



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 360 012**

(51) Int. Cl.:

C08F 2/48 (2006.01) **C08F 8/50** (2006.01)
A61K 6/08 (2006.01) **A61K 6/09** (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) **C08G 18/67** (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01) **C08G 18/81** (2006.01)
C08L 75/16 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07796205 .8**

(96) Fecha de presentación : **14.06.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2029630**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

(54) Título: **Compuesto dental de tensión baja que contiene resina fotopolímerizable y fotoescindible.**

(30) Prioridad: **16.06.2006 US 814594 P**

(73) Titular/es: **DENTSPLY INTERNATIONAL Inc.**
570 West College Avenue, P.O. Box 872
York, Pennsylvania 17405-0872, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2011

(72) Inventor/es: **Jin, Xiaoming y**
Hammesfahr, Paul, D.

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2011

(74) Agente: **Álvarez López, Fernando**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuesto dental de tensión baja que contiene resina fotopolimerizable y fotoescindible

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un compuesto dental según la reivindicación 1 que contiene un monómero principal fotopolimerizable y fotoescindible específico. Los monómeros de resinas fotopolimerizables y fotoescindibles (F-F) y las composiciones de compuestos de resinas proporcionan un rendimiento general equilibrado único que incluye contracción por polimerización muy baja y también tensión de contracción muy baja. La fracción fotorreactiva incorporada en dicha nueva estructura principal de resina permite fabricar las redes de resina y/o resina curada que se basan en dicha resina fotoescindible. Así, la velocidad de polimerización de reacción de radicales libres para sistemas de resinas basados en (met)acrilato deben reducirse sustancialmente ya que altera el procedimiento de formación de redes y, en consecuencia, permite aliviar significativamente la tensión de contracción. Además, se espera que los sistemas de resinas radicalmente polimerizables que contienen dicha resina F-F encuentren una amplia gama de aplicación en odontología restauradora en la que la estabilidad dimensional y la tensión de contracción en materiales curados son vitales para el rendimiento total.

20 Antecedentes de la invención

El documento US-2005/197.422 desvela composiciones de cementos dentales o periodontales que comprenden el iniciador fotosensible 2-hidroxi-1-[4-(hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona (Irgacure 2959) unido covalentemente a un prepólímero de base. El documento US-2005/182.148 desvela composiciones adhesivas fotosensibles para uso dental que contienen un monómero bifuncional con un centro fotolábil. Los polímeros altamente reticulados se han estudiado ampliamente como matrices para compuestos, estructuras de espumas, adhesivos estructurales, aislantes para envoltura electrónica, etc. Las estructuras densamente reticuladas son la base de propiedades mecánicas superiores como alto módulo, alta resistencia a la fractura y resistencia a disolventes. Sin embargo, estos materiales resultan dañados irreversiblemente por tensiones elevadas debido a la formación y propagación de grietas. La tensión de polimerización se origina por contracción de polimerización en combinación con la movilidad de cadena limitada. Esto conduce finalmente a la concentración de la tensión de contracción y gradualmente dicha tensión confinada se liberará y provocará microscópicamente el daño en ciertas zonas de debilidad como las áreas de interfaz. Macroscópicamente, esto se refleja en forma de desunión, agrietamiento y otros. Análogamente, el origen de la tensión de contracción en restauraciones adhesivas actuales se atribuye también a la contracción confinada mientras se cura un compuesto de resina, que depende asimismo en gran medida de la configuración de la restauración. Además, las deformaciones no homogéneas durante la carga funcional pueden dañar la interfaz y la coherencia del material. Se han estado explorando varios enfoques bien limitando la generación de tensión global en los materiales de restauración o bien reduciendo al mínimo una concentración de tensión directa en la interfaz restaurada. Se incluían, por ejemplo, nueva resina, nueva química de resinas, nueva carga, nuevo proceso de curado, nuevo agente de unión e incluso un nuevo procedimiento.

Se ha prestado una enorme atención al desarrollo de matrices de nueva resina que podrían ofrecer baja contracción de polimerización y tensión de contracción. Por ejemplo, varios derivados de estructura y geometría de sistemas de resina basados en (met)acrilato; sistemas de resina sin (met)acrilatos, sistemas de resina no basados en radicales. Además, para compuestos dentales de baja contracción y curables ligeros, no sólo se han explorado extensamente nuevos sistemas de resina y nuevos fotoiniciadores, sino que también se han explorado extensamente nuevas cargas y modificación de superficie de filtro como, por ejemplo, cargas con diversos tamaños de partículas y distribución de tamaño, del nanómetro al micrómetro, y diferentes formas, trituradas en forma irregular o preparadas como esféricas. También pueden tener composición diferente, ya sea inorgánica, orgánica o híbrida. Aunque se ha conseguido una mejora incremental con cada enfoque y/o su contribución mutua, la tensión de polimerización sigue siendo el mayor desafío en sistemas de redes curadas.

