

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 904**

51 Int. Cl.:

C08F 24/00 (2006.01)
C07C 271/20 (2006.01)
C07C 271/40 (2006.01)
C07D 251/08 (2006.01)
C07D 251/34 (2006.01)
C07D 273/04 (2006.01)
C08F 220/34 (2006.01)
C07C 271/24 (2006.01)
A61K 6/083 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2009 PCT/US2009/060168**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.04.2010 WO10042818**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2009 E 09819945 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2346910**

54 Título: **Monómeros de carbamato-metacrilato y su uso en aplicaciones dentales**

30 Prioridad:

09.10.2008 US 104139 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.01.2017

73 Titular/es:

**SEPTODONT CONFI-DENTAL DIVISION (100.0%)
416 South Taylor Avenue
Louisville, CO 80027, US**

72 Inventor/es:

**TRUJILLO-LEMON, MARIANELA;
WALL, KRISTIN, LINDSAY;
ESQUIBEL, KRISTINA;
BOULDEN, JORDAN;
DOCKTOR, AMY, J.;
SHELTON, ZACHARY, R. y
BRACHO-TROCONIS, CORA**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 597 904 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

Monómeros de carbamato-metacrilato y su uso en aplicaciones dentales

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, a monómeros que contienen carbamato-metacrilatos o derivados de carbamato-metacrilatos, procesos para la fabricación de los monómeros, y composiciones que comprenden los monómeros. La presente invención se refiere también a métodos de uso de los monómeros, tales como en aplicaciones dentales, y, en particular, resinas de restauración dental.

Antecedentes de la invención

10 Las composiciones para aplicaciones dentales consisten generalmente en monómeros de tipo acrílico que reaccionan "en-comando" a través de una cadena de crecimiento, mecanismo de radicales libres. Los sistemas de dimetacrilato conocidos en la técnica son populares para los empastes dentales y otras prótesis dentales debido a su combinación única de propiedades, tales como la polimerización rápida de los radicales libres, buenas propiedades mecánicas y un aspecto estético. Los monómeros acrílicos de uso general en el campo de la odontología son grupos básicos generalmente alifáticos lineales o parcialmente aromáticos con una funcionalidad metacrilato terminal, tal como 2,2-
15 bis[p-(2'-hidroxi-3'-metacriloxipropoxi)fenil]-propano (comúnmente denominado como BisGMA) y dimetacrilato de uretano (comúnmente denominado como UDMA). (Figura 1)

A pesar de que tales monómeros están presentes en una amplia gama de materiales de restauración dental comerciales, tales monómeros no están sin desventajas. Por lo general son monómeros extremadamente viscosos y por lo general se diluyen con monómeros acrílicos, tales como trietilenglicoldimetacrilato (TEGDMA), entre otros (Figura 2).
20 Los monómeros acrílicos convencionales y sus polímeros tienen varias deficiencias críticas que limitan su rendimiento clínico en composiciones de restauración dental. Por ejemplo, los monómeros de dimetacrilato existentes presentan relativamente baja conversión, contracción de polimerización excesiva, falta de tenacidad y absorción excesiva de agua, que son propiedades indeseables. Los sistemas conocidos a menudo sólo pueden alcanzar una conversión de doble enlace final del 55 a 65 por ciento, que no sólo contribuye a propiedades mecánicas insuficientes y resistencia al
25 desgaste, sino que también pone en peligro la biocompatibilidad de los materiales debido a monómeros lixiviables, sin reaccionar. Además, los monómeros de dimetacrilato existentes a menudo presentan una importante contracción volumétrica durante la polimerización y la tensión de contracción inducida da lugar a un fallo adhesivo diente-compuesto, inicio de microfiltración y caries corrientes, que pueden reducir significativamente la longevidad y la utilidad del compuesto de restauración dental. Los intentos de aumentar la conversión final de doble enlace para reducir los
30 monómeros sin reaccionar desafortunadamente conducen a un aumento en la contracción volumétrica y tensión de contracción.

Se han reportado varios enfoques para aumentar la conversión y reducir la contracción de curado. La cantidad de contracción de curado se puede reducir en cierta medida por el aumento del contenido de relleno. Sin embargo, cuando el contenido de relleno es demasiado alto, a veces es difícil de mezclar los materiales de carga con resinas orgánicas.
35 Los enfoques químicos para aumentar la conversión y reducir la contracción de curado se han centrado principalmente en el desarrollo de nuevos monómeros. Una alternativa que se ocupa de las deficiencias presentes en las resinas comunes es el uso de derivados de metacrilato con altos pesos moleculares. Sin embargo, por lo general, la síntesis de estos monómeros a menudo requiere varias etapas de reacción y de purificación y/o se produce a altas temperaturas. Por lo tanto, existe una necesidad no satisfecha en la técnica de monómeros que se pueden producir en un número
40 relativamente mínimo de etapas y que pueden proporcionar un potencial reducido para la toxicidad, reducción de la contracción de polimerización, y aumento de la conversión. La presente invención satisface las necesidades no cubiertas de la técnica proporcionando derivados de carbamato-metacrilato multifuncionales con tales propiedades.

Descripción de la técnica relacionada

45 La Patente de los Estados Unidos No. 3,425,988 revela composiciones sellantes de poliacrilato polimerizable que contienen un monómero de acrilato terminado y un iniciador de polimerización peroxi.

La Patente de los Estados Unidos No. 4,383,826 revela aductos de diisocianatos polimerizables y éteres de alquilo de metacrililoilo, alcoxibencenos y alcoxicicloalcanos. La Patente de los Estados Unidos No. 4,383,826 revela el uso de estos compuestos en composiciones para el cemento óseo, rellenos para cavidades, y adhesivos de ortodoncia.

50 La Patente de los Estados Unidos No. 6,653,375 revela uretano di(met)acrilato derivados de 1-3-bis(1-isocianato-1-metiletil) benceno y el uso de estos derivados en materiales dentales.

La Patente de los Estados Unidos No. 4,362,888 revela compuestos dimetilacrilato polimerizables que se pueden utilizar en composiciones para aplicaciones dentales, y un método de polimerización de los compuestos in situ en los dientes.

La Publicación de la Solicitud de la Patente de los Estados Unidos No. 2005/0267254 revela compuestos de uretano funcionalizados que son útiles como resinas termoendurecibles para la industria del embalaje de la electrónica. La Publicación de la Solicitud de la Patente de los Estados Unidos No. 2005/0267254 revela que los compuestos se pueden preparar poniendo en contacto un compuesto que lleva hidroxilo con un isocianato.

5 La Publicación Internacional PCT WO 2005/107626 revela dimetacrilatos derivados del dímero ácido y sistemas de polímeros para su uso como resinas de restauración dental.

Atai et al., "Synthesis, characterization, shrinkage and curing kinetics of a new low-shrinkage urethane dimethacrylate monomer for dental applications," *Dental Materials*, 23 (2007): pp. 1030-1041, revela monómeros de resina de dimetacrilato de uretano (IP-UDMA) a base de isoforona. Atai et al. revela que el monómero se sintetiza mediante una
10 reacción de polietilenglicol 400 y diisocianato de isoforona, seguido de una reacción con 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) para terminar con grupos terminales metacrilato.

Buruiana et al., "Synthesis of oligomeric urethane dimethacrylates with carboxylic groups and their testing in dental preparados," *J Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 45 (2007): pp. 1956-1967, revela secuencias de oligómeros de dimetacrilato de uretano carboxilo con poli (óxido de etileno) en la estructura, y su uso en materiales
15 dentales.

Moszner et al., "A partially aromatic urethane dimethacrylate as a new substitute for Bis-GMA in restorative preparados," *Dental Materials*, 24 (2008): pp. 694-699, revela dimetacrilatos de uretano parcialmente aromáticos en restauradores dentales compuestos basados en la resina curada visiblelight. Moszner et al. revela el uso de los dimetacrilatos como un sustituto de Bis-GMA.

20 Mitra S., "Dental preparados prepared from resin matrices containing ethylenically unsaturated carbamoyl isocyanurates," *Polymer Preprints*, 1997, 38(2): pp. 103-4, revela compuestos polimerizables funcionalizado de metacrilato. Mitra también revela materiales de matriz de resina para preparados en los que el anillo de isocianurato sirve como un punto focal para la obtención de una red de resina reticulada.

25 La Publicación Internacional PCT WO 2009/042574 revela monómeros a base de metacrilato que contienen un enlace uretano, proceso para su producción y usos. Los monómeros de metacrilato de uretano descritos en esta invención se basan en el núcleo de bisfenol A.

Todas las referencias citadas en este documento se incorporan por referencia en su totalidad.

Resumen de la invención

30 Existe una necesidad no satisfecha de monómeros que se pueden producir en un número relativamente mínimo de etapas y que pueden tener un potencial reducido de toxicidad, contracción de polimerización reducida, y aumento de la conversión.

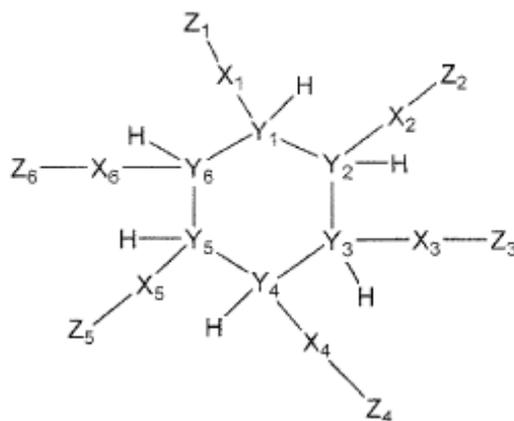
La presente invención proporciona monómeros que contienen carbamato metacrilatos o derivados de carbamato-metacrilatos, y composiciones que comprenden tales monómeros.

35 La presente invención también proporciona métodos para la producción de monómeros que contienen carbamato-metacrilatos o derivados de carbamato-metacrilatos.

La presente invención también proporciona métodos de uso de monómeros que contienen carbamato-metacrilatos o derivados de carbamato metacrilatos en aplicaciones dentales.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a monómeros que tienen la fórmula (I):



en donde:

5 - la estructura del anillo de fórmula (I) es saturada o contiene hasta tres insaturaciones; Y_1 - Y_6 , cada uno independiente de los otros, se selecciona del grupo que consiste en: C, O, N, y S, en donde al menos uno de Y_1 - Y_6 es O, N, o S, con la condición de que preferiblemente al menos dos de Y_1 - Y_6 sea C, y en donde:

(i) cuando uno cualquiera de Y_1 - Y_6 sea O, S, o un nitrógeno insaturado, entonces el correspondiente H, X_1 - X_6 y Z_1 - Z_6 están ausentes, y

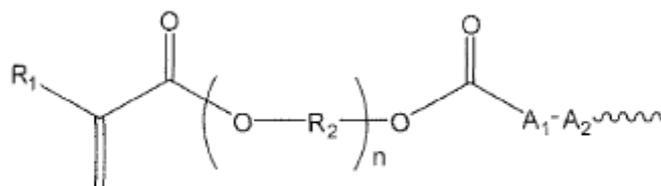
(ii) cuando uno cualquiera de Y_1 - Y_6 es un nitrógeno saturado o un carbono insaturado, entonces el correspondiente H está ausente;

10 - X_1 - X_6 , cada uno independiente de los otros, es un enlace directo, o se selecciona del grupo que consiste en: =O, =S, y R_x , en donde R_x es un grupo C_1 - C_{10} que tiene opcionalmente al menos una insaturación, ramificación y/o ciclo, que es sustituido hasta 4 veces o no sustituido, y que puede estar interrumpido por al menos un O o S, en donde los sustituyentes son cada uno independientemente seleccionados del grupo que consiste en -OH, -OR, =O, =S, -O₂CR, -SH, -SR, -SOCR, -NH₂, -NHR, -N(R)₂, -NHCOR, -NRCOR, -I, -Br, -Cl, -F, -CN, -CO₂H, -CO₂R, -CHO, -COR, -CONH₂, -CONHR, -CON(R)₂, -COSH, -COSR, -NO₂, -SO₃H, -SOR, y -SO₂R, en donde R es un alquilo lineal, ramificado o cíclico de uno a diez átomos de carbono,

15 - Z_1 - Z_6 , cada uno independiente de los otros, se selecciona del grupo que consiste en:

(a) H;

(b) un radical de fórmula (II):



(II)

20 en donde:

- R_1 se selecciona del grupo que consiste en: H y R_x , como se describe anteriormente,

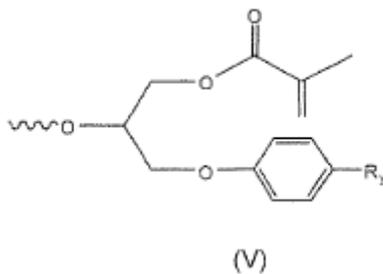
- R_2 es R_x , como se describe anteriormente;

- n es un número entero de 1 a 10,

25 - A_1 es un enlace directo o R_x , como se describe anteriormente; y

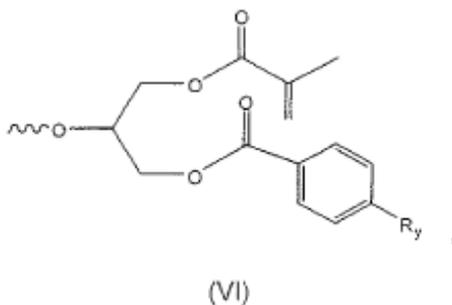
- A_2 se selecciona del grupo que consiste en O y NH;

(c) un radical de fórmula (V):



en donde R_y se selecciona del grupo que consiste en H, CH_3 , CH_2CH_3 , $C(CH_3)_3$, OH, COOH, anhídrido, $O=P(OH)_2$, y $=P(CH_2)_m(OH)_2$, y en donde $m = 1$ a 4 ; y

5 (d) un radical de fórmula (VI):



en donde R_y es como se describe anteriormente;

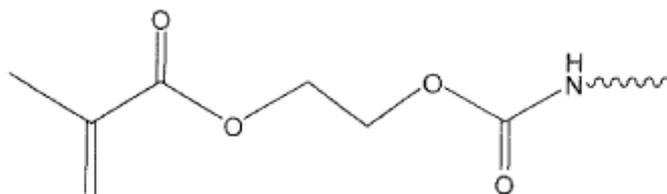
con la condición de que al menos uno, preferiblemente al menos dos, más preferiblemente al menos tres, de Z_1-Z_6 es independientemente un radical de fórmula (II), (V) o (VI),

10 y en donde cuando uno cualquiera de X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 , o X_6 es H, =O, o =S, entonces el respectivo Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5 , o Z_6 está ausente.

En realizaciones preferidas de la invención, al menos dos, y más preferiblemente, tres, de Y_1-Y_6 son O, N, o S. En realizaciones preferidas, al menos dos, y preferiblemente al menos tres de Y_1-Y_6 es C. En realizaciones preferidas, al menos dos, y más preferiblemente, tres, de Y_1-Y_6 son N.

15 En realizaciones preferidas, al menos uno, y más preferiblemente, dos, de X_1-X_6 son =O o =S. En realizaciones preferidas, al menos uno de X_1-X_6 es R_x .

En realizaciones preferidas, uno o más de Z_1-Z_6 es la siguiente:



En realizaciones preferidas, en la fórmula (II), R_1 es un CH_3 .

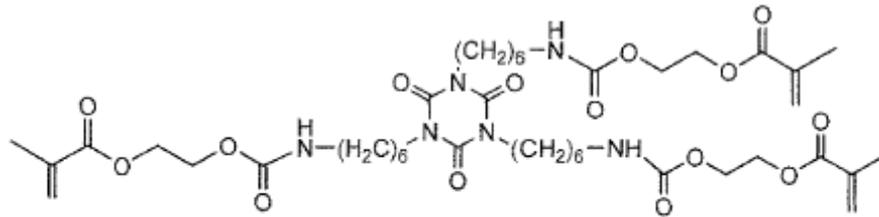
20 En realizaciones preferidas, en la fórmula (II), R_2 es un alquilo C_2 .

En realizaciones preferidas, en la fórmula (II), n es 1.

En realizaciones preferidas, en la fórmula (II), A_1 es un enlace directo.

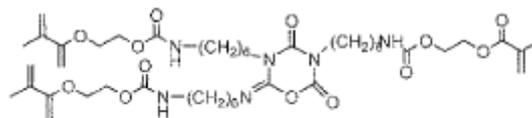
En realizaciones preferidas, en la fórmula (II), A_2 es NH.

