



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113292594 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 05

(21) 申请号 202110193417.4

(22) 申请日 2021.02.20

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113292594 A

(43) 申请公布日 2021.08.24

(30) 优先权数据

20020082.2 2020.02.21 EP

(73) 专利权人 义获嘉伟瓦登特公司

地址 列支敦士登沙恩

(72) 发明人 N·莫斯奈尔 Y·卡特尔

P·法斯勒 M·哈斯

J·拉德布纳 H·斯特格

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

专利代理师 郭广迅 李渤

(51) Int. Cl.

C07F 7/30 (2006.01)

C07F 7/22 (2006.01)

A61K 6/62 (2020.01)

A61K 6/887 (2020.01)

C08F 2/48 (2006.01)

C08F 222/20 (2006.01)

C08F 222/14 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 3/40 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107266490 A, 2017.10.20

Judith Radebner et al.,

.Tetraacylgermanes: Highly Efficient Photoinitiators for Visible-Light-Induced Free-Radical

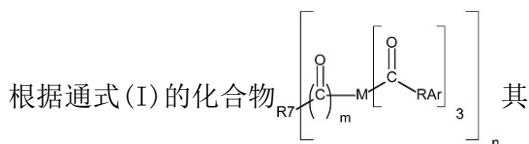
Polymerization. Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 第56卷3103-3107.

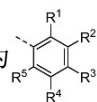
审查员 秦茜

(54) 发明名称

长波吸收光引发剂

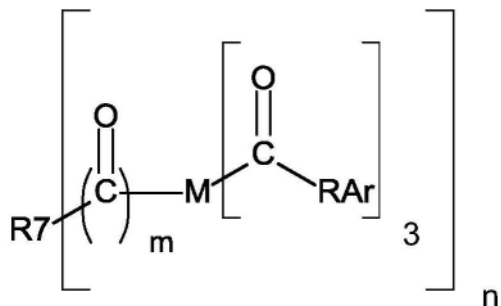
(57) 摘要

和/或基团R⁶取代;n为2或3并且m为0或1。所述化合物特别适合作为用于自由基聚合的光引发剂,并且特别适合制备牙科材料。

中M为Ge或Sn; RAr为 ; R¹、R²、R³、R⁴、R⁵在每

种情况下彼此独立地为-H, -F, -Cl, -OR⁶, -SR⁶, -N(R⁶)₂, -CF₃, -CN, -NO₂, -COOR⁶, -CONHR⁶, 支链、环状或直链的C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀烯基、C₁₋₂₀烷氧基或C₂₋₂₀烯氧基基团, 其可被O、S或-NR⁶-间隔一次或多次, 并且可被一个或多个可聚合基团和/或基团R⁶取代, R⁶为氢, 支链、环状或直链的C₁₋₂₀烷基或C₂₋₂₀烯基基团; R⁷为n价芳族基团或支链、环状或直链的C₂₋₂₀亚烷基, 其可被O、S或-NR⁶-间隔一次或多次, 并且可被一个或多个可聚合基团、=O

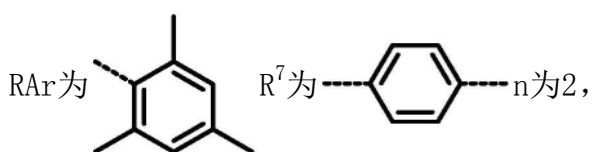
1. 根据通式(I)的化合物,



式 (I)

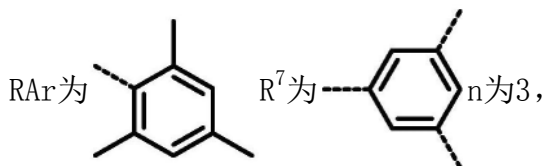
其中变量具有以下含义:

M为Ge或Sn,



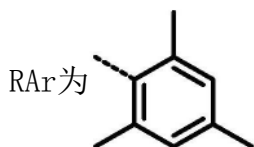
m为1,

或者M为Ge,



m为1,

或者M为Ge,



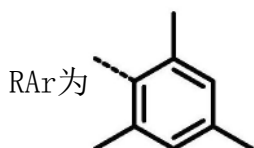
R⁷为C₂-C₈亚烷基,

n为2,

m为0。

2. 根据权利要求1的化合物,其中式(I)的变量具有以下含义:

M为Ge,



R⁷为-C₄H₈-,

n为2,

m为0。

3. 一种组合物,其包含至少一种根据权利要求1至2之一的化合物和至少一种可聚合单

体。

4. 根据权利要求3的组合物,其包含可自由基聚合单体作为可聚合单体。

5. 根据权利要求3或4的组合物,其相对于组合物的总质量包含0.001重量%至3重量%的根据权利要求1至2之一的化合物。

6. 根据权利要求3或4的组合物,其相对于组合物的总质量包含0.001重量%至1重量%的根据权利要求1至2之一的化合物。

7. 根据权利要求3或4的组合物,其相对于组合物的总质量包含0.005重量%至0.5重量%的根据权利要求1至2之一的化合物。

8. 根据权利要求4的组合物,其包含至少一种单官能(甲基)丙烯酸酯或多官能(甲基)丙烯酸酯或其混合物作为可自由基聚合的单体。

9. 根据权利要求3或4的组合物,其在每种情况下相对于组合物的总质量包含

(a) 0.001重量%至3重量%的至少一种通式(I)的化合物,

(b) 1重量%至99.9重量%的至少一种可自由基聚合的单体,

(c) 0重量%至85重量%的至少一种填料,和

(d) 0重量%至70重量%的一种或多种添加剂。

10. 根据权利要求3或4的组合物,其在每种情况下相对于组合物的总质量包含

(a) 0.001重量%至1.0重量%的至少一种通式(I)的化合物,

(b) 5重量%至95重量%的至少一种可自由基聚合的单体,

(c) 5重量%至80重量%的至少一种填料,和

(d) 0.1重量%至60重量%的一种或多种添加剂。

11. 根据权利要求3或4的组合物,其在每种情况下相对于组合物的总质量包含

(a) 0.005重量%至0.5重量%的至少一种通式(I)的化合物,

(b) 10重量%至90重量%的至少一种可自由基聚合的单体,

(c) 10重量%至75重量%的至少一种填料,和

(d) 0.1重量%至50重量%的一种或多种添加剂。

12. 根据权利要求1至2之一的化合物作为光引发剂的用途。

长波吸收光引发剂

发明领域

[0001] 本发明涉及适合作为用于固化可自由基聚合材料的光引发剂的酰基锆和酰基锡化合物。所述引发剂的特征在于它们可以用可见光活化。它们可用于制备粘合剂,涂层,粘固剂,复合材料,成型部件,如棒、板、盘或透镜,特别是用于制备牙科材料。

背景技术

[0002] 使用的光引发剂在光聚合反应性树脂的固化中起决定性作用。在用UV或可见光照射时,光引发剂吸收光并形成聚合反应引发物质。在自由基光聚合的情况下,这些是自由基。

[0003] 根据自由基形成的化学机理将光引发剂分为两类。当照射时,Norrish I型光引发剂通过单分子键断裂形成自由基。当照射时,Norrish II型光引发剂经历双分子反应,其中处于激发态的光引发剂与第二分子,即所谓的共引发剂反应,并通过电子和质子转移形成聚合引发自由基。I型和II型光引发剂用于UV光固化;迄今为止,除了双酰基二烷基锆化合物之外,几乎只有II型光引发剂被用于可见光范围。

[0004] 最重要的是,由于UV光的波长小,具有小的层厚度的透明涂层可以被UV固化。在强烈的着色或色素淀积的情况下,以及在更大的层厚度的情况下,达到了UV固化的极限。在这些情况下,用UV光完全固化是不可能的。如果需要更大的固化深度,诸如例如在光固化牙科填充复合材料的固化中,通常使用可见光进行照射。最常用于此的光引发剂体系是 α -二酮与胺共引发剂的组合,例如在GB1408265中描述的。

[0005] US4,457,818和US4,525,256公开了包含作为光引发剂的 α -二酮,如樟脑醌的牙科材料。樟脑醌在468nm波长处具有最大吸收,并且因此具有强烈的黄色着色,结果用樟脑醌/胺引发的材料在固化后经常具有明显的黄色。这在具有亮白色调(shade)的材料的情况下特别不利。

[0006] EP1905415A1公开了可自由基聚合的牙科材料,其包含作为Norrish I型光引发剂的二酰基二烷基锆化合物。引发剂可以用蓝光活化,蓝光经常用于牙科领域中的固化,并且不导致材料脱色。具体公开的化合物具有范围为411.5nm至418.5nm的最大吸收。

[0007] EP2103297A1公开了可自由基聚合的牙科材料,其包含作为光引发剂的具有几个锆原子的酰基锆化合物。这些引发剂的特征在于低细胞毒性和高活性,并使高固化深度成为可能,而没有对材料的破坏性脱色。具体公开的1,6-双[4-(三甲基锆烷基羰基)苯氧基]己烷具有400.5nm的最大吸收。

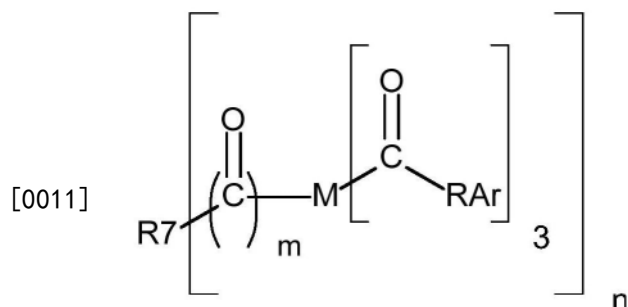
[0008] 从EP3150641A1已知适合作为光引发剂的用于牙科目的的四官能酰基锆烷和锡烷。当用可见光照射时,这些产生高固化深度,并且比双酰基锆烷更容易制备。缺点是这些引发剂相对昂贵。具体公开的化合物具有范围为288nm至419nm的最大吸收。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供用于通过可见光进行自由基聚合的光引发剂,其不具有已知

引发剂的缺点,其特征在于改善的固化特性,并且与现有技术相比易于制备。另外,所述引发剂应该特别能够实现大的固化深度。

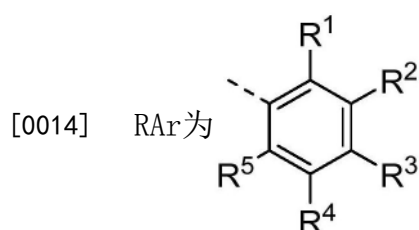
[0010] 根据本发明,该目的通过根据通式(I)的多官能芳族酰基锍和酰基锡化合物实现,