Esta invención está relacionada con una nueva clase de composición de resina. Sin embargo, a diferencia del sistema de resina convencional, se maneja un nuevo concepto en el diseño como, por ejemplo, una nueva composición de resina, que convertiría la tensión de polimerización en fase post-gel en una posterior escisión de red selectiva con el fin de conseguir que la tensión se libere parcialmente. Según se menciona anteriormente, toda la técnica anterior hacia una baja contracción y una tensión baja se basa en la limitación de la formación de la contracción y la tensión en general. Sin embargo, el desarrollo de la contracción y la tensión en un sistema de redes curadas tendría dos fases diferentes: una fase pre-gel y una fase post-gel. En realidad, la mayoría de los esfuerzos de la técnica actual se centra en la fase de pre-gel y algunos de ellos demostraron tener eficacia. Por desgracia, estos enfoques se hicieron ineficaces en términos del control del desarrollo de la tensión en la fase post-gel, en la

que la contracción no es tan importante como en la fase pre-gel pero la tensión se hace bastante más sensible que cualquier polimerización. La naturaleza inmóvil de la densidad de reticulación creciente dentro del sistema de curado lleva a la creciente concentración de tensión dentro del periodo del sistema de curado. Peor aún, el problema no se termina aquí y la tensión atrapada finalmente se aliviará por una relajación lenta, que puede producir un daño adicional en un sistema restaurado. Por tanto, nuestro enfoque se basa en un concepto tal que en la fase post-gel si parte de la "red cerrada" de cualquier sistema reticulado puede romperse selectivamente para promover un periodo de alivio de tensión extendido, la concentración de tensión total se reduciría sustancialmente. Para cumplir con esta tarea, se propone una resina fotopolimerizable y fotoescindible y se diseña una constitución molecular general. Se esperaba que dicho monómero de resina pudiera polimerizarse como cualquier otro monómero de resina pero su estructura principal puede activarse hasta la rotura al someterse a una fuente luminosa adicional como UV cercano. Se trata de un procedimiento típico de fotoescisión, pero lo que lo hace único es su capacidad de fotopolimerizarse e integrarse en un sistema reticulado. Además, también hace posible evitar la regeneración de cualquier especie lixivable a través de dicha rotura secundaria.

La fotoescisión no es nada nuevo en la síntesis sólida de péptidos, a partir de la cual los nuevos péptidos se dirigían a cierta plantilla en secuencia diseñada, y a continuación se escindían de esa plantilla por medio de una exposición posterior a la luz. Con dicho procedimiento no existe contaminación química. Por otra parte, el fotoácido y la fotobase podrían visualizarse como aplicaciones extendidas de fotoescisión. El componente ácido o básico está latente temporalmente para evitar cualquier interacción no deseada con otros en el sistema y pueden liberarse a demanda, por ejemplo, por exposición a la luz, para activar la regeneración del ácido o la base, que a continuación actúan como catalizador ácido o básico normal para las reacciones de la etapa siguiente. Desde fechas recientes, se desarrollan materiales térmicamente extraíbles o fotoquímicamente reversibles con el fin de hacer el polímero o la red polimérica despolimerizables o degradables para aplicaciones como la eliminación sencilla de polímero de relleno en MEMS, adhesivos lábiles térmicamente, recubrimientos de termopulverización y encapsulación extraíble y otros. Muy recientemente, se han explorado dendrímeros fotoescindibles con el fin de mejorar la eficacia para suministro de fármacos. Basándose en su conocimiento, no existen segmentos fotoescindibles implicados en la técnica anterior en redes curadas para el control de tensión de contracción. Sin embargo, todas las técnicas relacionadas podrían usarse como base práctica para justificar esta investigación.

