，其包含一或多種多官能性(甲基)丙烯酸酯單體或(甲基)丙烯酸酯寡聚物，及如實施例1至7中任一項之加成-分裂劑。

20. 如實施例19之硬塗層組合物，其包含：

a) 0.1-10重量%之該加成-分裂劑；

b) 20-80重量%之多官能性(甲基)丙烯酸酯單體及/或多官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物，

c) 0至25重量%範圍內之(甲基)丙烯酸酯稀釋劑(0-25重量%)；及

d) 20至75重量%之二氧化矽。

21. 一種可固化牙科組合物，其包含：

a) 至少一種包含至少兩個烯系不飽和基團之牙科樹脂；

b) 如請求項1至7中任一項之加成-分裂劑；及

c) 視情況存在之無機氧化物填充劑；

該加成-分裂劑具有 $\geq 1.50$ 之折射率。

22. 如請求項21之牙科組合物，其中該牙科樹脂包含具有至少1.50之折射率之芳族單體。

23. 如請求項21之牙科組合物，其中該牙科樹脂為低體積收縮樹脂。

24. 如前述請求項21至23中任一項之牙科組合物，進一步包含奈米粒子無機氧化物填充劑。

25. 如請求項24之牙科組合物，其中該等無機氧化物奈米粒子包含二氧化矽、氧化鋯或其混合物。

26. 如請求項21至25中任一項之牙科組合物，包含表面改質無

機氧化物填充劑。

27. 一種處理牙齒表面之方法，該方法包含：

- a) 提供如請求項21至26中任一項之可固化牙科樹脂；
- b) 置放該牙科組合物於個體之口中之牙齒表面上；及
- c) 硬化該可硬化牙科組合物。

**【符號說明】**

無

# 發明摘要

※ 申請案號：103110362

※ 申請日：103/03/19

※IPC 分類：  
C08F 2/44 (2006.01)  
C09D 4/02 (2006.01)  
B32B 37/12 (2006.01)

## 【發明名稱】

高折射率加成-分裂劑

HIGH REFRACTIVE INDEX ADDITION-FRAGMENTATION  
AGENTS

## 【中文】

本發明描述具有以下官能基之加成-分裂劑：1)可分解及重組以減輕應變之不穩定加成-分裂基團，2)至少一種高折射率基團，及3)至少一種烯系不飽和、可聚合基團。

## 【英文】

Addition-fragmentation agents having the following functional groups: 1) a labile addition-fragmentation group that can cleave and reform to relieve strain, 2) at least one high refractive index group, and 3) at least one ethylenically unsaturated, polymerizable group are described.



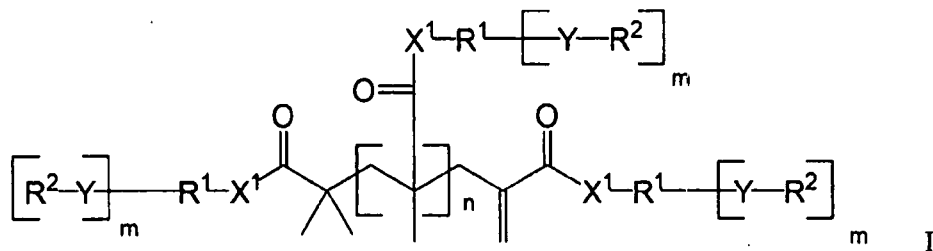
## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

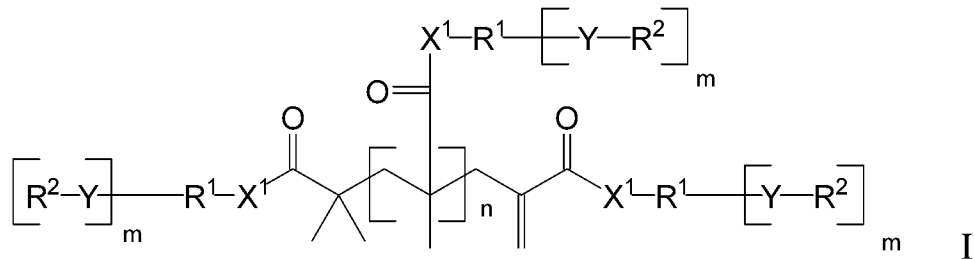
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



