



[12] 发明专利申请审定说明书

[21] 申请号 86102967

[51] Int.Cl⁴

[44] 审定公告日 1989 年 6 月 14 日

C07C 125 / 073

[22] 申请日 86.4.24

[30] 优先权

[32] 85.5.7 [33] DE [31] P3516257.0

[71] 申请人 拜尔公司

地 址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 朱尔金·赖纳 詹姆斯·温克尔
埃里奇·克劳克 卡尔汉斯·沙
林 沃尔夫冈·波斯普

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 罗 宏

C07C 127 / 19 C07C 69 / 635

C08F 20 / 36 A61K 6 / 08

说明书页数: 附图页数:

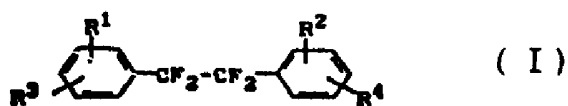
[54] 发明名称 制备(甲基)丙烯酸酯的方法

[57] 摘要

如以下结构式所表示的新型的 (甲基) 丙烯酸酯的制备方法。

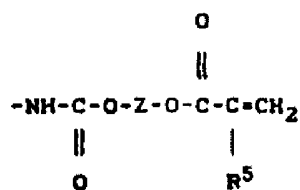
结构式中之 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 如说明书中的定义所表示。所述的酯类可应用于牙科材料的制造。

1. 制备式 (I) 的 (甲基) 丙烯酸酯的方法,



其中 R^1 和 R^2 表示氢,

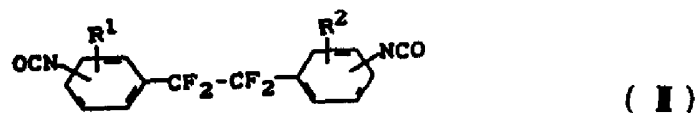
R^3 和 R^4 是相同的或不同的基团, 而代表下列一种基团:



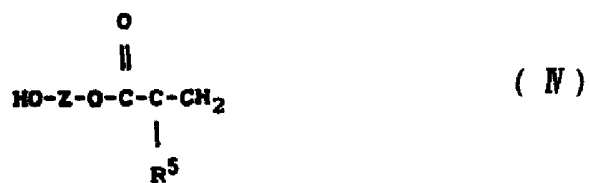
其中 R^5 代表氢或甲基,

Z 代表 2—10 个碳原子的直链或带支链的烃链, 可选择性地包括氧桥, 并可选择性地被 1—4 个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团所取代,

其特征是将式 (II) 的 1, 2—双—(异氰酸根合苯基)—四氟乙烷与式 (IV) 的 (甲基) 丙烯酸酯的衍生物进行反应来制备, 反应物 (II) 及 (IV) 的结构式如下:



其中 R^1 和 R^2 与以上定义相同



其中 Z 和 R^5 与以上定义相同；

反应是在有催化剂存在的条件下于惰性溶剂内进行，反应温度范围是 20—100℃。

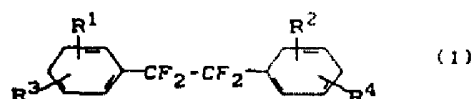
本发明涉及新型的含氟丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯（以下称为（甲基）一丙烯酸酯）及其制备。这类新型化合物可作为牙科应用方面的单体。

含氟的苯甲醇一丙烯酸酯类例如：1,1,1,3,3,3—六氟—2—苯基—2—丙烯酸酯氧—丙烷可由有机涂料塑料化学（Org. Coat. Plast. Chem.），42,204—207页（1980）中了解到。具相似结构的（甲基）丙烯酸酯例如1,3—双—（2—（甲基）丙烯酸酯—氧—1,1,1,3,3,3—六氟丙—2—基）—5—全氟代烷基苯及其在牙科方面的应用在美国专利U. S. 4,356,296中有述及。甲醇基被三氟甲基基团酸化，由此制得的甲醇酯类化合物的特点是，它们对水解的稳定性差，因此它们作为牙科材料单体的应用就受到限制。