La presente invención también se refiere a un compuesto de fórmula (Ia):



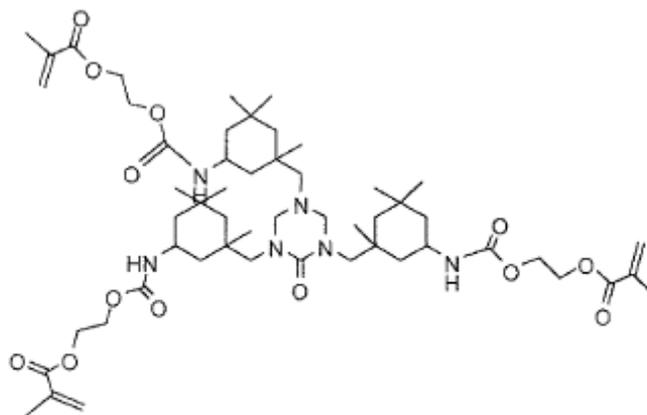
(Ia)
(DNTCTMA)

La presente invención también se refiere a un compuesto de fórmula (Ib):



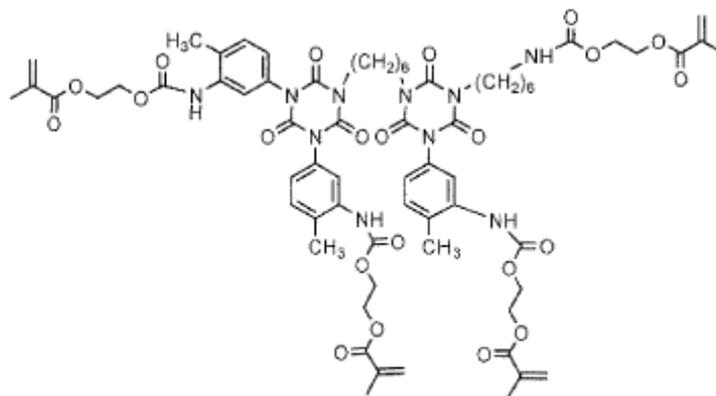
(Ib)
(DXPTCTMA)

5 La presente invención también se refiere a un compuesto de fórmula (Ic):



(Ic)
(DZTCTMA)

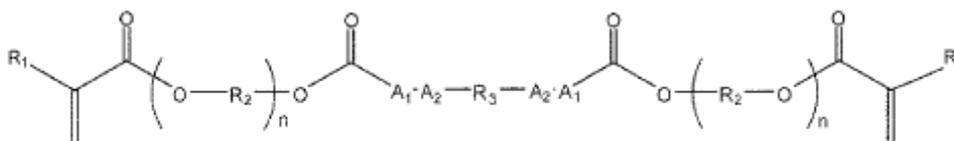
La presente invención también se refiere a un compuesto de fórmula (Id):



(Id)

(DHLTetCTetMA)

La presente invención también se refiere a un compuesto de fórmula (III)



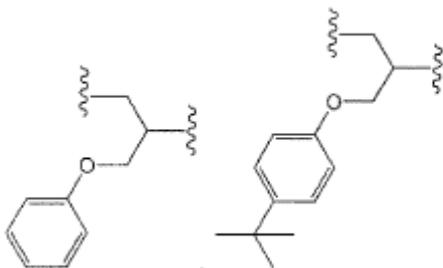
(III)

en donde:

- 5 - R₁ es como se describe anteriormente,
- R₂ es C₁-C₂₅, preferiblemente C₂ a C₁₈, más preferiblemente C₂ a C₄ o C₉ a C₁₇, grupo, que tiene opcionalmente al menos una insaturación, ramificación y/o ciclo, que es sustituido hasta 4 veces o no sustituido, y que puede estar interrumpido por al menos un O o S, en donde los sustituyentes son cada uno independientemente seleccionados del grupo que consiste en -OH, -OR, =O, =S, -O₂CR -SH, -SR, -SOCR, -NH₂, -NHR, -N(R)₂, -NHCOR, -NRCOR, -I, -Br, -Cl, -F, -CN, -CO₂H, -CO₂R, -CHO, -COR, -CONH₂, -CONHR, -CON(R)₂, -COSH, -COSR, -NO₂, -SO₃H, -SOR, y -SO₂R, en donde R es un alquilo lineal, ramificado o cíclico de uno a diez átomos de carbono, -R₃ es un grupo C₆-C₅₀, preferiblemente C₆ a C₂₅, más preferiblemente C₆ a C₁₅, que tiene opcionalmente al menos una insaturación, ramificación o ciclo, que es sustituido hasta 4 veces o no sustituido y que puede estar interrumpido por al menos un O o S, en donde los sustituyentes son cada uno independientemente seleccionados del grupo que consiste en -OH, -OR, =O, =S, -O₂CR, -SH, -SR, -SOCR, -NH₂, -NHR, -N(R)₂, -NHCOR, -NRCOR, -I, -Br, -Cl, -F, -CN, -CO₂H, -CO₂R, -CHO, -COR, -CONH₂, -CONHR, -CON(R)₂, -COSH, -COSR, -NO₂, -SO₃H, -SOR, y -SO₂R, en donde R es como se describe anteriormente; y n, A₁, y A₂ son como se describe anteriormente.
- 10
- 15

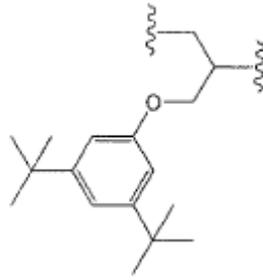
En realizaciones preferidas, en la fórmula (III), R₁ es un CH₃.

En realizaciones preferidas, en la fórmula (III), R₂ es un alquilo C₂ o se selecciona del grupo que consiste en:



20

Y

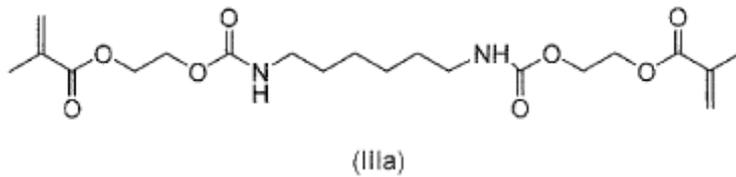


En realizaciones preferidas, en la fórmula (III), n es 1.

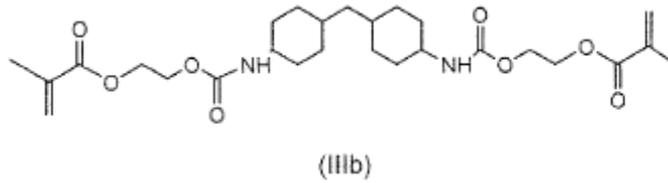
En realizaciones preferidas, en la fórmula (III), A₁ es un enlace directo.

En realizaciones preferidas, en la fórmula (III), A₂ es NH.

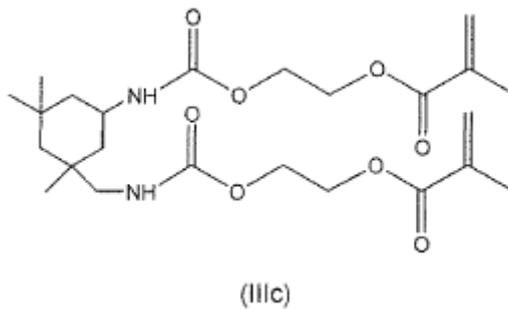
5 La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIa):



La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIb)

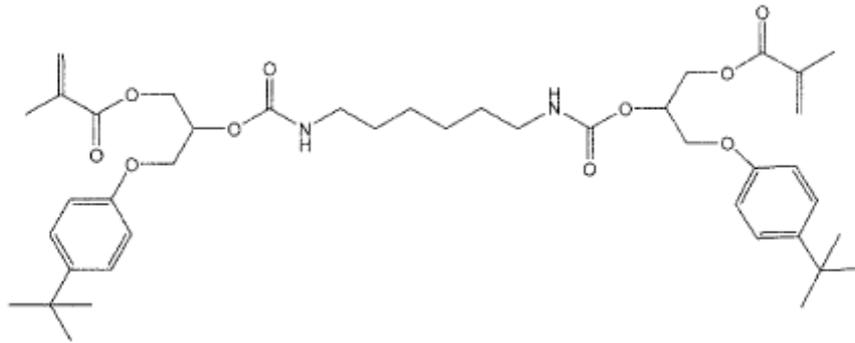


La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIc):



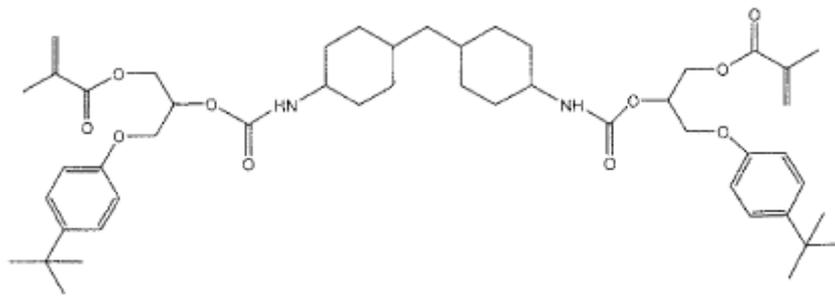
10

La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIId):



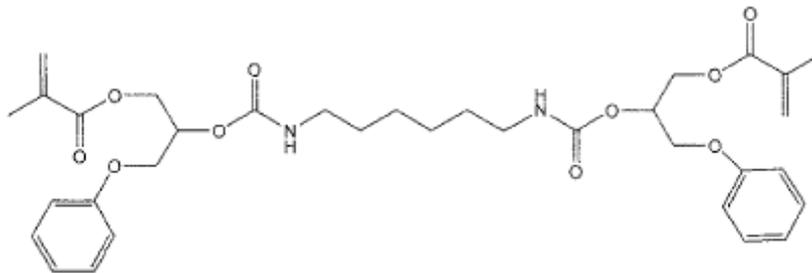
(IIIId)

La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIe):



(IIIe)

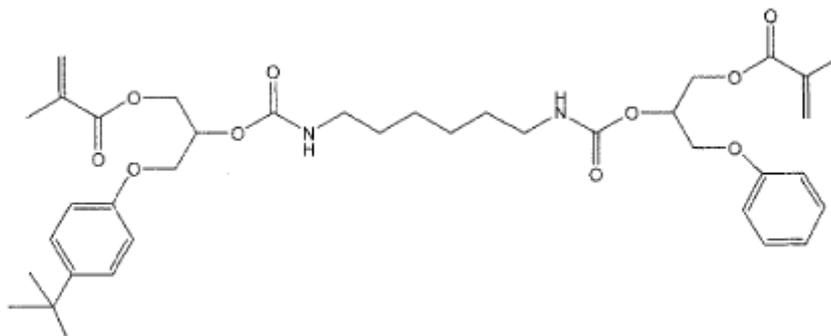
La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIff):



(IIIff)

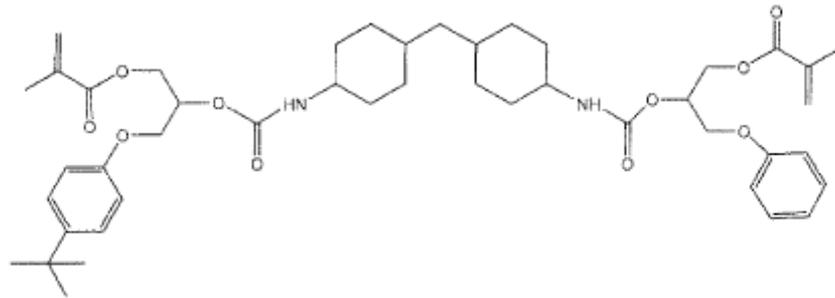
5

La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIg):



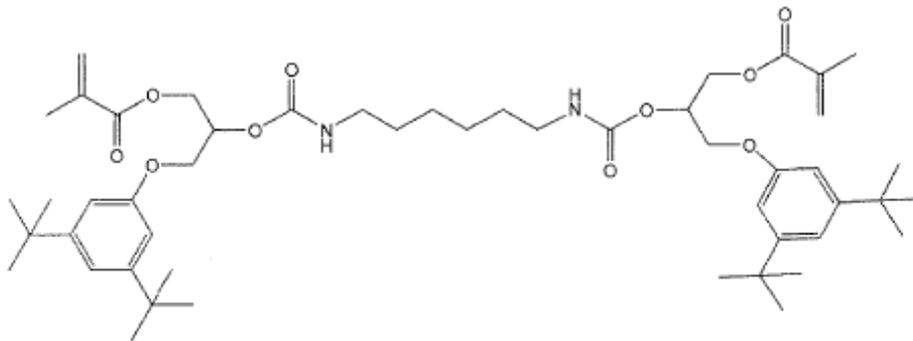
(IIIg)

La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIh):



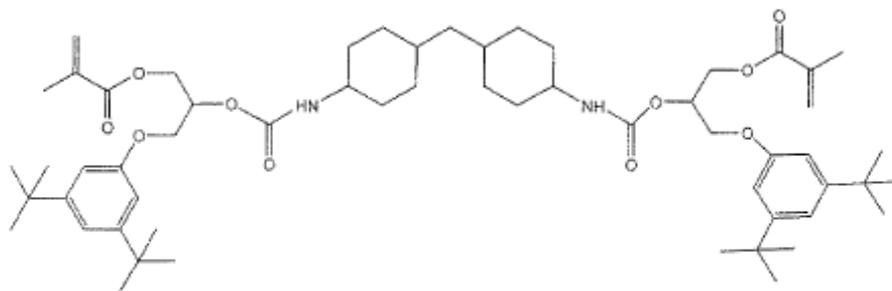
(IIIh)

La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIi):



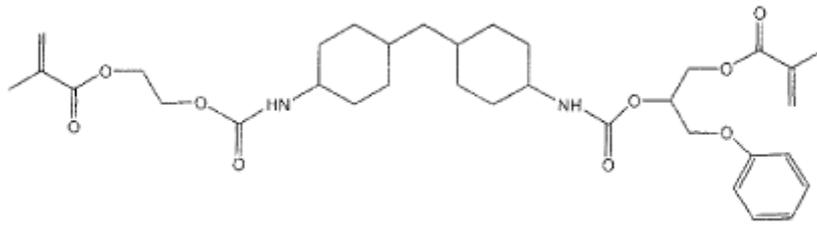
(IIIi)

5 La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIj):



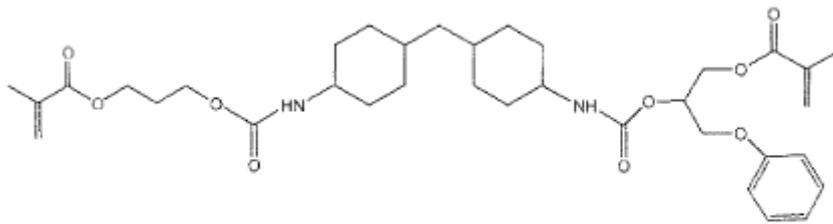
(IIIj)

La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIk):



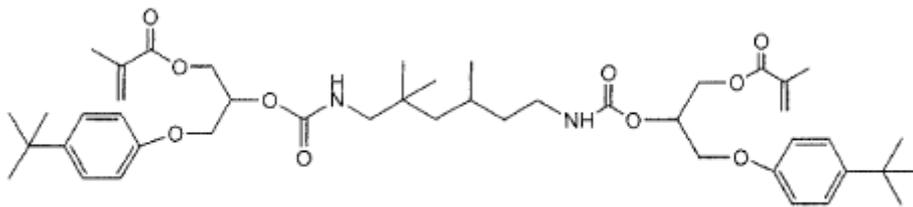
(IIIk)

La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIl):



(IIIl)

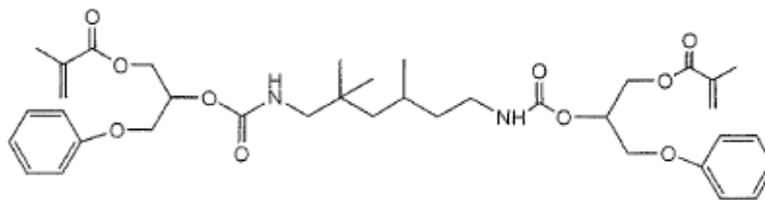
La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIm):



(IIIm)

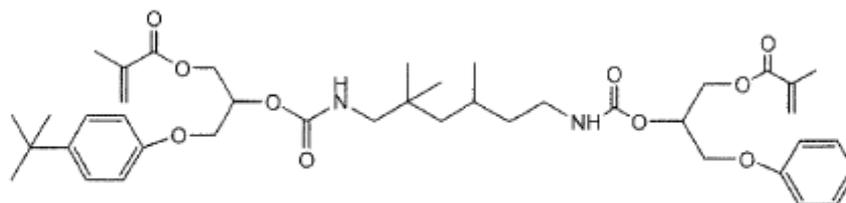
5

La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIn):



(IIIn)

La presente invención también se refiere al compuesto de fórmula (IIIo):



(IIIo)

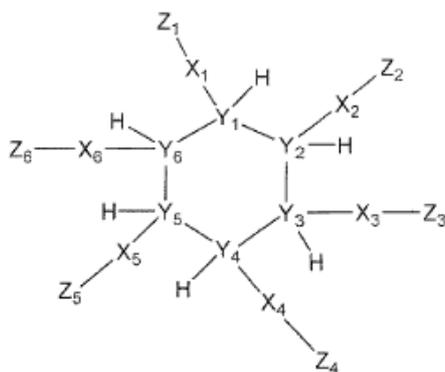
Sin limitarse a la teoría, la naturaleza voluminosa de los compuestos parece permitir la menor contracción de polimerización, además de un aumento de la conversión, debido a la flexibilidad significativa y la densidad de reticulación reducida.

- 5 Se conoce en la técnica que por lo general la contracción de volumen es influenciada por dos efectos diferentes: la sustitución de la distancia van der Waals de los monómeros mediante enlaces covalentes durante la polimerización, y la densidad de empaquetamiento de los monómeros. En comparación con BisGMA, algunas realizaciones de los monómeros de la presente invención tienen un mayor volumen molecular y un número de funcionalidades, que puede conducir a una red de polímeros menos apretados después de la polimerización, dando como resultado diferencias de densidad más pequeñas entre monómeros y polímeros y, por consiguiente, contracción de volumen más pequeña.
- 10 Las realizaciones preferidas de los monómeros de la presente invención tienen biocompatibilidad mejorada en comparación con compuestos tales como BisGMA y EBPADMA.

La presente invención también se refiere a proceso para preparar los compuestos descritos anteriormente.

