

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 085**

51 Int. Cl.:
C08F 20/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07777464 .4**
96 Fecha de presentación: **08.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2029639**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **Composiciones ftopolimerizables caracterizadas por un nuevo acelerador amina para mejorar la estabilidad del color y reducir de este modo el estrés de polimerización**

30 Prioridad:
09.06.2006 US 812658 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.06.2012

73 Titular/es:
**DENTSPLY INTERNATIONAL INC.
570 WEST COLLEGE AVENUE, P.O. BOX 872
YORK, PA 17405-0872, US**

72 Inventor/es:
**XIAOMING, Jin y
HAMMESFAHR, Paul, D.**

74 Agente/Representante:
Álvarez López, Fernando

ES 2 383 085 T3

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

Composiciones fotopolimerizables caracterizadas por un nuevo acelerador amina para mejorar la estabilidad del color y reducir de este modo el estrés de polimerización

5

La presente invención se refiere a una composición dental fotopolimerizable. Se conoce una composición dental genérica a partir del documento JP 2004 231913.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

La composición fotocurable encuentra muchas aplicaciones en pinturas, recubrimientos, adhesivos ópticos y microelectrónicos, adhesivos y composites dentales y otros. Las luces UV y visible son dos fuentes de luz frecuentes que promueven esta reacción de curado. Además, este proceso de fotocurado también puede clasificarse como polimerización catiónica fotoinducida o polimerización de radicales libres fotoinducida en base a la naturaleza del fotoiniciador y al mecanismo de polimerización. Para cualquier composición fotocurable determinada, esta está compuesta al menos por una resina curable y un fotoiniciador. Entre las resinas curables típicas se incluyen (met)acrilato, vinilo, éter de vinilo, epoxi y otros. Los fotoiniciadores son fotosensibilizadores, como arilcetona, dicetona, óxido de acilfosfina y otros. Además también es necesario un coiniador o acelerador para producir un curado eficaz. Se ha encontrado que las aminas aromáticas terciarias, como la etil-4-dimetilaminobenzoato (EDAB), son los aceleradores más eficaces. Sin embargo, la eficacia de aceleración entre estas aminas terciarias aromáticas depende en gran medida de la sustitución en el resto aromático. Además, existe una preocupación creciente ante la posible toxicidad y el efecto a largo plazo sobre la estabilidad del color para los sistemas de curado resultantes en función de estas aminas terciarias aromáticas convencionales. Se consideró que la estabilidad del color estaba influenciada más por la naturaleza del anillo aromático que por la sustitución en el átomo de nitrógeno. La preocupación creciente es la decoloración de la matriz curada que contiene esta amina terciaria aromática, especialmente cuando se utiliza como material para restauración dental donde la coincidencia de color es mucho más crítica. Por tanto, existe la necesidad de obtener fácilmente una amina reactiva y de color estable como nuevo fotocoiniciador.

30

Para la aplicación dental, es más deseable utilizar un fotoiniciador que sea color estable pero se muestre muy estable a la luz ambiental (luz del entorno) y promueva una polimerización rápida más adelante. Este sistema fotoiniciador compuesto de una α -dicetona, una amina alifática/aromática y un derivado triazano, se describió en la solicitud de patente de EE. UU. 2004/0180983. Sin embargo, existen dudas en cuanto a sus posibles problemas con la estabilidad del color y la concentración de estrés de contracción asociada con este sistema iniciador debido a la naturaleza de isomerización del compuesto triazina y a la rápida reacción de curado.

35

El motivo que está detrás del cambio de color de la resina dental curada y del composite se atribuye a la amina residual que, generalmente, es una amina aromática terciaria. El envejecimiento con luz UV o térmico puede causar su isomerización para formar estructuras coloreadas. Se ha explorado una solución para interrumpir la posible conjugación mediante esta isomerización estructural del resto aromático haciendo un anillo aromático sustituido y aislado, como un anillo aromático bifenil 2,2',6,6'-tetrasustituido para obtener polímeros sin color.

40

Otro problema asociado con el proceso de fotocurado a base de radicales libres es la contracción y el estrés de contracción debido a la naturaleza rápida de curación de la fotopolimerización de radicales libres convencional. Por tanto, es necesario desarrollar un nuevo fotoiniciador que pueda mostrar un buen equilibrio entre una velocidad de curado más rápida y un estrés de curado menor para un nuevo sistema de curado mediante radicales libres. Es intención de esta invención reducir adicionalmente la velocidad de polimerización de los radicales en un esfuerzo por reducir el estrés de contracción de una determinada composición curada.

45

50

Es bien conocido que el origen del estrés en las restauraciones con composites adhesivos se debe a la contracción retenida durante la polimerización y depende de la configuración de la restauración. Además, las deformaciones no homogéneas durante la carga funcional pueden dañar la interfaz así como afectar a la consistencia del material. El daño de estos estreses puede reducirse mediante la aplicación de un recubrimiento elástico a las interfaces adhesivas y ralentizando la conversión inicial mediante el inicio de la iluminación de la resina en dos fases. Los diversos factores que median en el flujo y en la flexibilidad tienen todos ellos algo que ver con la aparición de estrés de polimerización o con el fracaso en la restauración del diente. Además de la naturaleza de la composición de la resina, también es crítico como se cura una resina o composite determinado para el desarrollo del estrés total, lo que significa que es posible un control cinético del desarrollo del estrés de polimerización. Con el aumento de peso molecular, se limitaba la movilidad de la cadena del polímero y la difusión se convertía en el factor de control de la

55

velocidad. En comparación con un sistema lineal, parece que la movilidad limitada aparece antes en un sistema entrecruzado, lo que significa que la reacción extra podría llevar a un aumento del estrés de polimerización. Aunque esta reacción de entrecruzamiento podría no permitir la escarificación para intercambiar un estrés bajo debido a que este no contribuye a la propiedad mecánica del material final.

