



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106102690 B

(45)授权公告日 2019.12.03

(21)申请号 201480071750.6

(22)申请日 2014.11.10

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106102690 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(30)优先权数据  
13005318.4 2013.11.11 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.06.30

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2014/074209 2014.11.10

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/067815 EN 2015.05.14

(73)专利权人 登特斯普伊德特雷有限公司  
地址 德国康斯坦茨

(72)发明人 约阿基姆·E·克莱  
马克西米利安·迈尔 J·拉勒韦  
J·P·福西尔 F·莫莱-萨瓦里

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司  
72003

代理人 吴小瑛

(51)Int.Cl.  
A61K 6/00(2006.01)

(56)对比文件  
Norbert Mosznerd等.Benzoyl germanium derivatives as novel visible light photoinitiators for dental materials.《dental materials》.2008,第901-907页.  
Beate Ganster等.New Photocleavable Structures, 4aAcylgermane-Based Photoinitiator for Visible Light Curing.《Macromolecular Rapid Communications》.2008,57-62.

Mahamad-Ali Tehfe等.Bis(germyl) ketones: Toward a New Class of Type I Photoinitiating Systems Sensitive Above 500 nm ?.《Macromolecular Rapid Communications》.2010,473-478.

审查员 刘芷莹

权利要求书2页 说明书15页 附图5页

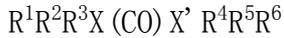
(54)发明名称  
牙科组合物

(57)摘要

本发明涉及一种光固化性牙科组合物,包含:(a)一种或多种可自由基聚合单体,(b)组合物中可自由基聚合单体总重量的0.1至7.0重量%的下式(I)的化合物: $R^1R^2R^3X(CO)X'R^4R^5R^6$  (I)其中X和X',其可以相同或不同,独立地表示Si或Ge, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ ,其可以相同或不同,独立地表示具有1至20个碳原子的烃基团,由此 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 中任意两个烃基团可以彼此键合并和与其连接的X、X'或X(CO)X'部分一起构成3至12-元杂环环,由此该烃基团或杂环环的任一种可以-含有一个或多个除X(CO)X'部分的酮基团之外的酮基团,或-被一个或多个选自卤素

原子、氰基、氨基或羟基的基团取代,和-在烃基团或杂环环含有亚烷基链或亚烯基链的情况下,该亚烷基链或亚烯基链中的一个或多个碳原子可以被氧原子、硫原子、酰胺基、酯基、尿烷基或NH基团取代颗粒状。

1. 一种光固化性牙科组合物,包含:  
(a) 一种或多种可自由基聚合单体,  
(b) 基于所述组合物中可自由基聚合单体总重量为0.1至7.0重量%的下式(I)的化合物:



(I)

其中

X和X' 相同,独立地表示Si或Ge,

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ ,其可以相同或不同,独立地表示烃基团,所述烃基团为具有1至6个碳原子的烷基基团或具有6至10个碳原子的芳基基团,由此 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 中任意两个烃基团可以彼此键合并和与其连接的X、X' 或X(CO)X' 部分一起构成3至12-元杂环环,

由此该烃基团或杂环环的任一种可以

-含有一个或多个除X(CO)X' 部分的酮基团之外的酮基团,或

-被一个或多个选自卤素原子、氰基、氨基或羟基的基团取代,和

-在烃基团或杂环环含有亚烷基链或亚烯基链的情况下,该亚烷基链或亚烯基链中的一个或多个碳原子可以被氧原子、硫原子、酰胺基、酯基、尿烷基或NH基团取代,和

(c) 颗粒状填料和/或溶剂,以及

包含选自碘鎓盐的附加引发剂。

2. 如权利要求1所述的光固化性牙科组合物,其包含基于所述组合物中可自由基聚合单体总重量为小于2.5重量%的式(I)的化合物。

3. 如权利要求1或2所述的光固化性牙科组合物,其中式(I)的化合物具有在400纳米至900纳米范围内的最大吸收值。

4. 如权利要求1或2所述的光固化性牙科组合物,其中所述烃基团是选自苯基和萘基的芳族烃基团,该基团可以任选被一个至三个选自卤素原子、氰基、氨基、羟基、 $C_{1-6}$ 烷基基团和 $C_{1-6}$ 烷氧基的基团取代,或其中所述烃基团是非芳族烃基团,所述非芳族烃基团选自直链或支链的烷基基团。

5. 如权利要求1或2所述的光固化性牙科组合物,其中所述可自由基聚合单体(a)各自含有一个或两个可自由聚合的基团。

6. 如权利要求1或2所述的光固化性牙科组合物,其进一步包含基于所述组合物总重量为5至75重量%的溶剂。

7. 如权利要求1或2所述的光固化性牙科组合物,其进一步包含基于所述组合物总重量为0.1至85重量%的颗粒状填料。

8. 如权利要求1或2所述的光固化性牙科组合物,其包含具有酸性基团的可自由基聚合单体。

9. 如权利要求1或2所述的光固化性牙科组合物,其选自牙科粘合剂组合物、牙科复合材料、树脂改性牙科粘固剂和窝沟封闭剂。

10. 如权利要求1或2所述的光固化性牙科组合物,其是单套组合物。

11. 如权利要求1所述的光固化性牙科组合物,其中所述附加引发剂是二苯基碘鎓六氟磷酸盐。

12. 下式 (I) 的化合物用于制备如权利要求1至11中任一项所限定的光固化性牙科组合物的用途:



(I)

其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ ,其可以相同或不同,独立地表示烃基团,所述烃基团为具有1至6个碳原子的烷基基团或具有6至10个碳原子的芳基基团,由此 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 中任意两个烃基团可以彼此键合并和与其连接的Ge或Ge(CO)Ge部分一起构成3至12-元杂环环,

由此该烃基团或杂环环的任一种可以

- 含有一个或多个除Ge(CO)Ge部分的酮基团之外的酮基团,或
- 被一个或多个选自卤素原子、氰基、氨基或羟基的基团取代,和
- 在烃基团或杂环环含有亚烷基链或亚烯基链的情况下,该亚烷基链或亚烯基链中的一个或多个碳原子可以被氧原子、硫原子、酰胺基、酯基、尿烷基或NH基团取代。

## 牙科组合物

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种含有特定光引发剂化合物的牙科组合物,该特定光引发剂化合物可用于引发包含在光固化性牙科组合物中的可自由基聚合单体的自由基聚合。本发明还涉及所述光引发剂用于制备光固化性牙科组合物的用途。

[0002] 本发明的牙科组合物具有提高的聚合效率和固化速度,以使得可以改善固化的牙科组合物的机械性质。

[0003] 发明背景

[0004] 牙齿修复通常涉及含有可自由基聚合的树脂的光固化性牙科组合物。牙科组合物的光固化涉及在暴露于可见光时生成自由基的光引发剂体系。通常可以通过以下两种途径的任一种产生自由基:

[0005] (1) 光引发剂化合物通过能量吸收经受激发,随后该化合物分解为一个或多个自由基(Norrish I型),或

[0006] (2) 光引发剂化合物经受激发,激发的光引发剂化合物通过能量转移或氧化还原反应与第二化合物相互作用,以便由所述化合物的任一种形成自由基(Norrish II型)。

[0007] 对于光引发剂来说,为了可用于牙科组合物,量子产率(其显示光辐射向自由基形成的转化率)必须高,因为该牙科组合物的其它组分对光的吸收或屏蔽限制了可被光引发剂吸收的能量量。因此,在典型牙科组合物的聚合中,仅可预期具有70%的可聚合基团的转化率,由此该聚合牙科组合物的机械强度低于最佳值,并且未反应的单体可以从聚合的牙科组合物中浸出。浸出单体可能具有不利的影响。为了缓解这一问题,常常使用多功能单体,所述单体更有可能包含在聚合物网络中。

[0008] 此外,当并入牙科组合物时,需要光引发剂具有高溶解性、热稳定性以及储存稳定性。

[0009] 最后,考虑到牙科组合物通常含有(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰胺单体,通过氧的存在来抑制自由基光固化。氧抑制归因于成长自由基与氧分子快速反应以产生对碳-碳不饱和双键呈非反应性并因此不引发或不参与任何光聚合反应的过氧自由基。氧抑制会导致过早的链终止,并因此会导致不完全的光固化。

[0010] 因此,该聚合引发剂体系对该牙科材料的品质具有关键影响。与叔胺结合的樟脑醌常常用作光引发剂体系。但是,在含有丙烯酸酯的组合物中存在胺可能导致所得光固化组合物中的泛黄,产生不合意的气味,并由于链转移反应而软化固化的组合物,因此,常常需要使用稳定剂。此外,使用芳族胺如4-二甲基氨基苯甲酸乙酯产生毒性的担忧。

[0011] 此外,合意的是激活该光引发剂体系的光具有长波长以避免在患者口腔中在该牙科组合物聚合过程中破坏软组织。因此,需要光引发剂体系含有有效地吸收400至800纳米范围内的所需波长的光的发色团。但是,光引发剂体系的吸收系数的提高增加了该光引发剂体系的着色,由此增加了该牙科组合物的着色。因此,该发色团必须在聚合过程中被有效地破坏以使得引发剂体系的着色在聚合的牙科组合物中消失。聚合过程中发色团的破坏还可用于提高牙科组合物的固化的深度,因为激活光通过存在于覆盖未聚合层的聚合层中的

光引发剂而未被该牙科组合物的未聚合层遮蔽。

[0012] N.Mozner等人, Dental Materials 24 (2008) 901-907和Ganster, B等人公开了苯甲酰锆衍生物作为用于牙科材料的新型可见光光引发剂。苯甲酰基三甲基锆被建议通过可见光照射来裂解。主要的 $\alpha$ -裂解产物被认为是苯甲酰自由基和甲锆烷基自由基。对于甲锆烷基自由基作为聚合引发剂并无证据。相反, 苯甲酰自由基可能导致了观察到的活性。因此, 甲锆烷基自由基在牙科组合物中的聚合反应中的活性仍然未知。