La presente invención se refiere a un proceso para la producción del compuesto de fórmula (I), que comprende la reacción de:

- 15 1) un compuesto de fórmula (Is):



(Is)

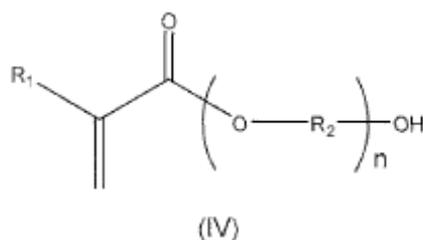
en donde Y₁-Y₆ son como se definen para la fórmula (I);

en donde X₁-X₆ son como se definen para fórmula (I); y

- 20 y en donde Z₇-Z₁₂, independiente de los otros, se seleccionan del grupo que consiste en H, -N=C=O, y -COOH, con la condición de que al menos uno de Z₇-Z₁₂ sea N=C=O o -COOH; y en donde cuando uno cualquiera de X₁-X₆ sea H, =O, o =S, entonces el respectivo Z₇-Z₁₂ está ausente; con

(2) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

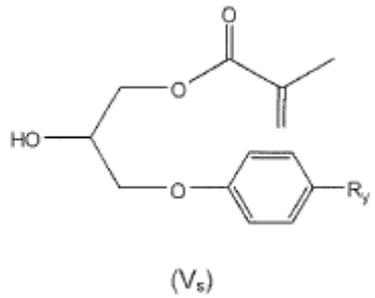
- (a) un compuesto de fórmula (IV):



(IV)

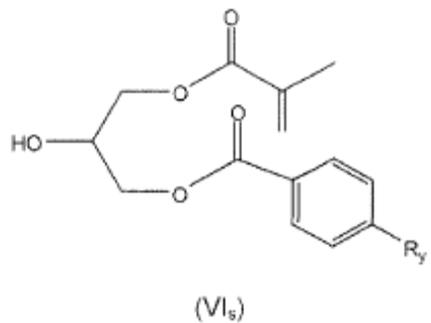
- 25 en donde R₁, R₂ y n son como se definen para la fórmula (II):

- b) un compuesto de fórmula (Vs):



en donde R_y es como se define en la fórmula (V); y

c) un compuesto de fórmula (VI_s):

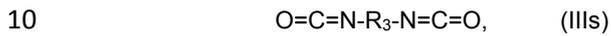


5 en donde R_y es como se define en la fórmula (VI).

La presente invención también se refiere a un proceso para la producción del compuesto de fórmula (III), que comprende la reacción de:

(1) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

(a) un compuesto de fórmula (III_s):



en donde R₃ es como se define para la fórmula (III), y

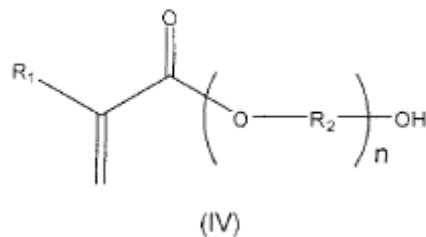
(b) un compuesto de fórmula (III_t):



en donde R₃ es como se define para la fórmula (III);

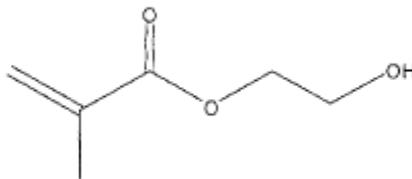
15 con

(2) un compuesto de fórmula (IV):



en donde R₁, R₂ y n son como se definen para la fórmula (III).

En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula (IV) es metacrilato de hidroxietilo (HEMA):



- En una realización preferida, los procesos para producir el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (III), comprenden además el uso de uno o más catalizadores, preferiblemente los catalizadores seleccionados del grupo que consiste en: aminas terciarias, compuestos organometálicos, y compuestos inorgánicos. En realizaciones preferidas, los compuestos organometálicos se seleccionan del grupo que consiste de dilaurato de dibutil estaño (DBTDL), dilaurato de dioctil estaño (DOTDL), y el compuesto inorgánico es acetilacetato de zirconio. En realizaciones más preferidas, el catalizador es dilaurato de dibutil estaño (DBTDL).
- En algunas realizaciones de la presente invención, los procesos para producir el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (III), comprenden además el uso de uno o más estabilizadores. En realizaciones preferidas, el estabilizador se selecciona del grupo que consiste en: una hidroquinona, una p-benzoquinona, y un p-butyl-hidroxitolueno. En realizaciones más preferidas, el estabilizador es hidroquinona monometiléter (MEHQ) o 2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT).
- En realizaciones preferidas de la presente invención, los procesos para producir el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (III), se producen a una temperatura de aproximadamente 0 a 100°C, más preferiblemente 0 a 80°C, y más preferiblemente de 20 a 50°C.
- En realizaciones preferidas de la presente invención, los procesos para producir el compuesto de fórmula (I) y el compuesto de fórmula (III), se producen durante un período de tiempo de entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 5 días, más preferiblemente entre aproximadamente 12 a 60 horas, y más preferiblemente entre aproximadamente 18 a aproximadamente 48 horas.
- La presente invención también se refiere a composiciones que comprenden los compuestos de fórmula (I) o compuestos de fórmula (III). La presente invención también se refiere a composiciones que comprenden uno o más de los compuestos de fórmula (IIIa), (IIIb), (IIIc), (Ia), (Ib), (Ic), o (Id).
- En algunas realizaciones, las composiciones comprenden además uno o más monómeros, tales como monómeros de alto peso molecular, que pueden ayudar en la reducción de la contracción de volumen. En realizaciones preferidas, las composiciones comprenden además uno o más monómeros diluyentes, que pueden ser utilizados para disminuir la viscosidad de las composiciones. Ejemplos de comonómeros que pueden estar presentes en la composición incluyen, pero no se limitan a: monómeros hidrófobos de baja viscosidad, tales como EBPADMA, UDMA, DDCDMA, DAOHDMA, dimetacrilato de 1,6 hexanodiol (HDDMA), dimetacrilato de 1,4 butanodiol, dimetacrilato de 1,9 nonanodiol, metacrilato de undecilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de norbornilo, metacrilato de isobornilo y metacrilato de n-octilo. El comonómero comprende preferiblemente al menos un grupo funcional que produce polímero de fases separadas en la polimerización. En algunas realizaciones, la separación de fases durante la polimerización representa una baja contracción y tensión reducida a pesar de los altos niveles de conversión.
- En realizaciones preferidas, las composiciones comprenden además uno o más compuestos o materiales de relleno. La composición puede contener cualquier material de relleno adecuado para uso en aplicaciones dentales, incluyendo, pero no limitando a, compuestos inorgánicos silanizados. Los materiales de relleno incluyen, pero no se limitan a, compuestos que pueden aumentar la viscosidad y aumentar la fuerza.
- En realizaciones preferidas, las composiciones pueden comprender materiales de relleno seleccionados del grupo que consiste en: sílica, vidrio de silicato, cuarzo, silicato de bario, silicato de estroncio, borosilicato de bario, borosilicato de estroncio, borosilicato, alúmina, zirconia, óxido de estaño, y fluoruro de iterbio.
- En algunas realizaciones, las composiciones pueden comprender pigmentos o agentes colorantes, inhibidores, y/o sistemas iniciadores.
- En realizaciones preferidas en donde la composición comprende un compuesto de relleno, los tamaños de partícula de los uno o más compuestos de relleno están entre aproximadamente 0.001 a aproximadamente 5.0 micrómetros.
- La presente invención también se refiere a métodos de uso de los compuestos de fórmula (I) y la fórmula (III). En realizaciones preferidas, los compuestos se usan en aplicaciones dentales.
- Ejemplos de aplicaciones dentales apropiados incluyen, pero no se limitan a adhesivos dentales; cementos de resina dentales permanentes y temporales; fotocurado y compuestos dentales nanohíbrido, microhíbrido, e híbridos para cura

química; compuestos fluidos nanohíbridos y microhíbridos dentales; materiales de restauración autoadhesivos; material de relleno temporal; material de acumulación del núcleo; y selladores de fosas y fisuras.

5 En algunas realizaciones, los compuestos de la presente invención, o mezclas de las composiciones se pueden utilizar para la fabricación de materiales de restauración dental, con o sin relleno. En algunas realizaciones, los compuestos se pueden colocar directamente en la boca y curado/polimerizado in situ, o pueden ser fabricados fuera de la boca y luego adheridos en su lugar dentro de la boca.

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra las estructuras químicas de los monómeros básicos que se utilizan por lo general en aplicaciones dentales, tales como Bis-GMA, EBPADMA y UDMA

10 La figura 2 muestra la estructura química de los monómeros básicos disponibles comercialmente usados en la presente invención

La figura 3 muestra las estructuras químicas de TEGDMA, HDDMA, DCP y TMPTMA, que son monómeros diluyentes.

La figura 4 muestra las estructuras químicas de los monómeros diluyentes tipo dímero ácidos utilizados en la presente invención

15 La figura 5 es un ejemplo de los espectros de infrarrojo medio inicial y final de una mezcla de reacción.

La figura 6 muestra la cinética de polimerización de monómeros de acuerdo con la presente invención y otros monómeros de dimetacrilato de uso general en materiales de restauración dental

20 La figura 7 muestra la cinética de polimerización de los sistemas de copolímero utilizando los monómeros de la presente invención en diluyentes dímero ácidos, en comparación con una muestra de control de BisGMA/TEGDMA 70/30% en peso.

La figura 8 muestra un gráfico de tensión de polimerización frente a la conversión, que compara las formulaciones de resina de acuerdo con la presente invención, con una muestra de control de BisGMA/TEGDMA 70/30% en peso.

La figura 9 muestra un gráfico de los valores de conversión de composiciones experimentales microhíbrido utilizando nuevos monómeros en comparación con la conversión de productos comerciales microhíbridos e híbridos.

25 La figura 10 muestra un gráfico de los valores de contracción de volumen de composiciones microhíbridadas, utilizando nuevos monómeros en comparación con los de productos comerciales microhíbridos e híbridos

La figura 11 muestra gráficos de valores de resistencia a la flexión y módulo de Young de composiciones utilizando los nuevos monómeros en comparación con los de productos comerciales microhíbridos e híbridos

30 La tabla 1 muestra los valores de viscosidad, conversión, índice de refracción, contracción de volumen, resistencia a la flexión y módulo de monómeros, incluyendo monómeros de la presente invención.

La tabla 2 muestra los valores de viscosidad, conversión, índice de refracción, contracción de volumen, resistencia a la flexión y módulo de una variedad de formulaciones de comonómeros, incluyendo los que contienen monómeros de la presente invención, así como la resina de control de BisGMA/TEGDMA.

35 La tabla 3 muestra los resultados para las composiciones Microhíbrido, consistencia, profundidad de curado, conversión, contracción de volumen, resistencia a la flexión, módulo, resistencia a la tracción diametral (DTS) y resistencia a la compresión (CS).

La tabla 4 muestra los resultados para las composiciones Nanohíbrido, consistencia, profundidad de curado, conversión, contracción de volumen, resistencia a la flexión, módulo, resistencia a la tracción diametral (DTS) y resistencia a la compresión (CS).

40 La tabla 5 muestra los resultados para las composiciones NanoDímero, consistencia, profundidad de curado, conversión, contracción de volumen, resistencia a la flexión, módulo, resistencia a la tracción diametral (DTS) y resistencia a la compresión (CS).

La tabla 6 muestra los resultados para las composiciones de sellante de fosas y fisuras, conversión, contracción de volumen, resistencia a la flexión y módulo. Un producto comercial también se muestra para comparación.

45 Ejemplos

Ejemplo 1

Materiales, métodos e instrumentos:

5 Espectros infrarrojos FT de películas delgadas entre los cristales de KBr se registraron en un espectrómetro Nicolet Nexus 670. Los espectros ^1H RMN y ^{13}C RMN desacoplado se obtuvieron en un espectrómetro Varian Inova 500-MHz utilizando CDCl_3 como solvente. Las viscosidades de los monómeros se midieron en monómeros puros a 25°C con un viscosímetro de placas paralelas (CAP 2000+; Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, MA). La prueba se realizó con husillos CAP-S-01 (900 rpm) o CAP-S-06 (200 rpm), dependiendo de la viscosidad de la resina durante 15 segundos. El índice de refracción (n_D) se midió con un Atago 1310 DR-A1 (según el principio de medida de Abbe) a 20°C .

10 Para inducir la fotopolimerización un sistema iniciador de luz visible que consiste en 0,4% en peso de canforquinona y 0,8% en peso de etil 4-*N,N*-dimetilaminobenzoato se mezclaron con los monómeros. Se realizaron estudios de fotopolimerización dinámicos y estáticos con la unidad de la luz visible de curado (energía de curado máxima) en las muestras preparadas con un anillo de Delrin (dimensiones internas: 1.25 mm de espesor y diámetro de 12.5 mm) intercalado entre cubreobjetos de vidrio irradiado durante 40 s a 400 mW/cm^2 . Las mediciones dinámicas y estáticas de la conversión de monómeros de metacrilato se llevaron a cabo con la transmisión de espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) (Nexus 670, Nicolet). Los valores de conversión se determinaron a partir del cambio en el área del pico de la absorción sobretono de metacrilato (= C-H en 6165 cm^{-1}) antes y después de la polimerización. Muestras por triplicado de cada monómero se polimerizaron y se analizaron. La contracción volumétrica después de la polimerización de gel se midió utilizando un linómetro ACTA (Academic Center for Dentistry Amsterdam, Department of Materials Science, Amsterdam, Países Bajos). Las mediciones de tensión de contracción se llevaron a cabo utilizando un dispositivo diseñado y fabricado en Paffenbarger Research Center of American Dental Association Foundation (ADAF), denominado como tensiómetro. La resistencia a la flexión y módulo de elasticidad se determinaron según la norma ISO 4049, en un sistema de ensayo universal hidráulico (Instron, Norwood, MA). Para las mediciones de resistencia a la compresión (CS) y resistencia a la tracción diametral, se prepararon 6 muestras de cada material. La forma de las muestras y las mediciones se llevaron a cabo de acuerdo con American National Standard/American Dental Association (ANSI/ADA) Especificación No. 27 para Odontología, utilizando la máquina universal de ensayos descrita anteriormente.

30 Los compuestos fueron preparados bajo la exclusión de la luz y el uso de un mezclador de velocidad (DAC 150 FVZ) el relleno estaba mezclando en partes con la mezcla de resina foto activada. La cantidad de carga añadida se determinó de acuerdo con las propiedades de manipulación deseadas del material y luego se llevó a cabo la prueba de consistencia de acuerdo con ANSI/ADA Especificación No. 27 descrito anteriormente.

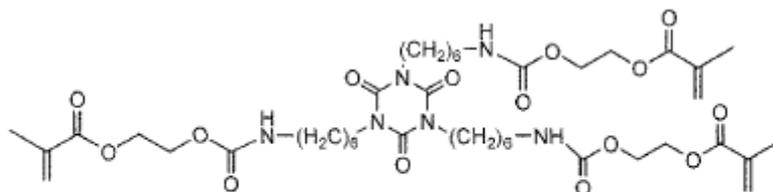
Las figuras 5, 6, 7, 8, 9 y 11 y las tablas 1 a 6 muestran los resultados de los experimentos descritos anteriormente.

Ejemplo 2

Caracterización y síntesis de monómero no aromático

35 El procedimiento general para la síntesis de los materiales involucrados, mezcla en un matraz de tres bocas el diisocianato correspondiente, con 2.01 equivalentes de hidroxil etil metacrilato. 2,6-di-*tert*-butil-*p*-cresol (BHT) se utilizó como inhibidor de la polimerización. Una vez que los reactivos se mezclan bien juntos aproximadamente 0.01% en peso (basándose en el contenido de isocianato) de dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) se han adicionado. La mezcla de reacción se agitó a $50\text{--}60^\circ\text{C}$, durante 18 a 24 horas. La finalización de la reacción se verificó mediante FT-IR cuando la banda NCO a 2273 cm^{-1} no se observa ya en los espectros Figura 3. Los procedimientos de reacción típicos se describen a continuación:

1. Síntesis de DNTCTMA



(1a)

Una mezcla de Desmodur N3600 5.0458 g (0.01 moles), 4.0856 g (0.0307mol, 3.1 equivalentes) de metacrilato de hidroxietilo, 0.05 g (0.22 mmol) de 4-metoxifenol (BHT) y una gota (10 mg) de dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) en 10

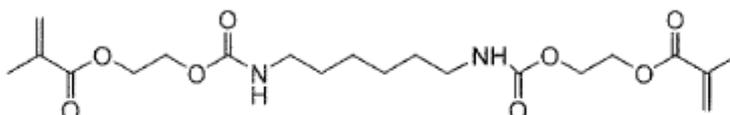
mL de cloruro de metileno se agitó a temperatura ambiente hasta que el pico de isocianato desapareció completamente (18 h). El solvente se eliminó a presión reducida para proporcionar (Ia) como un aceite viscoso incoloro (rendimiento 100%).

Datos para 1

5 IR (KBr, cm^{-1}): ν 3374 (NH), 2935- 2860 (CH alifático), 1723-1690 (CO), 1638 ($=\text{CH}_2$)

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3): δ 6.10, 5.56 (m, cada 3H, $=\text{CH}_2$), 4.79 (s-br, 3H, NH), 4.29 (m, 12H, CH_2), 3.82 (m, 6H, CH_2), 3.13 (m, 6H, CH_2), 1.92 (s, 9H, CH_3), 1.61 (t, $3J(\text{H-H}) = 6.4$ Hz, 6H, CH_2), 1.48 (t, $3J(\text{H-H}) = 6.4$ Hz, 6H, CH_2), 1.32 (m, 12H, CH_2)

2. Síntesis de HDCDMA



(IIIa)

10

Una mezcla de 1,6 hexametileno diisocianato 1.6819 g (0.01 mol), 2.6678 g (0.0205 mol, 2.1 equivalentes) de metacrilato de hidroxietilo y 0.05 g (0.22 mmol) de 4-metoxifenol (BHT) en 10 mL de cloruro de metileno y dejar caer (10 mg) de dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) en 10 mL de cloruro de metileno se agitó a 50°C. Después de 18 horas de IR medio mostró completamente desaparición del pico de isocianato indicando la finalización de la reacción. La mezcla de reacción se lavó con solución diluida de ácido clorhídrico (HCl, 3x20 mL), solución saturada de hidróxido de sodio (NaOH) y finalmente con salmuera. La capa orgánica se secó utilizando sulfato de magnesio, se filtró y el solvente se eliminó primero por rotaevaporación. En segundo lugar, bajo presión reducida para proporcionar (IIIa) como un sólido blanco.