5

Existen diferentes estrategias para controlar la generación y el desarrollo del estrés.

1. Reducir la velocidad de polimerización;

- 10
- Introduciendo un controlador de la velocidad especial similar a un sistema de radicales estable o resina P&P desarrollado recientemente en esta compañía;
 - Creando diferentes zonas de polimerización a partir de las cuales el estrés desarrollado en una zona polimerizada pudiera transferirse a su zona adyacente no polimerizada y se liberase como en la técnica de polimerización segmentada desarrollada en esta compañía (patente de EE. UU. N.º 6783810);
- 15
- Empleando diferentes grupos de polimerización como monómero híbrido con (met)acrilato y éter de vinilo.
 - Usando macrómeros de mayor tamaño para limitar su reactividad al estadio más inicial;

20 2. Reducir la conversión;

- Construyendo previamente una estructura bidimensional o tridimensional como los macrocíclicos polimerizables desarrollados en esta compañía, los dendrímeros o los polímeros hiperramificados.

3. Cualquier otra modificación radical de la cinética de polimerización de modo que se permita la liberación del estrés durante el transcurso de la formación del entrecruzamiento.

25

La presente invención se refiere a un compuesto de composite dental a base de una nueva arilamina terciaria; más específicamente una arilamina terciaria múltiple, que permite un mejor control sobre las cinéticas de fotopolimerización para generar de este modo mucho menos estrés de contracción durante el curado dentro de un sistema de entrecruzamiento normal. Además, la composición a partir de esta nueva amina también puede ofrecer una mejora en la estabilidad del color en comparación con aquella a base de una monoarilamina terciaria convencional, como EDDB.

30

RESUMEN DE LA INVENCION

35

La presente invención proporciona una composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 1. La presente invención se basa en el uso de una **diamina aromática terciaria** específica como coiniador o acelerador con un fotoiniciador convencional en sistemas de resina fotocurables y/o cualquiera otra composición de resina para reducir la decoloración de las diaminas aromáticas en dichos sistemas así como reducir el estrés de contracción a partir de la fotopolimerización. Más en particular, esta invención se refiere a una clase de **diaminas aromáticas terciarias** que tienen un resto bifenilo girado como se define adicionalmente en la reivindicación 1, que no sólo muestra una mejora de la estabilidad del color de la resina y pasta fotocurables resultantes, sino que también ofrece una reducción del estrés de polimerización de la misma pasta y/o resina procedente de esta, lo que es altamente deseable, especialmente para restauraciones dentales.

40

Las nuevas **diaminas aromáticas terciarias** que contienen restos bifenilo girados se diseñaron inicialmente para mejorar la estabilidad del color para su uso como aceleradores con un fotoiniciador alfa-dicetona, como la camforquinona. Los autores han descubierto que estas **diaminas aromáticas terciarias** son muy eficaces en la mejora de la estabilidad del color. A diferencia de las **aminas aromáticas terciarias** previas utilizadas en la formulación dental, como la EDAB, las aminas aromáticas terciarias de esta invención contienen un resto bifenilo girado y múltiples grupos amino. Debido a estos múltiples grupos amino y a su característica estructural exclusiva, se prevé que las diaminas de esta invención sean más susceptibles de fotoinducir tautomerización o más estables que las aminas terciarias previas, lo que también resulta en una fotoreactividad diferente como coiniador.

50

55 Los autores también han encontrado que se demuestra que estas resinas o pastas de estos nuevos sistemas de aminas tienen una cinética fotopolimerización diferenciable. Por tanto, otra característica exclusiva de esta pasta o resina que contiene esta diamina aromática terciaria es que puede reducir de forma eficaz el estrés de contracción a través de un dispersor de estrés eficaz como el proceso de ámbito de redes de trabajo extendido. Adicionalmente,

se ha demostrado una mejora significativa de la estabilidad del color para esta resina y/o composite para la composición en forma de pasta que contienen esta nueva amina, incluso con un contenido más alto en amina.

El monómero que se va a utilizar en esta invención puede ser cualquiera de los monómeros con al menos un grupo olefínico insaturado polimerizable. Entre estos, los monómeros de (met)acrilato son los monómeros preferidos. El monómero de (met)acrilato que se va a utilizar preferiblemente en esta invención puede ser cualquiera de los monómeros de (met)acrilato monofuncionales y monómeros de (met)acrilato polifuncionales.

La composición polimerizable preferible para su uso dental puede contener uno o más de los monómeros de (met)acrilato descritos anteriormente de modo que ofrezca un rendimiento global finalmente equilibrado, incluyendo estrés mecánico, características de manejabilidad, mejora de la estabilidad del color, reducción de la contracción de polimerización y estrés de contracción.

Descripción de la técnica relacionada

Las aminas terciarias aromáticas se han utilizado ampliamente como coiniciadores o aceleradores para el sistema fotoiniciador a base de alfa-dicetonas, las cuales normalmente están en una cantidad del 0,01 al 5,0 % en peso en base a la cantidad de resinas polimerizables. Sin embargo, la amina residual puede causar un cambio de color no deseado, que podría llevar a una diferencia de color. Para prevenir la decoloración de los sistemas curados, tienen que usarse estabilizantes UV extras, como el Uvinol, en la composición en del 0,5 al 2,0 % p/p.