式 (I)

[0012] 其中变量具有以下含义:

[0013] M为Ge或Sn,



[0015] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 在每种情况下彼此独立地为-H, -F, -Cl, $-\text{OR}^6$, $-\text{SR}^6$, $-\text{N}(\text{R}^6)_2$, $-\text{CF}_3$, -CN, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOR}^6$, $-\text{CONHR}^6$, 支链、环状或优选直链的 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{1-20} 烷氧基或 C_{2-20} 烯氧基基团,其可被O、S或 $-\text{NR}^6$ -间隔一次或多次,并且其可被一个或多个可聚合基团和/或基团 R^6 取代,

[0016] R^6 在每种情况下彼此独立地为氢,支链、环状或优选直链的 C_{1-20} 烷基或 C_{2-20} 烯基基团,

[0017] R^7 为化学键,n价芳族基团或n价支链、环状或优选直链的 C_{1-20} 亚烷基基团,其可被O、S或 $-\text{NR}^6$ -间隔一次或多次,并且其可被一个或多个可聚合基团、 $=\text{O}$ 和/或基团 R^6 取代,

[0018] n为2或3,

[0019] m为0或1。

[0020] 基团 R^7 被括号中的基团取代n次,或者如果 R^7 是化学键,则连接两个括号中的基团。

[0021] R^7 优选为n价芳族基团或n价支链、环状或优选直链的 C_{2-20} 亚烷基基团,更优选为 C_{3-20} 亚烷基基团,其可被O、S或 $-\text{NR}^6$ -间隔一次或多次,并且其可被一个或多个可聚合基团、 $=\text{O}$ 和/或基团 R^6 取代。

[0022] 本文所示的式(I)和其余化学式涵盖所有立体异构形式以及不同立体异构形式的混合物,如外消旋体。式(I)仅扩展至与化合价理论相容的那些化合物。基团被例如一个或多个O原子或基团间隔的表述应理解为意指在每种情况下这些原子或基团被插入基团的碳链中。因此,这些原子或基团的两侧都与碳原子相邻,并且不能是末端。 C_1 基团不能是间隔的、支链的或环状的。根据通常的命名法,芳族烃基团还意指包含芳族和非芳族基团的那些基团。如果 R^7 是化学键,则n只能是2。

[0023] 在包含碳原子和杂原子的烃基团的情况下,杂原子的数量总是小于碳原子的数量,而与取代基无关。

[0024] 在所有情况下,上述基团优选被0至3个,特别优选0至2个原子或基团间隔,并且非常特别优选不被间隔。

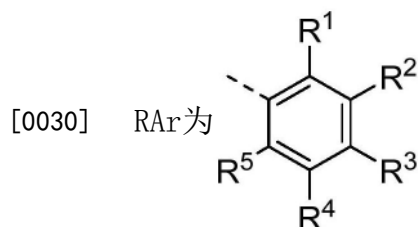
[0025] 即使没有明确指出,烷基和亚烷基代表直链和支链基团,其中直链烷基基团在所有情况下都是优选的。

[0026] 芳族基团优选是指具有6至18个,特别优选6至14个碳原子的基团,并且非常特别优选具有6个碳原子的基团,特别是对亚苯基基团($n=2$)或苯-1,3,5-三基基团($n=3$)。

[0027] 在上述基团中可以作为取代基存在的优选的可聚合基团是乙烯基、(甲基)丙烯酰基和(甲基)丙烯酰胺基,特别优选(甲基)丙烯酰基,并且非常特别优选甲基丙烯酰基($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(-\text{CH}_3)-\text{CO}-$)基团。基团 R^1 至 R^5 和 R^7 优选被0至3个,更优选0至1个可聚合基团取代,并且非常特别优选未被取代。可聚合基团优选排列在末端。

[0028] 式(I)的变量优选具有以下含义:

[0029] M为Ge或Sn,



[0031] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 在每种情况下彼此独立地为 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OR}^6$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOR}^6$ 、 $-\text{CONHR}^6$ 、支链、环状或优选直链的 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{1-20} 烷氧基或 C_{2-20} 烯氧基基团,其可被0或S间隔一次或多次,并且其可被一个或多个可聚合基团和/或基团 R^6 取代,

[0032] R^6 为H,芳族基团或支链、环状或优选直链的 C_{1-10} 烷基基团、 C_{2-10} 烯基基团,

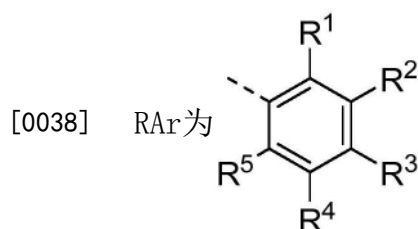
[0033] R^7 为 n 价苯基团,支链或直链的 n 价 C_{2-10} 亚烷基基团,优选为 C_{3-10} 亚烷基基团,其可被0或S间隔一次或多次并被一个或多个可聚合基团、 $=\text{O}$ 和/或基团 R^6 取代,

[0034] n 为2,

[0035] m 为0或1。

[0036] 式(I)的变量特别优选具有以下含义:

[0037] M为Ge或Sn,



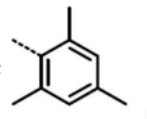
[0039] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 在每种情况下彼此独立地为 $-\text{H}$ 或 C_{1-3} 烷基基团,优选为甲基,

[0040] R^7 为 n 价苯基团或 n 价直链的 C_{2-8} 烷基基团,优选为 C_{2-6} 烷基基团,更优选为 C_{3-6} 烷基基团,

[0041] n 为2,

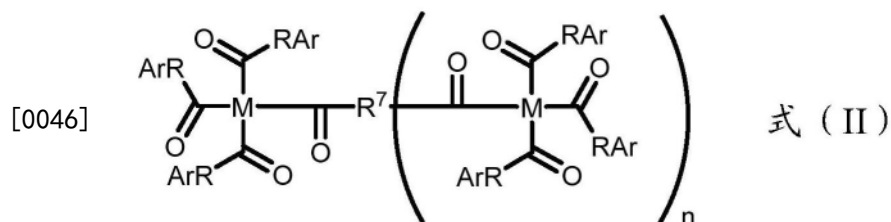
[0042] m 为0或1。

[0043] R^2 和 R^4 在每种情况下都是H,以及 R^1 、 R^3 和 R^5 在每种情况下都是H或甲基,并且最优选是甲基的那些化合物是非常特别优选的。在这种情况下,RAr为:



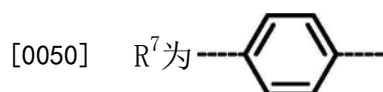
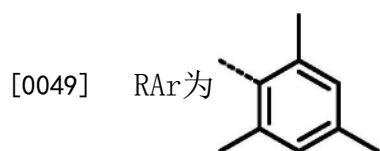
[0044] 为单个变量指定的优选的、特别优选的和非常特别优选的定义可以在每种情况下彼此独立地选择。根据本发明,其中所有变量都具有优选的、特别优选的和非常特别优选的定义的化合物自然是特别合适的。

[0045] 根据本发明的一个实施方案,其中 $m=1$ 的那些式(I)化合物是优选的。这些化合物可以由式(II)表示:



[0047] 优选的式(II)化合物是其中式(II)的变量具有以下含义的那些化合物:

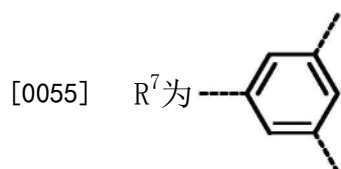
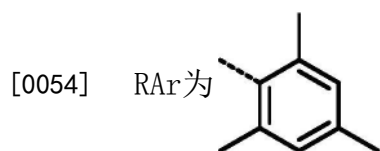
[0048] M为Ge或Sn,



[0051] n 为2。

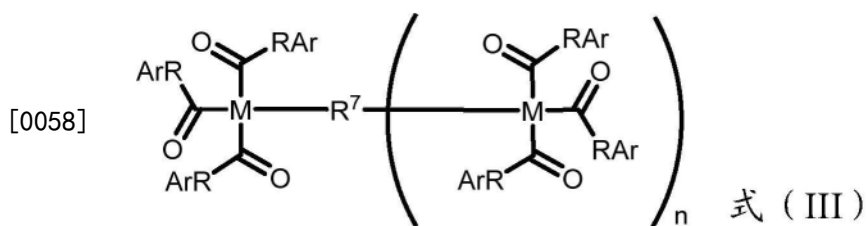
[0052] 根据本发明的另一个实施方案,式(II)的变量优选具有以下含义:

[0053] M为Ge,



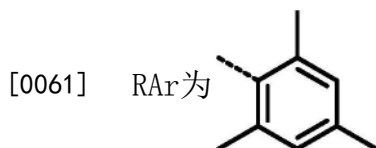
[0056] n 为3。

[0057] 根据本发明的另一个实施方案,其中 $m=0$ 的那些式(I)化合物是优选的。这些化合物可以由式(III)表示:



[0059] 优选的式(III)化合物是其中式(III)的变量具有以下含义的那些化合物:

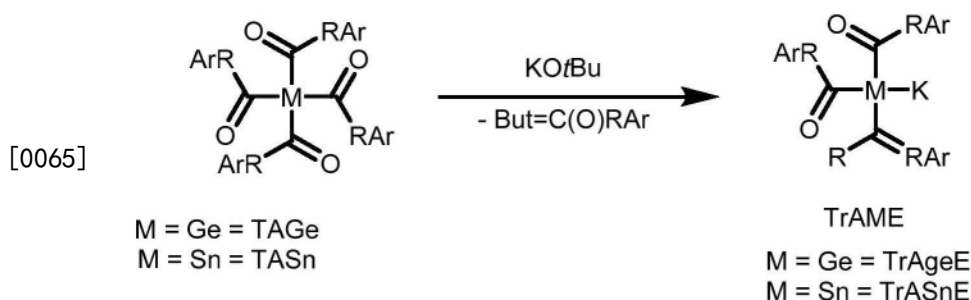
[0060] M为Ge,



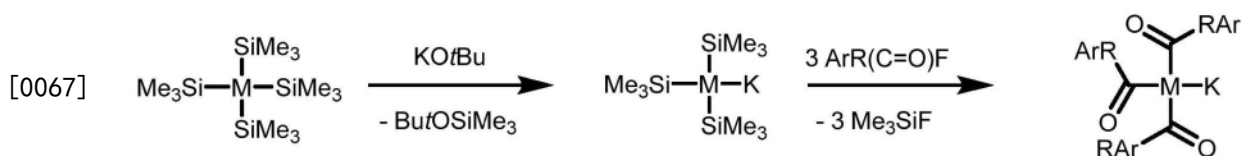
[0062] R^7 为 C_2-C_8 亚烷基,特别优选为 $-C_4H_8-$,