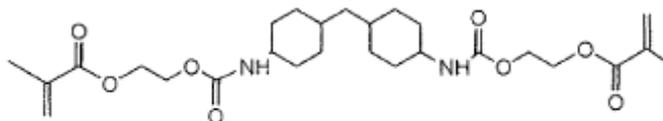
15

Datos para 2

20 IR (KBr, cm^{-1}): ν 3325 (NH), 2945- 2877 (CH alifático), 1715-1686 (CO), 1639 ($=\text{CH}_2$)

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3): δ 6.15, 5.60 (m, cada 2H, $=\text{CH}_2$), 4.78 (s-br, 2H, NH), 4.33 (m, 8H, CH_2), 3.18 (m, 4H, CH_2), 1.96 (s, 6H, CH_3), 1.50 (m, 4H, CH_2), 1.34 (m, 4H, CH_2)

3. Síntesis de DCyDCDMA



(IIIb)

25

Diciclohexil metano-4,4'-diisocianato 2.6505 g (0.01 mol), 2.6148 g (0.0205 mol, 2.1 equivalentes) de metacrilato de hidroxietilo y 0.05 g (0.22 mmol) de 4-metoxifenol (BHT) se mezclaron juntos en 10 mL de cloruro de metileno. Para continuar, se adicionó una gota (10 mg) de dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) y la mezcla de reacción se agitó a 40°C hasta el siguiente día. IR-medio mostró desaparición completamente del pico de isocianato. La mezcla de reacción se lavó con solución diluida de HCl (3x20 mL), solución saturada de hidróxido de sodio y finalmente con salmuera. La capa orgánica se secó utilizando sulfato de magnesio, se filtró y en primer lugar el solvente se eliminó por rotaevaporación y luego bajo presión reducida para proporcionar (IIIb) en forma de un material ceroso de color blanco.

30

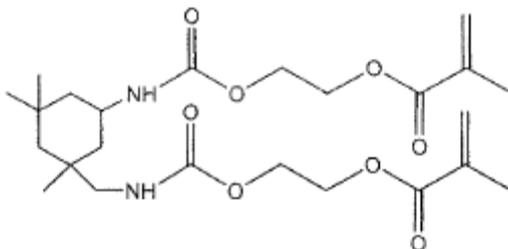
Datos para 3

ES 2 597 904 T3

IR (KBr, cm^{-1}): ν 3358 (NH), 2928- 2854 (CH alifático), 1721 (CO), 1637 ($=\text{CH}_2$)

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3): δ 6.10, 5.55 (m, cada 2H, $=\text{CH}_2$), 4.82 (s-br, 2H, NH), 4.27 (m, 8H, CH_2), 3.84 (m, 2H, CH), 1.92 (s, 6H, CH_3), 1.68-0.92 (m, 20H, CH_2)

4. Síntesis de IPDCDMA



(IIIc)

5

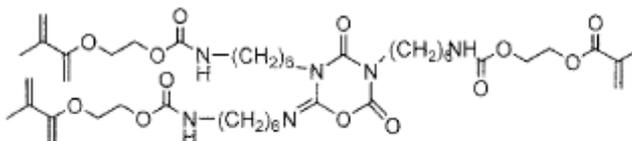
2.2232 g (0.01 mol) de diisocianato de isoforona (IPDI) se mezclaron con 2.6678 g (0.0205 mol, 2.1 equivalentes) de metacrilato de hidroxietilo, 0.05 g (0.22 mmol) de 4-metoxifenol (BHT) y una gota (10 mg) de dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) en cloruro de metileno (CH_2Cl_2). La mezcla de reacción se agitó a 40°C hasta completa desaparición del pico de isocianato (24 h). El solvente se eliminó a presión reducida para proporcionar (IIIc) como un aceite viscoso incoloro.

10 Datos para 4

IR (KBr, cm^{-1}): ν 3365 (NH), 2955- 2850 (CH alifático), 1720 (CO), 1637 ($=\text{CH}_2$)

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3): δ 6.11, 5.57 (m, cada 2H, $=\text{CH}_2$), 4.82, 4.85 (s-br, cada 1 H, NH), 4.29 (m, 8H, CH_2), 3.84 (m, 1H, CH), 2.90(m, 2H, CH_2), 1.93 (s, 6H, CH_3), 1.04 (s, 6H, 2 CH_3), 0.90(s, 3H, CH_3)

5. Síntesis de DXPTCTMA



(Ib)

15

Una mezcla de Desmodur XP2410 5.0112 g (0.01 mol), 3.9977 g (0.0307 mol, 3.1 equivalentes) de metacrilato de hidroxietilo, 0.05 g (0.22 mmol) de 4-metoxifenol (BHT) y una gota (10 mg) de dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) en 10 mL de cloruro de metileno se agitó a temperatura ambiente hasta que el pico de isocianato desapareció completamente (18 h). El solvente se eliminó a presión reducida para proporcionar (Ib) como un aceite viscoso incoloro (rendimiento 100%).

20

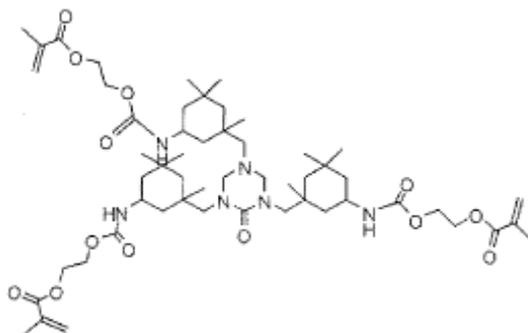
Datos para 5

IR (KBr, cm^{-1}): ν 3374 (NH), 2935- 2860 (CH alifático), 1719-1693 (CO), 1638 ($=\text{CH}_2$)

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3): δ 6.10, 5.56 (s, cada 3H, $=\text{CH}_2$), 4.80 (s-br, 3H, NH), 4.28 (m, 12H, CH_2), 3.84 (m, 6H, CH_2), 3.14 (m, 8H, CH_2), 1.92 (s, 9H, CH_3), 1.60 (m, 6H, CH_2), 1.47 (m, 6H, CH_2), 1.32 (m, 12H, CH_2)

25

6. Síntesis de DZTCTMA



(Ic)

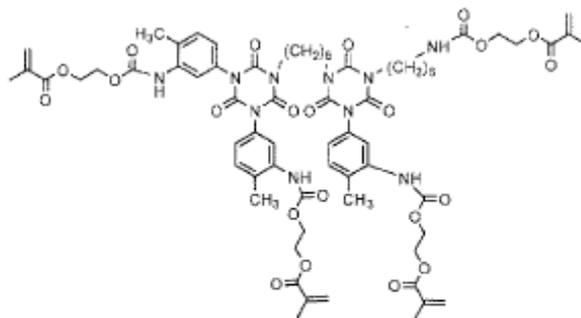
Una mezcla de Desmodur Z 6.3888 g (0.01 moles), 4.03434 g (0.031mol, 3.1equivalentes) de metacrilato de hidroxietilo, 0.05 g (0.22 mmol) de 4-metoxifenol (BHT) y una gota (10 mg) de dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) en 10 mL de cloruro de metileno se agitó a temperatura ambiente hasta que el pico de isocianato desapareció completamente (48 h). El solvente se eliminó a presión reducida para proporcionar (Ic) como un material de alta viscosidad incoloro (rendimiento 100%).

Datos para 6

IR (KBr, cm^{-1}), ν 3369 (NH), 2956 (CH alifático), 1719-1697 (CO), 1638 ($=\text{CH}_2$)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 6.12, 5.59 (m, cada 3H, $=\text{CH}_2$), 4.86 (s-br, cada 1 H, NH), 4.29 (m, 12H, CH_2), 4.04 (m, 4H, CH_2), 3.86 (m, 3H, CH), 3.73 (m, 6H, CH_2), 2.90 (m, 4H, CH_2), 1.94 (s, 9H, CH_3), 1.76 (m, 6H, CH_2), 1.8-0.9 (varios m, 37H, CH_2 y CH_3)

7. Síntesis de DHLTetCTetMA



(Id)

Desmodur HL 8.74 g (0.01 mol), 5.34 g (0.041mol, 4.1 equivalentes) de acrilato de hidroxietilo, 0.05 g (0.22 mmol) de 4-metoxifenol (BHT) y una gota (10 mg) de dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) en 20 mL de cloruro de metileno se agitaron a temperatura ambiente hasta que el pico de isocianato desapareció completamente (48 h). El solvente se eliminó a presión reducida para proporcionar (Id) como un material altamente viscoso incoloro (rendimiento 100%).

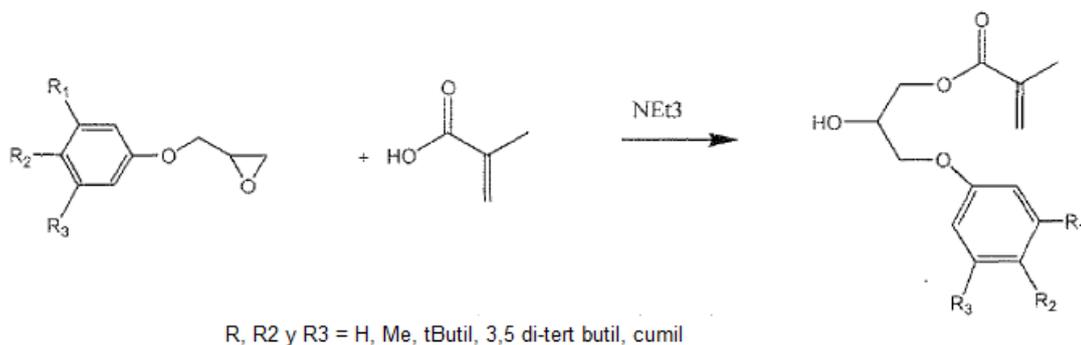
Datos para 7

IR (KBr, cm^{-1}): ν 3360 (NH), 2956 (CH alifático), 1708 (CO), 1637 ($=\text{CH}_2$)

20 Ejemplo 3

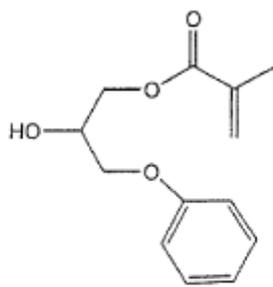
Síntesis de alcoholes aromáticos

La síntesis de los alcoholes comerciales disponibles no aromáticos se llevó a cabo de acuerdo al siguiente esquema:



5 El procedimiento general implica la reacción del oxirano aromático y 1.05 equivalente de ácido metacrílico. 2,6-di-tert-butil-p-cresol (BHT) se usó y el inhibidor de la polimerización. Las reacciones se llevaron a cabo en presencia de una cantidad catalítica de trietilamina en ausencia de solvente. ¹H RMN se usó para seguir la reacción después de la desaparición de los protones de epóxido a 3.39, 2.93 y 2.78 ppm.

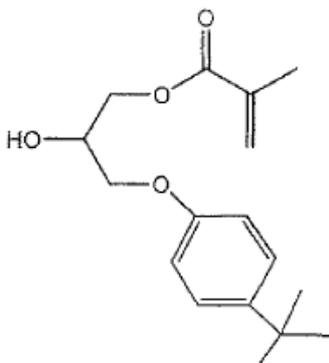
8. Síntesis de 2-hidroxi-3-fenoxipropil metacrilato



(v)

10 En un matraz de dos bocas equipado con un condensador bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 15.017 g (0.1 mol) de 1,2-epoxi-3-fenoxipropano, 9.039 g (0.105 mol) de ácido metacrílico, 1.35 g (0.013 mol) de trietilamina y 30 mg de BHT. La mezcla de reacción se agitó a 60°C. ¹H RMN mostró finalización de la reacción a las 24 horas. Las mezclas de reacción se disolvieron en cloruro de metileno y se extrajeron con solución saturada de hidróxido de sodio (NaOH) 3x25 mL, solución diluida de ácido clorhídrico (HCl) 2x25 mL, 2x25 mL de solución saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y finalmente con salmuera 1x25 mL. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio (Na₂SO₄), se filtró y se secó al vacío. Se obtuvieron 20.14 gramos (rendimiento: 85%) de baja viscosidad del material de color ámbar (q = 0.0891 Pa*s).

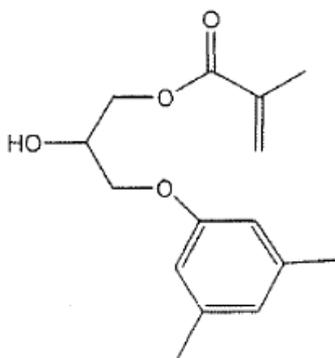
9. Síntesis de 4-tert-butilfenoxi-2-metacrilato de hidroxipropilo



(VIa)

5 En un matraz de dos bocas equipado con un condensador bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 13.80 g (0.0668 mol) de éter 4-tert-butilfenilglicidil, 6.05 g (0.070 mol) de ácido metacrílico, 0.90 g (0.009 mol) de trietilamina y 30 mg de BHT. La mezcla de reacción se agitó a 60°C. ¹H RMN mostró finalización de la reacción a las 24 horas. Las mezclas de reacción se disolvieron en cloruro de metileno y se extrajeron con solución saturada de hidróxido de sodio (NaOH) 3x25 mL, solución diluida de ácido clorhídrico (HCl) 2x25 mL, 2x25 mL de solución saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y finalmente con salmuera 1x25 mL. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio (Na₂SO₄), se filtró y se secó al vacío. Se obtuvieron 14,24 gramos (98% de rendimiento) de material incoloro de baja viscosidad ($\eta = 0.4894$ Pa*s).

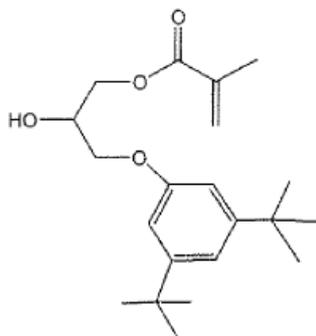
10 10. Síntesis de metacrilato de 3,5-di-metilfenoxi-2- hidroxipropilo



(VIb)

15 En un matraz de dos bocas equipado con un condensador bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 10.00 g (0.0561 mol) de oxirano de 3,5-dimetilfenoximetil, 5,07 g (0.059 mol) de ácido metacrílico, 0,90 g (0.009 mol) de trietilamina y 30 mg de BHT. La mezcla de reacción se agitó a 60°C. ¹H RMN mostró finalización de la reacción a las 36 horas. Las mezclas de reacción se disolvió en cloruro de metileno y se extrajeron con solución saturada de hidróxido de sodio (NaOH) 3x25 mL, solución diluida de ácido clorhídrico (HCl) 2x25 mL, 2x25 mL de solución saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y finalmente con salmuera 1x25 mL. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio (Na₂SO₄), se filtró y se secó al vacío. Se obtuvieron 11.24 gramos (75% de rendimiento) de un aceite viscoso de color ámbar.

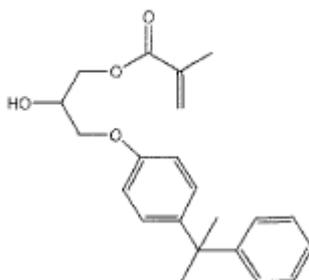
11. Síntesis de 3,5-di-tert-butilfenoxi-2-hidroxipropil metacrilato



(VIc)

5 En un matraz de dos bocas equipado con un condensador bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 15.00 g (0.05771 mol) de 3,5-di-tert-butilfenoximetil oxirano, 5.16 g (0.060 mol) de ácido metacrílico, 0.90 g (0.009 mol) de trietilamina y 30 mg de BHT. La mezcla de reacción se agitó a 60°C. ¹H RMN mostró la finalización de la reacción a las 24 horas. Las mezclas de reacción se disolvieron en cloruro de metileno y se extrajeron con solución saturada de hidróxido de sodio (NaOH) 3x25 mL, solución diluida de ácido clorhídrico (HCl) 2x25 mL, 2x25 mL de solución saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y finalmente con salmuera 1x25 mL. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio (Na₂SO₄), se filtró y se secó al vacío. Se obtuvieron 9.36 gramos (47% de rendimiento) de un aceite viscoso de color ámbar.