El uso de fotoestabilizadores en cualquier matriz polimérica es bien conocido en la técnica. Estos estabilizadores se usan a menudo para proteger el polímero o como recubrimiento frente a los efectos del calor, la luz y la radiación ultravioleta. A menudo se usan antioxidantes primarios, como grupos fenólicos estéricamente impedidos, como protección frente a la oxidación a temperaturas elevadas. Los absorbentes UV; como los benzotriazoles, y los fotoestabilizadores amino estéricamente impedidos pueden usarse para retrasar la decoloración (amarilleo) de los polímeros curados. Por tanto, es deseable desarrollar una nueva amina para sustituir a la EDAB actual, de modo que se mejore la estabilización del color. Preferiblemente, la nueva amina podría prevenir la decoloración de la **diamina aromática**.

El contenido en aminas es crítico en el equilibrio entre la reactividad de polimerización y la estabilidad de almacenamiento. El aumento de la concentración de EDAB llevará al aumento de la reactividad, lo que podría mejorar el estrés mecánico y aumentar la profundidad del curado, especialmente para la sombra oscura. Sin embargo, el lado negativo de esto es el aumento de la sensibilidad a la luz ambiental y la aparición de un cambio de tonalidad debido a la inestabilidad del color de la amina residual. Se consideró que la oxidación de la amina residual promueve una formación quinonoide, que lleva al cambio de color. La nueva amina se basa en una diamina bifenilo girada, la 2,2'-trifluorometil-4,4'-bifenildiamina (TFMB). La reacción de metilación en una etapa da lugar a una diamina terciaria, N,N,N',N'-tetrametil-2,2'-trifluorometil-4,4'-bifenil diamina (TMFBP), véase la Figura 1. Se prevé que esta amina girada puede no sólo ofrecer una mejor solubilidad en un sistema de resina, sino también se demostró una buena estabilidad del color. Por otro lado, también se prevé una cinética de reacción exclusiva para este sistema amina/resina debido a la diamina destacada. La TMFBP puede curarse por el crecimiento de la cadena por radiación siempre que la cadena de una dirección crezca con un extremo muerto por cualquier monoamina como la EDAB.

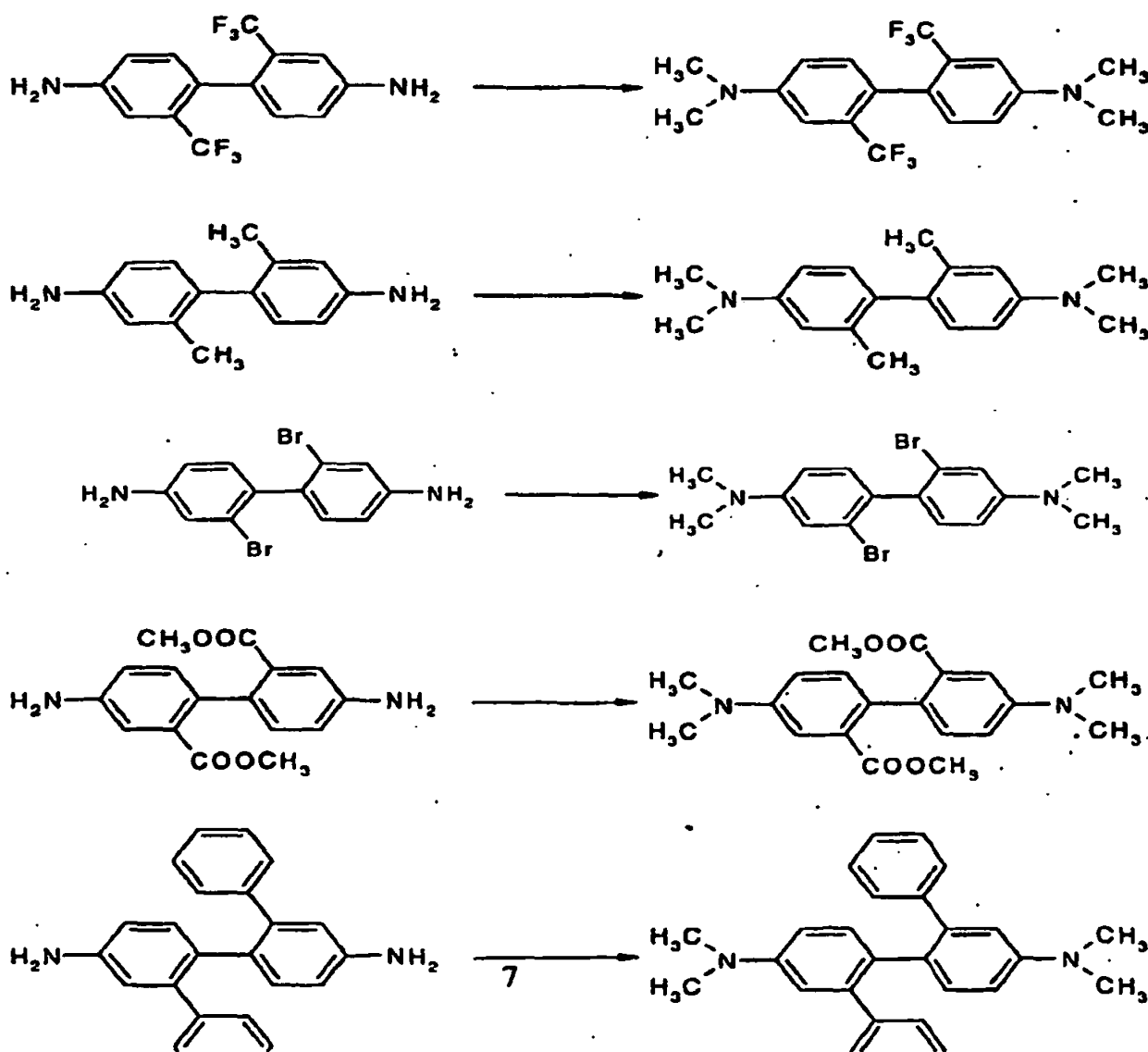
Como se muestra en la Tabla 1 y en la Tabla II, la nueva amina TMFBP se formuló con resina CQ/TPH y EDAB como control. Se usó la formulación de masilla Standard Harpoon para hacer las pastas de composite. Obviamente, no se encontraron diferencias significativas entre la resina y las pastas a base de EDAB y TMFBP para el mismo nivel de amina. Sin embargo, la propiedad débil de esta pasta basada en el bajo nivel de EDAB, LB5-188, sugería una reactividad más baja para este sistema en comparación con el sistema de TMFBP. Más importante, la prueba de envejecimiento acelerado en las cuñas curadas de las resinas netas, LB5-178-1 y LB5-178-2 frente a LB5-178-3 y LB5-178-4, mostró que se encontró un mayor cambio de color (ΔE) para LB5-178-2 frente a LB5-178-4, 1,14 frente a 0,59. Está en proceso una prueba de envejecimiento ampliada. Además, también se ha apreciado que para el mismo nivel de CQ/EDAB y carga de masilla, la pasta a base de resina TPH, LB5-188 sigue ofreciendo un esfuerzo de contracción mucho mayor (2,6 MPa frente a 1,5 MPa) que aquellas pastas de composite a base de resina P&P, como se notificó previamente. El efecto de la nueva amina en el sistema de resina P&P se estudiará a continuación.