另外，甲基丙烯酸1,1,5—三氟—八氟戊酯在牙科填料组合物的应用在牙科研究杂志（J. Dent. Res.）58, 1181—1186页（1979）中也有述及。

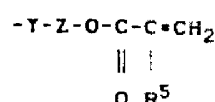
这类型单体所组成的牙科材料的机械性能都较差。

现在已发现一种新型的（甲基）一丙烯酸酯，其结构式为：



其中R¹及R²是相同或不同的基团，而表示氢、氟、氯或1—4个碳原子烷基，

R³及R⁴是相同或不同的基团，并代表下列一种基团：



其中 R^5 代表氢或甲基，

Y是如下的二价桥连基团：



其中 R^6 代表氢、低级烷基或苯基，

Z代表2—10个碳原子的直链或带支链的链烃，可选择性地含有氧桥和选择性地被1—4个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团所取代。

在本发明的内容中，各取代基一般可具有下述定义。

烷基一般可表示1—4个碳原子的直链或带支链的烃基，例如：甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基及异丁基。

低级烷基可表示1—6个碳原子的直链或带支链的烃基，例如：甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、异戊基、己基和异己基。

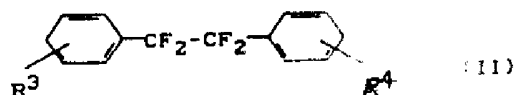
Z一般是指2—10个碳原子的直链和带支链的烃链而可选择性地被1—4个甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯基团所取代。所述烃链例子是：1，2—亚乙基、1，2—亚丙基、2—(甲基)丙烯酰氧—1，3—亚丙基、3—(甲基)丙烯酰氧—1，2—亚丙基、2—(甲基)丙烯酰氧—甲基—2—乙基—1，3—亚丙基和2，2—双—(甲基)丙烯酰氧—甲基—1，3—亚丙基。

这类新型的(甲基)一丙烯酸酯是无色的，它的挥发性较低，而且经过聚合作用之后，可生成透明的塑料。

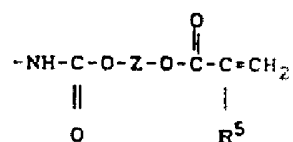
尤其是这类型的酯可成功地应用于密封剂、粘结剂的制造，而更适

合于牙科材料方面的应用，例如 牙科填料组合物和涂敷剂。由此所制得的牙科材料有令人惊异的特点即具有高度的抵抗物理及化学应力性能。尤其是对比这方面所应用的市售材料来说，它们的硬度和抗裂强度有了突出的改进。而特别强调的是，由新型的（甲基）丙烯酸酯所制成的聚合物材料具有良好的表面性能和较低的吸水性能。

优先采用的（甲基）丙烯酸酯是如下结构所示的化合物：



其中 R^3 和 R^4 是相同的或不不同的基团，而代表由下列结构式所示的基团：



其中 R^5 表示氢或甲基，

Z是指2—10个碳原子的直链或带支链的烃链，可选择性地包括氧桥，和选择性地被1—4个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团所取代。

取代基 R^3 和 R^4 最好是位于1，2—二苯基—四氟乙烷的3,3'—，3,4'—或4,4'—位置上。特别是如果采用所述位置异构物的混合物，则可得极佳的机械性能和较低的粘滞性。而其中以3,3'—或3,4'—位置异构体占主要组分的混合物为最适用。

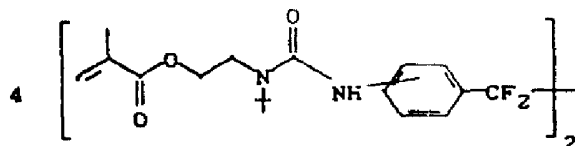
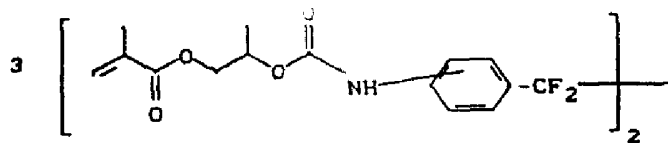
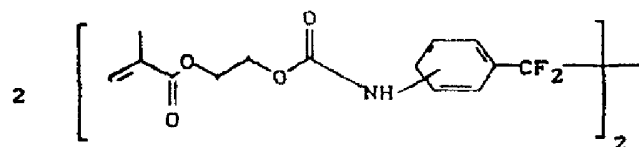
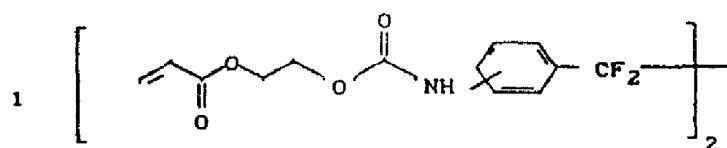
取代基 R^3 和 R^4 是烷氧碳酰氨基，而其中包含了甲基丙烯酸酯基团，它们可通过各种反应来制备，例如由相应的异氰酸酯基团与含有甲基丙烯酸酯基团的羟基化合物进行反应，这类羟基化合物最好是例如：