12. Síntesis de 2-hidroxi-3-(4-(2-fenilpropan-2-il)fenoxi)propil metacrilato



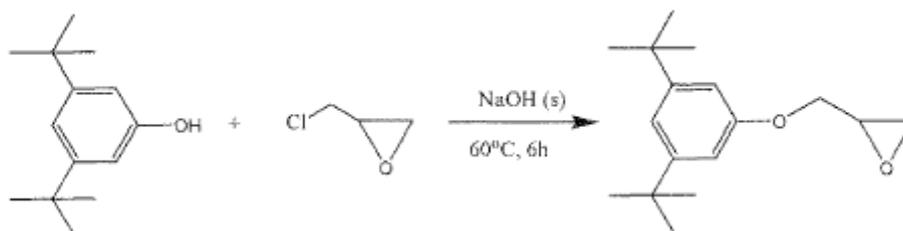
(VIId)

10

15 En un matraz de dos bocas equipado con un condensador bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 12.40 g (0.0462 mol) de 4-(2-fenoxipropan-2-il) fenoxi metil oxirano, 4.17 g (0.049 mol) de ácido metacrílico, 0.90 g (0.009 mol) de trietilamina y 30 mg de BHT. La mezcla de reacción se agitó a 60°C. ¹H RMN mostró finalización de la reacción a las 24 horas. Las mezclas de reacción se disolvieron en cloruro de metileno y se extrajeron con solución saturada de hidróxido de sodio (NaOH) 3x25 mL, solución diluida de ácido clorhídrico (HCl) 2x25 mL, 2x25 mL de solución saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y finalmente con salmuera 1x25 mL. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio (Na₂SO₄), se filtró y se secó al vacío. Se obtuvieron 8.25 gramos (50% de rendimiento) de aceite viscoso.

13. Síntesis de derivados de oxirano

20 Derivados de oxirano utilizados en la síntesis de los compuestos (VIc) y (VIId) no están disponibles comercialmente, por lo que se sintetizaron por reacción del fenol correspondiente con epiclorhidrina en un medio de reacción básico. De acuerdo con el procedimiento descrito en el siguiente esquema:



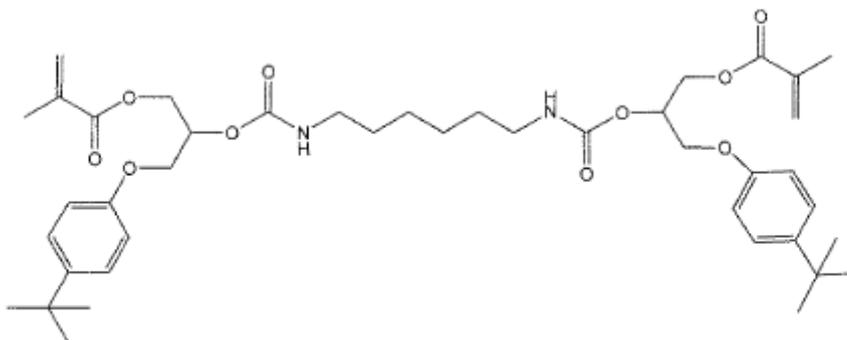
Ejemplo 4

Síntesis de monómero aromático y caracterización

5 El procedimiento general para la síntesis de los materiales involucrados mezcla en un matraz de tres bocas el diisocianato correspondiente, con 2.05 equivalentes de alcohol aromático para los derivados simétricos y 1.05 de cada alcohol para las moléculas asimétricas. 2,6-di-tert-butil-p-cresol (BHT) se utilizó como inhibidor de la polimerización. Una vez que los reactivos se mezclan bien juntos se adicionaron 0.1% en peso (base en el contenido de isocianato) de dilaurato de dibutil estaño (DBTDL). La mezcla de reacción se agitó a 50-60°C durante 18 a 24 horas. La finalización de la reacción se verificó mediante FT-IR cuando la banda de NCO un 2273 cm^{-1} no se observa más en los espectros de la

10 Figura 3. Se describen los procedimientos de reacción típicos a continuación:

14. Síntesis de DTPHDMA

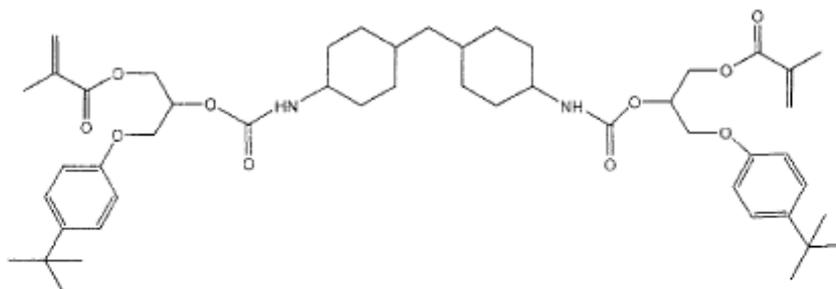


(IIIId)

9] En un matraz de dos bocas, en atmósfera de nitrógeno se mezclaron juntos 7.02 g (0.0417 mol) de 1,6 hexametileno diisocianato, 24.98 g (0.0854 mol) de (VIa) (2.05 equivalentes) y 30 mg de BHT. Para continuar, se adicionaron 10 mg de DBTDL. La mezcla de reacción se agitó a 50°C hasta el día siguiente. El producto de reacción se aísla como un aceite viscoso y se puede utilizar sin purificación adicional.

15

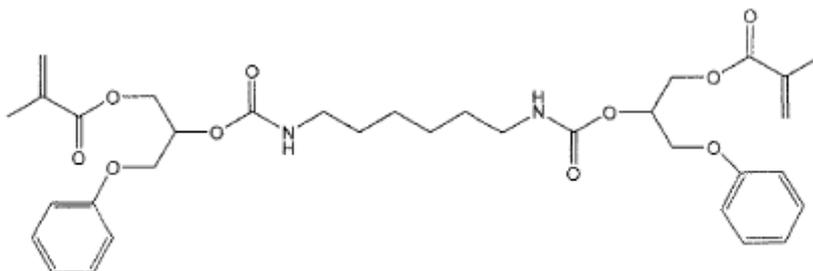
15. Síntesis de DTPDCHDMA



(IIIle)

En un matraz de dos bocas, en atmósfera de nitrógeno se mezclaron entre sí 10.93 (0.0417 mol) de dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato, 25.00 g (0.0855 mol) de (VIa) (2.05 equivalentes) y 30 mg de BHT. Para continuar, se adicionaron 10 mg de DBTDL. La reacción se agitó a 50°C hasta el día siguiente. El producto de reacción se aísla como un aceite viscoso y se puede utilizar sin purificación adicional.

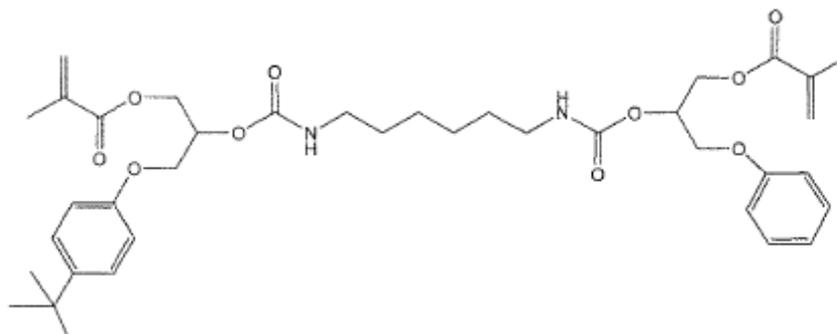
5 16. Síntesis de DPHDMA



(III f)

10 En un matraz de dos bocas, en atmósfera de nitrógeno se mezclaron 4.00 g (0.0238 mol) de 1,6 hexametilén diisocianato, 11.80 g (0.0499 mol) de (V) (2.05 equivalentes) y 30 mg de BHT, para seguir se adicionaron 10 mg de DBTDL. La mezcla de reacción se agitó a 50°C hasta el día siguiente. El producto de reacción se aísla como un aceite viscoso y se puede utilizar sin purificación adicional.

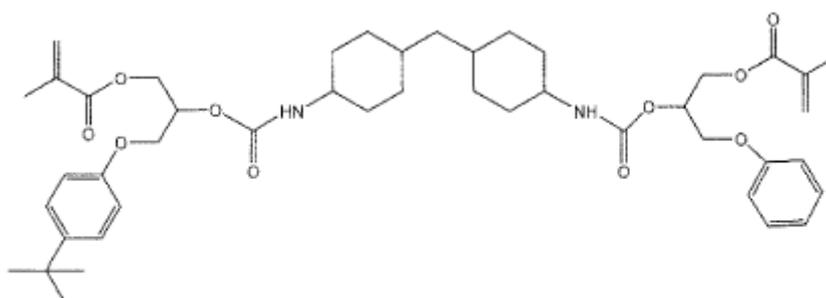
17. Síntesis de TBPPHDMA



(III g)

15 En un matraz de dos bocas, en atmósfera de nitrógeno se mezclaron juntos 28.00 g (0.1665 mol) de 1,6 hexametilén diisocianato, 41.30 g (0.1748 mol) de (V) (1.05 equivalentes), 51.11 g (0.1748 mol) de (VIa) y 30 mg de BHT. Para continuar, se adicionaron 10 mg de DBTDL. La mezcla de reacción se agitó a 50°C hasta el día siguiente. El producto de reacción se aisló como aceite viscoso y se puede utilizar sin purificación adicional.

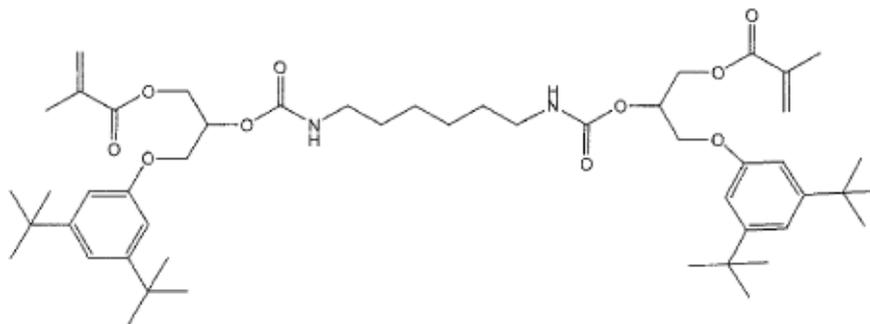
18. Síntesis de TBPPDCHDMA



(III h)

En un matraz de dos bocas, en atmósfera de nitrógeno se mezclaron entre sí 43.68 (0.1665 mol) de dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato, 41.30 g (0.1748 mol) de (V) (1.05 equivalentes), 51.11 g (0.1748 mol) de (VIa) y 30 mg de BHT. Para continuar, se adicionaron 10 mg de DBTDL. La mezcla de reacción se agitó a 50°C hasta el día siguiente. El producto de reacción se aisló como aceite viscoso y se puede utilizar sin purificación adicional.

5 19. Síntesis de TTPHDMA

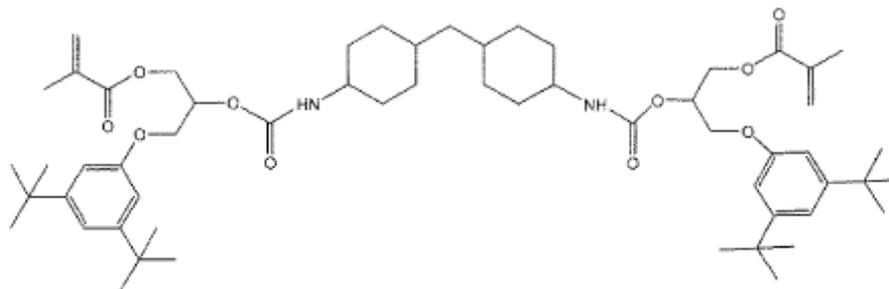


(IIIi)

En un matraz de dos bocas, en atmósfera de nitrógeno se mezclaron juntos 16.00 g (0.095 mol) de 1,6 hexametileno diisocianato, 67.95 g (0.1950 mol) de (VIc) (2.05 equivalentes), y 30 mg de BHT. Para continuar, se adicionaron 10 mg de DBTDL. La mezcla de reacción se agitó a 50°C hasta el día siguiente. El producto de reacción se aisló como aceite viscoso y se puede utilizar sin purificación adicional.

10

20. Síntesis de TTPDCHDMA

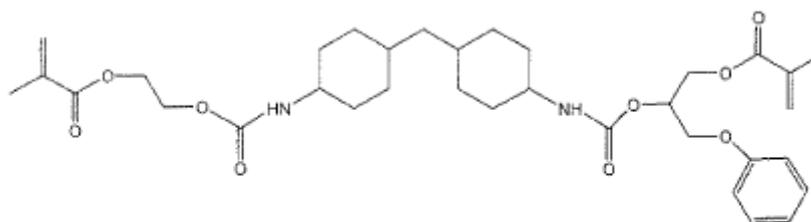


(IIIj)

En un matraz de dos bocas, en atmósfera de nitrógeno se mezclaron juntos 9.98 g (0.038 mol) de dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato, 27.18 g (0.078 mol) de (VIc) (2.05 equivalentes), y 30 mg de BHT. Para continuar se adicionaron 10 mg de DBTDL. La mezcla de reacción se agitó a 50°C hasta el día siguiente. El producto de reacción se aisló como aceite viscoso y se puede utilizar sin purificación adicional

15

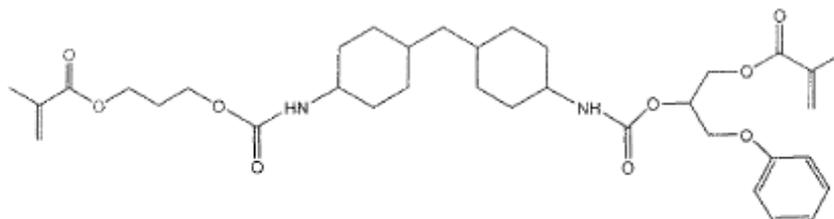
21. Síntesis de HDCHDMA



(IIIk)

En un matraz de dos bocas, en atmósfera de nitrógeno se mezclaron juntos 13.00 g (0.050 mol) de dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato, 6.58 g (0.051 mol) de metacrilato de hidroxietilo (1.02 equivalentes), 11.93 g (0.051 mol) de (V) (1.02 equivalentes), y 30 mg de BHT. Para continuar, se adicionaron 10 mg de DBTDL. La mezcla de reacción se agitó a 50°C hasta el día siguiente. El producto de reacción se aisló como aceite viscoso y se puede utilizar sin purificación adicional

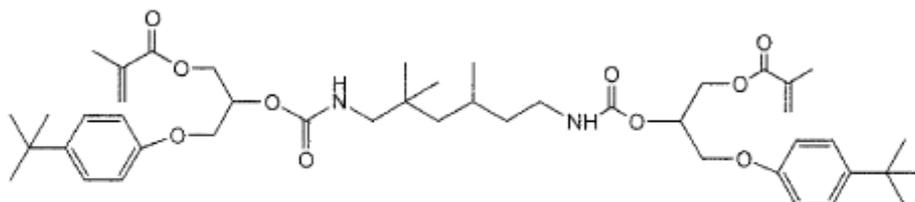
5 22. Síntesis de PDCH DMA



(III)

10 En un matraz de dos bocas, en atmósfera de nitrógeno se mezclaron juntos 13.00 g (0.050 mol) de dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato, 7.28 g (0.051 mol) de metacrilato de hidroxipropilo (1.02 equivalentes), 11.93 g (0.051 mol) de (V) (1.02 equivalentes), y 30 mg de BHT. Para continuar, se adicionaron 10 mg de DBTDL. La mezcla de reacción se agitó a 50°C hasta el día siguiente. El producto de reacción se aisló como aceite viscoso y se puede utilizar sin purificación adicional

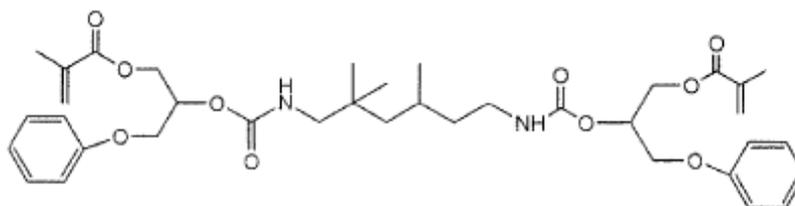
23. Síntesis de TMTBPNHDMA



(III m)

15 En un matraz de dos bocas, en atmósfera de nitrógeno se mezclaron juntos 21.00 g (0.0998 mol) de mezcla de isómeros de trimetil-1,6-diisocianato, 59.81 g (0.2046 mol) de (VIa) (2.05 equivalentes) y 30 mg de BHT. Para continuar, se adicionaron 10 mg de DBTDL. La mezcla de reacción se agitó a 50°C hasta el día siguiente. El producto de reacción se aisló como aceite viscoso y se puede utilizar sin purificación adicional

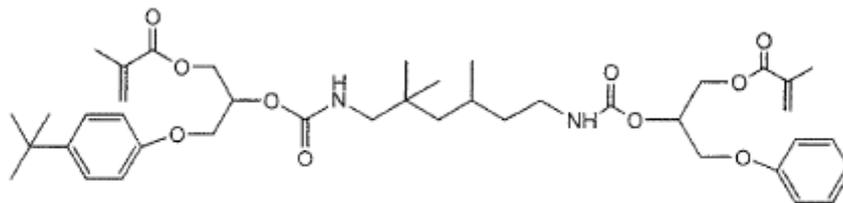
24. Síntesis de TMPNHDMA



(III n)

20 En un matraz de dos bocas, en atmósfera de nitrógeno se mezclaron juntos 21.00 g (0.0998 mol) de mezcla de isómeros de trimetil-1,6-diisocianato, 48.34 g (0.2046 mol) de (Va) (2.05 equivalentes) y 30 mg de BHT. Para continuar, se adicionaron 10 mg de DBTDL. La mezcla de reacción se agitó a 50°C hasta el día siguiente. El producto de reacción se aisló como aceite viscoso y se puede utilizar sin purificación adicional.