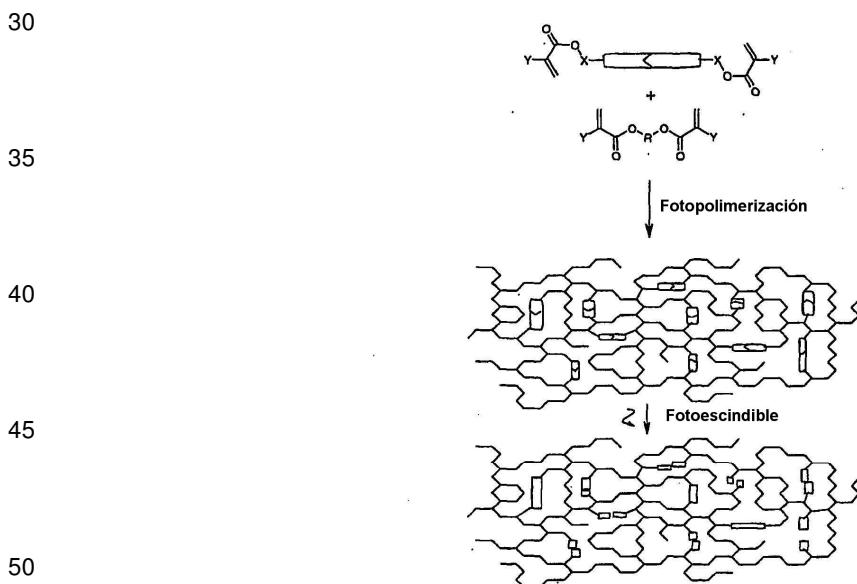


Ilustración esquemática para resina F-F y red curada de la misma

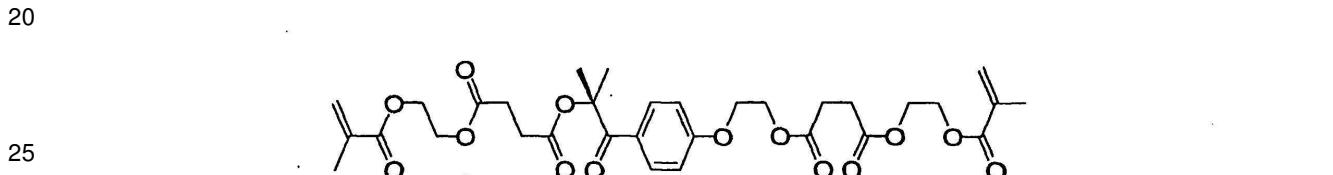
Enfoque:

Hablando en términos teóricos, si se incorporara alguna fracción sensible ambientalmente en cierta medida, como una unión fotolábil o escindible térmicamente, en monómeros de resina polimerizables, como resina o su material polimérico resultante, se haría apta bajo demanda, más específicamente para hacerlos termoescindibles o fotoescindibles. La química de algunos fotoiniciadores clásicos podría adoptarse como base para diseñar dichos

monómeros de resinas fotopolimerizables y fotoescindibles, ya que dicho iniciador se exploró como fotoiniciador o macroiniciador polimerizable. Sin embargo, ninguno de ellos se incorporó realmente en la cadena de polímero o red polimérica para hacer la cadena o red polimérica susceptible de rotura de uno u otro modo.

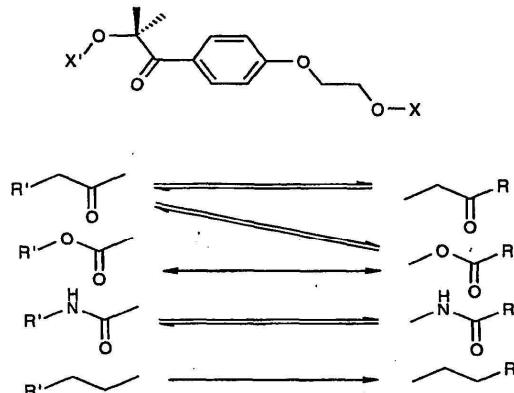
- 5 El otro objeto de esta investigación es desarrollar un nuevo sistema de resina para materiales de restauración de
 10 baja contracción y tensión baja de la siguiente generación incorporando una fracción fotoescindible o térmicamente apta como parte de un monómero de resina fotopolimerizable. Sería de esperar que con dicho enfoque inusual se lograra una red polimerizada convencional que fuera escindida selectivamente, para dispersar así la tensión de la post-polimerización y provocar además una liberación de tensión propia, para minimizar finalmente la concentración de tensión global.

Con el fin de preparar una red polimerizada escindible bajo demanda por luz o fotoescindible, una fracción responsable de luz debería ser estable ante el procedimiento estándar de exposición lumínosa como curado con luz visible hasta exposición adicional a luz específica con nivel de energía distintivo. En particular, dicha fuente de energía puede ser cualquiera que no sea luz azul visible estándar. La luz de UV cercano sería uno de los ejemplos típicos entre las muchas opciones posibles. Además, sería de esperar que los compuestos derivados del segmento de orto-nitrobencilo o de α -hidroxialquilfenona fueran candidatos ideales para que estos monómeros de resina de nueva clase fueran fotopolimerizados por luz visible y se activaran para poder someterse a ruptura por luz UV adicional en caso necesario.



Esquema I: Monómero de resina polimerizable y fotoescindible típico basado en α - hidroxialquilfenona

30 La viabilidad de este enfoque permite una rápida exploración de su versatilidad para una nueva clase de resina. En consecuencia, se preparó con éxito una diversidad de dichos monómeros de resina polimerizables y fotoescindibles con una amplia variedad de construcciones según se ilustra en el Esquema II.



50 Esquema II: Ruta general de reacción hacia monómeros de resinas F-F

55 Así, una de dicha α -hidroxialquilfenona es 4-(2-hidroxietoxi)-fenil-2-hidroxi-2-metil-2-propanona, HP, un fotoiniciador clásico de la α -hidroxiacetofenona. Sus grupos hidroxilo dobles permiten la construcción de una amplia gama de monómeros polimerizables por medio de diversas reacciones simples según se ilustra en el Esquema II. Por ejemplo, HP puede incorporarse con metacrilato, éter acrílico o vinílico y otros, por medio de una reacción de una o dos etapas. Se han preparado diversos derivados de HP fotopolimerizables por medio de unión éster-éster, éster-carbonato, carbonato-carbonato y uretano-uretano. Entre ellos, la unión uretano-uretano ofrece el procedimiento más robusto: un procedimiento de fácil control y sin disolvente.