[0013] M.-A.Tehfe等人的Macromol.Rapid Commun.2010,31,473-478公开了在高于500纳米下敏感的I型光引发剂体系的双(甲锆烷基酮)。但是, 没有公开包含颗粒状填料和/或溶剂的牙科组合物或任何组合物。

[0014] 发明概述

[0015] 本发明的问题是提供一种含有可自由基聚合单体的牙科组合物, 所述可自由基聚合单体具有改善的聚合效率、高固化速度和高储存稳定性, 并且不会引起着色问题, 以便能改善牙科组合物的机械强度以及聚合的牙科组合物对牙釉质和牙本质的粘合性。此外, 本发明的问题是提供特定化合物用于制备牙科组合物的用途。

[0016] 本发明提供一种牙科组合物, 包含:

[0017] (a) 一种或多种可自由基聚合单体,

[0018] (b) 基于组合物中可自由基聚合单体总重量为0.1至7.0重量%的下式(I)的化合物:

[0019]  $R^1R^2R^3X(CO)X'R^4R^5R^6$

[0020] (I)

[0021] 其中

[0022] X和X', 其可以相同或不同, 独立地表示Si或Ge,

[0023]  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ , 其可以相同或不同, 独立地表示具有1至20个碳原子的烃基团, 由此 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 中任意两个烃基团可以彼此键合并和与其连接的X、X' 或X(CO)X' 部分一起构成3至12-元杂环环,

[0024] 由此该烃基团或杂环环的任一种可以

[0025] -含有一个或多个除X(CO)X' 部分的酮基团之外的酮基团, 或

[0026] -被一个或多个选自卤素原子、氰基、氨基或羟基的基团取代, 和

[0027] -在烃基团或杂环环含有亚烷基链或亚烯基链的情况下, 该亚烷基链或亚烯基链中的一个或多个碳原子可以被氧原子、硫原子、酰胺基、酯基、尿烷基或NH基团取代, 和

[0028] (c) 颗粒状填料和/或溶剂。

[0029] 此外, 本发明提供下式(I)的化合物用于制备牙科组合物的用途:

[0030]  $R^1R^2R^3Ge(CO)GeR^4R^5R^6$

[0031] (I)

[0032] 其中X、X'、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 如上文所定义。

[0033] 本发明基于以下认识: 本发明的式(I)的酮化合物提供了改善的聚合效率、高固化速度和高储存稳定性, 并且不会引起含有可自由基聚合单体的牙科组合物的泛黄问题。因此, 根据本发明, 可以减少的暴露于辐射光固化相对大量的牙科组合物。由于该光引发剂化合物的高效率, 在本发明的牙科组合物的光固化过程中, 氧的存在或氧抑制不会造成严

重的损害。最后,由于本发明的牙科组合物中光固化速度高,该牙科组合物可以着色或填充,以限制光线透入。

#### 附图说明

[0034] 图1显示了HDDA在层压材料中的光聚合状况:(1)不含光引发剂,和(2)在1.5重量%的DGK的存在下;用氙灯照射(过滤掉 $\lambda > 400$ 纳米的光)。

[0035] 图2显示了TMPTA在层压材料中的光聚合状况:(1)在DGK(2重量%)的存在下,和(2)在DGK/六氟磷酸二苯基碘鎓(2重量%/2重量%)的存在下;473纳米下的激光二极管照射( $100\text{mW}/\text{cm}^2$ )。

[0036] 图3A显示了蓝光LED(SmartLite Focus-Dentsply)的发射光谱。图3B显示了激光二极管的发射光谱(例如在532纳米下)。

[0037] 图4显示了在叔丁基苯中的BSK的吸收光谱,以及SmartLite Focus照射时BSK的光分解(40秒、80秒、120秒、160秒的照射)。

[0038] 图5显示了照射BSK溶液(溶剂=叔丁基苯)获得的ESR光谱:试验(上面的曲线)和模拟(下面的曲线)光谱;SmartLite Focus照射(20秒)。

[0039] 图6显示了BSK/DPI溶液(溶剂=叔丁基苯/乙腈)的光分解;[DPI]=0.012M,用SmartLite Focus照射(20秒、40秒)。

[0040] 图7显示了照射BSK/DPI溶液(溶剂=叔丁基苯)获得的ESR光谱:试验(上面的曲线)和模拟(下面的曲线)光谱;SmartLite Focus照射(20秒)。

[0041] 图8显示了BSK/DPI溶液的漂白:(a) SmartLite Focus照射之前和(b) SmartLite Focus照射之后。

[0042] 图9显示了对于不同光引发体系,BisGMA/TEGDMA在层压材料中的光聚合状况:在蓝色LED(SmartLite Focus)或532纳米下的激光二极管照射。

[0043] 发明详述

[0044] 术语“聚合”涉及大量较小的分子,如单体,通过共价键合组合形成较大的分子,即大分子或聚合物。该单体可以组合以形成仅线性的大分子,或者它们可以组合以形成三维大分子,通常称为交联聚合物。在可聚合单体的更高转化率的情况下,多功能单体的量可能降低,或者可以减轻浸出问题。

[0045] 术语“固化”和“光固化”是指官能性低聚物和单体,或甚至聚合物聚合成交联的聚合物网络。固化是不饱和单体或低聚物在交联剂的存在下的聚合。

[0046] 术语“可光固化”和“可固化”指的是牙科组合物当例如用光化辐射如紫外(UV)、可见或红外辐射照射时聚合成交联的聚合物网络。

[0047] 术语“可自由基聚合单体”指的是包括能够发生聚合反应的具有一个或多个碳-碳双键(烯属不饱和基团)的任何不饱和材料。该术语涵盖不饱和单体、低聚物和交联剂。该术语的单数形式意在包括复数。低聚物和多官能丙烯酸酯是可自由基聚合单体的实例。

[0048] 术语“量子产率”在本文中用于描述光化学过程的效率。更特别地,量子产率是特定分子在其与光子相互作用的过程中吸收光量子的概率的量度。该术语表达每个被吸收的光子的光化学事件的数量。

[0049] “光化辐射”是能够产生光化学作用的任何电磁辐射,并可以具有至少150纳米和

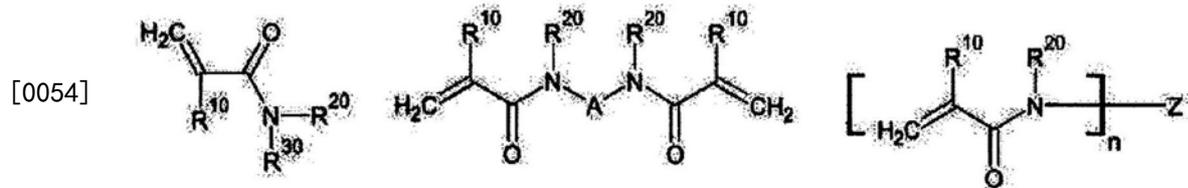
最高且包括1250纳米、以及通常至少300纳米和最高且包括750纳米的波长。

[0050] 本发明涉及一种牙科组合物。该牙科组合物可以是牙科粘合剂组合物、牙科复合材料、树脂改性牙科粘固剂和窝沟封闭剂。该牙科组合物可以通过光化辐射的照射来固化。

[0051] 该牙科组合物优选可以是具有0.5至6.5、更优选1至4的pH的酸性牙科组合物。

[0052] 该牙科组合物含有一种或多种可自由基聚合单体。该可自由基聚合单体优选可以是可聚合的N-取代烷基丙烯酸或丙烯酸酰胺单体或(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0053] 可聚合的N-取代烷基丙烯酸或丙烯酸酰胺单体可以优选选自表征为下式之一的化合物：



[0055] 其中R<sup>10</sup>、R<sup>20</sup>和R<sup>30</sup>独立地表示氢原子或C1至C8烷基基团；A表示二价取代或未取代的具有1至10个碳原子的有机残基，由此所述有机残基可以含有1至3个氧和/或氮原子；Z表示饱和的至少三价的取代或未取代的C1至C8烃基团、饱和的至少三价的取代或未取代的环状C3至C8烃基团，并且n为至少3。优选地，可自由基聚合单体包括双丙烯酸酰胺如N,N'-二乙基-1,3-双丙烯酸酰胺基-丙烷 (BADEP)、1,3-双丙烯酸酰胺基-丙烷 (BAP)、1,3-双丙烯酸酰胺基-2-乙基-丙烷 (BAPEN)、N,N'-(2E)-丁-2-烯-1,4-二烯丙基双-[(N-丙-2-烯-1)酰胺 (BAABE) 和N,N-二(环丙基丙烯酸基)丙烷 (BCPBAP)。

[0056] (甲基)丙烯酸酯化合物可以选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯 (HEMA)、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸四氢呋喃酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、双酚A的甲基丙烯酸二缩水甘油酯 (“bis-GMA”)、单-和二-丙烯酸甘油酯、单-和二-甲基丙烯酸甘油酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯 (其中重复的环氧乙烷单元数量为2至30不等)、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯 (其中重复的环氧乙烷单元数量为2至30不等，尤其是二甲基丙烯酸三乙二醇酯 (“TEGDMA”))、二丙烯酸新戊二醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇和二季戊四醇的单-、二-、三-和四-丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、二丙烯酸1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二甲基丙烯酸1,6-己二醇酯、六亚甲基二氨基甲酸二-2-甲基丙烯酰氧乙酯、三甲基六亚乙基二氨基甲酸二-2-甲基丙烯酰氧乙酯、二甲基苯二氨基甲酸二-2-甲基丙烯酰氧乙酯、氨基甲酸亚甲基-双-2-甲基丙烯酰氧乙基-4-环己酯、二-2-甲基丙烯酰氧乙基-二甲基环己烷二氨基甲酸酯、氨基甲酸亚甲基-双-2-甲基丙烯酰氧乙基-4-环己酯、二-1-甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-三甲基-六亚甲基二氨基甲酸酯、二-1-甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-二甲基环己烷二氨基甲酸酯、氨基甲酸亚甲基-双-1-甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-4-环己酯、二-1-氯甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-六亚甲基二氨基甲酸酯、二-1-氯甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-三甲基六亚甲基二氨基