[0063] n为2。

[0064] 通式(I)的根据本发明的芳族酰基锗或酰基锡化合物在现有技术中是未知的。化合物的合成优选从相应的芳族三酰基金属烯醇化物(TrAME)开始进行:当M=Ge时从三酰基锗烯醇化物(TrAGeE)开始,并且当M=Sn时从三酰基锡烯醇化物(TrASnE)开始,其可以通过相应的四酰基金属化合物,即相应的四酰基锗烷(TAGe, M=Ge)或四酰基锡烷(TASn, M=Sn)与叔丁醇钾(KOtBu)的反应获得:

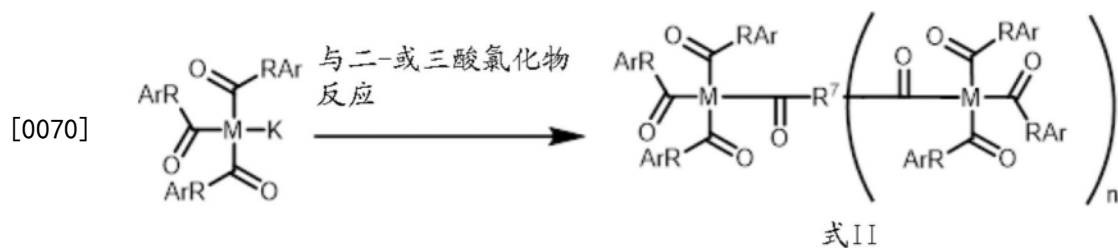


[0066] 此外,三酰基金属烯醇化物(TrAME)的合成可以以一锅反应进行,使得四(三甲基甲硅烷基)锗烷或锡烷首先与KOtBu反应以形成相应的三(三甲基甲硅烷基)锗烷或锡烷,然后进一步与3当量的芳香酸氟化物反应以形成三酰基金属烯醇化物(TrAME):

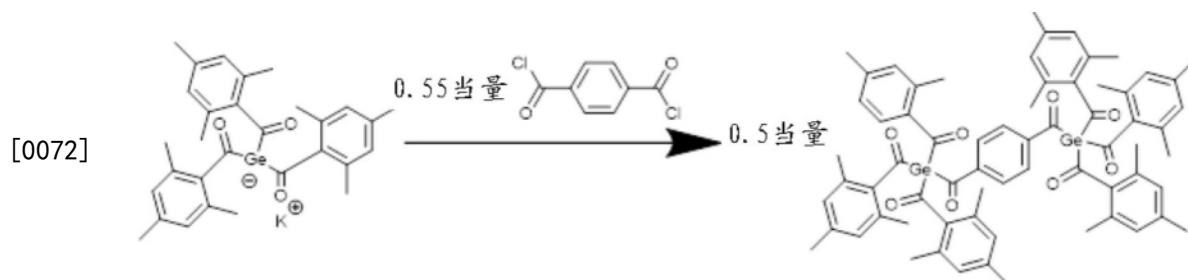


[0068] 然后可以用三酰基金属烯醇化物(TrAME)制备通式(I)的根据本发明的多官能芳族酰基锗和酰基锡化合物。

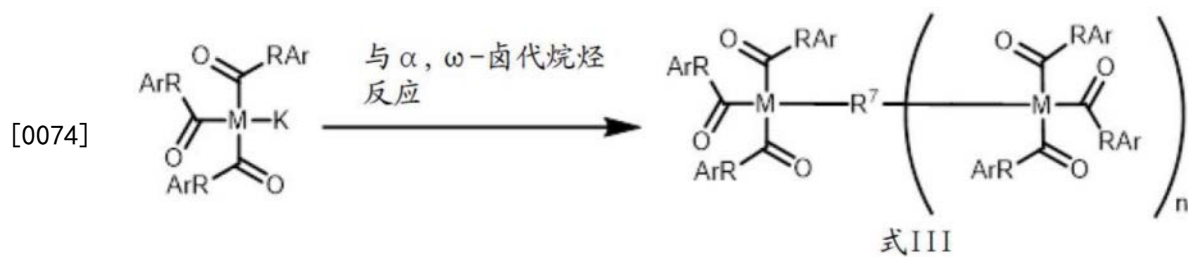
[0069] 因此,通式(II)的根据本发明的八酰基锗和锡化合物/十二酰基锗和锡化合物可以通过三酰基金属烯醇化物与二-或三酸氯化物的反应获得:



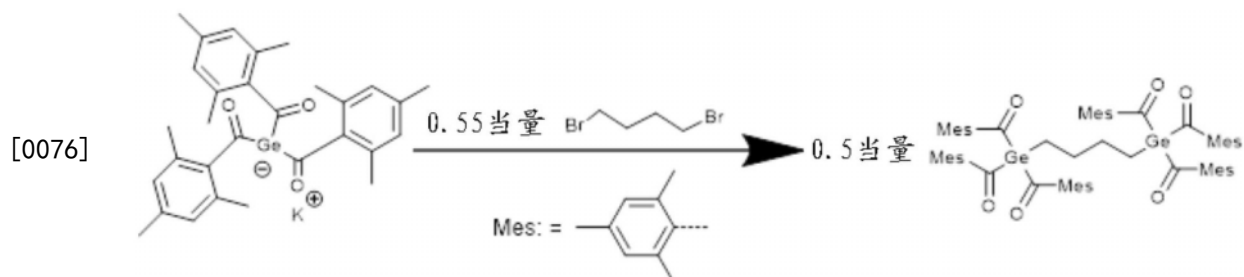
[0071] 八酰基锆衍生物的具体实例：



[0073] 通式(III)的根据本发明的六酰基锆和锡化合物/壬酰基锆和锡化合物可以通过三酰基金属烯醇化物与 α, ω -二-或三卤代烷烃的反应制备：

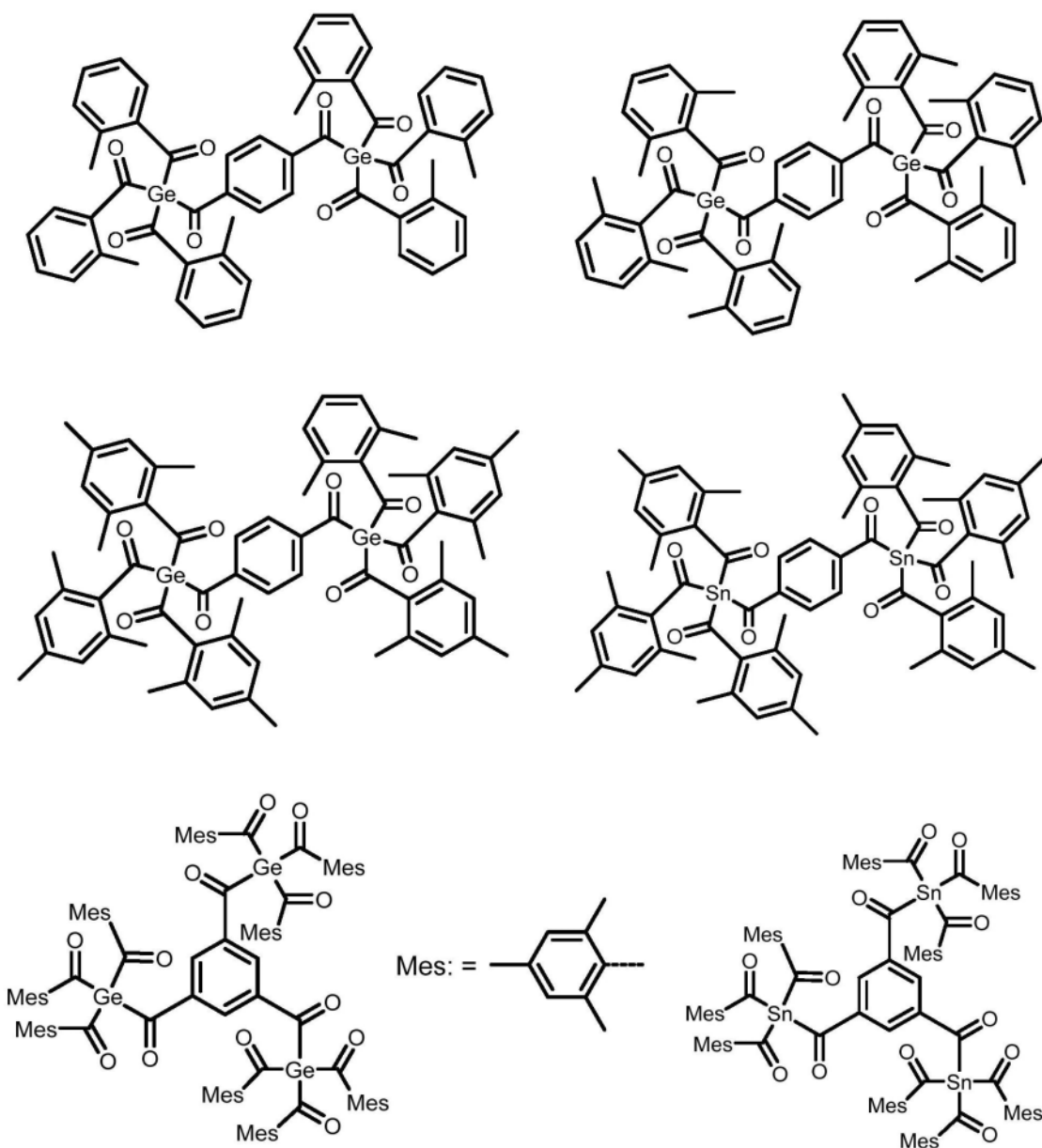


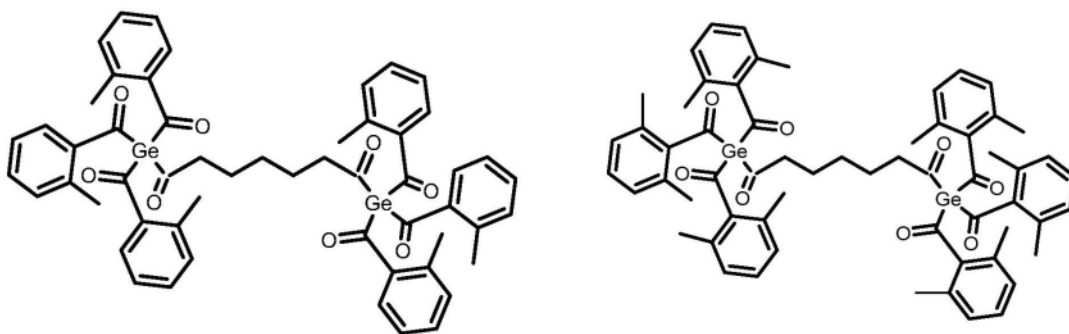
[0075] 六酰基二锆衍生物的具体实例：



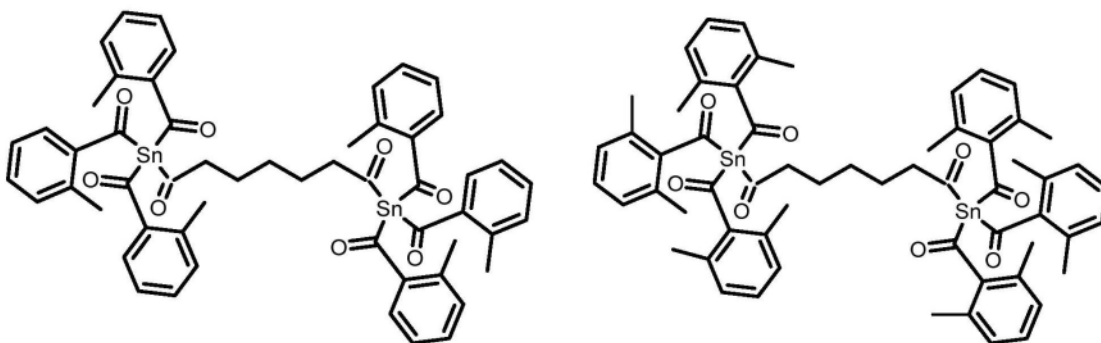
[0077] 特别优选的式(I)化合物的具体实例为：

[0078]





[0079]



[0080] 与结构相似的已知光引发剂相比,通式(I)的根据本发明的化合物令人惊讶地具有明显向更大波长偏移的可见光吸收范围。因此,它们实现用较长波长的光引发聚合,并使更大的固化深度成为可能。此外,式(I)化合物的特征在于在可见光范围内非常高的吸收消光系数。因此,在低浓度下,它们作为可见光引发的聚合反应的光引发剂已经是有效的。另外,式(I)的光引发剂具有非常好的漂白性能,即它们在聚合过程中非常快速地且实际上完全脱色。此外,它们易于合成获得。

[0081] 通式(I)的根据本发明的化合物特别适合作为用于聚合反应的光引发剂,特别是作为用于加聚和用于硫醇-烯反应,并且非常特别是用于自由基聚合的引发剂。为此,它们优选与至少一种可聚合粘结剂组合。基于可通过加聚聚合的单体的粘结剂是优选的,基于可自由基聚合的单体的粘结剂是特别优选的。包含至少一种式(I)化合物和至少一种单体的组合物同样是本发明的主题。

[0082] 单官能或多官能(甲基)丙烯酸酯或其混合物特别适合作为可自由基聚合的单体。单官能(甲基)丙烯酸酯是指具有一个可聚合基团的化合物,多官能(甲基)丙烯酸酯是指具有两个或更多个,优选2至3个可聚合基团的化合物。

[0083] 优选的实例是(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸羟乙酯,(甲基)丙烯酸丁酯,(甲基)丙烯酸苄酯,(甲基)丙烯酸四氢糠酯或(甲基)丙烯酸异冰片酯,双酚A二(甲基)丙烯酸酯,双-GMA(甲基丙烯酸和双酚A二缩水甘油醚的加成产物),UDMA(甲基丙烯酸2-羟乙酯和2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯的加成产物),二-、三-或四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯(D_3MA),双(甲基丙烯酰氧基甲基)三环-[5.2.1.0^{2,6}]癸烷(DCP),以及甘油二-和甘油三(甲基)丙烯酸酯,1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,10-癸二醇二丙烯酸酯,1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯及其混合物。

[0084] 特别优选包含至少一种具有2个或更多个,优选2至3个可自由基聚合的基团的可自由基聚合的单体的组合物。多官能单体具有交联性质。

[0085] 水解稳定的单体,例如水解稳定的单(甲基)丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸**菜**酯或2-(烷氧基甲基)丙烯酸,例如2-(乙氧基甲基)丙烯酸,2-(羟甲基)丙烯酸,N-单-或二取代的丙烯酰胺,例如N-乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-(2-羟乙基)丙烯酰胺或N-甲基-N-(2-羟乙基)丙烯酰胺,N-单取代的甲基丙烯酰胺,例如N-乙基甲基丙烯酰胺或N-(2-羟乙基)甲基丙烯酰胺以及N-乙基吡咯烷酮或烯丙基醚也可以有利地用作可自由基聚合的单体。

[0086] 水解稳定的交联单体的优选实例是2-(羟甲基)丙烯酸和二异氰酸酯,例如2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的氨基甲酸酯,交联吡咯烷酮,例如1,6-双(3-乙基-2-吡咯烷酮基)-己烷,或市售的双丙烯酰胺,例如亚甲基或亚乙基双丙烯酰胺、双(甲基)丙烯酰胺,例如N,N'-二乙基-1,3-双(丙烯酰胺基)-丙烷、1,3-双(甲基丙烯酰胺基)-丙烷、1,4-双(丙烯酰胺基)-丁烷或1,4-双(丙烯酰胺基)-哌嗪,其可以通过相应的二胺与(甲基)丙烯酸氯的反应合成。优选在室温下为液体的可用作稀释单体的单体。

[0087] 此外,低收缩可自由基开环聚合的单体,例如单官能或多官能乙烯基环丙烷或双环丙烷衍生物,优选在DE19616183C2或EP1413569A1中描述的那些,或环状烯丙基硫醚,优选在US6,043,361和US6,344,556中描述的那些也可以用作可自由基聚合的粘结剂。这些也可以有利地与上面列出的二(甲基)丙烯酸酯交联剂组合使用。优选的可开环聚合的单体是乙烯基环丙烷,例如1,1-二(乙氧基羰基)-2-乙烯基环丙烷或1,1-二(甲氧基羰基)-2-乙烯基环丙烷,或1-乙氧基羰基-2-乙烯基环丙烷羧酸或1-甲氧基羰基-2-乙烯基环丙烷羧酸与乙二醇、1,1,1-三羟甲基丙烷、1,4-环己二醇或间苯二酚的酯。优选的双环丙烷衍生物是2-(双环[3.1.0]己-1-基)丙烯酸甲酯或乙酯以及它们在3位的二取代产物,例如(3,3-双(乙氧基羰基)双环[3.1.0]己-1-基)丙烯酸甲酯或乙酯。优选的环烯丙基硫醚是2-(羟甲基)-6-亚甲基-1,4-二硫杂环庚烷或7-羟基-3-亚甲基-1,5-二硫环辛烷与2,2,4-三甲基六亚甲基1,6-二异氰酸酯或不对称六亚甲基二异氰酸酯三聚体的加成产物(来自BayerAG的Desmodur[®] VP LS 2294)。

[0088] 进一步优选的可自由基聚合的单体是乙烯基酯、碳酸乙烯酯和氨基甲酸乙烯酯。此外,苯乙烯、苯乙烯衍生物、二乙烯基苯、不饱和聚酯树脂以及烯丙基化合物或可自由基聚合的聚硅氧烷(它们可由合适的甲基丙烯酰基硅烷,例如3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷制备并且例如在DE19903177C2中所述)也可以用作可自由基聚合的单体。苯乙烯衍生物是指其中苯乙烯的苯基基团而不是乙烯基基团被简单的基团,如C₁-C₁₀烷基、Cl、Br、OH、CH₃O、CHO、C₂H₅O、COOH或羧酸酯基团单取代或多取代的化合物。

[0089] 此外,上述单体与可自由基聚合的含酸基单体(也称为粘合剂单体)的混合物也可以用作可自由基聚合的粘结剂。优选的含酸基单体是可聚合的羧酸,例如马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、2-(羟甲基)丙烯酸、4-(甲基)丙烯酰氧基乙基偏苯三酸酐、10-甲基丙烯酰氧基癸基丙二酸、N-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基)-N-苯基甘氨酸或4-乙烯基苯甲酸。

[0090] 可自由基聚合的膦酸单体,特别是乙烯基膦酸、4-乙烯基苯基膦酸、4-乙烯基苄基膦酸、2-甲基丙烯酰氧基乙基膦酸、2-甲基丙烯酰胺基乙基膦酸、4-甲基丙烯酰胺基-4-甲基-戊基膦酸、2-[4-(二羟基磷酰基)-2-氧杂-丁基]-丙烯酸或2-[2-(二羟基磷酰基)-乙氧基甲基]-丙烯酸的乙酯或2,4,6-三甲基苯基酯特别适合作为粘合剂单体。

[0091] 另外,酸性可聚合的磷酸酯,特别是2-甲基丙烯酰氧基丙基单-或二氢磷酸酯、2-

甲基丙烯酰氧基乙基单-或二氢磷酸酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基苯基氢磷酸酯、二季戊四醇-五甲基丙烯酰氧基磷酸酯、10-甲基丙烯酰氧基癸基二氢磷酸酯、二季戊四醇-五甲基丙烯酰氧基磷酸酯、磷酸单-(1-丙烯酰基-哌啶-4-基)酯、6-(甲基丙烯酰胺基)己基二氢磷酸酯和1,3-双-(N-丙烯酰基-N-丙基-氨基)-丙-2-基二氢磷酸酯适合用作粘合剂单体。