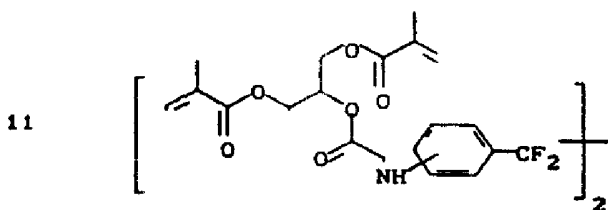
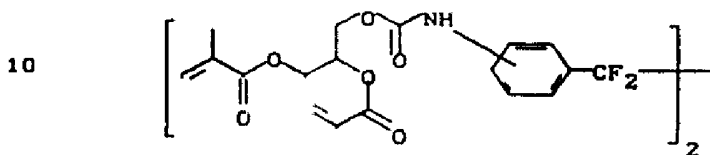
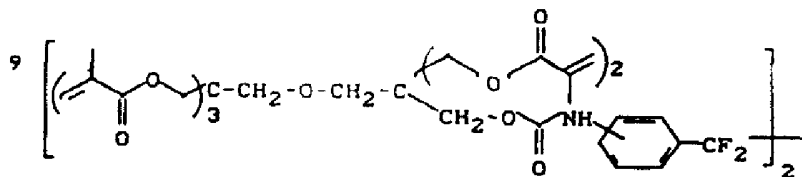
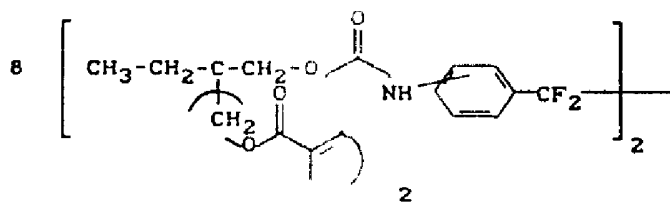
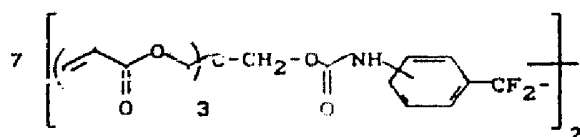
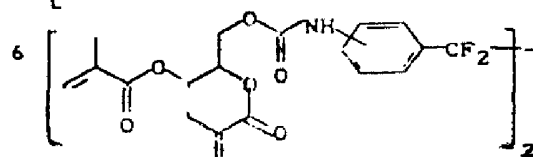
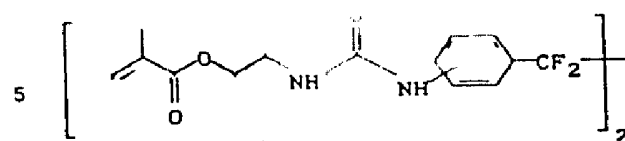
（甲基）丙烯酸羟乙酯、（甲基）丙烯酸2—羟丙酯、三羟甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯、丙三醇二（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）

丙烯酸酯和二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。而同时含有丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基团的羟基化合物尤其适用。特别适用的羟基化合物是：甲基丙烯酸2-羟丙酯及丙三醇二甲基丙烯酸酯(1,2-和1,3-二甲基丙烯酸酯的混合物)和羟基-甲基丙烯酸氧-丙烯酸氧丙烷(1,2-和1,3-二酯的混合物)。

下列各(甲基)丙烯酸酯可作为例子：

表

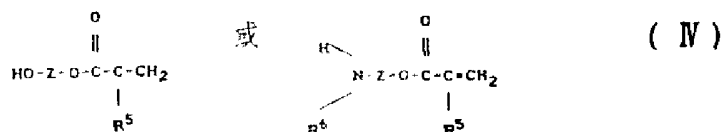




按照本发明也已发现一种用于制备(甲基)丙烯酸酯的方法,其特征是将结构式为(Ⅲ)的1,2-双-(异氰酯根合苯基)-四氟乙烷与结构式为(Ⅳ)的(甲基)丙烯酸酯的一种衍生物进行反应来制备。反应物(Ⅲ)及(Ⅳ)结构式如下:



其中 R^1 和 R^2 如以上定义所示。



其中 Z 代表含 2—10 个碳原子的直链或带支链的烃链,而可选择性地包括氧桥和选择性地被 1—4 个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团所取代,

R^5 表示氢或甲基,

R^6 表示氢、低级烷基或苯基。

制备反应是在 20—100℃ 温度下,于存在催化剂的惰性溶剂内进行的。

由结构式(Ⅲ)所表示的异氰酸酯化合物可按照下列参考文献所示方法进行制备。所述参考文献如:霍本—韦尔(Houben—Weyl)《有机化学方法论》(Methoden der Organischen Chemie)第八卷,119 页及后页, G. 蒂姆维勒,斯图加特(G. Thieme Verlag, Stuttgart),1952 年。方法是将相应的二氨基化合物与光气进行反应(也可参考 Zh. Obshch. Khim. 32(9), 3035—3039 (1962) 和 35(9), 1612—1620 (1965) 以及 RA 168274 (1963))。

根据本发明,由结构式(Ⅲ)所示的二异氰酸酯生成(甲基)丙烯酸酯的反应中,最好是在无水条件下在惰性溶剂中进行。适用的溶剂例

子是：氯仿、四氢呋喃、二噁烷、二氯甲烷、甲苯、乙腈、氟利根 (frigen)。最好是氯仿、四氢呋喃、氟利根113 和乙腈。

反应一般是在20—100℃，而最好是30—70℃温度下进行。

为加速反应最好是用含锡的催化剂，如二月桂酸一二丁基锡或辛酸锡(Ⅱ)。其他适用的催化剂是含叔氨基化合物和钛的化合物。催化剂一般用量按反应物总量计占0.01—2.5% (重量组分)，而最好是0.1—1.5% (重量组分)。

按本发明方法，如存在占反应物总量的0.01—0.2% (重量组分) 的聚合抑制剂时进行反应则较有利。反应是在常压下进行，然而，按本发明方法也可在减压或加压条件下进行。适用的聚合抑制剂的例子是：2，6—二叔丁基—4—甲酚，而通入反应混合物的空气也是适用的。

按本发明方法，反应过程可如下述方式进行：将反应物溶于溶剂中，搅拌下加入催化剂。与时间相对应的反应过程，例如可以用红外光谱来监控。当异氰酸酯基团反应完后，反应产物可由除去溶剂而分离。而预先用吸收剂来纯化也是可行的，可用的吸收剂例子是：活性炭、漂白土、硅胶或氧化铝。

根据本发明，结构式为(I)的(甲基)丙烯酸酯当它作为牙科应用中的聚合牙科用填料组合物或涂敷剂(牙科涂料)的单体时，则可以和其他实际上已知的单体相混合，其实质目的是例如可使其达到特定用途中所要求的粘度。最好的粘度范围是60—10,000毫帕(斯卡)秒。这可通过下列方式实施，即将适量的低粘度的共聚单体作为活性稀释剂与按本发明提出的单体相混合。而按本发明之化合物在与共聚单体的混合物中的应用分量约为30—90% (重量组分)，而最好是50—90%。

在本发明内容中，最好也应用按本发明所提供的不同种类(甲基)丙烯酸酯组合的混合物。

此外，也可应用含有几种作为活性稀释剂的共聚单体的单体混合物。

共聚单体的例子是：三甘醇一甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、2,2-双〔对-(2'-羟基-3'-甲基丙烯酰氧丙氧基)苯基〕-丙烷、2,2-双〔对-(2'-甲基丙烯酰氧乙氧基)苯基〕-丙烷、三羟甲基丙烷三(甲基)-丙烯酸酯, 双-(甲基)-丙烯酰氧乙氧基甲基)-三环〔5.2.1.0.^{2,6}〕癸烷〔根据DE-O S(联邦德国公开专利说明书)2,931,925及2,931,926〕以及其类似化合物。