甲酸酯、二-1-氯甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-二甲基苯二氨基甲酸酯、二-1-氯甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-二甲基环己烷二氨基甲酸酯、氨基甲酸亚甲基-双-2-甲基丙烯酰氧乙基-4-环己酯、二-1-甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-六亚甲基二氨基甲酸酯、二-1-甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-三甲基六亚甲基二氨基甲酸酯、二-1-甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-二甲基苯二氨基甲酸酯、二-1-甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-二甲基环己烷二氨基甲酸酯、氨基甲酸亚甲基-双-1-甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-4-环己酯、二-1-氯甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-六亚甲基二氨基甲酸酯、二-1-氯甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-三甲基六亚甲基二氨基甲酸酯、二-1-氯甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-二甲基苯二氨基甲酸酯、二-1-氯甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-二甲基环己烷二氨基甲酸酯、氨基甲酸亚甲基-双-1-氯甲基-2-甲基丙烯酰氧乙基-4-环己酯、2,2'-双(4-甲基丙烯酰氧苯基)丙烷、2,2'-双(4-丙烯酰氧苯基)丙烷、2,2'-双[4(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧-苯基)]丙烷、2,2'-双[4(2-羟基-3-丙烯酰氧-苯基)丙烷、2,2'-双(4-甲基丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2'-双(4-丙烯酰氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2'-双(4-甲基丙烯酰氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2'-双(4-丙烯酰氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2'-双(4-甲基丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2'-双(4-丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2'-双[3(4-苯氧基)-2-羟基丙烷-1-甲基丙烯酸酯]丙烷和2,2'-双[3(4-苯氧基)-2-羟基丙烷-1-丙烯酸酯]丙烷可以提及。可聚合组分的其它合适实例是异丙烯基噁唑啉、乙烯基氮内酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、二乙烯基苯、聚氨酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、以及多元醇丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

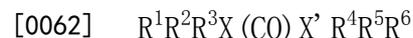
[0057] 优选地,可聚合的N-取代烷基丙烯酸或丙烯酸酰胺单体或(甲基)丙烯酸酯化合物具有至多400、更优选至多300的分子量。

[0058] 优选地,该可自由基聚合单体(a)各自含有一个或两个可自由基聚合基团。

[0059] 优选的是,可自由基聚合单体对整个牙科组合物的配比为5至80重量%。更优选地,该配比为10至60重量%。

[0060] 根据一个优选实施方案,本发明的牙科组合物包含具有酸性基团的可自由基聚合单体。

[0061] 此外,本发明的牙科组合物包含基于该组合物中可自由基聚合单体总重量为0.1至7.0重量%的下式(I)的化合物:



[0063] (I)

[0064] 式(I)的化合物可以充当I型光引发剂,由此被该化合物吸收的单个光子可以生成两个自由基 $R^1R^2R^3X\cdot$ 和 $\cdot X'R^4R^5R^6$ ,其能够聚合该牙科组合物。因此,式(I)的化合物的量子产率可能高达等摩尔量的樟脑醌/胺引发剂的两倍。

[0065] 优选地,该牙科组合物含有基于该组合物中可自由基聚合单体总重量为小于2.5重量%、优选0.5至2.0重量%的式(I)的化合物。

[0066] 在式(I)中,X和X',其可以相同或不同,独立地表示Si或Ge。

[0067] 根据第一实施方案,X和X'是相同的。因此,式(I)的化合物是下式(II)的双(甲硅烷基)酮,或下式(III)的双(甲锆烷基)酮:



[0069] (II)

[0070]  $R^1R^2R^3Ge(CO)GeR^4R^5R^6$

[0071] (III)

[0072] 根据第二实施方案,按照下式(IV),X是Si且X'是Ge:

[0073]  $R^1R^2R^3Si(CO)GeR^4R^5R^6$

[0074] (IV)

[0075] 在式(I)、(II)、(III)和(IV)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 部分可以相同或不同,并独立地表示具有1至20个碳原子、优选具有2至8个碳原子和更优选2至6个碳原子的烃基团。

[0076] 该烃基团可以是烷基基团、环烷基基团、环烷基烷基基团、芳烷基基团或芳基基团。

[0077] 烷基基团可以是直链或支链的 $C_{1-20}$ 烷基基团,通常为 $C_{1-8}$ 烷基基团。 $C_{1-6}$ 烷基基团的实例可以包括具有1至6个碳原子、优选1至4个碳原子的直链或支链烷基基团,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基和正己基。

[0078] 环烷基基团可以是 $C_3-20$ 环烷基基团。环烷基基团的实例可以包括具有3至14个碳原子的那些,例如环丙基、环丁基、环戊基和环己基。环烷基烷基基团可以包括具有4至20个碳原子的那些。

[0079] 环烷基烷基基团可以包括具有1至6个碳原子的直链或支链烷基基团和具有3至14个碳原子的环烷基基团的组合。环烷基烷基的实例例如可以包括甲基环丙基、甲基环丁基、甲基环戊基、甲基环己基、乙基环丙基、乙基环丁基、乙基环戊基、乙基环己基、丙基环丙基、丙基环丁基、丙基环戊基、丙基环己基。

[0080] 芳烷基基团可以是 $C_{7-20}$ 芳烷基基团,通常是具有1至6个碳原子的直链或支链烷基基团与具有6至10个碳原子的芳基基团的组合。芳烷基基团的具体实例是苄基或苯乙基。

[0081] 芳基基团可以包括具有6至10个碳原子的芳基基团。芳基基团的实例是苯基和萘基。芳基基团可以含有1至3个取代基。这些取代基的实例可以包括卤素原子、氰基、羟基、氨基、 $C_{1-6}$ 烷基基团和 $C_{1-6}$ 烷氧基基团。这里,卤素原子的示例可以是氟、氯、溴和碘。该 $C_{1-4}$ 烷基基团是例如甲基、乙基、正丙基、异丙基和正丁基。 $C_{1-4}$ 烷氧基基团的示例是例如甲氧基、乙氧基和丙氧基。这些取代基中的烷基部分可以是直链、支链或环状的。

[0082] 优选地,该烃基团是选自苯基和萘基的芳基基团,该基团可以任选被一至三个选自卤素原子、氰基、氨基、羟基、 $C_{1-6}$ 烷基基团和 $C_{1-6}$ 烷氧基基团的基团取代,或其中该烃基团是选自直链或支链的烷基基团、直链或支链的链烯基基团、或直链或支链的炔基基团的非芳族烃基团。

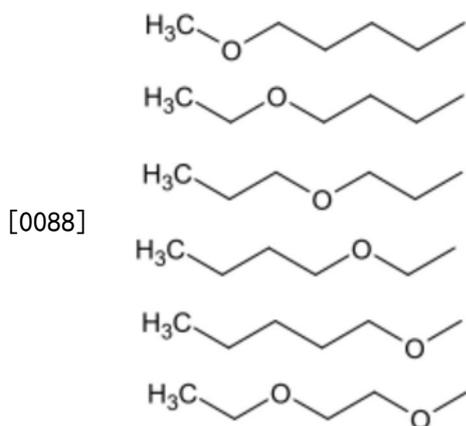
[0083] 该 $C_{1-8}$ 烷基基团与该 $C_{3-14}$ 环烷基基团可以任选被选自如下组中的一个或多个基团取代: $C_{1-4}$ 烷基基团、 $C_{1-4}$ 烷氧基基团、苯基基团和羟基基团。 $C_{1-4}$ 烷基基团的实例可以包括具有1至4个碳原子的直链或支链烷基基团,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基。 $C_{1-4}$ 烷氧基基团的实例可以包括具有1至4个碳原子的直链或支链烷氧基基团,例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基和叔丁氧基。

[0084] 在式(I)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 的任意两个烃基团可以彼此键合并和与其连接的X、X'或X(CO)X'部分一起构成3至12元杂环环。

[0085] 在式(I)中,该烃基团或该杂环环的任一种可以含有一个或多个除X(CO)X'部分的酮基团之外的酮基团。

[0086] 此外,在式(I)中,该烃基团或该杂环环的任一种可以被一个或多个选自卤素原子、氰基、氨基或羟基的基团取代。因此,在该烃基团中,一些或全部氢原子被卤素原子(例如氟、溴、氯)取代,例如,卤素取代的烷基基团如氯甲基、氯丙基、溴乙基和三氟丙基,以及氰基乙基。

[0087] 在该烃基团或该杂环环含有亚烷基链或亚烯基链的情况下,所述亚烷基链或亚烯基链中的一个或多个碳原子可以被氧原子、硫原子、酰胺基团、酯基团、尿烷基团或NH基团替换。在该烃基团是具有超过一个碳原子的烷基基团的情况下,该烷基基团含有亚烷基。因此,在该烃基团是正己基的情况下,该亚烷基链排除末端甲基的任意碳原子可以被氧原子、硫原子、酰胺基团、酯基团、尿烷基团或NH基团替换。因此,在一个或多个氧原子的情况下,给出以下基团作为具体实例:

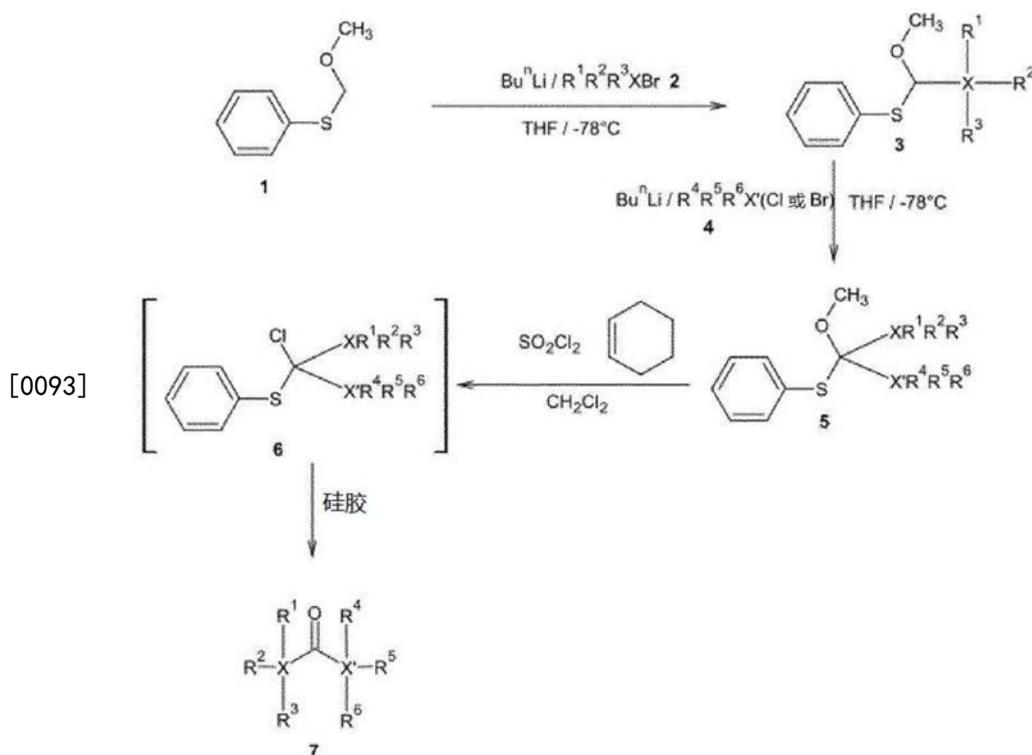


[0089] 化合物的优选的组是式(I)的对称化合物,其中X和X'表示Ge, $R^1=R^4$ , $R^2=R^5$ ,并且 $R^3=R^6$ ,并且 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ ,其可以相同或不同,独立地表示C1-6烷基基团或苯基基团。

[0090] 化合物的进一步优选的组是式(I)的对称化合物,其中X和X'是Si, $R^1=R^4$ , $R^2=R^5$ ,并且 $R^3=R^6$ ,并且 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ ,其可以相同或不同,独立地表示C1-6烷基基团或苯基基团。

[0091] 式(I)的化合物的具体实例包括双(三苯基甲锆烷基)甲酮、双(三乙基甲锆烷基)甲酮和双(三甲基甲锆烷基)甲酮。

[0092] 式(I)的化合物可以是已知化合物,其可以根据公开的程序制备。或者,式(I)的化合物可以根据以下图式制备(Johannesen R等人,J.Chem.Soc.Perkin Trans.1,2000,2677-2679)。



[0094] 在上面的图式中, X优选为Ge。

[0095] 根据制备方法, 化合物1在非质子溶剂中在低温下用强碱处理, 随后与化合物2反应以便生成化合物3。反应温度可以为-20至-100℃、优选-40至-80℃。反应时间没有特殊限制, 并可以选自1至24小时、优选2至10小时。反应混合物可以通过加入水骤冷, 并且产物可以萃取到苯中, 用水洗涤, 干燥 (MgSO<sub>4</sub>) 并蒸发以获得3。粗产物无需进一步提纯即可用于下一步骤。

[0096] 3可以在非质子溶剂中在低温下用强碱处理, 随后与化合物4反应以便生成化合物5。反应温度可以为40至-80℃、优选30至-20℃。反应时间没有特殊限制, 并可以选自1至24小时、优选2至10小时。反应混合物可以通过加入NH<sub>4</sub>Cl水溶液 (10%) 骤冷, 并且产物可以萃取到苯中, 用水洗涤, 干燥 (MgSO<sub>4</sub>) 并蒸发以获得5。粗产物无需进一步提纯即可用于下一步骤。

[0097] 在制备对称酮的情况下。可以通过使用两当量的2在单一步骤中获得化合物5。

[0098] 本发明中使用的化合物7可以通过在氮气下向化合物5在干燥二氯甲烷中的溶液中逐滴加入硫酰氯在干燥二氯甲烷中的溶液来制备。混合物搅拌30分钟, 随后逐滴添加环己烯在干燥二氯甲烷中的溶液。反应温度没有特殊限制, 可以选自40至-20℃、优选0℃。随后, 除去该溶剂, 残余物在惰性气氛 (优选氩气) 下经硅胶柱洗脱, 首先使用脱气的戊烷作为洗脱剂, 随后使用戊烷-二乙醚20:1的脱气混合物洗脱, 式(I)的化合物可以作为本发明的式(I)的化合物分离。

[0099] 或者, 还可以通过以下方法来制备对称双(甲锆烷基)酮: 在低温下 (如在-23℃下) 向三取代锆氢化物如三苯基氢化锆中添加n-BuLi并随后逐滴添加甲酸乙酯 (优选在CaH<sub>2</sub>上新鲜蒸馏)。随后, 使反应混合物在室温下升温, 随后用盐酸水溶液猝灭。将有机相分离, 含水相用二乙醚萃取三次。合并的有机相在硫酸钠上干燥, 过滤并浓缩以获得相应的双(甲锆烷基)甲醇产物。向干燥的二乙醚中的双(甲锆烷基)甲醇溶液中连续添加二环己基碳二亚

胺和三氟乙酸吡啶鎓。随后小心地保护该烧瓶以免见光,逐滴加入干燥的DMSO。搅拌持续整夜。随后经注射器抽出上清液,并通过0.2微米注射器式过滤器过滤。在不存在光的情况下在真空中蒸发滤液后,获得所需的双(甲锍烷基)甲酮。

[0100] 优选地,式(I)的化合物具有在400纳米至900纳米范围内的最大吸收值。因此,可以通过使用蓝光或绿光LED光,优选在460至530纳米范围内来进行聚合。

[0101] 该牙科组合物可以含有附加的引发剂,其选自Norrish I型引发剂和NorrishII型引发剂。

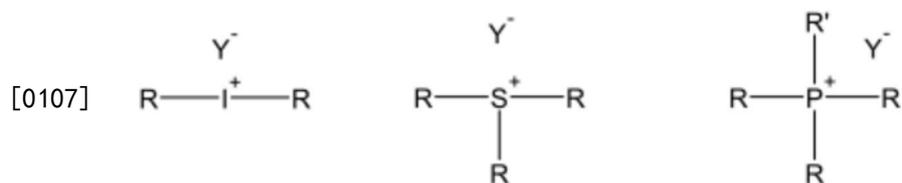
[0102] Norrish I型引发剂通过引发剂分子的光化学裂解或均裂提供自由基中间体。合适的附加引发剂的实例包括碘鎓盐、过氧化物或重氮基化合物。合适的自由基聚合引发剂可以选自有机过氧化物如过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮、过氧化丙酮和叔丁基氢过氧化物,偶氮化合物如偶氮二异丁腈和1,1'-偶氮双(环己甲腈)。

[0103] Norrish II型引发剂通过光化学夺取反应提供自由基中间体。合适的Norrish II型引发剂可以是敏化材料与还原材料的组合。敏化材料可以是樟脑醌、苝基、二乙酰基、苝基二甲基缩酮、苝基二乙基缩酮、苝基二(2-甲氧基乙基)缩酮、4,4'-二甲基苝基-二甲基缩酮、蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、1,2-苯并蒽醌、1-羟基蒽醌、1-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、1-溴蒽醌、噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-硝基噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2-氯-7-三氟噻吨酮、噻吨酮-10,10-二氧化物、噻吨酮-10-氧化物、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香异丙基醚、安息香异丁基醚、二苯甲酮、双(4-二甲基氨基苯基)酮、4,4'-双二乙基氨基二苯甲酮、以及包括叠氮基团的化合物。这些敏化材料可以独立使用,或通过混合它们的一种或多种来使用。

[0104] 叔胺可以用作还原材料。叔胺的实例包括三乙醇胺、4-二甲基氨基苯甲酸甲酯、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯或4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯。

[0105] 除了这些还原材料之外,有机金属化合物,或亚磺酸衍生物,可以用作还原材料。

[0106] 优选地,该附加引发剂选自樟脑醌/胺、碘鎓盐、铈盐和磷盐。优选地,该附加引发剂是下式的化合物:



[0108] 其中基团R(其可以相同或不同)表示可以被取代的芳基,R'表示烃基团,Y<sup>-</sup>是选自六氟锑酸根、三氟甲基硫酸根、六氟磷酸根、四氟硼酸根、六氟砷酸根和四苯基硼酸根的阴离子。

[0109] 优选地,R是苯基基团,其可以被1至3个选自卤素原子、氰基、羟基、氨基、C<sub>1</sub>-6烷基基团和C<sub>1</sub>-6烷氧基基团的取代基取代。

[0110] 优选地,R'是直链、支链或环状的具有1至6个碳原子的烷基基团,其可以被1至3个选自卤素原子、氰基、羟基、氨基、C<sub>1</sub>-6烷基基团和C<sub>1</sub>-6烷氧基基团的取代基取代。