[0092] 此外,可聚合的磺酸也适合作为粘合剂单体,特别是乙烯基磺酸、4-乙烯基苯基磺酸或3-(甲基丙烯酰胺基)丙基磺酸。

[0093] 包含单官能或多官能巯基化合物与二官能或多官能不饱和单体,尤其是烯丙基或降冰片烯化合物的混合物的硫醇-烯树脂特别适合作为通过加聚可固化的粘接剂。

[0094] 单官能或多功能巯基化合物的实例是邻-、间-或对-二巯基苯和乙二醇、丙二醇或丁二醇、己二醇、甘油、三羟甲基丙烷或季戊四醇的巯基乙酸或3-巯基丙酸酯。

[0095] 二官能或多官能烯丙基化合物的实例是烯丙醇与二羧酸或三羧酸的酯,所述二羧酸或三羧酸例如丙二酸、马来酸、戊二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸或没食子酸,以及单官能或三官能烯丙基醚,例如二烯丙基醚、 α, ω -双[烯丙氧基]烷烃、间苯二酚二烯丙基醚或对苯二酚二烯丙基醚以及连苯三酚三烯丙基醚,或其它化合物,例如1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、四烯丙基硅烷或四烯丙基正硅酸酯。

[0096] 二官能或多官能降冰片烯化合物的实例是环戊二烯或呋喃与二官能或多官能(甲基)丙烯酸酯的Diels-Alder加成产物,以及5-降冰片烯-2-甲醇或5-降冰片烯-2-醇与二元或多元羧酸,例如丙二酸、马来酸、戊二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸或没食子酸的酯以及与二异氰酸酯或多异氰酸酯,如六亚甲基二异氰酸酯或其环状三聚体、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的氨基甲酸酯。

[0097] 除了通式(I)的酰基锆化合物之外,根据本发明的组合物还可有利地另外包含一种或多种已知的用于UV或可见光范围的光引发剂(参见J.P.Fouassier, J.F.Rabek(编), Radiation Curing in Polymer Science and Technology,第II卷,Elsevier Applied Science,伦敦和纽约1993)。特别地,与Norrish I型光引发剂,尤其是酰基氧化膦或双酰基氧化膦,例如市售的化合物2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦的组合是合适的。单酰基三烷基锆、二酰基二烷基锆、三酰基烷基锆和四酰基锆化合物,例如苯甲酰基三甲基锆、二苯甲酰基二乙基锆或双(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基锆以及四苯甲酰基锆是特别合适的。进一步优选的混合物是引发剂组合,其包含与芳族二芳基碘鎓或三芳基铈盐,例如市售的化合物4-辛氧基苯基-苯基-碘鎓六氟锑酸盐或异丙基苯基-甲基苯基-碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐组合的通式(I)的化合物。

[0098] 此外,除了用于双重固化的通式(I)的化合物以外,根据本发明的组合物还可包含偶氮化合物,例如2,2'-偶氮二(异丁腈)(AIBN)或偶氮二-(4-氰基戊酸),或过氧化物,例如过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过辛酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯或二-(叔丁基)过氧化物。为了通过过氧化物加速引发,也可以使用与芳族胺的组合。优选的氧化还原体系是过氧化苯甲酰与胺,如N,N-二甲基-对甲苯胺、N,N-二羟乙基-对甲苯胺、对二甲基氨基苯甲酸乙酯的组合或结构上相关的体系。另外,由过氧化物和还原剂,如抗坏血酸、巴比妥酸盐或亚磺酸组成的氧化还原体系,或氢过氧化物与还原剂和催化金属离子的组合,例如氢过氧化

枯烯、硫脲衍生物和乙酰基丙酮铜(II)的混合物也适合用于双重固化。

[0099] 此外,根据本发明的组合物可以有利地包含一种或多种有机或优选无机填料。纤维,并且特别是颗粒填料是优选的。

[0100] 纳米纤维、玻璃纤维、聚酰胺纤维和碳纤维优选作为纤维填料。纳米纤维是指长度小于100nm的纤维。纤维填料特别适合用于复合材料的制备。

[0101] 优选的无机填料是基于氧化物,如热解二氧化硅或沉淀二氧化硅, ZrO_2 和 TiO_2 或 SiO_2 、 ZrO_2 和/或 TiO_2 的混合氧化物的无定形球形纳米颗粒填料,超细填料如石英、玻璃陶瓷或玻璃粉末,以及不透射线的填料如三氟化镱、纳米颗粒钽(V)氧化物或硫酸钡。三氟化镱优选具有200至800nm的粒度。

[0102] 颗粒填料优选具有0.01至15 μm 的粒度。纳米颗粒填料优选具有10至100nm的粒度,以及超细填料优选具有0.2至5 μm 的粒度。不透射线的填料,除非它们是纳米颗粒填料,优选具有0.2至5 μm 的粒度

[0103] 除非另有说明,所有粒度都是重均粒度(D50值),其中0.1 μm 至1000 μm 范围内的粒度测定优选通过静态光散射实现,例如使用LA-960静态激光散射粒度分布分析仪(Horiba,日本)。这里,使用波长为655nm的激光二极管和波长为405nm的LED作为光源。使用具有不同波长的两个光源使得仅在一次测量过程中测量样品的整个粒度分布成为可能,其中测量作为湿测量进行。为此,制备0.1-0.5%的填料水性分散体,并在流动池中测量其散射光。用于计算粒度和粒度分布的散射光分析按照DIN/ISO 13320根据Mie理论进行。5nm至0.1 μm 的粒度范围内的粒度测量优选通过来自水性颗粒分散体的动态光散射(DLS)实现,优选使用波长为633nm、散射角为90°的He-Ne激光器,在25°C下例如使用Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Malvern UK)进行。

[0104] 小于0.1 μm 的粒度也可以通过SEM或TEM显微照片测定。透射电子显微镜优选使用飞利浦CM30 TEM在300kV的加速电压下进行。对于样品制备,将颗粒分散体滴加到50 Å厚的铜网格(目宽度为300目),该网格涂有碳,然后蒸发溶剂。对颗粒进行计数,并计算算术平均值。

[0105] 为了改善填料颗粒和交联聚合基体之间的键合,填料优选是表面改性的。 SiO_2 基填料优选采用甲基丙烯酸酯官能化的硅烷进行表面改性,特别优选采用3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷进行表面改性。对于非硅酸盐填料,如 ZrO_2 或 TiO_2 的表面改性,也可以使用官能化的酸性磷酸酯,如10-甲基丙烯酰氧基十二烷基二氢磷酸酯。

[0106] 此外,如果需要,根据本发明的组合物可以包含另外的添加剂和溶剂。添加剂优选选自稳定剂、链转移剂、UV吸收剂、染料或颜料和润滑剂。优选的溶剂是水、乙醇、丙酮、乙酸乙酯及其混合物。

[0107] 根据式(I)的引发剂的特征在于高光聚合反应性,即少量式(I)化合物的照射已经足以引发自由基聚合,并因此以固化组合物。因此,它们可以以低浓度使用。相对于组合物的总质量,根据本发明的组合物优选包含0.001重量%至3重量%,特别优选0.001重量%至1重量%,并且非常特别优选0.005重量%至0.5重量%的至少一种式(I)化合物。

[0108] 通式(I)的根据本发明的化合物特别适合作为光引发剂用于制备聚合物、复合材料、粘固剂、涂层材料、底漆或粘合剂。它们特别适合用于医疗领域中的应用,尤其是用于制备牙科材料,如填充复合材料,固定粘固剂,粘合剂,假牙材料,饰面材料,用于制备牙冠、牙

桥、嵌体、高嵌体或涂层的材料。

[0109] 根据本发明的组合物的其它医学领域的用途见于外科领域,例如作为用于组织再生的材料或作为用于制备助听器的材料,以及在眼科领域,例如用于制备眼内晶状体或隐形眼镜。用于组织再生的材料,例如用于骨的组织再生的材料是指形成骨骼结构的聚合物网络,用于结合例如骨材料,例如羟基磷灰石。使用式(I)的根据本发明的化合物作为光引发剂可以有利地制备这种聚合物网络。由于它们的高活性,这些化合物可以以非常低的浓度使用,这在材料的生物相容性方面是有利的。

[0110] 式(I)的根据本发明的化合物和根据本发明的组合物的可能用途不限于医学领域。在技术应用的情况下,根据通式(I)的化合物可以在立体光刻或3D打印中用作光引发剂,例如在成型体、原型或生坯的制备中,用于涂层材料的制备或用在微电子学中,例如在光致抗蚀剂技术中。

[0111] 根据本发明的组合物优选包含以下成分:

[0112] (a) 0.001重量%至3重量%,优选0.001重量%至1.0重量%,并且特别优选0.005重量%至0.5重量%的至少一种通式(I)的化合物,

[0113] (b) 1重量%至99.9重量%,优选5重量%至95重量%,并且特别优选10重量%至90重量%的至少一种可自由基聚合的单体,

[0114] (c) 0重量%至85重量%,优选5重量%至80重量%,并且特别优选10重量%至75重量%的至少一种填料,和

[0115] (d) 0重量%至70重量%,优选0.1重量%至60重量%,并且特别优选0.1重量%至50重量%的一种或多种添加剂。

[0116] 除非另有说明,否则本文指定的所有百分比均涉及组合物的总质量。

[0117] 用作粘固剂并且特别是用作牙科粘固剂的组合物优选包含:

[0118] (a) 0.001重量%至3重量%,优选0.001重量%至1.0重量%,并且特别优选0.005重量%至0.5重量%的至少一种通式(I)的化合物,

[0119] (b) 5重量%至70重量%,优选10重量%至60重量%,并且特别优选20重量%至55重量%的至少一种可自由基聚合的单体,

[0120] (c) 20重量%至80重量%,优选20重量%至70重量%,并且特别优选40重量%至60重量%的至少一种填料,和

[0121] (d) 0.1重量%至10重量%,优选1.0重量%至10重量%,并且特别优选1.00重量%至5重量%的一种或多种添加剂。

[0122] 用作复合材料并且特别是用作牙科填充复合材料的组合物优选包含:

[0123] (a) 0.001重量%至3重量%,优选0.001重量%至1.0重量%,并且特别优选0.005重量%至0.5重量%的至少一种通式(I)的化合物,

[0124] (b) 5重量%至70重量%,优选10重量%至50重量%,并且特别优选20重量%至40重量%的至少一种可自由基聚合的单体,

[0125] (c) 30重量%至85重量%,优选40重量%至80重量%,并且特别优选45重量%至77重量%的至少一种填料,和

[0126] (d) 0.1重量%至10重量%,优选0.5重量%至5重量%,并且特别优选0.5重量%至3重量%的一种或多种添加剂。

[0127] 用作涂层材料并且特别是用作牙科涂层材料的组合物优选包含：

[0128] (a) 0.001重量%至5重量%，优选0.001重量%至3.0重量%，并且特别优选0.05重量%至3.0重量%的至少一种通式(I)的化合物，

[0129] (b) 10重量%至99.9重量%，优选15重量%至99.9重量%，并且特别优选30重量%至99.9重量%的至少一种可自由基聚合的单体，

[0130] (c) 0重量%至70重量%，优选0重量%至60重量%，并且特别优选0重量%至20重量%的至少一种纳米颗粒填料，和

[0131] (d) 0.1重量%至10重量%，优选0.1重量%至5重量%，并且特别优选0.1重量%至3重量%的一种或多种添加剂，

[0132] (e) 0重量%至70重量%，优选0重量%至60重量%，并且特别优选0重量%至50重量%的溶剂。

[0133] 用作粘合剂并且特别是用作牙科粘合剂的组合物优选包含：

[0134] (a) 0.001重量%至5重量%，优选0.001重量%至3.0重量%，并且特别优选0.05重量%至1.0重量%至少一种通式(I)的化合物，

[0135] (b1) 1重量%至95重量%，优选5重量%至80重量%，并且特别优选20重量%至80重量%的至少一种可自由基聚合的单体，

[0136] (b2) 1重量%至20重量%，优选1.0重量%至15重量%，并且特别优选2重量%至15重量%的至少一种可自由基聚合的粘合剂单体，

[0137] (c) 0重量%至40重量%，优选0重量%至30重量%，并且特别优选1重量%至10重量%的至少一种纳米颗粒填料，和

[0138] (d) 0.1重量%至10重量%，优选0.1重量%至5重量%，并且特别优选0.3重量%至5重量%的一种或多种添加剂，

[0139] (e) 0重量%至70重量%，优选5重量%至60重量%，并且特别优选10重量%至55重量%的溶剂。

[0140] 用作材料并且特别是用作用于立体光刻或3D打印的牙科材料的组合物优选包含：

[0141] (a) 0.001重量%至3重量%，优选0.001重量%至1.0重量%，并且特别优选0.005重量%至1.0重量%至少一种通式(I)的化合物，

[0142] (b) 1重量%至99.9重量%，优选20重量%至98重量%，并且特别优选30重量%至95重量%的至少一种可自由基聚合的单体或树脂，

[0143] (c) 0重量%至85重量%，优选1重量%至70重量%，并且特别优选3重量%至60重量%的至少一种填料，和

[0144] (d) 0.1重量%至70重量%，优选0.5重量%至60重量%，并且特别优选1.0重量%至50重量%的一种或多种添加剂。

[0145] 用于牙科目的的根据本发明的组合物特别适合用于由牙医进行修复受损牙齿的口内应用，即用于治疗用途，例如作为牙科粘固剂、填充复合材料和饰面材料。然而，它们也可非治疗性地(口外)，例如用于制备或修复牙科修复体，如假体、假牙、嵌体、高嵌体、牙冠和牙桥。

[0146] 本发明的另一个主题是根据式(I)的化合物用于制备可自由基聚合的材料，优选医学技术材料，并且特别是牙科材料的用途。

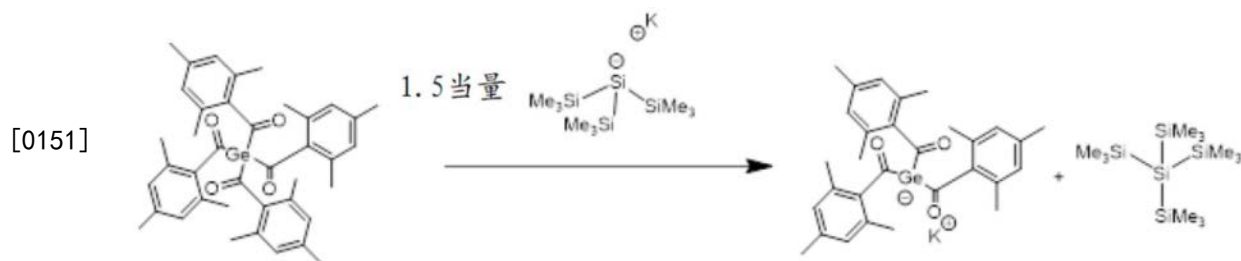
具体实施方案

[0147] 下面参照实施例更详细地解释本发明。

[0148] 实施例1

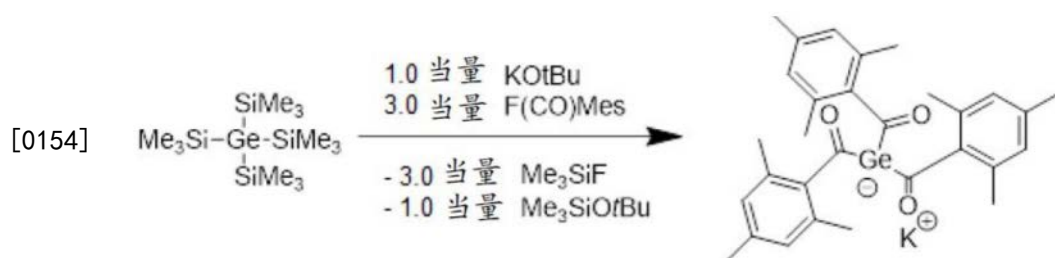
[0149] 1,2-双(三(苯基)锗烯基)对苯二甲酸酯1的合成

[0150] 第一阶段:三(苯基)锗烯醇化物TMGe的合成(方法A)



[0152] 将25mL二甲氧基乙烷(DME)加入到烧瓶中,该烧瓶包含2.18g (6.79mmol;1.5当量)四(三甲基甲硅烷基)硅烷(Me_3Si)₄Si和0.76g叔丁醇钾KOtBu (6.79mmol;1.5当量)。然后将用于形成硅烷化钾的反应混合物搅拌1小时。在第二烧瓶中,将3.00g (4.53mmol;1.0当量)四(苯基)锗烷溶于30mL DME中。通过注射器将硅烷化钾溶液缓慢加入其中,并将反应溶液搅拌2小时。通过NMR光谱监测反应。如此获得的三(苯基)锗烯醇化物溶液可以在-30℃下保存数周,用于进一步的反应。

[0153] 第一阶段:三(苯基)锗烯醇化物TMGe的合成(方法B)



[0155] 将35mL DME加入到烧瓶中,该烧瓶包含3.00g (8.21mmol)四(三甲基甲硅烷基)锗烷(Me_3Si)₄Ge和1.01g KOtBu (9.03mmol;1.1当量)。然后将反应混合物搅拌1小时。然后,添加1.36g (8.21mmol;1.0当量)的苯基氟化物,并将混合物再搅拌10分钟。用相同量的苯基氟化物重复添加两次(总计2.73g,2.0当量),然后将混合物再搅拌2小时。如此获得的三(苯基)锗烯醇化物溶液可以在-30℃下保存数周,用于进一步的反应。

[0156] 收率:

[0157] 方法A:2.8g (96%)。(锗烯醇化物TMGe包含DME分子)

[0158] 方法B:2.9g (99%)。

[0159] $^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400MHz, THF- D_8): 6.39 (s, 6H, 芳基-H), 3.43 (s, 3.2H, CH_2), 3.27 (s, 4.5H, CH_3), 2.15 (s, 9H, pCH_3), 2.04 (s, 18H, oCH_3)。

[0160] $^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100MHz, THF- D_8): 262.77 (GeCOMes), 148.62 (芳基-C1), 135.18 (芳基-C2), 131.63 (芳基-C3), 128.44 (芳基-C4), 72.77 ($-\text{CH}_2-$), 58.95 ($-\text{CH}_3$), 21.30 (芳基- pCH_3), 20.03 (芳基- oCH_3)。

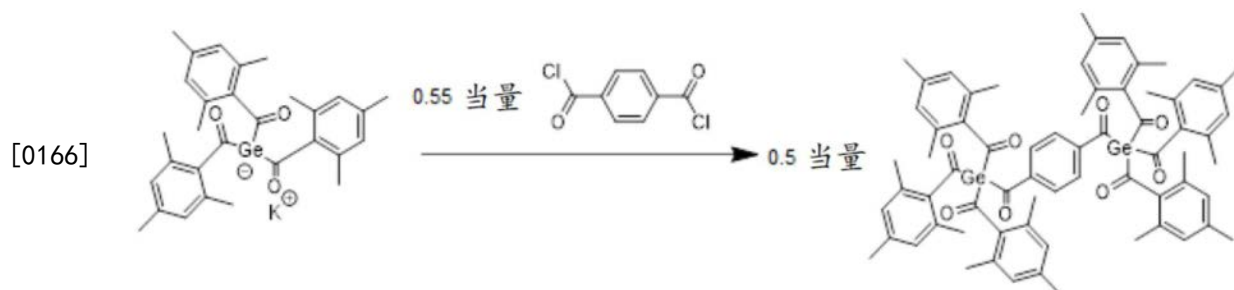
[0161] 熔点:154-156℃。

[0162] UV-VIS: λ [nm] (ϵ [L mol⁻¹cm⁻¹])=427(3454),353(3030)。

[0163] IR: ν [cm⁻¹]=1604,1590,1555,1535(m, ν C=O)。

[0164] 元素分析:计算值:C:63.47%,H:6.74%;实测值:C:63.53%,6.75%。

[0165] 第二阶段:1,2-双(三_菜酰锆烷基)对苯二甲酸酯1的合成



[0167] 1,2-双(三_菜酰锆烷基)对苯二甲酸酯1

[0168] 在-30℃下将溶解在60mL甲苯中的0.51g (2.55mmol,0.66当量)对苯二甲酰氯添加至根据方法A制备的三(_菜酰)锆烯醇化物的溶液中,同时搅拌。将反应溶液缓慢加热至室温,其中通过NMR光谱监测反应表明形成了1,2-双(三_菜酰锆烷基)对苯二甲酸酯1。在用50mL饱和NH₄Cl溶液对反应批料进行水性处理后,分离出有机相,并用无水Na₂SO₄干燥。然后,将溶液滤出并在真空中除去挥发性组分。固体残余物由丙酮重结晶,并且得到1.37g (52%收率)的作为黄色结晶固体的1,2-双(三_菜酰锆烷基)对苯二甲酸酯1。

[0169] ¹H-NMR: δ_{H} (400MHz,CDCl₃):7.22(s,4H,芳基-H),6.56(s,12H,芳基-H),2.15(s,18H,pCH₃),2.11(s,36H,oCH₃)。

[0170] ¹³C-NMR: δ_{C} (100MHz,CDCl₃):231.61,222.24(GeC=O),141.94,141.33,140.12,133.11,128.87,128.61(芳基-C),21.23(芳基-pCH₃),19.35(芳基-oCH₃)。