Además, dicho nuevo monómero de resina se formuló con otros monómeros de resinas convencionales como BisGMA, TEGDMA, UDMA o monómero de resina experimental como resina macrocíclica en diversas proporciones con el fin de tener un rendimiento global equilibrado para los compuestos resultantes. Según se muestra en los siguientes ejemplos, se demostró una baja contracción, tensión baja y excelentes propiedades mecánicas, además de buenas características de manipulación, en los compuestos basados en dicha nueva clase de monómeros de resinas F-F.

Según se muestra en el ejemplo, una resina F-F típica con base de uretano puede prepararse fácilmente por medio de un simple procedimiento de volumen. Dependiendo de la naturaleza del isocianato, se aplicará una reacción en una o dos etapas para preparar dicha resina F-F. IEM es el isocianato polímerizable más sencillo. Por desgracia, su toxicidad limita su aplicación como materiales biomédicos. En este caso, los autores de la invención han desarrollado con éxito un procedimiento simple de dos etapas para preparar dicha resina fotopolímerizable y fotoescindible: en la etapa I, se recubrió HP con diisocianato para formar nuevo diisocianato con secuencia bien controlada, que a continuación se hizo reaccionar adicionalmente con cualquier (met)acrilato que contuviera un grupo hidroxilo como reacción de etapa II. Este procedimiento no sólo permitiría efectuar la reacción en un reactor, sino que también permitiría el uso de ese diisocianato fácilmente disponible en lugar de IEM.

Entre los diisocianatos adecuados se incluyen los diisocianatos de alquíleno en los que el grupo alquíleno contiene de 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono y di- y poliisocianatos de aríleno y aríleno sustituido. Así, los diisocianatos y poliisocianatos de ejemplo incluyen, por ejemplo:

- Diiisocianatos de alquíleno
 - diisocianato de etíleno
 - diisocianato de propileno
 - 25 diisocianato de tetrametileno
 - diisocianato de pentametileno
 - diisocianato de hexametileno (HDI)
 - biuret de diisocianato de hexametileno
 - 30 trímero de diisocianato de hexametileno (isocianurato)
 - diisocianato de octametileno
 - diisocianato de decametileno
 - diisocianato de undecametileno
 - diisocianato de dodecametileno
 - 35 diisocianato de isoforona (IPDI)
 - diisocianato de difenilmetano hidrogenado ($H_{12}MDI$)
- Diisocianato de aríleno
 - 1,4-diisocianato de xilíleno (p-XDI)
 - 1,3-diisocianato de xilíleno (m-XDI)
 - 40 diisocianato de m-fenileno
 - diisocianato de p-fenileno
 - 2,6-diisocianato de tolueno (2,6-TDI)
 - 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI)
 - diisocianato de mesitileno
 - 45 diisocianato de durileno
 - diisocianato de bencideno
 - 2,4-diisocianato de 1-metilfenileno
 - 1,4-diisocianato de naftileno
 - 1,2,4-triisocianato de benceno
 - 4,4'-diisocianato-difenilmetano (MDI)
 - 50 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato-difenilmetano
 - diisocianato de 4,4'-difenilpropano
 - diisocianato de dianisidina
 - diisocianato de m-tetrametilenoxileno (TMXDI)
- Además, los (met)acrilatos adecuados que contienen un grupo hidroxilo incluyen
 - 55 (met)acrilato de 2-hidroxietilo
 - (met)acrilato de 2-hidroxipropilo
 - (met)acrilato de 3-(acriloxil)-2-hidroxipropilo
 - monohidroxil-(met)acrilato de dietilenglicol
 - monohidroxil-(met)acrilato de trietilenglicol
 - 60 monohidroxil-(met)acrilato de tetraetilenglicol
 - monohidroxil-(met)acrilato de polietilenglicol

5

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que las composiciones dentales resinosas basadas en la invención para redes poliméricas después de curado de los mismos e incluso sin adición de ninguna carga, que tiene una tensión de polimerización acusadamente bajo antes incluso de una fotoescisión (fig. 1). Se cree que en cierta medida la fracción HP incorporada en dicha nueva resina F-F ha participado en la reacción radical y así ralentiza la velocidad de polimerización durante la fotopolimerización convencional mientras estaba expuesta a la luz visible, aun cuando no se produjo escisión en este punto. La velocidad de polimerización relativamente baja (fig. 2) para los materiales basados en F-F permite una relajación sustancial que los sistemas curados rápidos.

Tabla Ia: Contracción y tensión de polimerización para varias mezclas de resinas activadas

	Contracción (%) por picnómetro de helio	Tensión (MPa) por tensiómetro
Resina Denfortex	10,2	4,1
Resina TPH/999446	6,8	4,5
Resina TPH/999447	7,3	4,3
Resina Harpoon/xj5-12	5,5	3,1
Resina Harpoon/xj5-26	5,8	3,2
Resina F-F/LB5-158-1	5,2	1,4
Resina F-F/LBS-167-3	6,2	1,5
Resina F-F/LBS-167-4	6,9	1,5
Resina F-F/LB6-54-1	5,6	0,6
Resina F-F/LB6-54-2	5,5	0,7
Resina F-F/LB6-58-4	6,2	1,2
Resina F-F/LB6-73-1	6,3	1,7
Resina F-F/LB6-73-2	5,9	1,6
Resina F-F/LB5-114	6,0	1,4