Para encontrar el nivel último nivel de equilibrio para TMFBP en el sistema de resina CQ/TPH, se examinó una variedad de la composición CQ/TMFBP como se muestra en la Tabla III y se prepararon las pastas correspondientes (Tabla IV). Aunque no se observaron diferencias significativas en el estrés de polimerización entre estas

formulaciones de resina LB5-192-1, -2, -3, -4, -5 y -6, se mostraron diferencias en el estrés de contracción. Adicionalmente, aparece un nivel crítico de amina que controla el estrés de contracción total (Fig. 2). También se apreció un efecto similar de CQ sobre el estrés de contracción, véase la Figura 3. Sin embargo, la importancia del nivel de amina sobre el esfuerzo de retracción para las pastas de composite correspondientes se atenuó como se muestra en la Tabla IV. Es necesaria una investigación adicional para identificar el nivel mínimo de TMFBP en el sistema de resina TPH y para evaluar adicionalmente la estabilidad del color de la pasta. Se presentará una patente sobre este aspecto.

La invención se describirá además en conexión con los ejemplos siguientes
10 que se establecen sólo con fines ilustrativos.

Ejemplo 1:

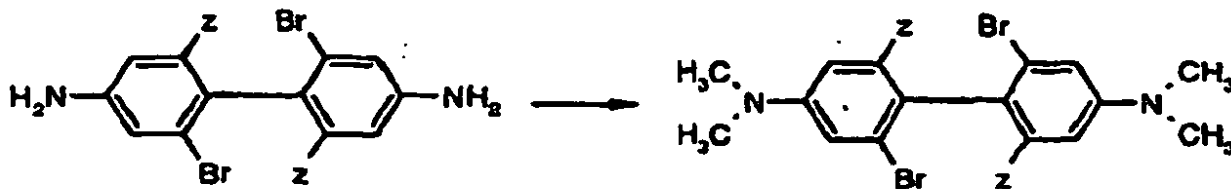
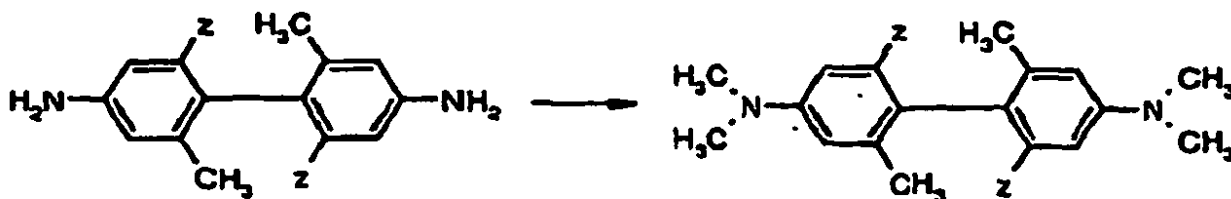
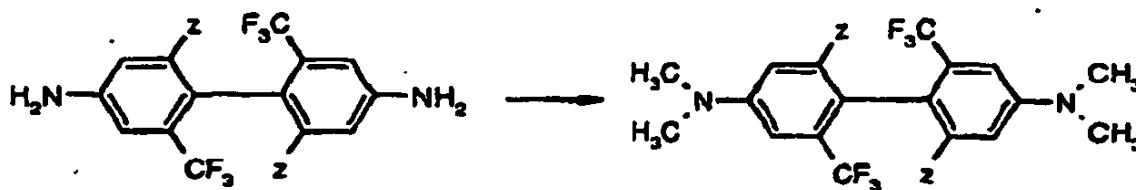
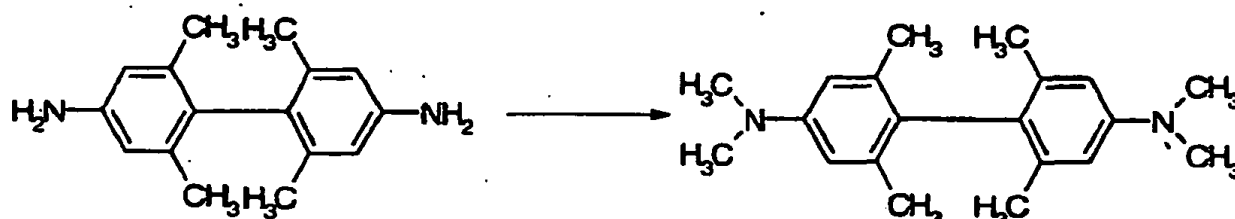