[0111] 该附加引发剂可以以式(I)的化合物量对附加引发剂量的比为0.1≤(式(I)的化合物的质量/附加引发剂的质量)≤10的量使用。

[0112] 使用附加引发剂可以提供协同效应,特别是在碘鎓盐的情况下。优选的碘鎓盐是

二苯基碘鎓六氟磷酸盐和(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]碘鎓六氟磷酸盐(Irgacure 250,可获自BASF SE的商业产品)。

[0113] 本发明的牙科组合物可以进一步含有颗粒状填料和/或溶剂。

[0114] 合适的颗粒状填料可以选自牙科组合物目前正使用的填料。所述填料应当是细碎的,并优选具有小于大约100微米的最大粒径和小于大约10微米的平均粒径。该填料可以具有单峰或多峰(例如双峰)粒度分布。

[0115] 该填料可以是无机材料。其还可以是交联的有机材料,其不溶于可聚合树脂,并任选填充有无机填料。该填料可以是不透射线的、射线可透过的或非辐射不透明的。合适的颗粒状无机填料的实例是天然存在的或合成的材料,如石英,氮化物如氮化硅,衍生自例如Ce、Sb、Sn、Zr、Sr、Ba和Al的玻璃,胶体二氧化硅,长石,硼硅酸盐玻璃,高岭土,滑石,二氧化钛和锌玻璃,以及亚微米二氧化硅粒子如热解二氧化硅。合适的非反应性有机填料颗粒的实例包括填充或未填充的粉末化聚碳酸酯或聚环氧化物。该填料颗粒的表面优选偶联剂处理以提高填料与基质之间的粘合。使用合适的偶联剂包括 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷等等。

[0116] 该颗粒状填料还可以是通过制备复合填料颗粒的方法获得的填料,该方法包括:

[0117] (a) 用含有成膜剂的涂料组合物涂覆具有1至1200纳米的中值粒度(D50)的颗粒状填料,在该颗粒状填料的表面上形成涂覆层,所述涂覆层在该涂覆层表面上显示出反应性基团,所述反应性基团选自加成可聚合基团和逐步生长可聚合基团,由此形成涂覆的颗粒状填料;随后或同时

[0118] (b) 附聚涂覆的颗粒状填料,任选在其它交联剂的存在下和任选在不显示反应性基团的其它颗粒状填料的存在下,由此提供涂覆的颗粒状填料的球粒(granulation),其中所述球粒含有涂覆的颗粒状填料颗粒和任选的其它的颗粒状填料颗粒,二者通过至少一个涂层彼此分离并连接在一起,由此所述至少一个涂层可以通过反应性基团与任选的其它交联剂的反应所获得的交联基团来交联;

[0119] (c) 任选研磨、分级和/或筛分涂覆的颗粒状填料的球粒;和

[0120] (d) 任选进一步交联所述涂覆的颗粒状填料的球粒;

[0121] 为了提供具有1至70微米的中值粒度(D50)的复合填料颗粒,其中反应性基团转变为通过反应性基团与任选的其它交联剂的反应所获得的交联基团,并且如EP-A 2 604 247中进一步描述的那样,其中该颗粒状填料是按复合填料颗粒体积计的主要组分。

[0122] 本发明的牙科组合物可以优选包含基于该组合物总重量为0.1至85重量%的颗粒状填料。

[0123] 合适的溶剂可以选自水、醇类如甲醇、乙醇、丙醇(正、异)、丁醇(正、异、叔)、酮类如丙酮等等。

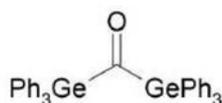
[0124] 本发明的牙科组合物可以优选包含基于该组合物总重量为5至75重量%的溶剂。

[0125] 本发明的牙科组合物可以进一步含有稳定剂、颜料、自由基清除剂、聚合抑制剂、反应性和非反应性稀释剂、提高填料反应性的偶联剂、流变改性剂和表面活性剂。

[0126] 合适的稳定剂可以选自还原剂如维生素C、无机硫化物与多硫化物等等。

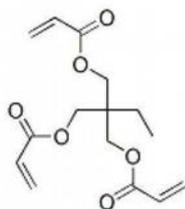
[0127] 本发明的牙科组合物可以是单组分组合物。

[0128] 实施例1

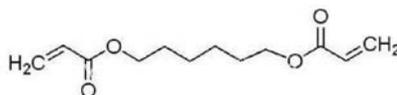


DGK

[0129]



TMPTA



HDDA

### 方案 1. 该研究中使用的化学化合物

[0130] 制备二(甲锗烷基)酮 (DGK)

[0131] 使用[Macromol.Rapid Commun.2010,31,473-478]中给出的用于合成DGK(图式1)的程序。在 $-23^{\circ}\text{C}$ 下向三苯基氢化锗(1克,3.28毫摩尔)在干燥THF(3毫升)中的溶液中添加 $n\text{-BuLi}$ (2.5M在己烷中,1.31毫升,3.28毫摩尔)。在 $-23^{\circ}\text{C}$ 下15分钟后,逐滴加入甲酸乙酯(在 $\text{CaH}_2$ 上新鲜蒸馏过,0.58毫升,1.64毫摩尔),使反应混合物在室温下经15分钟升温,随后用盐酸水溶液(1M)猝灭。分离有机相,水相用二乙醚萃取三次。合并的有机相在硫酸钠上干燥,过滤并浓缩以获得白色粉末。粗反应混合物的 $^1\text{H}$  NMR分析显示双(三苯基甲锗烷基)甲醇/甲酸双(三苯基甲锗烷基)甲酯之比为3:7。后者溶解在干燥的THF(13毫升)中并冷却至 $0^{\circ}\text{C}$ 。随后一次性加入 $\text{LiAlH}_4$ (0.17克,4.37毫摩尔),搅拌在 $0^{\circ}\text{C}$ 下持续1小时,随后用盐酸水溶液(1M)猝灭。分离有机相,水相用二乙醚萃取三次。合并的有机相在硫酸钠上干燥,过滤并浓缩以获得无色的油。后者在9:1的 $\text{EtOH}/\text{苯}$ 混合物中结晶以获得0.63克(60%)的双(三苯基甲锗烷基)甲醇。 $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,300MHz) $\delta$ 7.38-7.18(30H);5.38(s,1H);1,5(1H;0H)。 $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,75MHz) $\delta$ 135.5;134.0;130.5;129.0;128.6;128.1;60.3。

[0132] 向双(三苯基甲锗烷基)甲醇(0.25克,3.9毫摩尔)在干燥的二乙醚(2.3毫升)中的溶液中相继加入二环己基碳二亚胺(0.19克,9.2毫摩尔)和三氟乙酸吡啶鎓(0.09克,4.7毫摩尔)。随后小心地保护该烧瓶以免见光,并逐滴加入干燥的DMSO(111微升,15.7毫摩尔)。反应混合物转为粉红色,并持续搅拌整夜。随后经由注射器抽出上清液并经0.2微米注射器式过滤器过滤。滤液随后在真空下避光蒸发以获得红色固体形式的双(三苯基甲锗烷基)甲酮。

[0133] 光聚合过程:

[0134] 用不同的光源照射沉积在 $\text{BaF}_2$ 丸粒上的层压膜(25微米厚):i)由氙灯(Hamamatsu,L8253,150W)输送并过滤以选择可见光照射( $\lambda > 400$ 纳米)的多色光(入射光强度: $I_0 \approx 60\text{mW cm}^{-2}$ ),和ii)473纳米下的激光二极管( $100\text{mW/cm}^2$ )。

[0135] 如[Fouassier,J.P.;Lalevée,J.,Photoinitiators for Polymer Synthesis-Scope,Reactivity,and Efficiency.Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA:2012]中所述通过

实时FTIR光谱法在大约 $1640\text{cm}^{-1}$  (Nexus 870, Nicolet) 下连续追踪双键含量的演变。

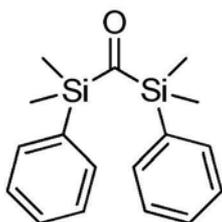
[0136] 选择三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 和1,6-己二醇二丙烯酸酯HDDA (方案1) 作为基准单体。

[0137] DGK的自由基聚合引发能力:

[0138] 在可见光曝光时, DGK可以是引人注意的光引发剂, 也就是说, 在DGK的存在下, 对不同的基准丙烯酸酯单体 (TMPTA; HDDA) 获得相当良好的聚合状况。在不存在DGK时没有观察到聚合, 显示了DGK作为光引发剂对自由基聚合的作用 (图1曲线1vs. 曲线2)。当使用473纳米下的蓝光激光二极管时, DGK还非常有效地引发了TMPTA的聚合 (图2)。在碘鎓盐的存在下, 聚合状况得到了改善 (图2曲线2vs. 曲线1)。

[0139] 实施例2: 双(甲硅烷基)酮作为牙科材料的光引发剂

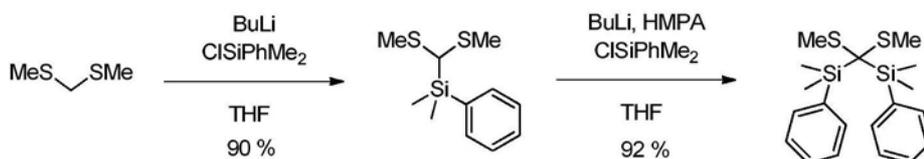
[0140]



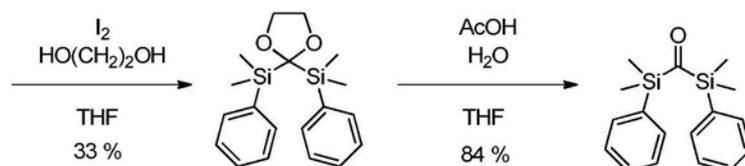
### 方案 1. 双(甲硅烷基)酮 (BSK)