10

Tabla Ib: Contracción y tensión de polimerización para varias mezclas de resinas F-F/TPH

	Resina TPH, 999446/030804	Resina F-F, LB6-114	Viscosidad @20C,	Tensión	Contracción
	%	%	Pa.s	MPa	%
Resina F-F/LB6- 114	0	100	102	1,41	5,96
XJ5-208-1	10	90	74	1,92	6,17
XJ5-208-2	20	80	61	2,17	6,37
XJ5-208-3	30	70	47	2,51	6,54
XJ5-208-4	40	60	39	2,75	6,70
XJ5-208-5	50	50	32	2,81	6,76
XJ5-208-6	60	40	27	3,22	6,90
XJ5-208-7	70	30	24	3,69	7,00
XJ5-208-8	80	20	21	3,99	7,10
Resina TPH/999446	0	100	15	4,73	7,35

Tabla II: Contracción, tensión y microesfuerzo de polimerización para varios compuestos

	Contracción (%) por picnómetro de helio	Microesfuerzo ($\square e$) por calibrador de esfuerzos	Tensión (MPa) por tensiómetro
TPH/A2	3,10	1.600	2,9
EsthetX/A2	2,92	1.995	2,5
SureFil/A	2,09	1.840	2,7
Supreme/A2B	2,65	1.720	2,8
Supreme/YT	2,39	2.005	3,3
Harpoon/A2	1,34	1.000	1,7
F-F/LB6-55	1,01	N/D	0,8
F-F/LB6-56	1,07	N/D	0,8
F-F/LB6-69	1,40	N/D	1,4
F-F/LB6-74	1,68	N/D	1,3
F-F/LB6-75	1,57	N/D	1,4
F-F/LB6-115	1,82	N/D	1,5

Tabla III: Propiedades físicas generales para resina F-F neta activada

	Resina F-F al 100% (LB6-72) CQ al 0,15% EDAB al 0,20% BHT al 0,02%	Resina F-F al 100% (EBR6983) CQ al 0,15% EDAB al 0,20% BHT al 0,02%
Lote #	LB6-73-2	LB6-114
Viscosidad a 20 °C, poise	1.050	1.020
Densidad sin curado, g/cm ³	1,1164	1,1162
Densidad con curado, g/cm ³	1,1865	1,1867
Contracción @ 24 horas, %	5,91	5,96
Tensión @ 60 min, MPa	1,6	1,4
ΔH ₁ en N2 sin filtro UV	113	110
t ₀ , segundos	20	15
t _{max} , segundos	38	31
ΔH ₁ en N2 con filtro UV	110	107
t ₀ , segundos	23	17
t _{max} , segundos	46	36

Tabla IV: Propiedades físicas y mecánicas para compuestos típicos basados en resinas F-F

Pastas	LB6-75	LB6-115
Composición de resina	Lote de laboratorio de F-F LB6-73-2 (18%)	Resina F-F (EBR6983) LB6-114 (18,5%)
Composición de carga	LB6-91-3 (82%)	LB6-91-3 (81,5%)
Entalpía PZN ΔH(J/g) en N2	(Vis/UV) 20/	(Vis/UV) 21/
Tiempo de inducción, t ₀ segundos	22/	14/
Tiempo máximo, t _{max} segundos	58/	44/
Densidad sin curado, g/cm ³	2,1553	2,1411
Densidad con curado, g/cm ³	2,1898	2,1808
Contracción (%) por picnómetro @ 24 horas	1,6	1,8
Tensión de contracción, MPa	1,4	1,6
Resistencia a la flexión, MPa	137 ± 4	128 ± 9
Módulo de flexión, MPa	10.800 ± 440	9.963 ± 136
Resistencia a la compresión, MPa	344 ± 11	316 ± 24
Módulo de compresión, MPa	8.080 ± 530	7.920 ± 214

- 5 A continuación, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos siguientes que en ningún modo limitan el ámbito de la invención.

En el ejemplo se usan las siguientes abreviaturas.

- 10 BisGMA: 2,2-bis(4-(3-metacriloxi-2-hidroxipropoxi)-fenil)propano
HP: 4-(2-hidroxietoxi)-fenil-2-hidroxi-2-metil-2-propanona
HEMA: metacrilato de 2-hidroxietilo
HEPA: metacrilato de 2-hidroxipropilo
TEGDMA: dimetacrilato de trietylenglicol
- 15 UDMA: di(metacriloxietil)trimetil-1,6-hexaetilendiuretano
HEMASA: mono-2-(metacril-oxi)etil-succinato
TMDI: 2,2,4(2,4,4)-trimetil-1,6-hexanodiisocianato
HDI: diisocianato de hexametileno
IEM: isocianato de metacriloxietilo
- 20 ICEM: 1-metacriloxietil-2,4,4(2,2,4)-trimetil-6-hexanoisocianato
CDI: 1,1'-carbonildiimidazol
BHT: butilhidroxitolueno
DBTDL: dilaurato de dibutilestaño
TCDCA: diacrilato de triciclo[5.2.1.0^{2.6}]decano-dimetanol

Ejemplo 1

Preparación del aducto de IEM-HP-IEM (XJ5-129).