15

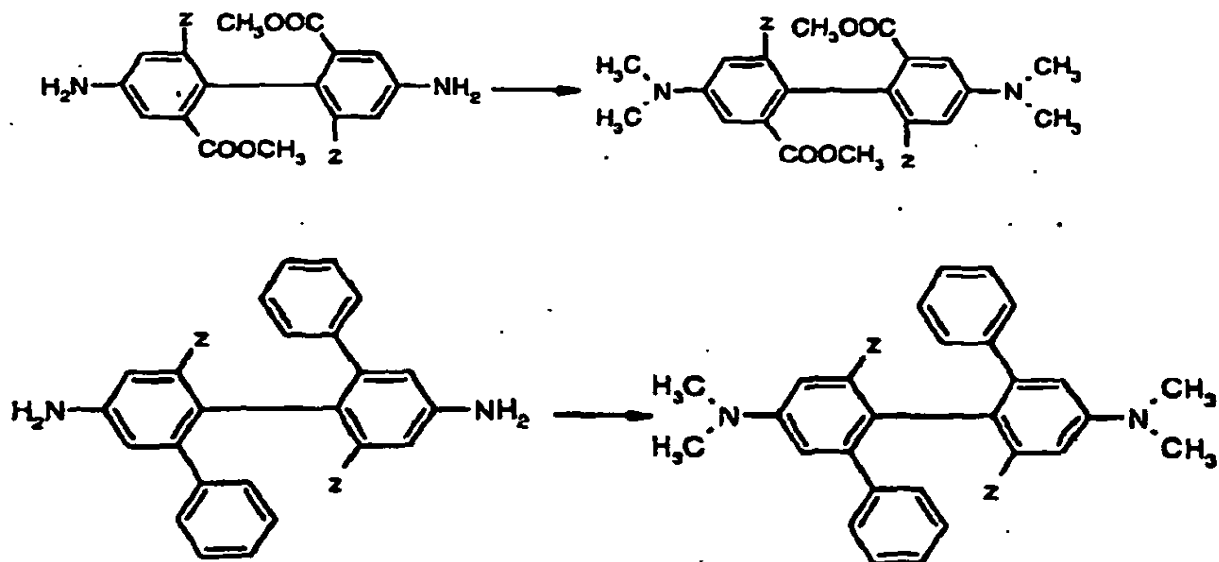
Preparación de bifenildiamina terciaria girada.

5 Como se muestra a continuación, la 2,2'-bifenil sustituida-N,N'-dimetildiamina típica puede prepararse directamente a partir de las correspondientes diaminas giradas según un procedimiento descrito en "Organix Synthesis, Coll. Vol. V, p. 1804-87" para una diamina monoterciaria, la m-trifluorometil-N,N-dimetilamina. De forma similar, también puede prepararse 2,2',6,6'-bifenil sustituida-N,N'-dimetildiamina (véase a continuación). Sin embargo, estarán dentro del alcance de esta invención otros procedimientos para preparar la diamina terciaria girada con la misma estructura o
10 similar para el mismo fin.

Esquema II: Ilustración de la estructura química de las diaminas terciarias bifenil tetrasustituidas giradas típicas



15



5 Se añaden 28,6 gramos (0,102 moles) de fosfato de trimetilo en un matraz de 500 ml con tres bocas de fondo redondeo con un agitador mecánico, entrada de N₂ y un condensador. A continuación, se añadieron 21,4 gramos (0,05 moles) de 2,2'-bis(trifluorometil)-bifenil-4,4'-diamina (TFMB) dentro del sistema. Se desarrolló rápidamente una solución transparente que se calentó a reflujo. La mezcla de reacción en agitación se calentó de forma gradual en un baño de aceite a aproximadamente 150 °C durante 1-2 horas, a continuación, la temperatura se elevaba hasta 200 °C para evitar la sublimación del reactivo en el matraz. Después de 2-3 horas, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente. A continuación, se añade una solución de 30 gramos de NaOH en 200 ml de agua al matraz con la mezcla de reacción solidificada y la mezcla se agitó cuidadosa y enérgicamente durante 2 horas. Tras la filtración se recoge un sólido cristalino insoluble. Después se recrystaliza con acetona un par de veces. La estructura del producto resultante se confirma mediante análisis por espectroscopia de RMN (1H, F16 y C13).-

15

Ejemplo 2:

Formulación de resina activada con TFMBP

20 Se prepara una mezcla de resina activada mezclando 30,0 gramos de resina TPH, una mezcla de EBPADMA y TEGDMA, 0,15 % p/p de CQ, 0,20 % p/p de TFMBP y 0,02 % p/p de BHT a 50,0 °C durante 1 hora. En esta resina activada se evaluó exhaustivamente la contracción de polimerización, el estrés de contracción, la conversión y la velocidad de polimerización, cuyos datos se resumen en la Tabla 1.

25

Ejemplo 3:

Composite fotocurable que contiene TFMBP

30

La mezcla de resina activada realizada como anteriormente se formuló a continuación en una pasta de composite con carga de hasta el 82 % p/p de cargas de vidrio inorgánicas como se describe en otros documentos. Esta pasta se evaluó exhaustivamente como se enumera en la tabla II.