尤其是沸点高于100℃(13毫巴时)的共聚单体更为适用。

如果将本发明提出的(甲基)-丙烯酸酯适当地与所述的共聚单体混合的话,则可按照实际已知的方法(参考G. M. 布劳尔(Brauer), H. 阿金特(Argentar), 美国化学学会论文集(Am. Chem. Soc., Symp. Ser.), 212,359—371页(1983))加工硬化成交联聚合物。包括过氧化物及还原剂(如基于芳香叔胺化合物)的物系可适用于称之为氧化-还原聚合的反应中。可用的过氧化物例子是:过氧化二苯甲酰, 过氧化二月桂酰及过氧化-二-4-氯苯甲酰。

所述的芳香叔胺的例子是: N, N-二甲基-对-甲苯胺、双-(2-羟乙基)-对-甲苯胺、双(2-羟乙基)-3,5-二甲基苯胺及N-甲基-N-(2-甲基氨基甲酰氧丙基)-3,5-二甲基苯胺(如联邦德国专利说明书2,759,239中所述)。

适宜的过氧化物和胺类物质的浓度的选取范围应使其相对于单体混合物重量组分为0.1—5%,而最好是0.5—3%。直至使用之前,含有过氧化物的单体混合物和含有胺类物质的单体混合物须分开储存。

按本发明所提供之单体也可通过紫外光或可见光(如波长范围是230—650毫微米的光波)的照射来引发聚合反应。如果存在适量的作为增效剂的光活性剂时,可采用适当的引发剂来引发光致聚合,光活性

剂的例子是：甲基丙烯酸—N，N—二甲基氨基乙酯、三乙醇胺或4—N，N—二甲基氨基苯磺酸双烯丙酰胺。适用的引发剂例子是：苯偶酰、苯偶酰二甲基缩酮、苯偶姻单烷基醚、二苯酮、对—甲氧基二苯酮、酮、噻吨酮、菲醌和2，3—萘烷二酮（樟脑醌）。

除了上述引发剂之外，作为特定用途可将实际中已知的光稳定剂和聚合抑制剂加入到按本发明的（甲基）—丙烯酸酯的聚合反应中。

光稳定剂和聚合抑制剂的一般应用份量则分别是占单体混合物重量组分的0.01—0.50%。单体混合物可应用作涂敷剂（牙科涂料）而不需要附加的填充剂。

当应用于一种填料组合物时，一般是将填充剂加入到所组成的单体混合物中。为了获得高度的填补作用，粘度范围在60—10,000毫帕（斯卡）秒的单体混合物的应用较有利。最好采用无机质的填充剂混入含有按本发明提供的结构式为（I）的化合物的单体混合物中。所述的填充剂例子是：水晶、石英岩、方英石、石英玻璃、高度分散的硅酸、氧化铝、玻璃陶瓷例如含有金属铜和锆的玻璃陶瓷（参考联邦德国专利公开说明书DE—OS 2,347,591）。

无机填充剂最好是预先用粘合促进剂进行预处理以改进其与聚甲基丙烯酸酯聚合物母体的结合力。例如可通过有机硅化合物的处理来获得粘合促进作用（参考E. P. 布洛特曼（Plueddemann），有机涂料进展（Progress in Organic Coatings），11,297—308页（1983）），而最好采用3—异丁烯酰氧丙基—三甲氧硅烷处理。

按照本发明方法，作为牙科填料组合物中的填充剂的一般粒度直径是0.01—100微米，最好0.05—50微米，而尤其以0.05—5微米为最佳。而同时采用几种不同粒变直径的填充剂也是有利的。

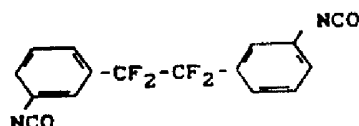
填料组合物中的填充剂含量一般是5—85%重量组分，而最好是50—80%。

制备牙科填料组合物时，可采用市售的混捏机将各组分进行混匀加工。

按本发明所提出的（甲基）丙烯酸酯在填料组合物中的份量一般是占填料组合物的5—85%（重量组分）

实施例1

1,2-双-(3-异氰酸根合苯基)-1,1,2,2-四氟乙烷的制备



在大约0℃下，将621克碳酰氯在2.3升氯苯中冷凝，再将溶于1.2升氯苯中的353克1,2-双-(3-氨基苯基)-1,1,2,2-四氟乙烷，在-10℃至10℃温度下缓慢地加进去。在四小时内将批料加热至120℃。从80℃再进一步通入光气。在100—110℃之间溶液变为澄清。在120℃下，再将光气在90分钟内通入溶液中。仍然溶解的光气随后用二氧化碳气排出，然后将混合物用蒸馏处理完。可制得355克的1,2-双-(3-异氰酸根合苯基)-1,1,2,2-四氟乙烷，其沸点是145—150℃(0.1毫巴时)，熔点是139—140℃(根据气相色谱分析纯度是97%)。