## 申請專利範圍

1. 一種具有下式之加成-分裂劑，



其中

$R^1$ 各獨立地為(雜)烷基或(雜)芳基；

$Y$ 為  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CO-$ 、 $O-CO-NH-$ 、 $-N-CO-$ 或  $-NR^4-$ ，其中  $R^4$  為  $H$ 或  $C_1-C_4$ 烷基；

各  $X^1$ 獨立地為  $-O-$ 或  $-NR^4-$ ，其中  $R^4$ 為  $H$ 或  $C_1-C_4$ 烷基，且

$n$ 為  $0$ 或  $1$ ；

$m$ 各獨立地為  $1$ 或  $2$ ，

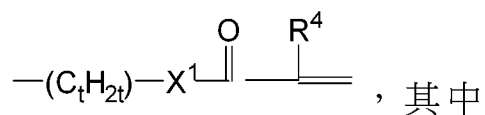
$R^2$ 為烷基、芳基、高折射率基團或烯系不飽和可聚合基團；

該等  $R^2$ 基團中之至少兩者為高折射率基團；

該等  $R^2$ 基團中之至少兩者包含烯系不飽和、可聚合基團；且

該加成-分裂劑具有  $\geq 1.50$ 之折射率。

2. 如請求項1之加成-分裂劑，其中該烯系不飽和、可聚合基團為(甲基)丙烯醯基。
3. 如請求項1之加成-分裂劑，其中該等  $R^2$ 基團中之至少兩者為(甲基)丙烯醯基。
4. 如請求項3之加成-分裂劑，其中該等  $R^1-Y-R^2$ 基團中之至少一者具有下式：



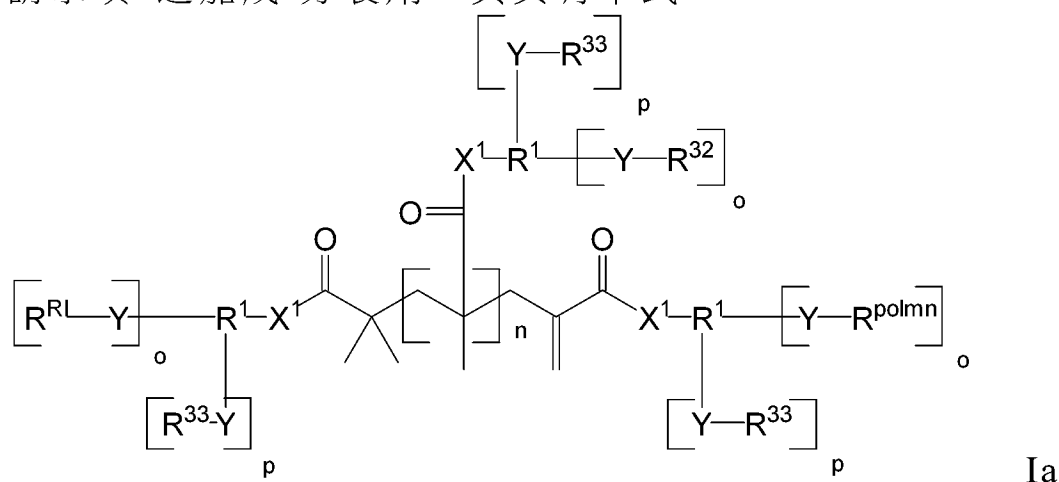
$R^4$ 為  $H$ 或  $C_1-C_4$ 烷基；

$X^1$ 獨立地為-O-或-NR<sup>4</sup>-，其中R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；且

t為2至10，該-(C<sub>t</sub>H<sub>2t</sub>)-基團視情況經經基取代。

5. 如請求項1之加成-分裂劑，其中該高折射率基團係選自苄基；2-、3-及4-聯苯基；1-、2-、3-、4-及9-萘基；4-(1-甲基-1-苯乙基)苯氧基乙基；苯硫基；1-、2-、3-及4-萘基，1-及2-萘硫基；2,4,6-三溴苯氧基；2,4-二溴苯氧基；2-溴苯氧基；1-及2-萘氧基；3-苯氧基-；2-、3-及4-苯基苯氧基；2,4-二溴-6-第二丁基苯基；2,4-二溴-6-異丙基苯基；2,4-二溴苯基；五溴苄基及五溴苯基。