25. Síntesis de TMTBPPNHDMA



(IIIo)

5 En un matraz de dos bocas, en atmósfera de nitrógeno se mezclaron juntos 21.00 g (0.0998 mol) de mezcla de isómeros de trimetil-1,6-diisocianato, 24.05 g (0.1018 mol) de (V) (1.02 equivalentes), 29.76 g (1.02 equivalentes) de (VIa) y 30 mg de BHT. Para continuar, se adicionaron 10 mg de DBTDL. La mezcla de reacción se agitó a 50°C hasta el día siguiente. El producto de reacción se aisló como aceite viscoso y se puede utilizar sin purificación adicional.

Ejemplo 3

En un vial con exclusión de la luz del sistema iniciador y los componentes se disolvieron a temperaturas no superiores a 50°C.

10 La siguiente tabla muestra ejemplos de composiciones de resina, con las cantidades de los componentes en % en peso.

Componentes	Composición 1	Composición 2	Composición 3	Composición 4	Composición 5
Uninul 3000	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
DXPTCTMA	58.68	53.79	53.79	58.68	48.90
DDCDMA	24.45	24.45	19.56	19.56	24.45
UDMA	14.67	19.56	24.45	19.56	19.56
BHT ^b	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
Etil-4 Dimetil amino benzoato	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
Canforquinona	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
^b 2,6-Di-tert-butil-p-cresol					

Ejemplo 4

En un vial con exclusión de la luz del sistema iniciador y los componentes se disolvieron a temperaturas no superiores a 50°C.

15 La siguiente tabla muestra ejemplos de composiciones de resina, con las cantidades de los componentes en % en peso.

Componentes	Composición 6	Composición 7	Composición 8	Composición 9	Composición 10
Uninul 3000	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
DZTCTMA	58.68	53.79	53.79	58.68	48.90
DDCDMA	24.45	24.45	19.56	19.56	24.45
UDMA	14.67	19.56	24.45	19.56	19.56

ES 2 597 904 T3

BHT ^b	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
Etil-4 Dimetil amino benzoato	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
Canforquinona	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
^b 2,6-Di-tert-butil-p-cresol					

Ejemplo 5

En un vial con exclusión de la luz del sistema iniciador y los componentes se disolvieron a temperaturas no superiores a 50°C.

- 5 La siguiente tabla muestra ejemplos de composiciones de resina, con las cantidades de los componentes en % en peso.

Componentes	Composición 11	Composición 12	Composición 13	Composición 14	Composición 15
Uninul 3000	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
DZTCTMA	58.68	53.79	53.79	58.68	48.90
HDDMA ^a	24.45	24.45	19.56	19.56	24.45
UDMA	14.67	19.56	24.45	19.56	19.56
BHT ^b	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
Etil-4 Dimetil amino benzoato	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
Canforquinona	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
^a 1,6 hexanedioldimetacrilato					
^b 2,6-Di-tert-butil-p-cresol					

Ejemplo 6

- 10 La siguiente tabla muestra ejemplos de compuestos microhíbrido, con las cantidades de los componentes en % en peso.

Compuesto microhíbrido

Componentes	Composición 16	Composición 17	Composición 18
Uninul 3000	0.19	0.19	0.19
TBPPHDMA	21.2	20.53	19.87
HDDMA ^a	5.30	5.96	6.63
BHT ^b	0.18	0.18	0.18
Etil-4 Dimetil amino benzoato	0.047	0.85	0.85
Canforquinona	0.11	0.41	0.41

ES 2 597 904 T3

Vidrio de bario	68.86	68.86	68.86
Sílica	4.08	4.08	4.08
Pigmentos Marrón, Amarillo y TiO ₂	< 0.1	< 0.1	< 0.1
^a 1,6 hexanedioldimetacrilato			
^b 2,6-Di-tert-butil-p-cresol			

Ejemplo 7

Las siguientes tablas muestran ejemplos del compuesto opaco radio nanohíbrido, con las cantidades de los componentes en % en peso.

5

Compuesto opaco radio nanohíbrido

Componentes	Composición 19	Composición 20	Composición 21	Composición 22
Uninul 3000	0.19	0.19	0.19	0.19
TBPPHDMA	15.5	14.50	13.54	15.5
HDDMA ^a	3.87	4.84	5.80	3.87
BHT ^b	0.18	0.18	0.18	0.18
Etil-4 Dimetil amino benzoato	0.047	0.85	0.85	0.047
Canforquinona	0.11	0.41	0.41	0.11
Vidrio de bario	68.56	68.56	68.56	68.56
Vidrio de iterbio	8.06			8.06
Sílica	4.03	4.03	4.03	4.03
Pigmentos Marrón, Amarillo y TiO ₂	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
^a 1,6 hexanedioldimetacrilato				
^b 2,6-Di-tert-butil-p-cresol				

Componentes	Composición 23	Composición 24	Composición 25	Composición 26
Uninul 3000	0.19	0.19	0.19	0.19
TBPPHDMA	18.6	17.37	18.6	17.37
HDDMA ^a	4.68	5.87	4.68	5.87
BHT ^b	0.18	0.18	0.18	0.18

ES 2 597 904 T3

Etil-4 Dimetil amino benzoato	0.047	0.85	0.047	0.85
Canforquinona	0.11	0.41	0.11	0.41
Vidrio de bario	60.80	60.80	60.80	60.80
Vidrio de iterbio	11.40	11.40	11.40	11.40
Sílica	3.80	3.80	3.80	3.80
Pigmentos Marrón, Amarillo y TiO ₂	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
^a 1,6 hexanedioldimetacrilato				
^b 2,6-Di-tert-butil-p-cresol				

Componentes	Composición 27	Composición 28	Composición 29	Composición 30
Uninul 3000	0.19	0.19	0.19	0.19
TBPPHDMA	16.18	17.37	16.18	17.37
DDCDMA	7.06	5.87	7.06	5.87
BHT ^a	0.18	0.18	0.18	0.18
Etil-4 Dimetil amino benzoato	0.85	0.85	0.85	0.85
Canforquinona	0.41	0.41	0.41	0.41
Vidrio de iterbio	60.80	60.80	60.80	60.80
Sílica	11.40	11.40	11.40	11.40
Pigmentos Marrón, Amarillo y TiO ₂	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
^a 2,6-Di-tert-butil-p-cresol				

Ejemplo 8

Sellador de fosas y fisuras

- 5 En la siguiente tabla se muestran ejemplos de formulaciones de selladores de fosas y fisuras, las cantidades de los componentes son en % en peso.

Componentes	Composición 31	Composición 32	Composición 33
Uninul 3000	0.51	0.51	0.51
TBPPHDMA	63.43	63.43	63.43
DDCDMA	18.85	16.28	12.00

ES 2 597 904 T3

HDDMA ^a	1.71	4.28	8.57
Isobornil metacrilato	14.28	14.28	14.28
BHT ^b	0.17	0.17	0.17
Etil-4 Dimetil amino benzoato	0.68	0.68	0.68
Canforquinona	0.34	0.34	0.34
^a 1,6 hexanedioldimetacrilato			
^b 2,6-Di-tert-butil-p-cresol			

Componentes	Composición 34	Composición 35	Composición 36
Uninul 3000	0.51	0.51	0.51
TBPPHDMA	63.43	63.43	63.43
DDCDMA	18.85	16.28	12.00
TMPTMAa	1.71	4.28	8.57
Isobornil metacrilato	14.28	14.28	14.28
BHT ^b	0.17	0.17	0.17
Etil-4 Dimetil amino benzoato	0.68	0.68	0.68
Canforquinona	0.36	0.36	0.36
^a Trimetacrilato detrimetilpropano			
^b 2,6-Di-tert-butil-p-cresol			

	Composición 37	Composición 38	Composición 39
Uninul 3000	0.51	0.51	0.51
TBPPHDMA	63.43	63.43	63.43
DDCDMA	18.85	16.28	12.00
DCP ^a	1.71	4.28	8.57
Isobornil metacrilato	14.28	14.28	14.28
BHT ^b	0.17	0.17	0.17
Etil-4 Dimetil amino benzoato	0.68	0.68	0.68
Canforquinona	0.36	0.36	0.36

ES 2 597 904 T3

^a Triciclododecano dimetanol dimetacrilato

^b 2,6-Di-tert-butil-p-cresol

Tabla 1

Nombre del material	Viscosidad Pa*s	Conversión (%)	nD	Contracción de volumen (%)	FS (MPa)	Módulo (MPa)
DXPTCTMA	8.74(50°C)	81±2	1.4776	5.53±0.10	31±3	669±72
DNTCTMA	7.20(50°C)	68	1.489	4.40±0.10	86±4	1715±74
DZTCTMA	5.36(50°C)	56±3	1.4750	3.50±0.40		
DHLTetCTetMA		32				
DTPHDMA	4.05(50°C)	76±3	1.513	3.03±0.30	56±5	1641±45
DPHDMA	15.26(50°C)	78±1	1.5210	4.20±0.10	83±12	1931±239
TBPPDCHDMA	2.54(50°C)	63±1	1.5278	3.20±0.20	42±8	1272±144
TBPPHDMA	11.92(50°C)	76±2	1.5163	3.80±0.20	91±9	2162±203
DXProTMA	7.27(50°C)	63±1	1.4950	3.50±0.10	96±7	1901±130
HDCHDMA		49±1	1.5195	1.80±0.20		
PDCHDMA		29±1	1.5178	1.90±0.30		
DCCDMA	1.91	94±1	1.4840	4.32±0.06	13±1	158±29
DAOHDMA	0.53	84	1.4861			
Bis-GMA	14.62(50°C)	30	1.5456	3.43	86±13lit	
EBPADMA	0.90	56±2	1.5421	5.16±0.06	86±1	1766±96
UDMA	8.48	67±1	1.4841	6.14±0.05	90±11	2246±208
TEGDMA	0.0169	63±1	1.4603	4.91±0.05	31±9	737±61
HDDMA (Hexanodiol dimetacrilato)	0.007	60±1	1.4578	5.37±0.08		
nD = Índice de refracción a 20°C						

Tabla 2

Formulaciones	Viscosidad Pa*s	Conversión (%)	nD	Contracción de volumen (%)	FS (MPa)	Módulo (MPa)
Bis-GMA/TEGDMA 70/30% en peso	1.73	62		6.33	97±7	2155±104

ES 2 597 904 T3

(CONTROL)						
EBPADMA/DDCDMA 70/30% en peso		74		5.27	74±5	1479±101
DXPTCTMA/DDCDMA 70/30% en peso	1.88	90		5.31	30±2	576±44
DXPTCTMA/DAOHDMA 70/30% en peso	2.1	86		3.73	13±3	180±28
TBPPHDMA/HDDMA 95/5% en peso	9.15±0.00	75.3±0.4		4.7±0.2	43±3	1003±70
TBPPHDMA/HDDMA 85/15% en peso	2.35±0.01	76.9±0.4		5.0±0.1	45±2	919±86
TBPPHDMA/HDDMA 80/20% en peso	1.68±0.02	83.8±0.6		6.0±0.1	90±7	2090±170
DTPHDMA/HDDMA 85/15% en peso	10.46±0.04	73.7±0.2		4.2±0.1	47±5	937±280
DTPHDMA/HDDMA 80/20% en peso	4.92±0.02	74.9±0.4		5.0±0.2	55±7	1231±205
DTPHDMA/HDDMA 75/25% en peso	2.16±0.02	73.5±0.8		5.30±0.2	53±2	1160±59
DTPHDMA/DCP 80/20% en peso	5.60±0.02(50°C)	54±2		2.65±0.10	53±11	1514±160
DTPHDMA/DCP 75/25% en peso	2.94±0.05(50°C)	61.0±1		3.04±0.12	40±2	1524±339
DTPHDMA/DCP 70/30% en peso	2.00±0.02(50°C)	55.5±0.3		3.11±0.20	69±5	1827±231
TBPPHDMA/DCP 80/20% en peso	1.81±0.02(50°C)	63±0		3.36±0.18	79±4	1729±192
TBPPHDMA/DCP 75/25% en peso	1.50±0.07(50°C)	62±1		4.63±0.32	67±4	1604±35
TBPPHDMA/HDDMA 78/22% en peso	8.2±0.2(50°C)	51±2		3.04±0.15	76±6	1756±210
HDCHDMA/HDDMA 70/30% en peso	2.54±0.02	66±0.63		5.54±0.39		
HDCHDMA/HDDMA 75/25% en peso	6.53±0.04	62±0.31		4.85±0.51	556±3	984±17
PDCHDMA/HDDMA 70/30% en peso	3.2±0.06	64±0.87		7.08±0.76	73±1	1970±118
PDCHDMA/HDDMA 75/25% en peso	9.2±0.34	61±0.33		4.59±0.17		
DPHDMA/HDDMA 80/20% en peso	2.58±0.06	81±0.31		5.8±0.31	68±5	2000±323
DPHDMA/HDDMA 75/25% en peso	1.64±0.02	73±1.11		6.1±0.14	74±2	1469±102

ES 2 597 904 T3

DPHDMA/HDDMA 70/30% en peso	0.97±0.02	71±1.08		6.5±0.30	79±4	1651±33
DPHDMA/HDDMA 68/32% en peso	0.79±0.04	79±1.15		6.4±0.23	81±4	1702±99
TBPPHDMA/DADMA 80/20% en peso	1.96±0.02	78±0.7	1.5131	4.19±0.60	62±4	1349±187
TBPPHDMA/DADMA 75/25% en peso	25.5±0.38	80±0.7	1.5104	3.83±0.20	56±4	1059±87
TBPPHDMA/DADMA 70/30% en peso	18.4±0.11	86±0.56	1.5082	3.89±0.09	52±2	984±17
TBPPHDMA/DDCDMA 70/30% en peso	20.14±0.04	83±0.52	1.5057	4.14±0.26	64±3	1204±71
TBPPHDMA/DDCDMA 75/25% en peso	2.60±0.02 (50°C)	73±0.60	1.5119	3.36±0.16	69±2	1338±67
nD = Índice de refracción a 20°C						
FS = Resistencia a la flexión						

Tabla 3

Composición	Consistencia	Profundidad de curado (mm)	Conversión (%)	Contracción de volumen (%)	FS (MPa)	Módulo (MPa)	DTS (MPa)	CS (MPa)
TBPPHDMA/HDDMA A 80/20% en peso	17x17	2.204	64.0±0.5	2.50±0.15	105±4	7443±41	37±2	170±13
TBPPHDMA/HDDMA A 75/25% en peso	17x17	2.469	65.0±0.8	1.74±0.27	105±7	7983±350	42±1	197±14
TBPPHDMA/HDDMA A 80/20% en peso	24x24	2.391	64±0.35	3.36±0.16	65±4	5419±247	30±6	224±15
TBPPHDMA/HDDMA A 75/25% en peso	24x24	2.349	65±0.08		90±7	6545±545	35±6	211±14
TBPPHDMA/HDDMA A 70/30% en peso	17x17	2.457	68±0.38	2.78±0.51	91±9	7784±453	39±1	155±14
TBPPHDMA/HDDMA A 80/20% en peso	26x26	2.475	56±0.34	1.90±0.23	79±6	5796±169	34±2	163±18
TBPPHDMA/HDDMA A 75/25% en peso	26x26	2.383	57±0.83	2.07±0.05	87±2	6017±435	37±3	150±35
TBPPHDMA/HDDMA A 70/30% en peso	26x26	2.396	60±0.26	2.35±0.19	100±3	8007±395	31±3	166±12
TBPPHDMA/HDDMA A 80/20% en peso	22x22	2.443	66±0.87	2.68±0.29	78±3	6134±560	30±4	225±14
TBPPHDMA/HDDMA A 75/25% en peso	22x22	2.458	65±0.73	2.66±0.23	80±2	6835±118	33±3	229±16

ES 2 597 904 T3

TBPPHDMA/HDDM A 70/30% en peso	22x22	2.483	64±0.99	2.53±0.20	70±3	4409±420	35±3	176±21
TBPPHDMA/HDDM A 75/25% en peso	17x17	3.606	66±0.35	2.04±0.44	83±2	6492±561	39±3	162±23
TBPPHDMA/HDDM A 70/30% en peso	26x26	3.033	62±0.73	2.62±0.41	78±7	6766±263	30±2	262±25
TBPPHDMA/HDDM A 75/25% en peso	22x22	3.474	70±0.17	1.75±0.36	84±4	7173±415	36±3	211±12

Tabla 4

Composición	Consistencia	Profundidad de curado (mm)	Conversión (%)	Contracción de volumen (%)	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo (MPa)	DTS (MPa)	Esfuerzo de compresión (MPa)
TBPPHDMA/HDDM A 80/20% en peso	24x24	2.391	64±0.35	3.36±0.16	65±4	5419±247	30±6	224±15
TBPPHDMA/HDDM A 75/25% en peso	24x24	2.349	65±0.08		90±7	6545±545	35±6	211±14
TBPPHDMA/HDDM A 80/20% en peso	26x26	2.475	56±0.34	1.90±0.23	79±6	5796±169	34±2	163±18
TBPPHDMA/HDDM A 75/25% en peso	26x26	2.383	57±0.83	2.07±0.05	87±2	6017±435	37±3	150±35
TBPPHDMA/HDDM A 70/30% en peso	26x26	2.396	60±0.26	2.35±0.19	100±3	8007±395	31±3	166±12
TBPPHDMA/HDDM A 80/20% en peso	22x22	2.443	66±0.87	2.68±0.29	78±3	6134±560	30±4	225±14
TBPPHDMA/HDDM A 75/25% en peso	22x22	2.458	65±0.73	2.66±0.23	80±2	6835±118	33±3	229±16
TBPPHDMA/HDDM A 70/30% en peso	26x26	3.033	62±0.73	2.62±0.41	78±7	6766±263	30±2	262±25
TBPPHDMA/HDDM A 75/25% en peso	22x22	3.474	70±0.17	1.75±0.36	84±4	7173±415	36±3	211±12
TBPPHDMA/HDDM A 75/25% en peso	20x20				91.1±0.5	8498±435	39±3	243±8