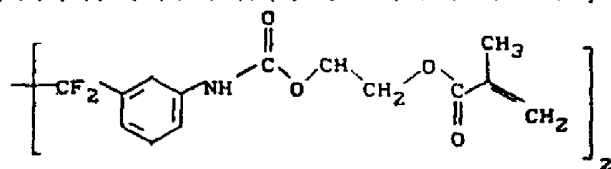
如果在光气化作用中应用未经纯化的二胺类化合物(例如将相应的非重结晶二硝基化合物经氢化制得)，经上述相同的过程将碱进行光气化，则可生成含量为80%的二异氰酸酯化合物，其熔点是128—135℃。

但如果将纯3,4-化合物从甲苯和母液中经过重结晶而从相应的二硝基化合物的混合物中分离出来，生成物进一步处理，氢化，及经过上述的光气化作用，则制得的产物是仅含有45%的纯3,3'-二异氰酸酯的一种1,2-二苯基-1,1,2,2-四氟乙烷的混合物。

经蒸馏的二异氰酸酯混合物熔点范围是 117—127℃。

实施例2

制备下列结构式的化合物(如表一中化合物2的3,3'-异构物)



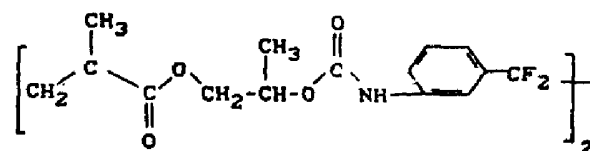
将16.8克(50毫摩尔)由例1中制得的1,2-双-(3-异氰酸根合苯基)-1,1,2,2-四氟乙烷悬浮于100毫升乙腈中。加入50毫克二月桂酸二丁基锡。温热至50℃后,滴加入13克(100毫摩尔)甲基丙烯酸2-羟乙酯。将空气通入反应混合物以使其稳定。反应过程由红外光谱进行监控直到异氰酸酯基团的吸收谱带消失为止。反应时间约36小时,但通过升高温度或采用辛酸锡(Ⅱ)可进一步缩短反应时间。

为使过程完成,在真空下除去部分溶剂并滤去悬浮物。

残留物(重17.5克,58.7%)由¹H核磁共振光谱数据表示它具有预想的结构,其熔点是160℃。

实施例3

制备下列结构式的化合物(如表一中化合物3的3,3'-异构物)



将100.8克(0.3摩尔)的1,2-双-(3-异氰酸根合苯基)-1,1,2,2-四氟乙烷悬浮于500毫升氯仿。加入1克二月桂酸二丁基锡和80毫克2,5-二叔丁基-4-甲酚。将86.4克(0.6摩尔)甲基丙烯酸2-羟丙酯滴加入预先加热至50—60℃的溶液中。当反应结束时,生成呈浅黄色的澄清溶液。溶液与活性炭搅拌,然后经过硅藻土将其滤去。滤液中无溶剂。产率实际上可以定量。生成物是无色的粘液。

根据红外光谱和 ^1H 核磁共振光谱可确定产物具如上的结构式。

由渗透压法测定其分子量为625(计算值为624)。

实施例4

制备如表一所示的化合物3

如果将1,2-双-(3-异氰酸根合苯基)-1,1,2,2-四氟乙烷和1,2-双-(4-异氰酸根合苯基)-1,1,2,2-四氟乙烷的混合物作为起始原料,并采用近似于实例3所示的方法进行制备,则可制得间位/对位异构物的混合物。