[0171] 熔点:245-247℃。

[0172] UV-VIS: λ [nm] (ϵ [L mol⁻¹cm⁻¹])=434sh(1645),377(5252)。

[0173] IR: ν [cm⁻¹]=1658,1643,1632,1619,1607(m, ν C=O)。

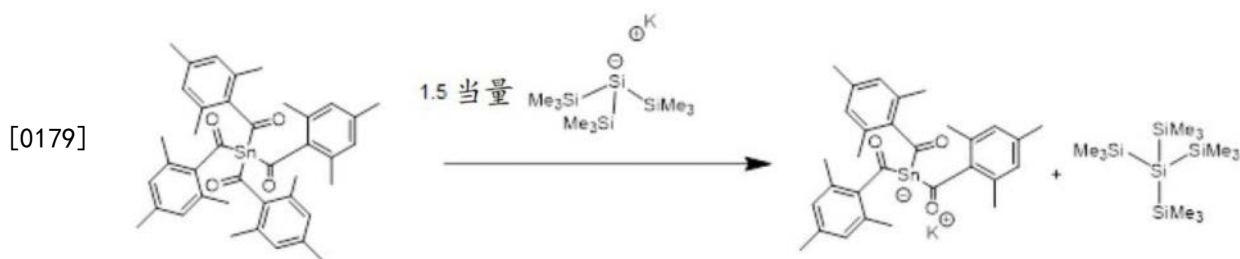
[0174] 元素分析:计算值:C:70.38%,H:6.08%;实测值:C:70.42%,6.10%。

[0175] 所制备的在377nm处的吸收谱带的消光系数为5252L mol⁻¹cm⁻¹的1,2-双(三_菜酰锆烷基)对苯二甲酸酯1显示出比现有技术中已知的在376nm处的谱带仅 ϵ =1984L mol⁻¹cm⁻¹的四(_菜酰)锆烷高得多的值。消光系数也远大于高效商品光引发剂双(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基锆的消光系数,其在408nm处的谱带的 ϵ =724L mol⁻¹cm⁻¹。

[0176] 实施例2

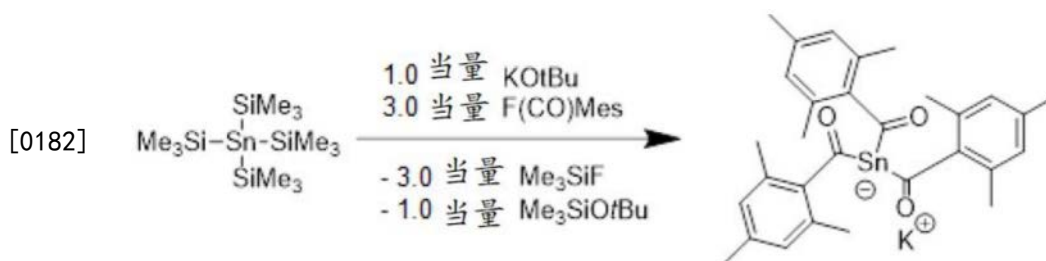
[0177] 1,2-双(三_菜酰甲锡烷基)对苯二甲酸酯2的合成

[0178] 第一阶段:三(_菜酰)锡烯醇化物TMSn的合成(方法A)



[0180] 将25mL二甲氧基乙烷(DME)加入到烧瓶中,该烧瓶包含2.04g (6.36mmol;1.5当量)四(三甲基甲硅烷基)硅烷($(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$)和0.71g叔丁醇钾KOtBu (6.36mmol;1.5当量)。然后将用于形成硅烷化钾的反应混合物搅拌1小时。在第二烧瓶中,将3.00g (4.24mmol;1.0当量)四(苯基)锡烷溶解在30mL DME中。通过注射器将硅烷化钾溶液缓慢加入其中,并将反应溶液搅拌2小时。通过NMR光谱监测反应。如此获得的三(苯基)锡烯醇化物溶液可以在 -30°C 下保存数周,用于进一步的反应。为了获得晶体,加入1当量的冠醚18-冠-6。

[0181] 第二阶段:三(苯基)锡烯醇化物TMSn的合成(方法B)



[0183] 将35mL DME加入到烧瓶中,该烧瓶包含3.00g (7.29mmol)四(三甲基甲硅烷基)锡烷($(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sn}$)和0.90g KOtBu (8.02mmol;1.1当量)。然后将反应混合物搅拌1小时。然后,加入3.64g (21.87mmol;3.0当量)的苯基锡氟化物,并将混合物再搅拌30分钟。如此获得的三(苯基)锡烯醇化物溶液可以在 -30°C 下保存数周,用于进一步的反应。为了获得晶体,加入1当量的冠醚18-冠-6。

[0184] 收率:

[0185] 方法A:3.1g (85%) (锡烯醇化物TMSn包含18-冠-6分子)

[0186] 方法B:5.3g (84%)

[0187] $^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400MHz, C_6D_6): 6.68 (s, 6H, 芳基-H), 3.28 (s, 24H ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$)), 2.42 (s, 18H, oCH_3), 2.17 (s, 9H, pCH_3)。

[0188] $^{13}\text{C-NMR}$: δ_{C} (100MHz, C_6D_6): 286.90 (GeCOMes), 151.17 (芳基-C1), 135.41 (芳基-C2), 130.76 (芳基-C3), 128.91 (芳基-C4), 70.23 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 21.19 (芳基- pCH_3), 19.76 (芳基- oCH_3)。

[0189] $^{119}\text{Sn}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ [ppm] = 450.04 (SnCOMes)。

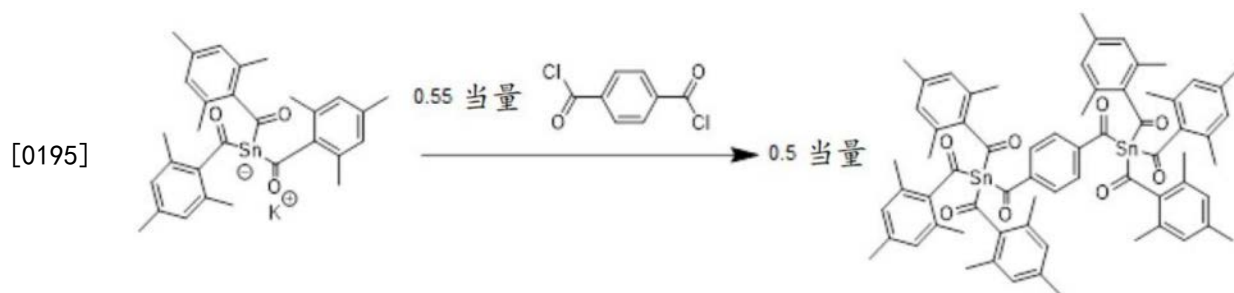
[0190] 熔点: $165\text{-}167^\circ\text{C}$ 。

[0191] UV-VIS: λ [nm] (ϵ [$\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 427 (3454), 353 (3030)。

[0192] IR: ν [cm^{-1}] = 1607, 1581, 1562 (m, $\nu\text{C=O}$)。

[0193] 元素分析: 计算值: C: 58.41%, H: 6.65%; 实测值: C: 58.43%, 6.69%。

[0194] 第二阶段: 1,2-双(三苯基锡烯基)对苯二甲酸酯2的合成



[0196] 1,2-双(三(2,4,6-三甲基苯基)甲锡烷基)对苯二甲酸酯2

[0197] 在-30℃下将溶解在60mL甲苯中的0.47g (2.33mmol, 0.55当量)对苯二甲酰氯加入到根据方法A制备的三(2,4,6-三甲基苯基)锡烯醇化物的溶液中,同时搅拌。将反应溶液缓慢加热至室温,其中通过NMR光谱监测反应表明形成了八酰基锡烷2。然后,在真空中从反应混合物中除去挥发性组分。将固体残余物溶解在甲苯中,滤出不溶的盐部分,并将滤液真空浓缩至干。最后,将固体残余物在二氯甲烷和乙醚(2:1)的混合物中重结晶,并且得到1.60g (60%收率)的作为红色结晶固体的1,2-双(三(2,4,6-三甲基苯基)甲锡烷基)对苯二甲酸酯2。

[0198] $^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400MHz, CDCl_3): 7.48 (s, 4H, 芳基-H), 6.61 (s, 12H, 芳基-H), 2.18 (s, 18H, pCH₃), 2.10 (s, 36H, oCH₃)。

[0199] $^{13}\text{C-NMR}$: 241.98, 235.36 (SnC=O), 143.53, 143.29, 139.85, 131.69, 128.98, 128.87 (芳基-C), 21.12 (芳基-pCH₃), 18.75 (芳基-oCH₃)。

[0200] 熔点: 175-177℃。

[0201] UV-VIS: λ [nm] (ϵ [L mol⁻¹cm⁻¹]) = 470sh(1000), 400(3200)。

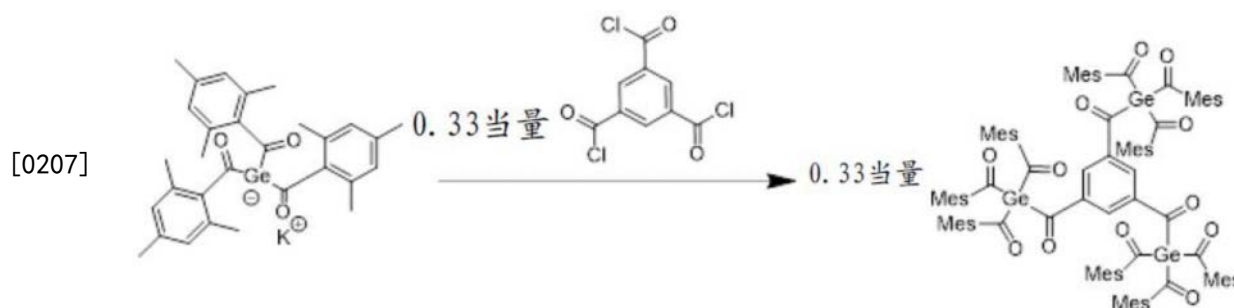
[0202] IR: ν [cm⁻¹] = 1665, 1625, 1603 (m, $\nu\text{C=O}$)。