- 5 En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico, entrada de aire seco y condensador refrigerado por agua, que se sumergió en un baño de aceite, se cargaron 25,5 gramos de IEM y 0,15 gramos de DBTDL y 0,1 gramos de BHT. A continuación se cargaron 14,7 gramos de HP pulverizada. La reacción se mantuvo a 25°C con la temperatura del baño de aceite, y a continuación la temperatura se elevó lentamente a 30-35°C para reacción durante toda la noche. La conversión de HP alcanzó hasta el 95%. Se usó diluyente adicional (33 gramos de TCDCA) para ajustar la viscosidad.
- 10

Ejemplo 2

Preparación del aducto de HEMA-TMDI-HP-TMDI-HEMA (XJ5-140)

- 15 En un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con un embudo de adición de polvo, agitador mecánico, entrada de aire seco y condensador refrigerado por agua, que se sumergió en un baño de aceite, se cargaron 71,5 gramos de TMDI y 0,21 gramos de DBTDL. A continuación se añadieron lentamente en porciones 22,4 gramos de HP pulverizada añadidos en el matraz en un periodo de 5 a 6 horas. De esta manera se evitaba un aumento rápido del calor de reacción, que podría amenazar la secuencia deseada de TMDI-HP-TMDI. La conversión completa de HP, así como el recubrimiento completo con TMDI, puede determinarse fácilmente por RMN ¹H. A continuación se cargaron 0,15 gramos de BHT en el sistema. Con purga continua de aire seco en el sistema de reacción, se añadieron 71,6 gramos de HEMA en el matraz a través de un embudo cuentagotas durante un periodo de 2 horas. Es crítica una agitación eficaz durante la fase inicial de adición HEMA con el fin de reducir al mínimo la velocidad de reacción de manera que se evite un recalentamiento en el sistema, que podría provocar polimerización o gelificación prematura. La temperatura de la reacción debe controlarse por debajo de 60°C, en el mejor de los casos por debajo de 45°C. Después de la adición de HEMA, se dejó la reacción durante 1 h adicional a 35-40°C. A continuación se cargó diluyente adicional como TEGDMA en el sistema y se mezcló durante un par de horas. De nuevo se usó RMN ¹H para determinar la conversión HEMA/NCO. Una reacción típica de dos etapas se completaría en 14 horas con rendimiento del 97 al 99%.
- 20
- 25
- 30

Ejemplo 3

Preparación del aducto de HEMA-HDI-HP-HDI-HEMA (XJ5-136)

- 35 En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un embudo de adición de polvo, agitador mecánico, entrada de aire seco y condensador refrigerado por agua, que se sumergió en un baño de aceite, se cargaron 40,8 gramos de HDI y 0,17 gramos de DBTDL y 0,15 gramos de BHT. A continuación se añadieron lentamente en porciones 22,4 gramos de HP pulverizada en el matraz en un periodo de 3 a 4 horas. La temperatura de la reacción se mantuvo a 25°C durante toda la etapa. De esta manera se evitaba un aumento rápido del calor de reacción, que podría amenazar la secuencia deseada de HDI-HP-HDI. La reacción se mantuvo activa durante toda la noche y la resina resultante se vuelve opaca como evidencia de cristalización parcial. La conversión completa de HP, así como el recubrimiento completo con TMDI, puede determinarse fácilmente por RMN ¹H. Con purga continua de aire seco en el sistema de reacción, se añadieron lentamente 27,0 gramos de HEMA en el matraz. La temperatura de reacción se elevó a 35-40°C. Después de 6 horas adicionales de reacción a 35-40°C, se mezclaron 70 gramos de diluyente, con la resina resultante durante un par de horas antes de su descarga.
- 40
- 45

Ejemplo 4

- 50 Preparación del aducto de HEMA-TMDI-HP-TMDI-HEMA (LB6-73)

En un hervidor de resinas de cilindro revestido de 1.000 ml equipado con un embudo de adición de polvo, agitador mecánico, entrada de aire seco y condensador refrigerado por agua, a través del cual se hacía circular agua caliente a 35°C durante la reacción, se cargaron 96,6 gramos de TMDI y 0,25 gramos de DBTDL. A continuación se añadieron lentamente en porciones 35,5 gramos de HP pulverizada en el matraz en un periodo de 6 horas. La conversión completa de HP, así como el recubrimiento completo con TMDI, pueden determinarse fácilmente por RMN ¹H. A continuación se cargaron 0,20 gramos de BHT en el sistema. Con purga continua de aire seco en el sistema de reacción, se añadieron 86,2 gramos de HEMA en el matraz a través de un embudo cuentagotas durante un periodo de 2 horas. Es crítica una agitación eficaz durante la fase inicial de adición de HEMA con el fin de reducir al mínimo la velocidad de reacción de manera que se evite un recalentamiento en el sistema, que podría provocar

55

60

una polimerización o gelificación prematura. La temperatura de la reacción debe controlarse por debajo de 60°C, en el mejor de los casos por debajo de 45°C. Después de adición de HEMA, se deja la reacción durante 1 h adicional a 35-40°C. A continuación se cargó diluyente adicional, por ejemplo, de 30 a 40 gramos de TEGDMA, en el sistema y se mezcló durante un par de horas. De nuevo se usó RMN ¹H para determinar la conversión HEMA/NCO. Una reacción de dos etapas típica se completaría en 14 horas con rendimiento del 97 al 99%.