实施例5

如表一中化合物6及11的异构物混合物的制备

1,2-双-(异氰酸根合苯基)-1,1,2,2-四氟乙烷与双-(甲基丙烯酰氧)-羟基丙烷(异构物混合物)的反应

将67.2克(200毫摩尔)由双-(3-异氰酸根合苯基)-1,1,2,2-四氟乙烷和双-(4-异氰酸根合苯基)-1,1,2,2-四氟乙烷异构物的混合物悬浮于200毫升氯仿,加入0.4克二月桂酸二丁基锡和0.063克2,5-二叔丁基-4-甲酚。将混合液加热至50℃。在该温度下,滴加91.2克(400毫摩尔)双-(甲基丙烯酰氧)-羟基丙烷。

反应经过3小时后可达到转化完成。采用实例3所示方法将反应混合物进一步处理。产物为一无色粘液,分子量(由渗透压测定法测得)为787。

应用实施例子

实施例6

涂料溶液的制备:

(a)氧化还原硬化体系

将1.94% (重量)的过氧化二苯甲酰溶于由实例3所得的单体(70份)及三甘醇二甲基丙烯酸酯(30份)组成的溶液中(相当于每

克单体混合物用 0.008 摩尔之过氧化物)

将 2 % (重量计) 的 N-甲基-N-(2-甲基氨基甲酰氧丙基)-3,5-二甲基苯胺(参考联邦德国专利说明书 2,759,239) 溶于第二个单体混合物中, 该混合物中除不含有过氧化物外, 其他组成相同。

将上述等量的二种溶液混合, 并硬化 2—3 分钟。

不同单体组合物的各种机械性能如表二所示。

(b) 光致硬化体系

将 0.5% (重量) 的 4-N,N-二甲基氨基苯磺酸双-烯丙酰胺, 0.125% (重量) 的偶苯酰二甲基缩酮及 0.2% (重量) 的二环(2,2,1)-1,7,7-三甲基-庚烷-2,3-二酮(2,3-萘烷二酮) 分别溶于一个单体混合物中, 该混合物组成如(a)所示(其中无过氧化物)。

经用牙科用灯照射 40 秒钟后, 液体可硬化。

实施例 7

采用由实例 5 所得单体重复实例 6 的步骤, 但用 32.8 重量组分的三甘醇三甲基丙烯酸酯。

实施例 8

将实例 6 及 7 的涂料溶液进行测试。

a) 华莱氏硬度测试

氧化还原硬化涂料溶液的试样制备:

将实例 6 a) 所述的两种溶液(各含有过氧化物或胺)以 1:1 的重量组分混合, 经 30 秒钟后, 倒入环形铸模, 铸模复盖有金属板(经聚酰胺薄膜涂覆)。试样硬化后, 将第二个涂覆聚酰胺薄膜的金属板放在顶盖上。用夹钳将金属压紧。铸模放于 37℃ 的水浴锅中持续 135 分钟。然后将样品取出, 用碳化硅砂纸(1,000 号)将样品两面磨光。

光致硬化涂料溶液的试样制备:

将实例6 b) 所述的溶液倒入复盖了聚酰胺薄膜的环形铸模，然后将第二层薄膜放置于其顶部，在牙科用灯照射下硬化试样（两面照射时间为60秒钟），其后的步骤与氧化还原硬化试样制备相同。

华莱氏压痕深度在样品硬化15到45分钟之后进行测量。维氏锥体先用1克用的初负载紧压15秒钟，再以100克主负载紧压60秒钟。

以主负载下的金刚石压透深度作为华莱氏压痕深度（ $H_{100/60}$ ）并将其记录下来，压痕深度以微米为单位。在测试每一样品时，各测量5次。

b) 机械性能的测试

按德国工业标准（DIN 13922）对实例6 中的涂料进行抗弯强度及弯曲模量的测试。

实施例9

采用实例7 中的涂料重复进行实例8 的测试。

实例8 及9 的测量结果如表二所示。

表 二

按实施例6 及7 制成的涂料液的测试结果

（除特别注明外，聚合活化皆对应于实施例6 及7 ）

涂料组成 (重量组分)		抗弯强度 (牛顿/毫米 ²)	弯曲模量 (牛顿/毫米 ²)	华莱氏压痕 (毫米)
A) 70组分	由实例3 之单体			
30组分	TEGDMA*			
	氧化还原硬化			
	1.6%过氧化物:	95.3	5982	
	1.7%胺			
	氧化还原硬化	100.0		0.0161±0.0003