[0203] 元素分析: 计算值: C: 65.20%, H: 5.63%; 实测值: C: 65.23%, 5.66%。

[0204] 所制备的在400nm处的吸收谱带的消光系数为4000L mol⁻¹cm⁻¹的1,2-双(三(2,4,6-三甲基苯基)甲锡烷基)对苯二甲酸酯2显示出比现有技术中已知的在398nm处的谱带的 ϵ = 1736L mol⁻¹cm⁻¹的四(2,4,6-三甲基苯基)锡烷或在408nm处的谱带的 ϵ = 724L mol⁻¹cm⁻¹的高效商品光引发剂双(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基锆高得多的值。

[0205] 实施例3

[0206] 1,3,5-三(三(2,4,6-三甲基苯基)甲锡烷基)三羰基苯3的合成



[0208] 1,3,5-三(三(2,4,6-三甲基苯基)甲锡烷基)三羰基苯3

[0209] 方法A:

[0210] 根据方法A类似于实施例1,用2.18g (6.79mmol; 1.5C) (Me₃Si)₄Si, 0.76g K₀tBu

(6.79mmol;1.5当量),3.00g (4.53mmol;1.0当量)四(茱萸酰)锆烷和25mL二甲氧基乙烷(DME)制备三(茱萸酰)锆烯醇化物。然后,通过注射器将该溶液在-30℃下加入到0.40g (1.50mmol,0.33当量)苯-1,3,5-三羰基三氯化物和60mL甲苯的混合物中。加完后,将混合物缓慢加热至室温,并通过NMR光谱法监测反应,其表明形成了3。在用50mL饱和NH₄Cl溶液对反应批料进行水性处理后,分离出有机相并用无水Na₂SO₄干燥。然后,将溶液滤出并在真空中除去挥发性组分。固体残余物由丙酮重结晶,并且得到1.20g (52%收率)的作为黄色结晶分析纯固体的1,3,5-三(三茱萸酰锆烷基)三羰基苯3。

[0211] 方法B:

[0212] 根据方法B类似于实施例1,用3.00g (8.21mmol) (Me₃Si)₄Ge,1.01gKOtBu (9.03mmol;1.1当量),4.09g (24.63mmol;3.0当量)茱萸酰氟化物和35mL DME制备三(茱萸酰)锆烯醇化物。然后,通过注射器将该溶液在-30℃下加入到0.72g (2.71mmol,0.33当量)苯-1,3,5-三羰基三氯化物和60mL甲苯的混合物中。加完后,将混合物缓慢加热至室温,并通过NMR光谱法监测反应,其表明形成了3。在用50mL饱和NH₄Cl溶液对反应批料进行水性处理后,分离出有机相并用无水Na₂SO₄干燥。然后,将溶液滤出并在真空中除去挥发性组分。固体残余物由丙酮重结晶,并且得到2.86g (62%收率)的作为黄色结晶分析纯固体的三(三茱萸酰锆烷基)三羰基苯3。

[0213] ¹H-NMR:δ_H (400MHz,CDCl₃):6.05 (s,3H,芳基-H),6.35 (s,18H,芳基-H),2.14 (s,27H,pCH₃),2.12 (s,54H,oCH₃)。

[0214] ¹³C-NMR:231.05,219.52 (GeC=O),141.47,140.67,139.78,133.19,132.66,128.94 (芳基-C),21.26 (芳基-pCH₃),19.41 (芳基-oCH₃)。

[0215] 熔点:189-192℃。

[0216] UV-VIS:λ[nm] (ε[L mol⁻¹cm⁻¹])=434sh(1776),381(5142)。

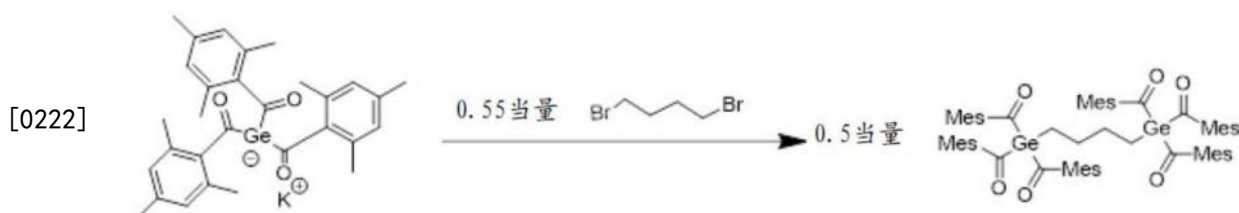
[0217] IR:ν[cm⁻¹]=1654,1639,1606 (m,νC=O)。

[0218] 元素分析:计算值:C:69.87%,H:6.04%;实测值:C:69.89%,6.05%。

[0219] 所制备的在381nm处的吸收谱带的消光系数为5142L mol⁻¹cm⁻¹的三(三茱萸酰锆烷基)三羰基苯3显示出比现有技术中已知的在376nm处的谱带仅ε=1984L mol⁻¹cm⁻¹的四(茱萸酰)锆烷或在408nm处的谱带的ε=724Lmol⁻¹cm⁻¹的高效商品光引发剂双(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基锆高得多的值。

[0220] 实施例4

[0221] 1,4-双(三茱萸酰锆烷基)丁烷4的合成



[0223] 1,4-双(三茱萸酰锆烷基)丁烷4

[0224] 方法A:

[0225] 根据方法A类似于实施例1,用2.18g (6.79mmol;1.5C) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$,0.76g K0tBu (6.79mmol;1.5当量),3.00g (4.53mmol;1.0当量)四(茛莪酮)锆烷和25mL二甲氧基乙烷(DME)制备三(茛莪酮)锆烯醇化物。然后,通过注射器将该溶液在 -30°C 下添加至0.54g (2.49mmol, 0.55当量)1,4-二溴丁烷和60mL甲苯的混合物中。加完后,将混合物缓慢加热至室温,并通过NMR光谱监测反应,其表明形成了4。在用50mL饱和 NH_4Cl 溶液对反应批料进行水性处理后,分离出有机相并用无水 Na_2SO_4 干燥。然后,将溶液滤出并在真空中除去挥发性组分。固体残余物由正戊烷重结晶,并且得到1.60g (65%收率)的作为黄色结晶的分析纯固体的1,4-双(三茛莪酮锆烷基)丁烷4。

[0226] 方法B:

[0227] 根据方法B类似于实施例1,用3.00g (8.21mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Ge}$,1.01g K0tBu (9.03mmol;1.1当量),4.09g (24.63mmol;3.0当量)茛莪酮氟化物和35mL DME制备三(茛莪酮)锆烯醇化物。然后,通过注射器在 -30°C 下将该溶液加入到0.98g (4.51mmol,0.55当量)1,4-二溴丁烷和60mL甲苯的混合物中。加完后,将混合物缓慢加热至室温,并通过NMR光谱法监测反应,其表明形成了3。在用50mL饱和 NH_4Cl 溶液对反应批料进行水性处理后,分离出有机相并用无水 Na_2SO_4 干燥。然后,将溶液滤出并在真空中除去挥发性组分。固体残余物由丙酮重结晶,并且得到3.34g (75%收率)的作为黄色结晶的分析纯固体的1,4-双(三茛莪酮锆烷基)丁烷4。

[0228] $^1\text{H-NMR}$: δ_{H} (400MHz, CDCl_3): 6.68 (s, 12H, 芳基-H), 2.26 (s, 18H, pCH_3), 2.04 (s, 36H, oCH_3), (bs, 8H, $-(\text{CH}_2)_4-$)。

[0229] $^{13}\text{C-NMR}$: 237.45 (GeC=O), 142.16, 139.30, 132.49, 128.83, (芳基-C), 27.52, 16.75 ($\text{CH}_2\text{-C}$), 21.26 (芳基- pCH_3), 19.10 (芳基- oCH_3)。

[0230] 熔点: $180-181^\circ\text{C}$ 。

[0231] UV-VIS: λ [nm] (ϵ [$\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) = 400 (1982), 382 (2628)。

[0232] IR: ν [cm^{-1}] = 1650, 1632, 1627, 1606 (m, $\nu\text{C=O}$)。

[0233] 元素分析: 计算值: C: 70.88%, H: 6.88%; 实测值: C: 70.89%, 6.87%。

[0234] 所制备的在382nm处的吸收谱带的消光系数为 $2628\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的1,4-双(三茛莪酮锆烷基)丁烷4显示出根据现有技术已知的在376nm处的谱带仅 $\epsilon = 1984\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的四(茛莪酮)锆烷或在408nm处的谱带的 $\epsilon = 724\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的高效商品光引发剂双(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基锆高得多的值。

[0235] 实施例5

[0236] 使用来自实施例4的1,4-双(三茛莪酮锆烷基)丁烷4制备可光固化复合材料

[0237] 由二甲基丙烯酸酯双-GMA (甲基丙烯酸和双酚A二缩水甘油醚的加成产物) 和双(甲基丙烯酰氧基甲基)三环-[5.2.1.0^{2,6}]癸烷(DCP)、各自的光引发剂和填料(硅烷化玻璃填料GM 27884, $0.7\mu\text{m}$, Schott)的混合物(以质量%表示),通过辊压机(“Exakt”型, Exakt Apparatebau, Norderstedt)制备光固化复合材料C1和C2(参考复合材料)(表1)。

[0238] 表1: 复合材料C1和C2的组成

[0239]

组分	C1	C2 ^{*)}
光引发剂: 1,4-双(三苯基膦氧基)丁烷 4	0.05	-
光引发剂: 双(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基膦	-	0.05
DCP	17.47	17.47
双-GMA	17.48	17.48
玻璃填料 GM 27884, sil.	65.00	65.00

[0240] *) 比较例

[0241] 材料的弯曲强度(FS)和弯曲弹性模量(FM)的测定是根据ISO标准ISO 4049(牙科-基于聚合物的填充、修复和粘结材料)进行的。为此,准备了测试件,将其在照射室(来自Hönle, Gräfelfing)中用410nm和460nm波长的光同时照射两次,持续40s,由此固化。在温度为37°C(WS)的水中储存24小时后,测量弯曲强度(FS)和弯曲弹性模量(FM)(表2)。

[0242] 表2: 聚合复合材料C1和C2的弯曲强度(FS,MPa)和弯曲弹性模量(FM,GPa)

[0243]

	C1	C2 ^{*)}
FS,WS	104.6±13.2	122.0±13.1
FM,WS	5.30±0.39	6.72±0.84

[0244] *) 比较例

[0245] 表2中的结果证明了甚至与更难获得并因此非常昂贵的商品光引发剂双(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基膦相比,根据本发明的1,4-双(三苯基膦氧基)丁烷4的非常好的聚合引发作用。