[0141] 制备双(甲硅烷基)酮 (BSK):

[0142] 对 [Kirschning, A.; Luiken, S.; Migliorini, A.; Loreto, M. A.; Vogt, M. Synlett 2009, 3, 429-432] 中描述的合成BSK的程序进行了调整。在下面的方案2中描述了优化的合成路线。在该方案中给出了各步骤的产率。



[0143]



### 方案 2. BSK 的合成程序

[0144] 照射源:

[0145] 不同的光用于照射光固化样品: 中心在477纳米处的蓝光LED (SmartLite Focus-DENTSPLY- $\sim 80\text{mW cm}^{-2}$ ) 或中心在532纳米处的激光二极管 ( $\sim 100\text{mW cm}^{-2}$ )。在图3中给出了照射源的发射光谱。

[0146] ESR自旋捕集 (ESR-ST) 试验:

[0147] 使用Bruker EMX-plus光谱仪 (X-谱带) 进行ESR-ST试验。根据 [Fouassier, J. P.; Lalevée, J., Photoinitiators for Polymer Synthesis—Scope, Reactivity, and Efficiency. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2012] 中详细描述的程序, 在 $\text{N}_2$ 下照射蓝光

LED(来自Dentsply的SmartLite Focus)生成自由基并被苯基-N-叔丁基硝酮(PBN)捕集。使用WINSIM软件进行ESR谱模拟。

[0148] 光聚合试验:

[0149] 对于光聚合试验,在图片说明中给出了条件。光固化制剂以叠层形式(该制剂夹在两个聚丙烯膜之间)(该制剂的厚度为25微米)沉积在BaF<sub>2</sub>丸粒上以使用不同的光照射。通过实时FTIR光谱法(JASCO FTIR 4100)在大约1640cm<sup>-1</sup>下连续追踪Bis-GMA/TEGDMA共混物的甲基丙烯酸酯双键含量的演变[Tehfe, M.A.; Lalevée, J.; Telitel, S.; Sun, J.F.; Zhao, J.Z.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J.P. *Polymer* 2012, 53, 2803-2808. Tehfe, M.A.; Lalevée, J.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Blanchard, N.; Fouassier, J.P. *Macromolecules* 2012, 45, 1746-1752]。

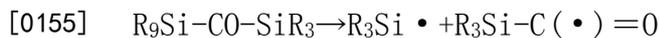
[0150] 结果:

[0151] a) BSK的I型光引发剂行为:

[0152] BSK的特征在于在300-600纳米范围内的良好的光吸收性质,并可以视为该光谱范围内的潜在光引发剂。在乙腈中在~530纳米处发现吸收最大值(图4)。

[0153] 在SmartLite Focus照射时,发现BSK溶液的漂白(图5)。这显示了该化合物在可见光照射时的光敏性。

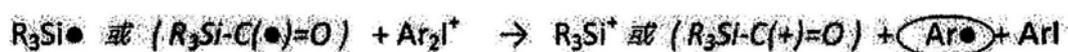
[0154] 进行电子自旋共振(自旋捕集模式)试验以研究BSK在照射可见光时的化学机理。有趣的是,通过光照射生成两个自由基(图5)。这些自由基的超精细耦合常数可以归因于通过C-Si分裂过程生成的甲硅烷基自由基(a<sub>N</sub>=14.7G; a<sub>H</sub>=5.8G)和酰基自由基(a<sub>N</sub>=13.6G; a<sub>H</sub>=1.8G)[Fouassier, J.P.; Lalevée, J., *Photoinitiators for Polymer Synthesis-Scope, Reactivity, and Efficiency*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2012]。后面的结果明确地显示了BSK的I型光引发剂行为,即可以通过这些衍生物的均裂光裂解过程生成自由基(方案3)。



[0157] 方案3.BSK的化学机理:在照射SmartLite Focus时C-Si键的裂解

[0158] b) 在添加剂(例如DPI)的存在下的BSK:

[0159] BSK也可以在添加剂(胺,碘鎓盐)的存在下使用。例如,在DPI的存在下,发现BSK的光分解与不存在DPI时相比要快得多;这显示了在照射SmartLite Focus时BSK/DPI的强相互作用。在ESR自旋捕集试验中,清楚地观察到芳基自由基的形成(通过a<sub>N</sub>=14.2G; a<sub>H</sub>=2.2G来表征)。根据方案4可以预期通过BSK敏化DPI分解。



[0161] 方案4.BSK/DPI体系的化学机理:形成高度反应性的芳基自由基

[0162] 值得注意的是,发现BSK/DPI溶液的很好的漂白;这可用于合成无色聚合物。

[0163] c) BSK的自由基聚合引发能力:

[0164] 在可见光下,BSK可以是引人注意的光引发剂。在不存在BSK时没有观察到聚合。在BSK的存在下,在300秒照射后观察到最终转化率为~10%的微弱聚合。该聚合显示了BSK作为自由基聚合的光引发剂的作用。与DPI存在下BSK的快得多的光分解(参见图4)一致;BSK/DPI组合被发现是可见光(蓝光和绿光;图6)下非常有效的引发体系。胺作为添加剂的作用对本文中使用的浓度而言仍然很弱(图8)。使用N-乙基哌啶也获得了相对低的添加剂效果。

[0165] 实施例3-AG 19-56-2

[0166] 将5.0000克(9.7656毫摩尔)2,2-双[4-[2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基]苯基]丙烷(Bis-GMA)、1.1983克(4.1853毫摩尔)三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TGDMA)、0.1774克(0.2790毫摩尔)双(三苯基甲锆烷基)酮(TPG)和0.0047克(0.0212毫摩尔)2,6-二叔丁基对甲酚均匀地混合。用DSC 7(Perkin Elmer)测得的聚合焓总结在表1中。

[0167] 对比实施例1-AG 19-27-1

[0168] 将5.0000克(9.7656毫摩尔)2,2-双[4-[2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基]苯基]丙烷(Bis-GMA)、1.1983克(4.1853毫摩尔)三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TGDMA)、0.0232克(0.1395毫摩尔)樟脑醌(CQ)、0.0100克(0.0517毫摩尔)4-(二甲基氨基)苯甲酸乙基酯(DMABE)和0.0058克(0.0216毫摩尔)2,6-二叔丁基对甲酚均匀地混合。用DSC 7(Perkin Elmer)测得的聚合焓总结在表1中。

[0169] 表1:Bis-GMA/TGDMA(70/30w/w)组合物的聚合焓

[0170]

		$\Delta_r H$ [kJ/mol]
AG 19-56-2	实施例3	$-46.5 \pm 1.6$
AG 19-27-1	对比实施例1	$-42.8 \pm 2.1$

[0171] 该DSC测量显示了与CQ/胺体系(对比实施例1)相比,基于氢化锆的引发剂(实施例1)的聚合焓高22%。

[0172] 应用实施例1-

[0173] 由39.980克(78.086毫摩尔)2,2-双[4-[2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基]苯基]丙烷(Bis-GMA)、24.987克(87.271毫摩尔)二甲基丙烯酸三乙二醇酯(TGDMA)、34.982克(74.342毫摩尔)2,7,7,9,15-五甲基-4,13,14-二氧杂-5,12-二氮杂-十六烷-1,16-二基二甲基丙烯酸酯(UDMA)、0.050克(0.228毫摩尔)2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)和3.048克(4.794毫摩尔)双(三苯基甲锆烷基)酮(TPG)组成的液体甲基丙烯酸酯混合物与278.612克钡铝硅酸盐玻璃混合。机械性质压缩强度(CS)和弯曲强度(FS)总结在表2中。

[0174] 对比实施例2-AG 19-17-1

[0175] 由39.980克(78.086毫摩尔)2,2-双[4-[2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基]苯基]丙烷(Bis-GMA)、24.987克(87.271毫摩尔)三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TGDMA)、34.982克(74.342毫摩尔)2,7,7,9,15-五甲基-4,13,14-二氧杂-5,12-二氮杂-十六烷-1,16-二基二甲基丙烯酸酯(UDMA)、0.050克(0.228毫摩尔)2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)、0.398克(2.397毫摩尔)樟脑醌(CQ)和0.556克(2.876毫摩尔)4-(二甲基氨基)苯甲酸乙基酯(DMABE)组成的液体甲基丙烯酸酯混合物与272.950克钡铝硅酸盐玻璃混合。机械性质压缩强度(CS)和

弯曲强度 (FS) 总结在表2中。

[0176] 表2:复合材料的机械性质

[0177]

	CQ [摩尔%]	DMABE [摩尔%]	TPG [摩尔%]	CS [MPa]	FS [MPa]
应用实施例 1	-	-	1.959	tbd	tbd
对比实施例 2	0.978	1.173	-	341.4 ± 17.2	113.4 ± 6.5