35

Ejemplo comparativo 1:

Formulación de resina activada con EDAB

Se prepara una mezcla de resina activada mezclando 30,0 gramos de resina TPH, una mezcla de EBPADMA y TEGDMA, 0,15 % p/p de CQ, 0,20 % p/p de EDAB y 0,02 % p/p de BHT a 50,0 °C durante 1 hora. En esta resina activada se evaluó exhaustivamente la contracción de polimerización, el estrés de contracción, la conversión y la velocidad de polimerización, cuyos datos se resumen en las Tablas la y lb.

5

Ejemplo 2:
Composite fotocurable que contiene EDAB

A continuación, se formuló en una pasta de composite con una carga de hasta el 82 % p/p de masillas de vidrio inorgánicas como se describe en otros documentos. Esta pasta se evaluó exhaustivamente como se enumera en las tablas IIa y IIb.

Tabla la: Composición y propiedades para las resinas activadas con diferentes aminas

	<i>Resina P&P 70 % Resina TPH 15 % Diluyente 147 15 % CQ 0,15 % EDAB 0,20 %</i>	<i>Resina P&P 70 % Resina TPH 15 % Diluyente 147 15 % CQ 0,15 % TMFBP 0,20 %</i>	<i>Resina P&P 85 % TEGDMA 15 % CQ 0,15 % EDAB 0,20 %</i>	<i>Resina P&P 85 % TEGDMA 15 % CQ 0,15 % TMFBP 0,20 %</i>
N.º de lote	LB6-9-5	LB6-9-2	LB6-15-2	LB6-15-1
Viscosidad a 20 °C Pa.S	410	510	245	270
Densidad sin curar g/cm ³	1,1088	1,1087	1,1225	1,1231
Densidad curada g/cm ³	1,1830	1,1826	1,2074	1,2086
Contracción a 24 horas %	6,27	6,25	7,03	7,07
Estrés a 60 min MPa	1,43	0,96	2,05	1,58
ΔH_1 en N ₂ sin filtro UV	113	111	137	134
t ₀ segundos	16,2	17,4	10,8	12,0
t _{máx} segundos	37,2	49,2	35,4	38,4
ΔH_1 en N ₂ con filtro UV	115	109	134	130
t ₀ segundos	18,6	19,8	11,4	13,2
t _{máx} segundos	45,0	53,4	35,4	43,8

Tabla Ib: Composición y propiedades para las resinas activadas con diferentes aminas

	<i>Resina P&P 100 %</i>	<i>Resina P&P 100 %</i>
	<i>CQ 0,15 % EDAB 0,20 % BHT 0,02 %</i>	<i>CQ 0,15 % TMFBP 0,20 % BHT 0,02 %</i>
N.º de lote	LB6-23-1	LB6-23-2
Viscosidad a 20 °C Pa.S	1550	1550
Densidad sin curar g/cm ³	1,1319	1,1326
Densidad curada g/cm ³	1,2056	1,2059
Contracción a 24 horas %	6,11	6,08
Estrés a 60 min MPa	1,55	1,17
ΔH_1 en N ₂ sin filtro UV	110	103
t ₀ segundos	22,2	25,2
t _{máx} segundos	46,8	62,4
ΔH_1 en N ₂ con filtro UV	100	102
t ₀ segundos	22,8	35,4
t _{máx} segundos	52,2	70,2

Tabla 1c: Efecto de la amina sobre el estrés de polimerización para resinas comparables

Resinas	c/ EDAB	c/ TMFBP	% de reducción del estrés
LB6-9-5	1,4		
LB6-9-2		1,0	-29
LB6-15-2	2,1		
LB6-15-1		1,6	-24
LB6-23-1	1,6		
LB6-23-2		1,2	-25

Tabla Id: Efecto de la composición iniciadora sobre la contracción de polimerización y el estrés para la resina TPH activada

N.º de lote	Resina TPH %, p/p	CQ %, p/p	TMFBP %, p/p	Contracción a 24 horas %	Estrés a 60 min MPa
LB5-192-1	100	0,10	0,10	7,14	3,0
LB5-192-2	100	0,10	0,15	7,17	3,4
LB5-192-3	100	0,10	0,20	7,11	3,7
LB5-192-6	100	0,20	0,10	7,10	4,0
LB5-192-4	100	0,20	0,20	7,22	4,2
LB5-1 92-5	100	0,25	0,20	7,16	4,5

Tabla IIa: Composición y propiedades para composites con diferentes aminas

<i>Pastas</i>	<i>LB6-14</i>	<i>LB6-11</i>	<i>LB6-17</i>	<i>LB6-16</i>
Resinas (composición)	LB6-9-5 18 %	LB6-9-2 18 %	LB6-15-2 17 %	LB6-15-1 17 %
Masilla (composición)	82 %	82 %	83 %	83 %
Densidad sin curar g/cm ³	2,1469	2,1719	1,1852	1,1858
Densidad curada g/cm ³	2,1752	2,1840	1,2205	1,2189
Contracción a 24 horas %	1,30	0,55	1,59	1,49
Estrés a 60 min MPa	1,34	N/A	1,70	1,50
ΔH_1 en N2 con filtro UV	21,8	19,8	21,0	19,6
t_0 segundos	12,0	12,0	15,6	18,6
$t_{m\acute{a}x}$ segundos	44,4	49,2	52,8	65,4
Resistencia a la flexión MPa	120	N/A	150	145
Módulo de flexión MPa	8.300	N/A	10.800	10.300
Resistencia a la compresión MPa	330	320	350	340
Módulo de compresión MPa	7.600	7.600	8.000	7.800