5

Ejemplo 5 a 14

Por un procedimiento de reacción similar al descrito en el ejemplo 4, la Tabla I recoge los detalles de otras tandas 10 de reacción a 35°C basadas en diversas composiciones.

Tabla I: Tandas de reacción a 35°C con diferentes composiciones

<i>Comp. de resinas</i>	<i>TMDI, g</i>	<i>HP, g</i>	<i>D8TDL, g</i>	<i>HEMA, g</i>	<i>TEGDMA, g</i>	<i>Tiempo re., h</i>	<i>Rendimiento, %</i>	<i>Viscosidad @20 °C, poise</i>	<i>Viscosidad @50 °C, poise</i>
LB6-76	101,5	35,3	0,25	86,2	40	13	97	780	25
LB6-78	91,9	35,1	0,25	86,2	40	12	97	340	20
LB6-80	96,6	37,4	0,25	86,2	40	12	97	520	20
LB6-81	96,7	33,3	0,25	86,2	40	12	98	460	20
LN6-82	96,7	35,2	0,25	90,5	40	13	99	320	15
LB6-83	96,7	35,2	0,25	81,4	40	12	98	710	25
LB6-84	96,7	35,2	0,25	86,2	42	12	99	420	15
LB6-85	96,7	35,2	0,25	86,2	38,5	13	98	530	15
LB6-86	96,7	35,2	0,22	86,2	40	13	98	480	25
LB6-87	96,7	35,6	0,20	86,2	30	14	98	950	35

15

Ejemplo 15

Preparación del aducto de HP-HDI-HP (XJ5-160)

En un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con un agitador mecánico, entrada de aire seco y condensador refrigerado por agua, que se sumergió en un baño de aceite, se cargaron 9,7 gramos de HDI y 0,11 gramos de DBTDL y 19,3 gramos de HP a temperatura ambiente. A continuación la temperatura de reacción se elevó a 35°C y se mantuvo en funcionamiento durante toda la noche.

20

Ejemplo 16

Preparación del aducto de HP-TMDI-HP (XJ5-169)

En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico, entrada de aire seco y condensador refrigerado por agua, que se sumergió en un baño de aceite, se cargaron 250 ml de dicloruro de metileno en seco, 30 22,45 gramos de HP y 0,14 gramos de DBTDL a temperatura ambiente. La HP es insoluble en el disolvente. A continuación se añadieron 10,55 gramos de TMDI pulverizado en el matraz gota a gota en 1 h, a continuación la reacción se mantuvo en funcionamiento durante toda la noche. A continuación se mezclaron 50 gramos de TEGDMA con el líquido viscoso resultante.

35

Ejemplo 17

Preparación del aducto de HP-TMDI-HEMA (XJ5-157)

En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un agitador mecánico, entrada de aire seco y condensador refrigerado por agua, que se sumergió en un baño de aceite, se cargaron 22,63 gramos de TMDI y 0,16 gramos de DBTDL a temperatura ambiente. A continuación se añadieron lentamente 16,4 gramos de HP en un embudo de adición cuentagotas en el matraz en 1,5 horas. Después de 1 h adicional de reacción, se cargaron lentamente 18,8 gramos de HEMA en el matraz por medio del embudo de adición cuentagotas durante un periodo de 2 horas. La reacción se mantuvo en funcionamiento durante toda la noche.

45

Ejemplo comparativo 1

Preparación del aducto de ICEM-HP-ICEM (XJ5-146)

En un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con un agitador mecánico, entrada de aire seco y condensador refrigerado por agua, que se sumergió en un baño de aceite, se cargaron 56,3 gramos de ICEM, y 20,0 gramos de TEGDMA. A continuación se añadieron 0,11 gramos de DBTDL y 0,05 gramos de BHT. La temperatura del baño se ajustó a 25°C. A continuación se añadieron los 11,2 gramos de HP pulverizada. La reacción tuvo lugar lentamente como es evidente por el lento aumento de la temperatura. Se calentó a 35°C y se mantuvo durante 222 horas adicionales antes de alcanzar su conversión máxima, del 96%, como se determinó por el mismo procedimiento de RMN ¹H según se usó anteriormente. Obviamente según se muestra en los Ejemplos 3 a 14, el procedimiento de reacción de dos etapas es más eficaz que el procedimiento de una etapa según se describe en este ejemplo de control.