Tabla 5

Composición	Consistencia	Profundidad de curado (mm)	Conversión (%)	Contracción de volumen (%)	FS (MPa)	Módulo (MPa)	DTS (MPa)	CS (MPa)
TBPPHDMA/DDCDMA	24x24	2.278	65±0.56		86±5	4971±44	34±3	114±1

ES 2 597 904 T3

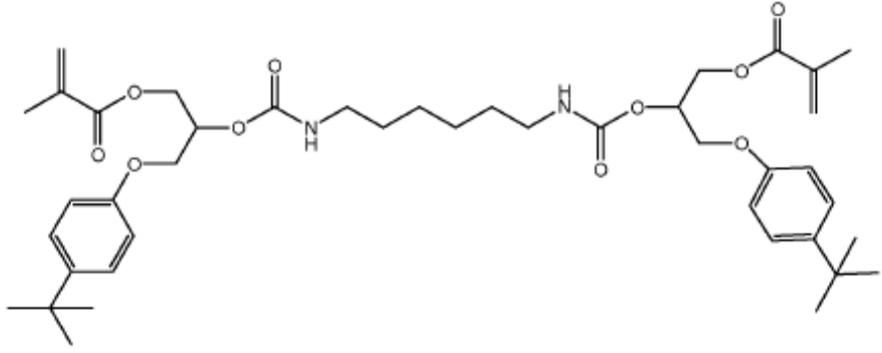
70/30% en peso						9		4
TBPPHDMA/DDCDMA 75/25% en peso	24x24	2.299	62±1.05		88±5	5569±27 3	35±3	174±1 7
TBPPHDMA/DDCDMA 70/30% en peso	22x22	2.483	64±0.99	2.53±0.20	70±3	4409±42 0	35±3	176±2 1
TBPPHDMA/DDCDMA/ U DMA 60/25/15% en peso	22x22	2.382	65±0.81	1.63±0.31	68±8	4678±48 3	33±2	157±1 3

Tabla 6 Resultados para formulaciones de selladores de fosas y fisuras que usan los monómeros de la invención en comparación con un producto comercial

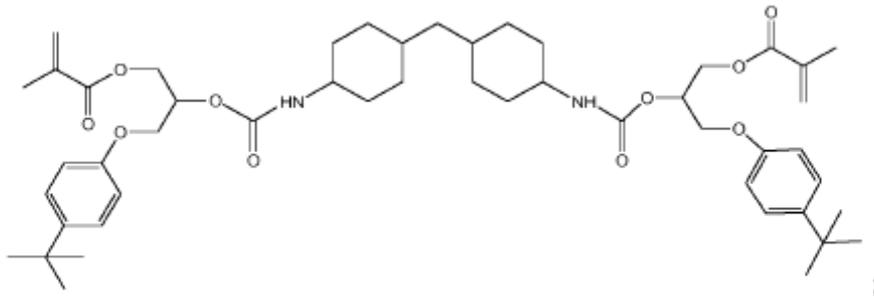
Compuesto	Conversión (%)	Contracción de volumen (%)	Resistencia a la flexión (Mpa)	Módulo (Mpa)
Sellador Delton P&F	85±1 a	8.60±0.75 b	60±8 b	2060±319 a
Composición 31	77±1 b	4.89±0.26 a	66±3 b	1281±137 b
Composición 32	76±1 b	5.05±0.11 a	62±3 b	1295±75 b
Composición 33	76±1 b	4.79±0.36 a	80±7 a	1826±193 a
Composición 35	72±1 c	4.96±0.65 a	59±4 b	1173±145 b
Composición 36	68±1d	5.50±0.57 a	75±6 a	1713±55 a
Composición 37	72±1 c	4.64±0.26 a	78±7 a	1866±220 a

REIVINDICACIONES

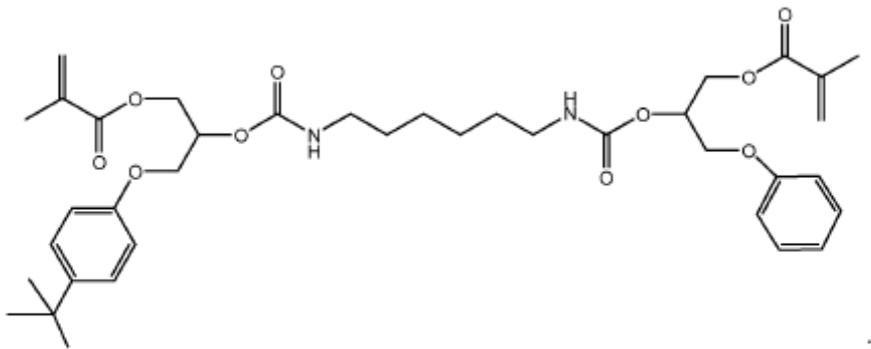
1. Un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:



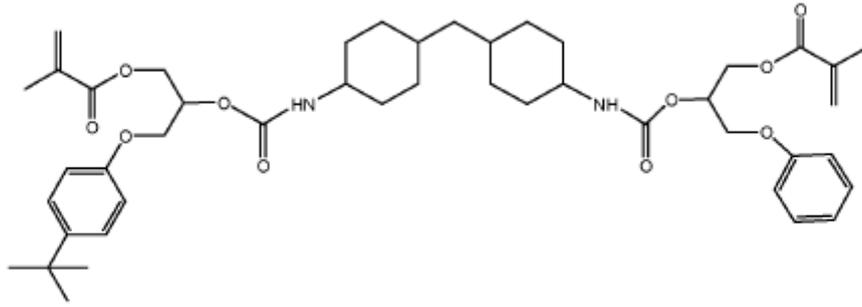
(III d)



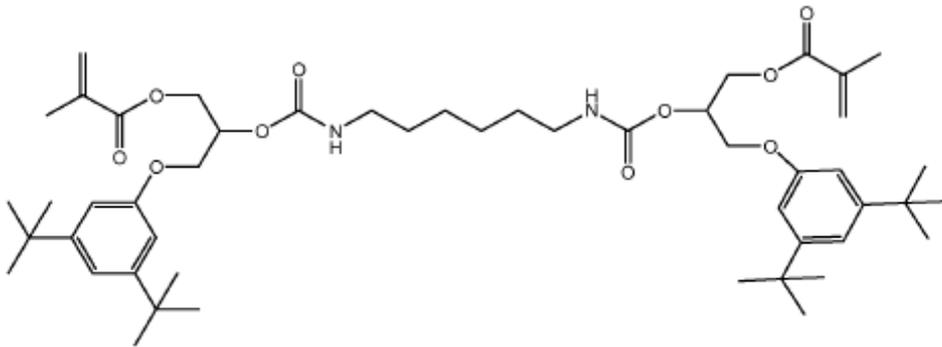
(III e)



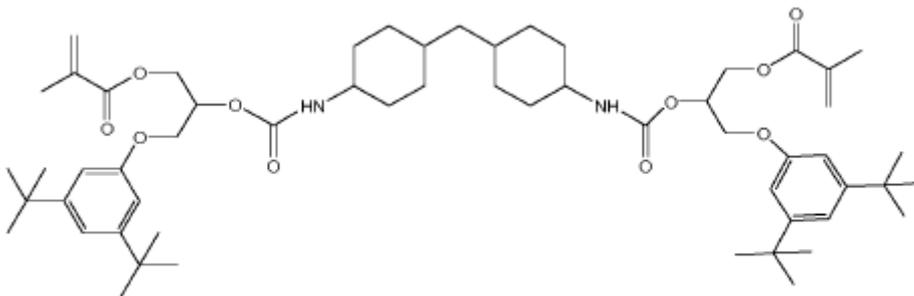
(III g)



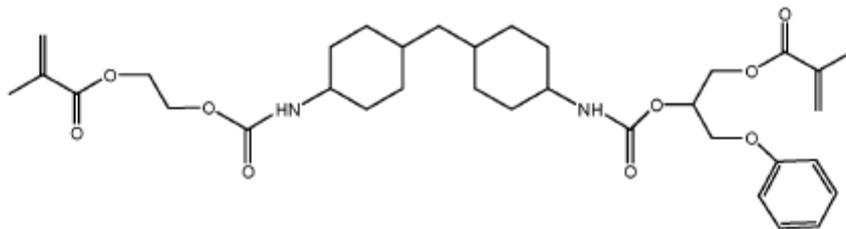
(IIIh)



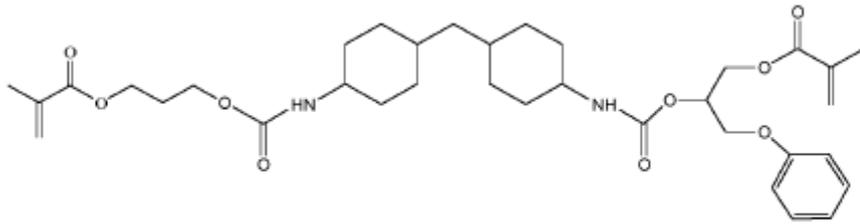
(IIIi)



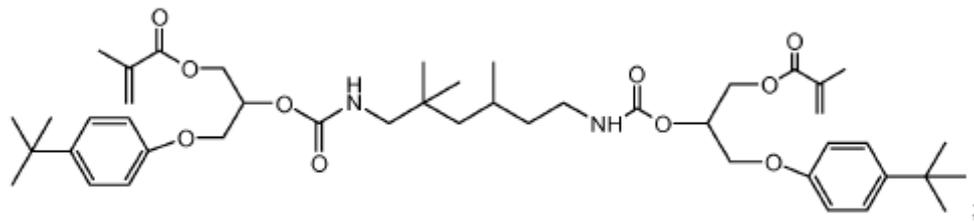
(IIIj)



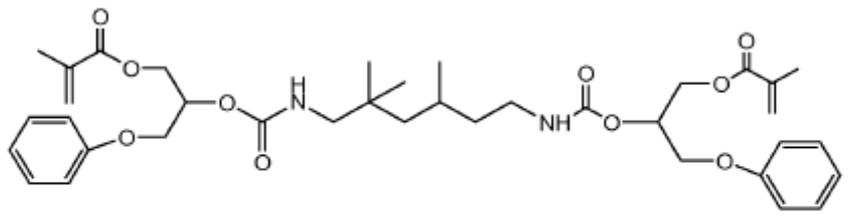
(IIIk)



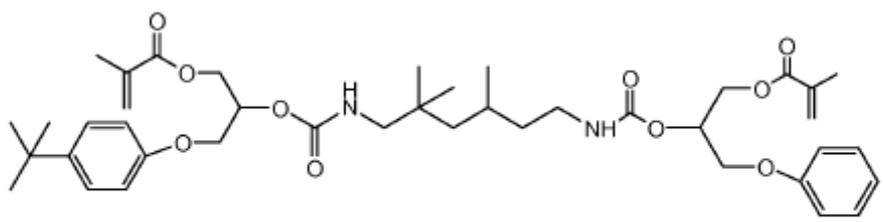
(III L)



(III m)



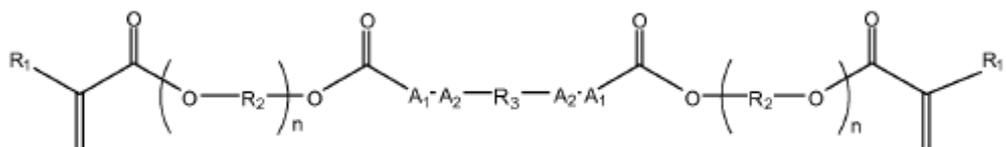
(III n)



(III o).

5 y

2. Un proceso para producir un compuesto que tiene la fórmula (IIIx):

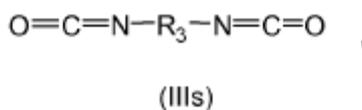


(IIIx)

en donde R₁, R₂, R₃, n, A₁ y A₂ tienen el significado derivable del compuesto producido seleccionado del grupo que consiste en (IIIId), (IIIe), (IIIg), (IIIh), (IIIi), (IIIj), (IIIk), (IIIL), (IIIIm), (IIIIn), (IIIo) como se define en la reivindicación 1,

el proceso que comprende la reacción de:

(1) un compuesto de fórmula (IIIIs):

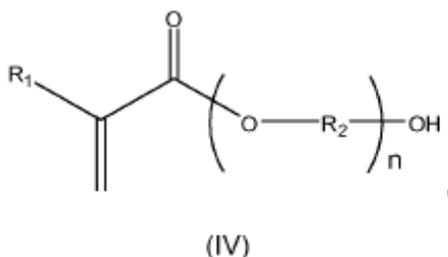


5

en donde R₃ es como se define anteriormente;

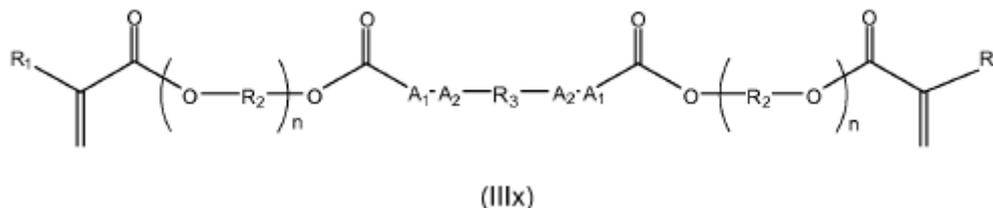
con

(2) un compuesto de fórmula (IV)



10 en donde R₁, R₂ y n son como se definen anteriormente.

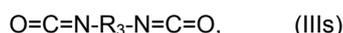
3. Un proceso para la producción del compuesto de fórmula (IIIx):



que comprende la reacción de:

15 (1) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

(a) un compuesto de fórmula (IIIIs):



20

en donde R₃ es un grupo C₆-C₅₀ que tiene opcionalmente al menos una insaturación, ramificación o ciclo, que es sustituido hasta 4 veces o no sustituido y que puede estar interrumpido por al menos un O o S, en donde los sustituyentes son cada uno independientemente seleccionados del grupo que consiste en -OH, -OR, =O, =S, -O₂CR, -SH, -SR, -SOCR, -NH₂, -NHR, -N(R)₂, -NHCOR, -NRCOR, -I, -Br, -Cl, -F, -CN, -CO₂H, -CO₂R, -CHO, -COR, -CONH₂, -CONHR, -CON(R)₂, -COSH, -COSR, -NO₂, -SO₃H, -SOR, y -SO₂R, en donde R es un alquilo lineal, ramificado o cíclico de uno a diez átomos de carbono; y

(b) un compuesto de fórmula (IIIIt):

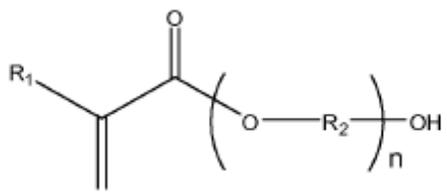
25



en donde R₃ es como se define anteriormente;

con

(2) un compuesto de fórmula (IV)



(IV)

5 en donde

10 - R₁ se selecciona del grupo que consiste en: H y R_x, en donde R_x es un grupo C₁-C₁₀ que tiene opcionalmente al menos una insaturación, ramificación o ciclo, que es sustituido hasta 4 veces o no sustituido y que puede estar interrumpido por al menos un O o S, en donde los sustituyentes son cada uno independientemente seleccionados del grupo que consiste en -OH, -OR, =O, =S, -O₂CR, -SH, -SR, -SOCR, -NH₂, -NHR, -N(R)₂, -NHCOR, -NRCOR, -I, -Br, -Cl, -F, -CN, -CO₂H, -CO₂R, -CHO, -COR, -CONH₂, -CONHR, -CON(R)₂, -COSH, -COSR, -NO₂, -SO₃H, -SOR, y -SO₂R, en donde R es un alquilo lineal, ramificado o cíclico de uno a diez átomos de carbono, y en donde cada R₁ en la fórmula (IIIx) puede ser igual o diferente;

15 - R₂ es un grupo C₁₁-C₂₅ que tiene opcionalmente al menos una insaturación, ramificación o ciclo, que es sustituido hasta 4 veces o no sustituido y que puede estar interrumpido por al menos un O o S, en donde los sustituyentes son cada uno independientemente seleccionados del grupo que consiste en -OH, -OR, =O, =S, -O₂CR, -SH, -SR, -SOCR, -NH₂, -NHR, -N(R)₂, -NHCOR, -NRCOR, -I, -Br, -Cl, -F, -CN, -CO₂H, -CO₂R, -CHO, -COR, -CONH₂, -CONHR, -CON(R)₂, -COSH, -COSR, -NO₂, -SO₃H, -SOR, y -SO₂R, en donde R es un alquilo lineal, ramificado o cíclico de uno a diez átomos de carbono, y en donde cada R₂ en la fórmula (IIIx) puede ser igual o diferente, y en donde al menos uno de R₂ comprende un grupo aromático;

20 - n es un número entero de 1 a 10;

- A₁ es un enlace directo y A₂ es NH o A₁ y A₂ juntos son un enlace directo.

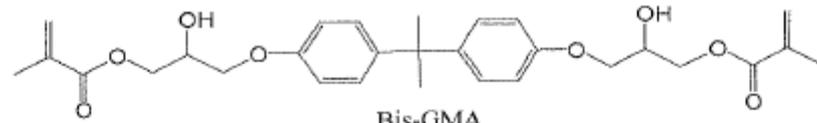
4. Una composición que comprende un compuesto de la reivindicación 1 y uno o más materiales de relleno.