Tabla IIb: Composición y propiedades para composites con diferentes aminas

<i>Pastas</i>	<i>LB6-24</i>	<i>LB6-25</i>
Resinas (composición)	LB6-23-1 18 %	LB6-23-2 18 %
Masilla (composición)	82 %	82 %
Densidad sin curar g/cm ³	2,1661	2,1660
Densidad curada g/cm ³	2,1951	2,1926
Contracción a 24 horas %	1,32	1,21
Estrés a 60 min MPa	1,34	0,91
ΔH_1 en N2 con filtro UV	16,8	15,5
t_0 segundos	23,4	25,2
$t_{m\acute{a}x}$ segundos	75,0	107,4
Resistencia a la flexion MPa	138	137
Módulo de flexión	11.200	10.000

MPa		
Resistencia a la compresión MPa	310	300
Módulo de compresión MPa	8.000	8.000

Tabla IIc: Efecto de la amina sobre el estrés de polimerización para resinas comparables

<i>Pastas</i>	<i>EDAB</i>	<i>TMFBP</i>	<i>Reducción del estrés, %</i>
LB6-14	1,3		
LB6-11		na	na
LB6-17	1,7		
LB6-16		1,5	-12
LB6-24	1,3		
LB6-25		0,9	-30

- 5 Por tanto, debería ser evidente que la invención como se describe en este documento lleva uno o más de los objetos de la presente invención establecidos anteriormente y constituye por otro lado una contribución ventajosa a la técnica. Como será obvio para los expertos en la materia, pueden hacerse modificaciones en las realizaciones preferidas descritas en este documento sin apartarse del alcance de la invención de este documento, estando limitado exclusivamente por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición dental fotopolimerizable que comprende:

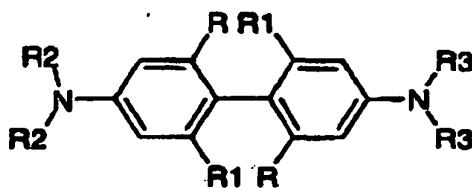
5

(i) diaminas terciarias aromáticas,

(ii) un fotosensibilizador, y

10

(iii) uno o más monómeros de (met)acrilato como resinas polimerizables, donde dicha diamina terciaria aromática tiene un resto bifenilo girado que tiene la estructura



15

en la que

R2 y R3 son independientemente entre sí alquilo que tiene de C1 a C18 átomos de carbono;

20

R y R1 son independientemente entre sí hidrógeno o halógeno; alquilo, alcoxi o alquiltio que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; o fenilo y/o fenilalcoxi sustituido o alquiltio que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.

2. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 1, en la que R y R1 son

25

independientemente entre sí un alquilo C1-C18 o alquilo fluorado, alquilo C2-C18 o alquilo fluorado interrumpido por uno o más átomos de O, alquilo C1-C4 sustituido con fenilo, alqueno C2-C18, fenilo que no está sustituido o está sustituido de una a cinco veces con halógeno, hidroxilo, alquilo C1-C8 y/o alcoxilo C1-C8, naftilo que no está sustituido o está sustituido de una a cinco veces con halógeno, hidroxilo, alquilo C1-C8 y/o alcoxilo C1-C8, bifenilo que no está sustituido o está sustituido de una a cinco veces con halógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo C1-C8 y/o

30

alcoxilo C1-C8, o cicloalquilo C3-C12, un anillo heterocíclico de 5 o 6 átomos que contiene O, S o N o un grupo -COR4; o R, R', R1 y R1' son independientemente entre sí o el mismo alquilo C1-C18 o alquilo fluorado, alquilo C2-C18 o alquilo fluorado interrumpido por uno o más átomos de O, alquilo C1-C4 sustituido con fenilo, alqueno C2-C18, fenilo que no está sustituido o está sustituido de una a cinco veces con halógeno, hidroxilo, alquilo C1-C8 y/o

35

alcoxilo C1-C8, naftilo que es un grupo no está sustituido o sustituido de una a cinco veces por halógeno, hidroxilo, alquilo C1-C8 y/o alcoxi C1-C8, bifenilo que no está sustituido o está sustituido de una a cinco veces por halógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo C1-C8 y/o alcoxilo C1-C8 o cicloalquilo C3-C12, un anillo heterocíclico de 5 o 6 átomos que contiene O, S o N o un grupo COR4; R4 es alquilo C1-C8, fenilo, naftilo o alquilo C1-C8 sustituido con fenilo;

R2, R2', R3 y R3' son independientemente entre sí o el mismo y son alquilo C1-C2, o un grupo CH₂R5;

40

R5 es alquilo C1-C2 o alquilo fluorado, alquilo C2-C8 o alquilo fluorado interrumpido por uno o más átomos de O, alquilo C1-C4 sustituido con fenilo, alqueno C2-C18, fenilo que no está sustituido o está sustituido de una a cinco veces con halógeno, hidroxilo, alquilo C1-C8 y/o alcoxilo C1-C8, naftilo que no está sustituido o está sustituido de una a cinco veces con halógeno, hidroxilo, alquilo C1-C8 y/o alcoxilo C1-C8, bifenilo que no está sustituido o está sustituido de una a cinco veces por halógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo C1-C8 y/o alcoxilo C1-C8, o cicloalquilo C3-C12, un anillo heterocíclico de 5 o 6 átomos que contiene O, S o N; el alquilo C1-C18 o el alquilo fluorado son lineales o ramificados y se seleccionan entre el grupo compuesto por metilo, etilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo u octadecilo.