6. 如請求項1之加成-分裂劑，其具有下式：



其中

R<sup>RI</sup>包含高折射率基團；

R<sup>polmn</sup>包含烯系不飽和、可聚合基團；

R<sup>32</sup>為R<sup>RI</sup>或R<sup>polmn</sup>；

R<sup>33</sup>為烷基或芳基、烯系不飽和可聚合基團或高折射率基團；

Y為-O-、-S-、-O-CO-、O-CO-NH-、-N-CO-或-NR<sup>4</sup>-，其中R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；

各X<sup>1</sup>獨立地為-O-或-NR<sup>4</sup>-，其中R<sup>4</sup>為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基，且

n為0或1；

各o獨立地為1或2，

各p獨立地為0或1，

其限制條件為化合物Ia包含至少一個烯系不飽和可聚合基團及至少一個高折射率基團。

7. 一種可聚合組合物，其包含如請求項1至6中任一項之加成-分裂劑、至少一種可自由基聚合單體及引發劑。
8. 如請求項7之可聚合組合物，其包含：以100重量份總單體a)至e)計
  - a) 85至100重量份(甲基)丙烯酸酯；
  - b) 0至15重量份酸官能性烯系不飽和單體；
  - c) 0至10重量份非酸官能性、烯系不飽和極性單體；
  - d) 0至5份乙烯系單體；及
  - e) 0至5份多官能性(甲基)丙烯酸酯，及
  - f) 以100重量份a)至e)計0.1至10重量份加成-分裂劑。
9. 如請求項8之可聚合組合物，其進一步包含0.01至5份多官能性(甲基)丙烯酸酯。
10. 如請求項7至9中任一項之可聚合組合物，其進一步包含光引發劑。
11. 如請求項7至9中任一項之可聚合組合物，其中該引發劑為熱引發劑。
12. 如請求項7至9中任一項之可聚合組合物，其進一步包含無機填充劑。
13. 如請求項12之可聚合組合物，其中該填充劑為表面改質二氧化矽填充劑。
14. 一種物品，其包含位於基板上之如請求項7至12中任一項之可聚合組合物之層。

15. 一種物品，其包含位於基板上之如請求項7至12中任一項之經固化可聚合組合物。
16. 一種將兩個基板黏合在一起之方法，其包含如下步驟：將如請求項7至13中任一項之可聚合組合物塗佈至一個或兩個基板之表面，視情況伴以壓力使該等經塗佈表面接觸，及固化該等可聚合組合物。
17. 一種將兩個基板黏合在一起之方法，其包含如下步驟：將如請求項7至13中任一項之可聚合組合物塗佈至一個或兩個基板之表面，其中使該可聚合組合物之塗層至少部分固化，視情況伴以壓力使該等經塗佈表面接觸，及必要時進一步固化該等可聚合組合物。
18. 一種硬塗層組合物，其包含一或多種多官能性(甲基)丙烯酸酯單體或(甲基)丙烯酸酯寡聚物、及如請求項1至6中任一項之加成-分裂劑。
19. 如請求項18之硬塗層組合物，其包含：
  - a) 0.1-10重量%之該加成-分裂劑；
  - b) 20-80重量%之多官能性(甲基)丙烯酸酯單體及/或多官能性(甲基)丙烯酸酯寡聚物，
  - c) 0至25重量%範圍內之(甲基)丙烯酸酯稀釋劑(0-25重量%)；  
及
  - d) 20至75重量%之二氧化矽。