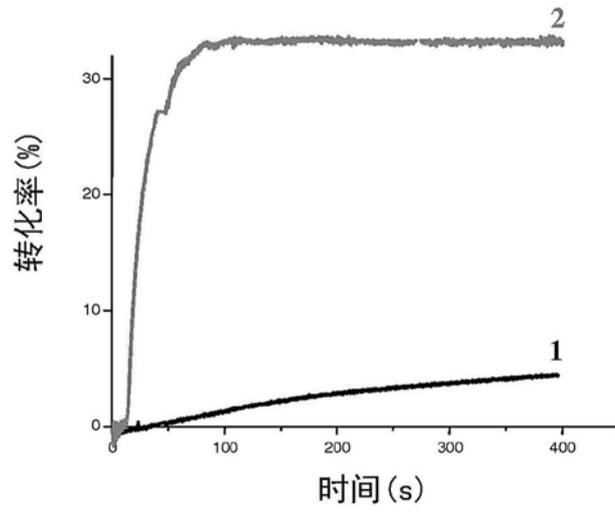


图1

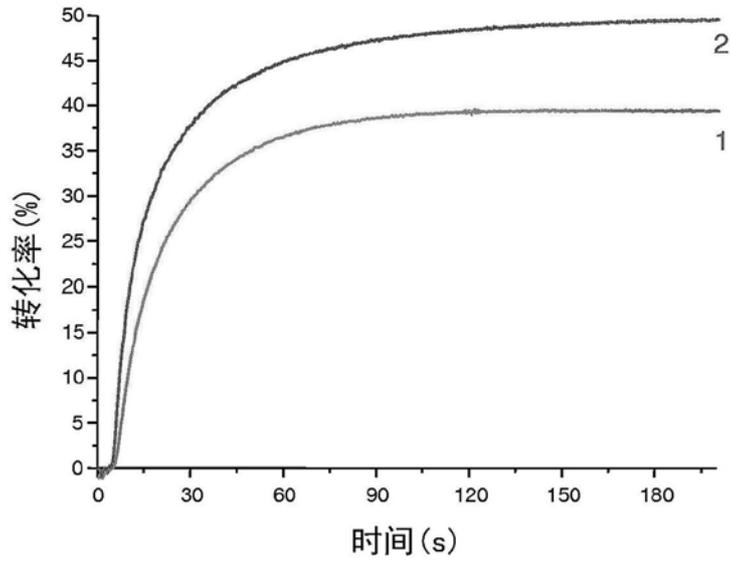


图2

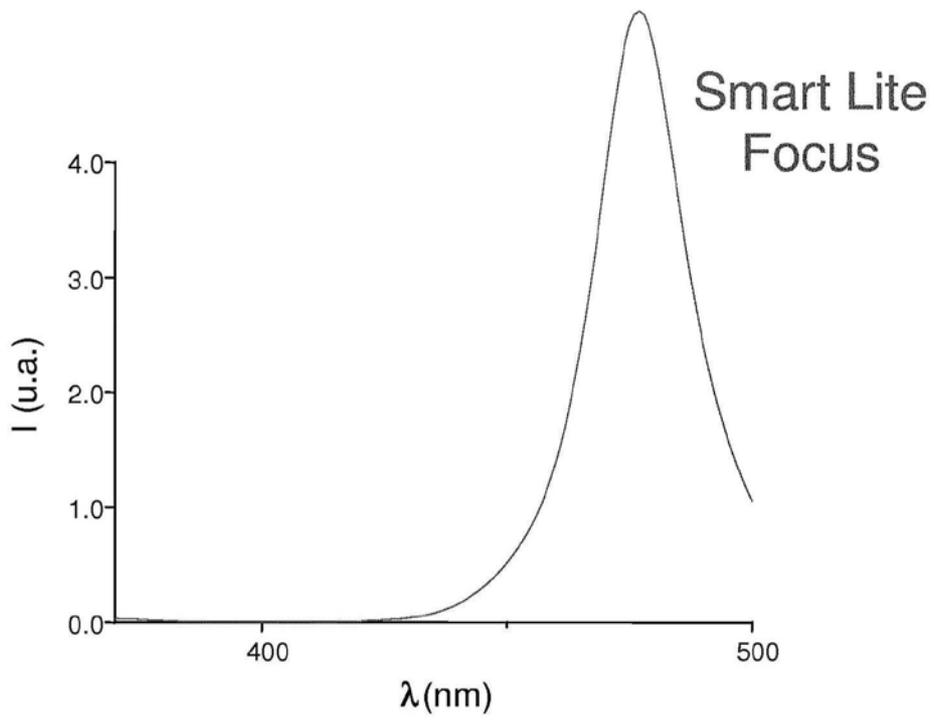


图3A

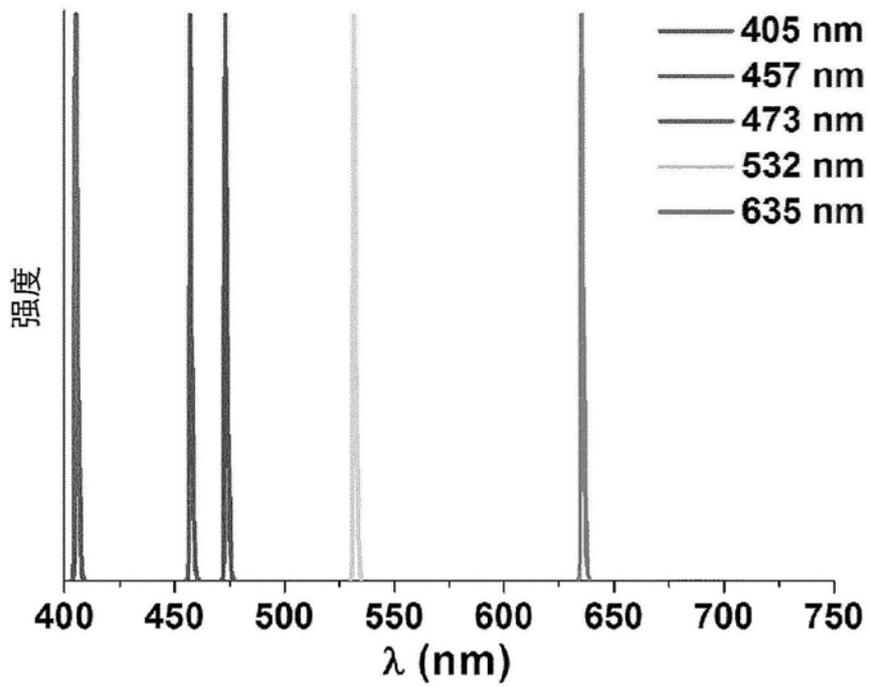


图3B

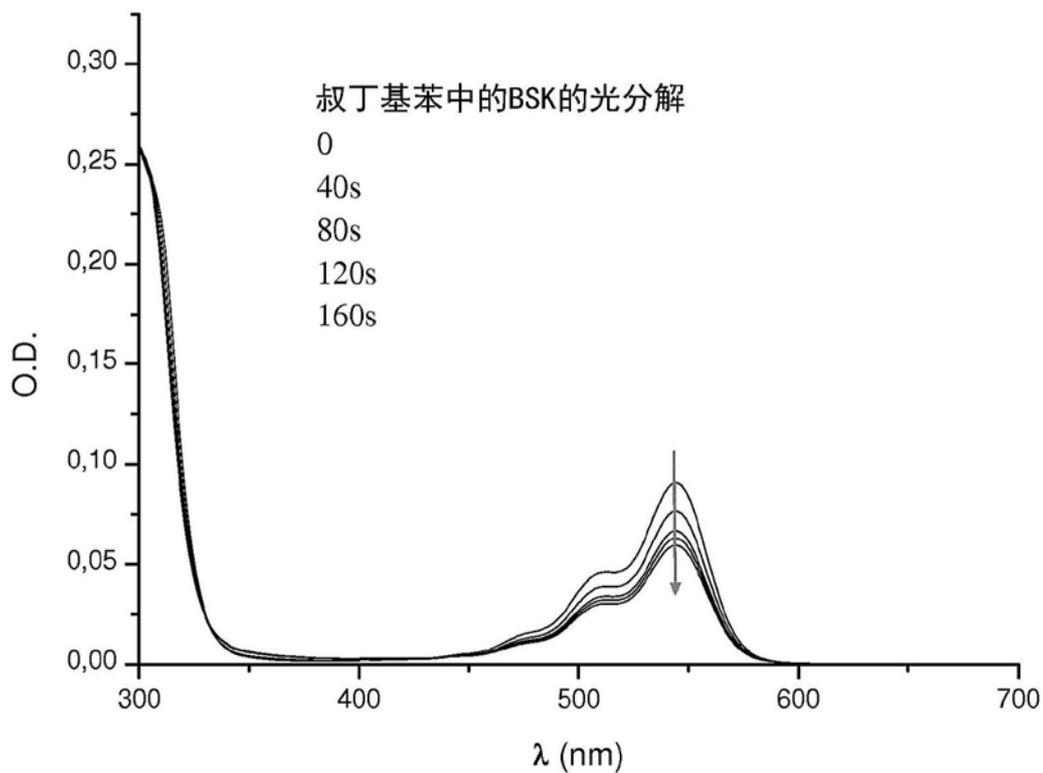