45

3. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 2, en la que dicho alquilo C2-C18 o

50

alquilo fluorado interrumpido por uno o más átomos de O está interrumpido, interrumpido de 1 a 5 veces por -O-.

4. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 3, en la que dicho alquilo interrumpido tiene la estructura $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$.
- 5 5. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 2, en la que dicho alquilo C1-C4 sustituido con fenilo es bencilo, feniletilo, 2-feniletilo, 3-feniletilo, alfa-metilbencilo o alfa, o alfa-dimetilbencilo.
6. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 2, en la que dicho alqueno C2-C18 es lineal o ramificado y se selecciona entre vinilo, alilo, metilvinilo, butenilo, butadienilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, dodecenilo y octadecenilo.
- 10 7. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 2, en la que dicho alcoilo C1-C8 es lineal o ramificado y se selecciona entre metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, pentoxi, isopentoxi, hexiloxi, heptiloxi y octiloxi.
- 15 8. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 2, en la que dicho alquilo C1-C8 es lineal o ramificado y se selecciona entre metililo, etililo, propililo, isopropililo, butililo, terc-butililo, hexililo y octililo.
- 20 9. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 2 en la que dicho halógeno se selecciona entre el grupo compuesto por cloro, bromo y yodo.
10. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 2, en la que dicho fenilo sustituido está sustituido de una a cinco veces, por ejemplo, una, dos o tres veces.
- 25 11. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 2, en la que R, R', R1 y R1' son un anillo heterocíclico de 5 o 6 átomos que contienen O, S o N, que son, por ejemplo, furilo, tienilo, pirrolilo, oxinilo, dioxinilo o piridilo.
- 30 12. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 2, en la que dicho alquilo C1-C4 naftilo se selecciona entre naftilmetilo y naftiletilo.
13. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 2, en la que dicho alquilfenilo C1-C4 se selecciona entre tolueno, xileno, mesitilo, etilfenilo o dietilfenilo, preferiblemente tolueno y mesitilo.
- 35 14. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 2, en la que dicho alquilnaftilo C1-C4 es naftilo sustituido con metilo, etilo, propilo o butilo, o combinaciones de los mismos.
- 40 15. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 2, en la que al menos un conjunto de sustituyentes, R o R1 es un grupo donador de electrones que está unido directamente a la 4,4'-sustituida 2,2', 6,6'-bifenildiamina.
16. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 1, en la que la amina está presente en una cantidad del 0,05 al 1,5 % p/p.
- 45 17. La composición dental fotopolimerizable según la reivindicación 1 en la que dicho monómero es un (met)acrilato monofuncional o un (met)acrilato polifuncional.

Fig. 1: Estructura molecular de TMFBP

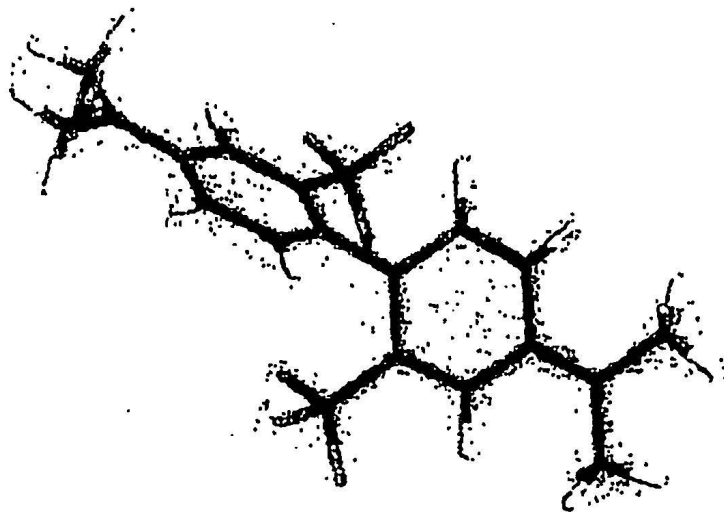


Fig. 2

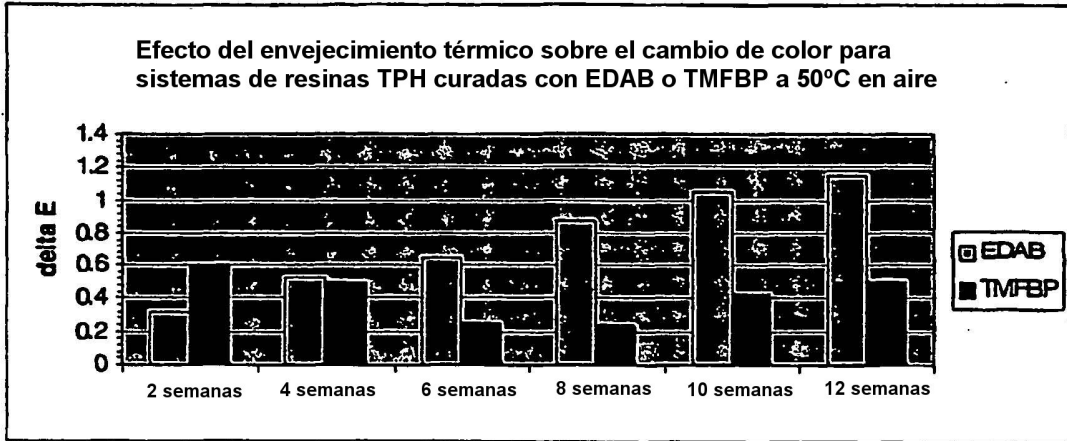


Fig .3