	光致硬化			0.0140+0.0007
B) 67.2组分	由实例5 之单体			
32.8组分	T E G D M A*			
	氧化还原硬化			0.0156+0.0017
	光致硬化	90.4	2115	0.0149+0.0011
C) 67.2组分	Bis—G M A (对照物质) *			
32.8组分	T E G D M A*			
	氧化还原硬化			0.0169+0.0011
	光致硬化	71.2	1995	0.0152+0.0018

注* T E G D M A: 三甘醇二甲基丙烯酸酯

* Bis—G M A: 双酚 A 二环氧甘油二甲基丙烯酸酯

(即2,2-双〔对-(2'-羟基-3-甲基丙烯酰氧-) 丙氧基苯基〕丙烷

实施例1 0

氧化还原硬化的牙科填料组合物的制备。

胺基填料糊膏: 将2.0% (重量) 的 N—甲基—N—(2—甲基甲氧酰氧丙基)—3, 5—二甲基苯胺溶于一混合物中, 该混合物由按本发明提出的由实例3 制备的化合物 (70重量组分) 及三甘醇二甲基丙烯酸酯 (30重量组分) 所组成。取5 克这种溶液与15克市售的玻璃陶瓷粉加工成糊膏, 玻璃陶瓷粉平均粒度为4 微米, 并经过3—异丁烯酰氧丙基—三甲氧硅烷进行硅烷化。

过氧化物填料糊膏: 将1.94% (重量) 的过氧化二苯甲酰溶于一混合物中, 该混合物由按本发明实例3 所制备的化合物 (70重量组分) 与三甘醇二甲基丙烯酸酯 (30重量组分) 所组成。取5 克该溶液与15克市售玻璃陶瓷粉加工成填料糊膏, 玻璃陶瓷粉平均粒度4 微米, 并经3—异丁烯酰氧丙基—三甲氧硅烷进行硅烷化。

等量的胺基膏糊膏和过氧化物糊膏组成的混合物，需经2—3分钟的硬化过程。

实施例1.1

光致硬化的牙科填料的制备：

将0.2%（重量）2,3— 烷二酮，0.125%（重量）偶苯酰二甲基缩酮及0.5%（重量）4—N，N—二甲基氨基苯磺酸双—烯丙酰胺溶于一混合物中，该混合物是由实例3所制备之单体（70重量组分）和三甘醇二甲丙烯酸酯（30重量组分）所组成。

取5克溶液与15克由实例1.0所述的填充剂（其含量为75%）加工成糊膏。

用“库尔兹”（Kulzer）牙科用灯照射进行硬化，照射时间为40秒钟，硬化深度为6毫米。

实施例1.2

采用实例5的单体重复实例1.1的步骤，但其中采用32.8重量组分的三甘醇二甲基丙烯酸酯。

实施例1.3

由实例1.1及1.2的牙科填料组合物的测试

根据德国工业标准（DIN 13922）进行抗弯强度和弯曲模量的测试，其结果如表三所示。

表 三

牙科组合物的机械性能
（按实例1.0及1.1之光致活化）

<u>单体混合物</u>	<u>填充剂含量</u>	<u>抗弯强度</u> (牛顿/ 毫米 ²)	<u>弯曲模量</u> (牛顿/ 毫米 ²)
70组分 由实例3之单体			

30组分	T E G D M A *	75% 玻璃陶瓷料	143.5	128.90
67.2组分	由实例5 之单体			
32.8组分	T E G D M A *	75% 玻璃陶瓷料	128.7	132.50

注* T E G D M A: 三甘醇二甲基丙烯酸酯

实施例1 4

固体表面张力的测量

对实例6 及7 中由光致聚合所得的涂料进行表面张力的测量。固体表面的动力湿润性能由视频仪测定。表面张力由5 种试液的初始浸润角计算。测量结果如表四所示。

表 四

固体表面张力的测量

单体来源 之实例号	单体对TFODMA [*] 之比例	总 值 (毫牛顿/米)	非极性分量 (毫牛顿/米)	极性分量 (毫牛顿/米)	极性分量百分率 (%)
3	60/40	39.7	30.2	9.5	23.9
3	77/23	39.6	33.8	5.8	14.6
5	67.2/32.8	40.7	35.2	5.5	13.5
对照物 (Bis-GMA)	67.2/32.8	42.2	28.7	13.5	32.0

注•TFODMA: 三甘醇二甲丙烯酸酯