图4

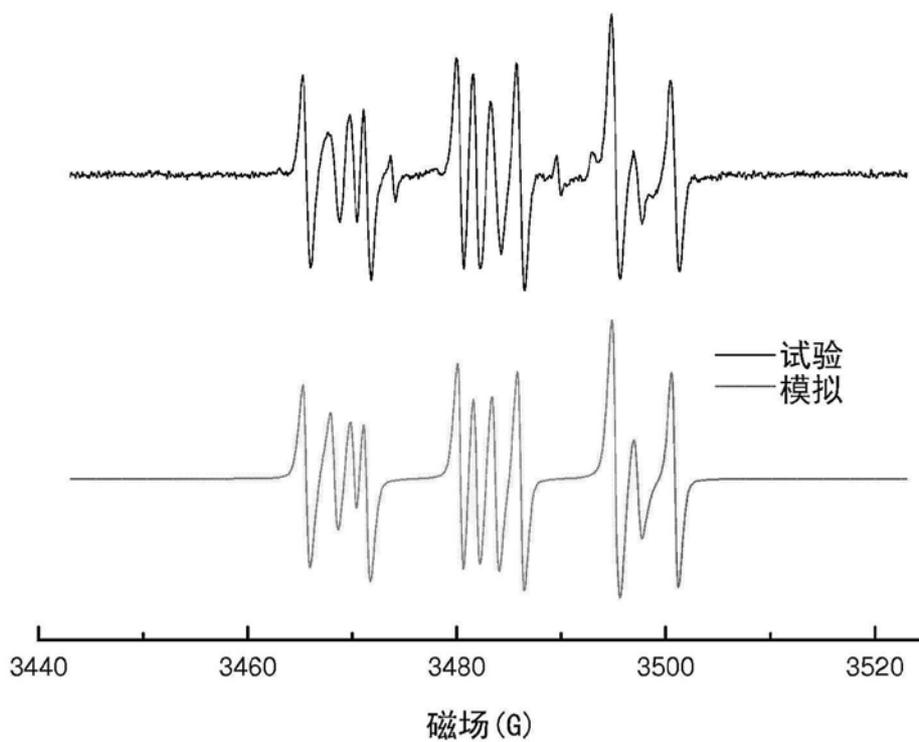


图5

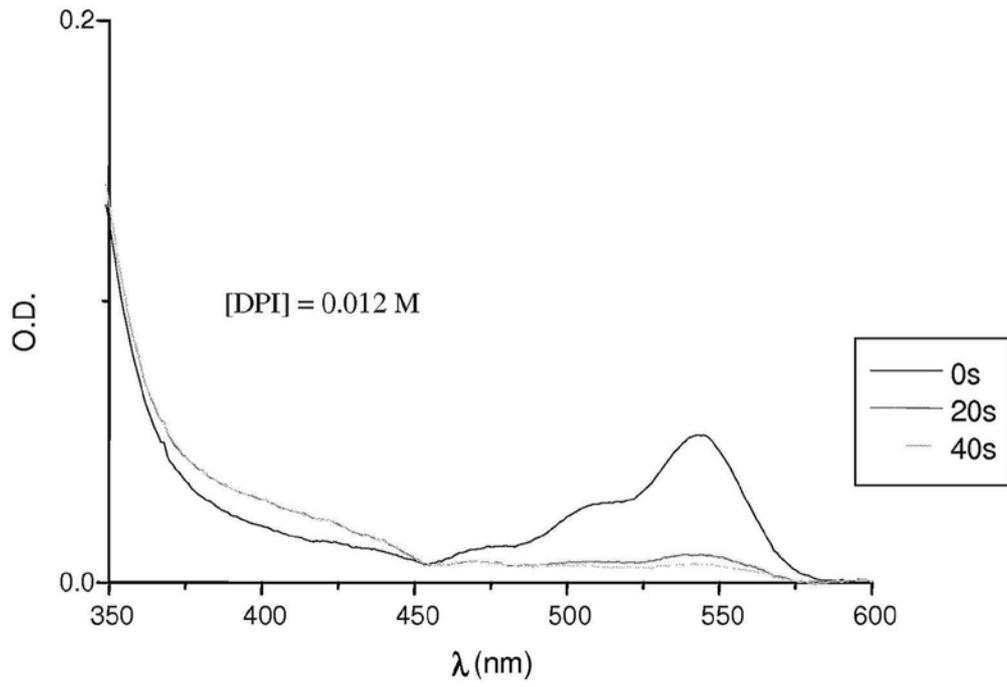


图6

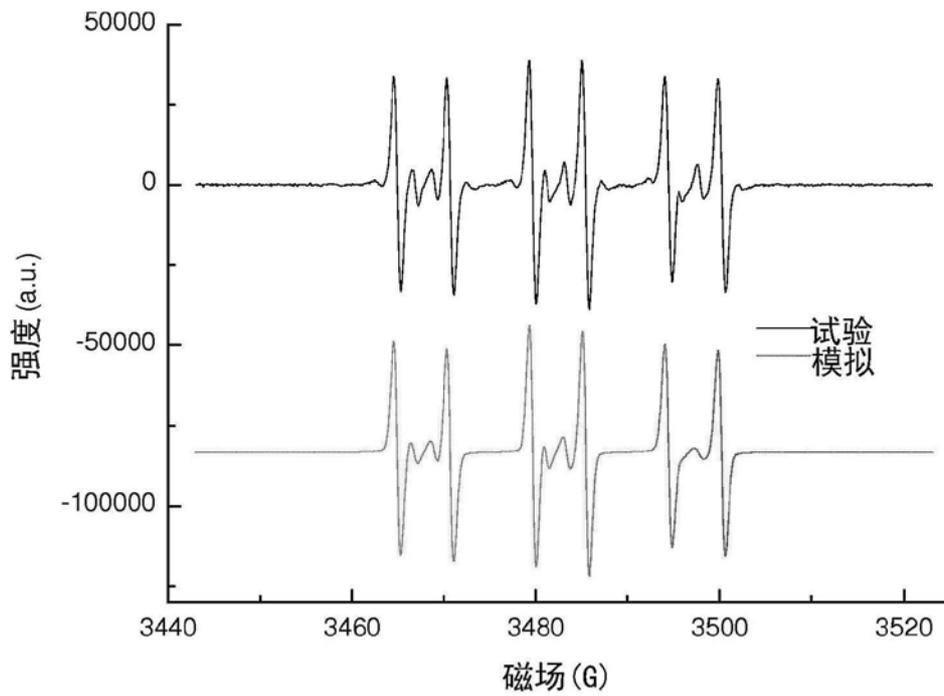


图7

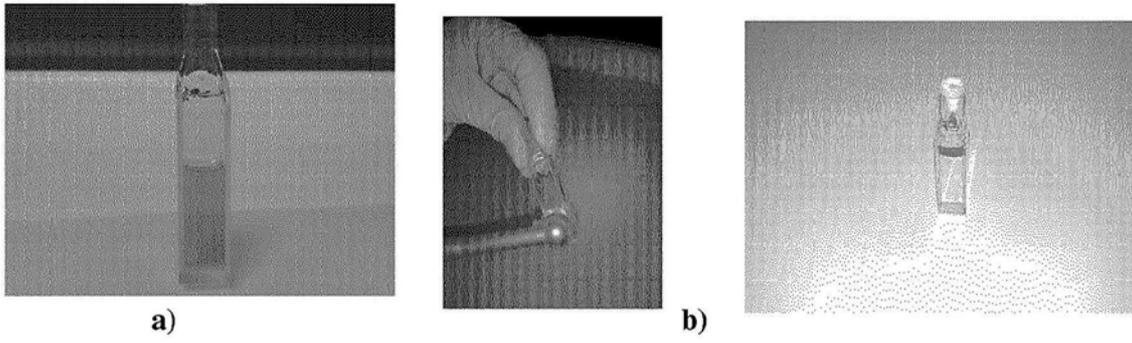


图8

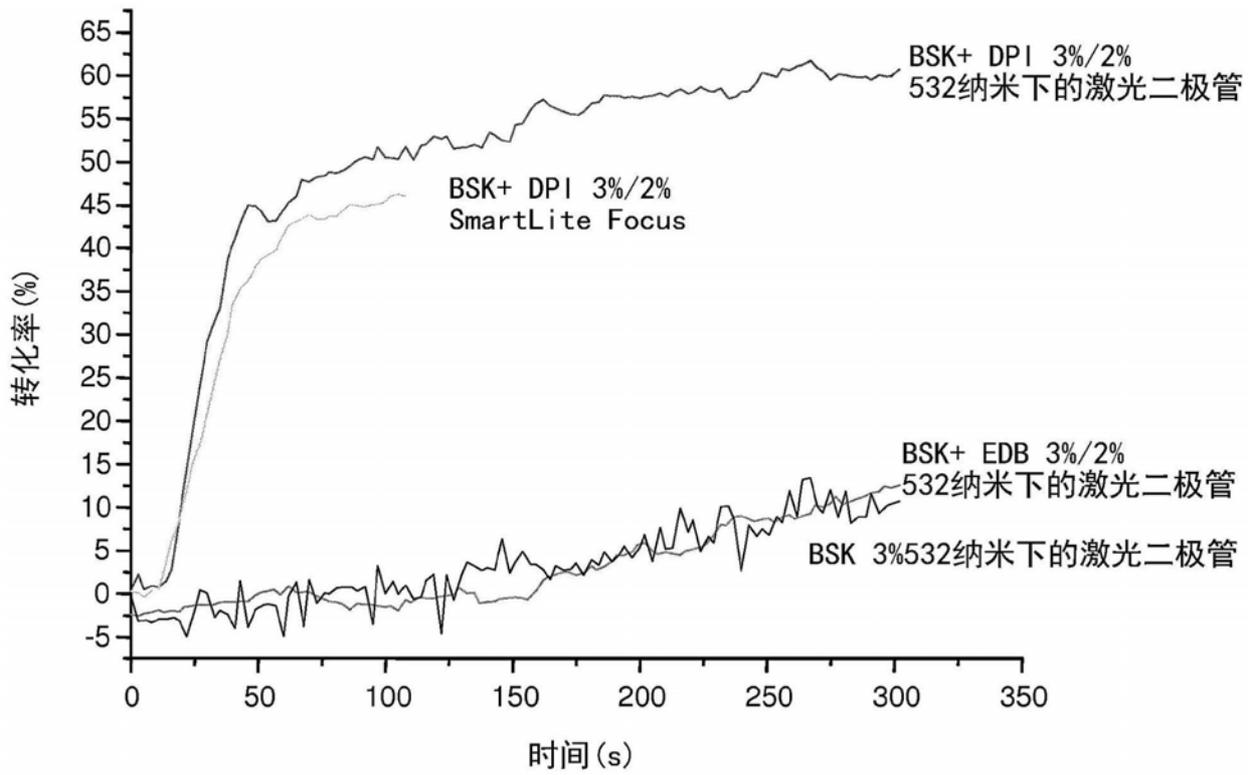


图9