5
10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un compuesto dental que contiene un monómero de resina fotopolimerizable y fotoescindible que comprende una fracción de α -hidroxialquilfenona reactiva y fotosensible y al menos dos grupos fotopolimerizables seleccionados entre el grupo que consiste en grupos de vinilo, éter vinílico, acrilato y metacrilato.
- 10 2. El compuesto dental según la reivindicación 1, en el que dicha α -hidroxialquilfenona es 4-(2-hidroxietoxi)-fenil-2-hidroxi-2-metil-2-propanona.
- 15 3. El compuesto dental según la reivindicación 1, que comprende además uniones de éster, carbonato, urea, uretano o éter y combinaciones de los mismos.
- 20 4. El compuesto dental según la reivindicación 1, formado como el derivado de un monómero con base de uretano por medio de un procedimiento de una etapa o de dos etapas.
- 25 5. El compuesto dental según la reivindicación 4, en el que dicho monómero con base de uretano es seleccionado entre el grupo que consiste en diisocianatos de alquíleno en el que dicho grupo alquíleno tiene de 2 a 18 átomos de carbono, y di- y poliisocianatos de aríleno y aríleno sustituido.
- 30 6. El compuesto dental según la reivindicación 5 en el que dichos cianatos son seleccionados entre el grupo que consiste en diisocianato de etíleno, diisocianato de propileno, diisocianato de tetrametíleno, diisocianato de pentametíleno, diisocianato de hexametíleno (HDI), biuret de diisocianato de hexametíleno, trímero de diisocianato de hexametíleno (isocianurato), diisocianato de octametíleno, diisocianato de decametíleno, diisocianato de undecametíleno, diisocianato de dodecametíleno, diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de difenilmetano hidrogenado ($H_{12}MDI$), 1,4-diisocianato de xilíleno (p -XDI), 1,3-diisocianato de xilíleno (m -XDI), diisocianato de m -feníleno, diisocianato de p -feníleno, 2,6-diisocianato de tolueno (2,6-TDI), 2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI), diisocianato de mesitíleno, diisocianato de duríleno, diisocianato de bencideno, 2,4-diisocianato de 1-metilfeníleno, 1,4-diisocianato de naftíleno, 1,2,4-triisocianato de benceno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano (MDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilpropano, diisocianato de dianisidina, diisocianato de m -tetrametilenoxíleno (TMXDI). Además, el (met)acrilato adecuado que contiene un grupo hidroxilo incluye: (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-(acriloxil)-2-hidroxipropilo, monohidroxil-(met)acrilato de dietilenglicol, monohidroxil-(met)acrilato de trietilenglicol, monohidroxil-(met)acrilato de tetraetilenglicol, monohidroxil-(met)acrilato de polietilenglicol y combinaciones de los mismos.
- 35 7. El compuesto dental según la reivindicación 1, que comprende además al menos una resina adicional seleccionada entre el grupo que consiste en BisGMA, TEGDMA, UDMA y HEMA.
- 40 8. El compuesto dental según la reivindicación 7, en el que el compuesto comprende monómero en una cantidad del 1 al 99% en peso del compuesto dental.
- 45 9. El compuesto dental según la reivindicación 8, en el que dicho monómero está presente en una cantidad del 20 al 70% en peso del compuesto dental.
- 45 10. El compuesto dental según la reivindicación 9, en el que dicho monómero está presente en una cantidad del 30 al 50% en peso del compuesto dental.

Figura 1

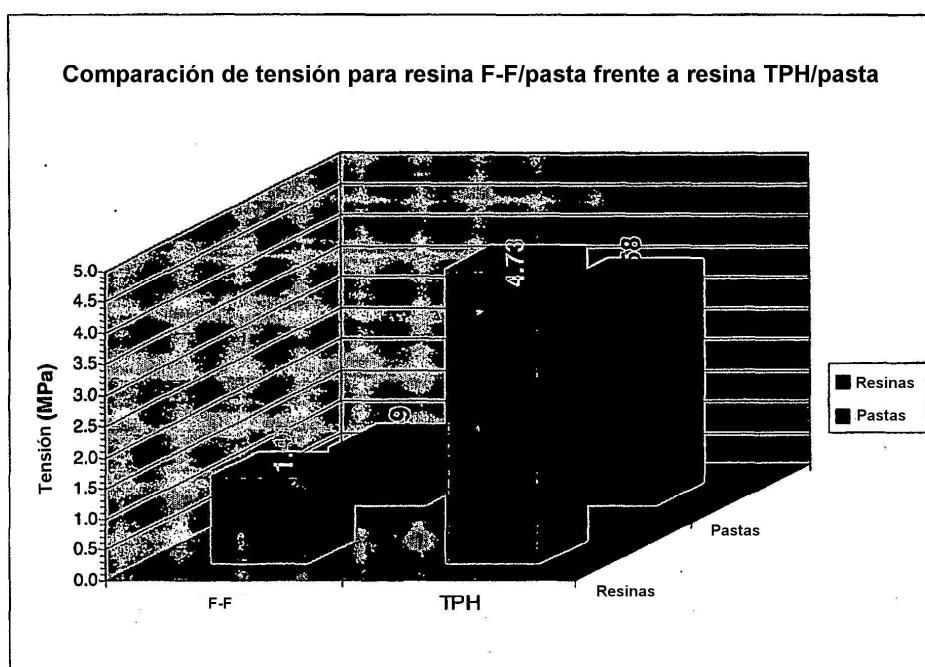


Figura 2