5. Un compuesto de la reivindicación 1, para su uso en aplicaciones dentales.

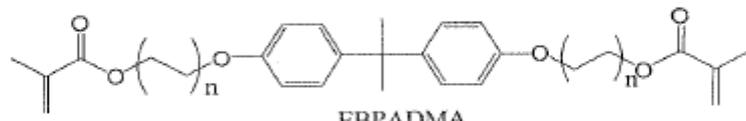
25 6. Un proceso de la reivindicación 3, en donde R₂ es un grupo C₁₁-C₂₅ que tiene al menos un ciclo que es sustituido hasta 4 veces y que puede estar interrumpido por al menos un O o S, en donde los sustituyentes son cada uno independientemente seleccionados del grupo que consiste en -OH, -OR, =O, =S, -O₂CR, -SH, -SR, -SOCR, -NH₂, -NHR, -N(R)₂, -NHCOR, -NRCOR, -I, -Br, -Cl, -F, -CN, -CO₂H, -CO₂R, -CHO, -COR, -CONH₂, -CONHR, -CON(R)₂, -COSH, -COSR, -NO₂, -SO₃H, -SOR, y -SO₂R, en donde R es un alquilo lineal, ramificado o cíclico de uno a diez átomos de carbono.

30

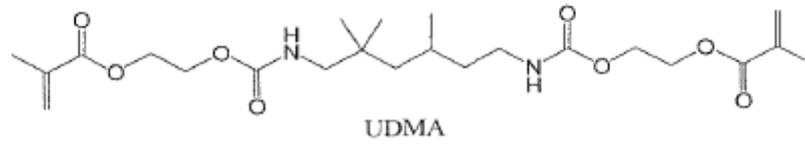
Figura 1



Fórmula química: $C_{29}H_{36}O_8$
 Peso molecular: 512.59



Fórmula química: $C_{27}H_{32}O_6$



Fórmula química: $C_{23}H_{38}N_2O_8$
 Peso molecular : 470.56

Figura 2

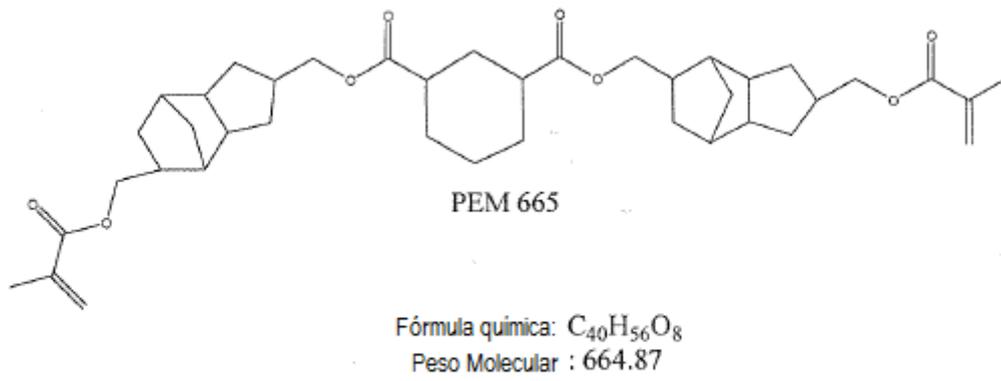
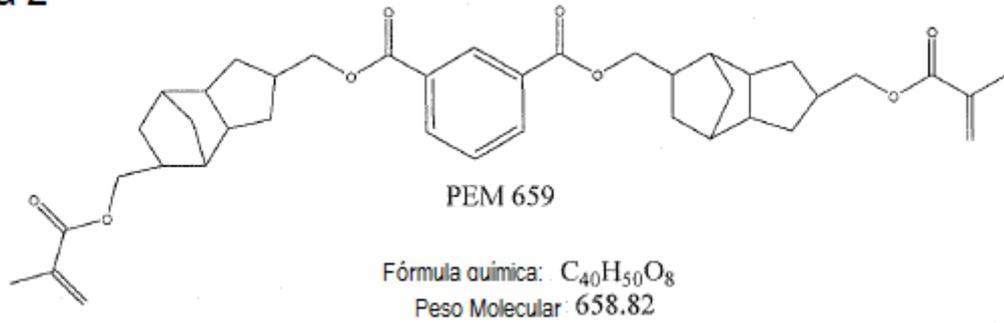
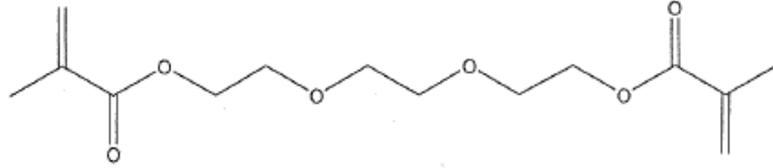
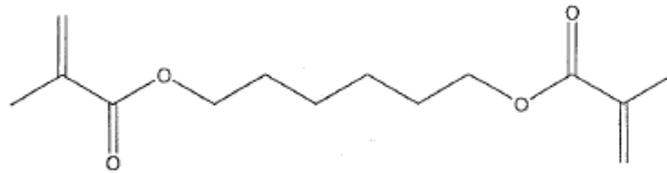


Figura 3

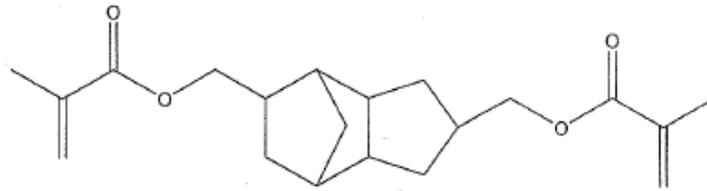
TEGDMA



HDDMA



DCP



TMPTMA

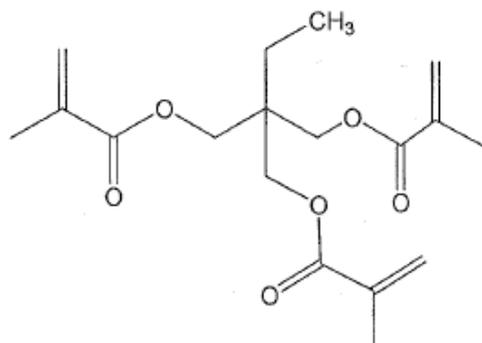
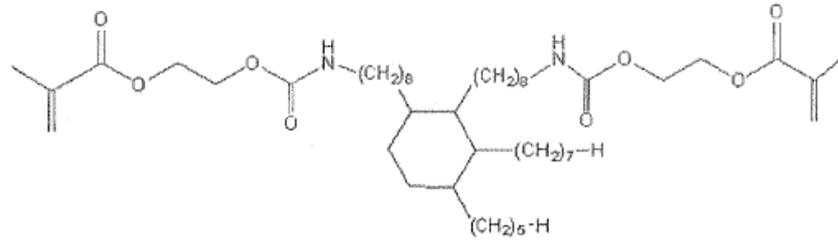
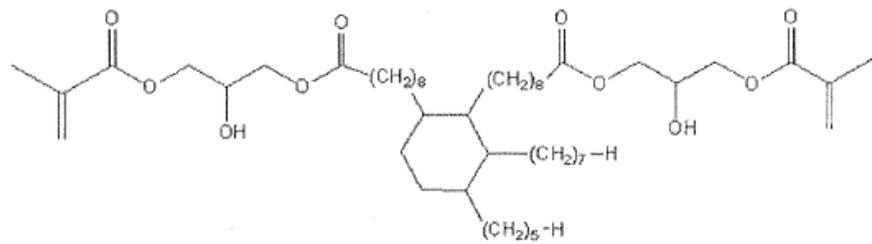


Figura 4

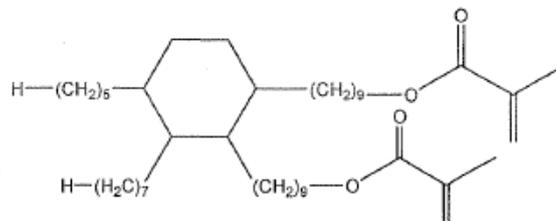
DDCDMA



DAOHDMA



DADMA



X-PEM 1058

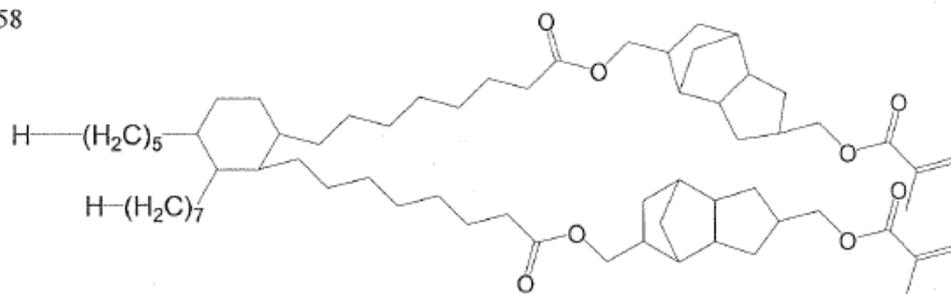


Figura 5

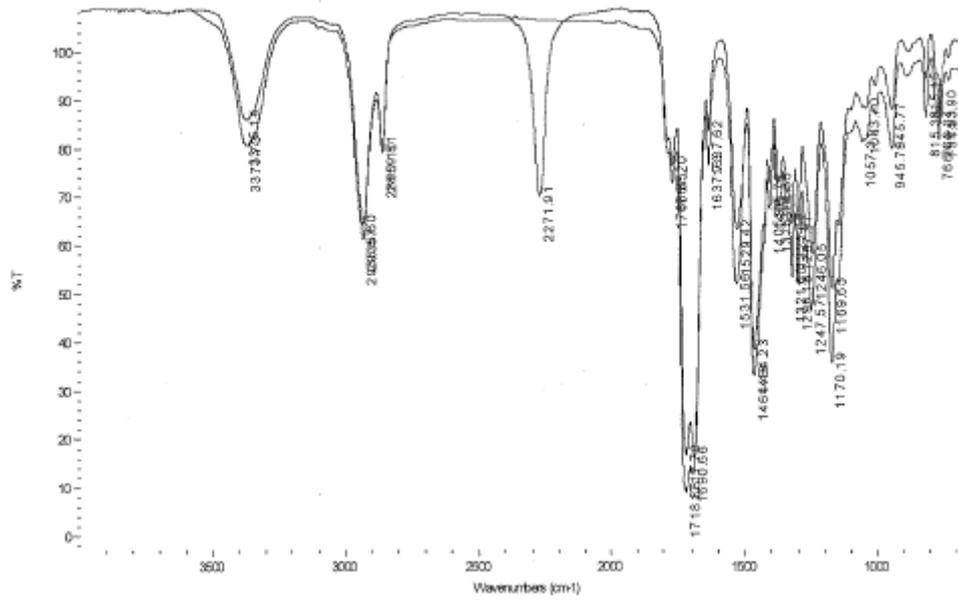


Figura 6

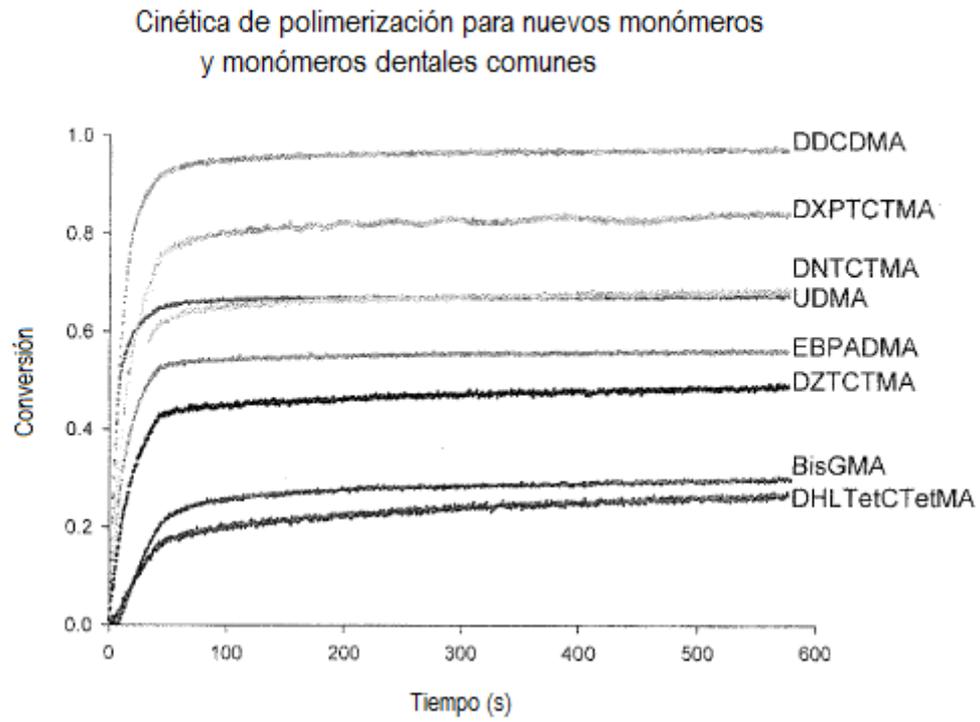


Figura 7

Cinética de polimerización
comparación de comonómeros

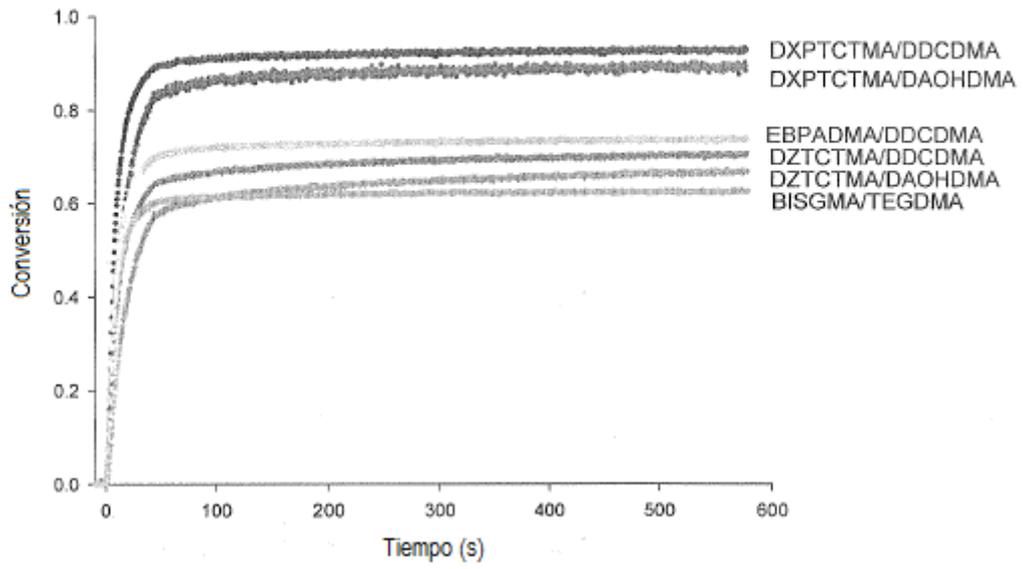


Figura 8

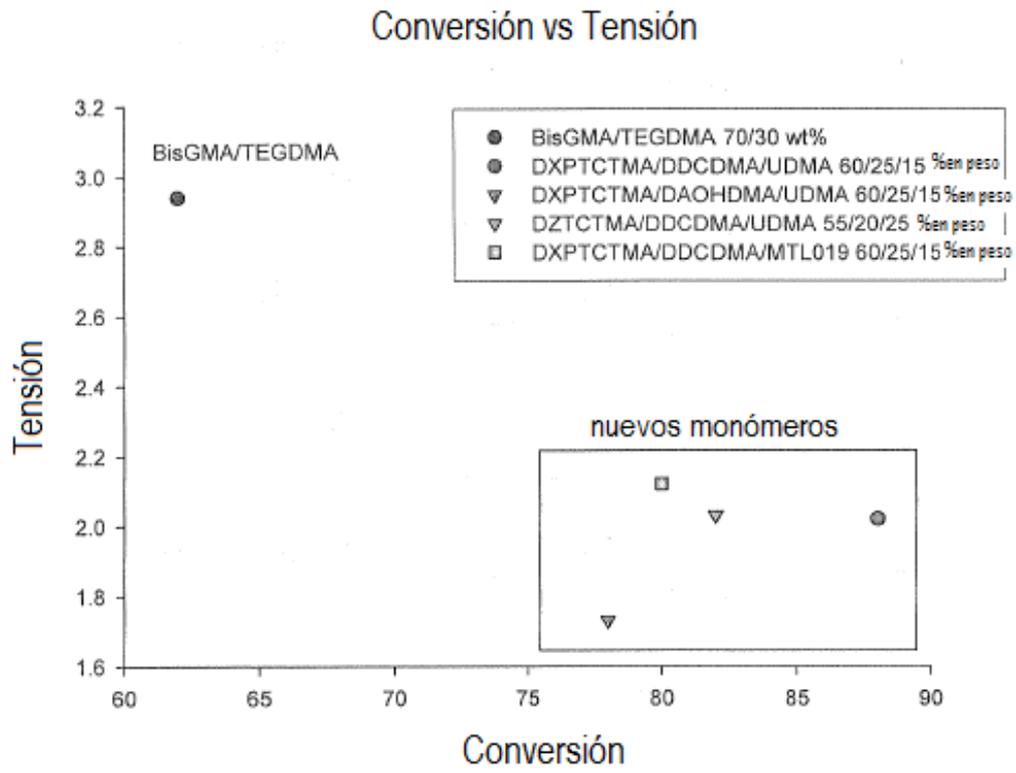


Figura 9 Valores de conversión de composiciones que utilizan nuevos monómeros en comparación con conversión de productos comerciales microhíbridos e híbridos

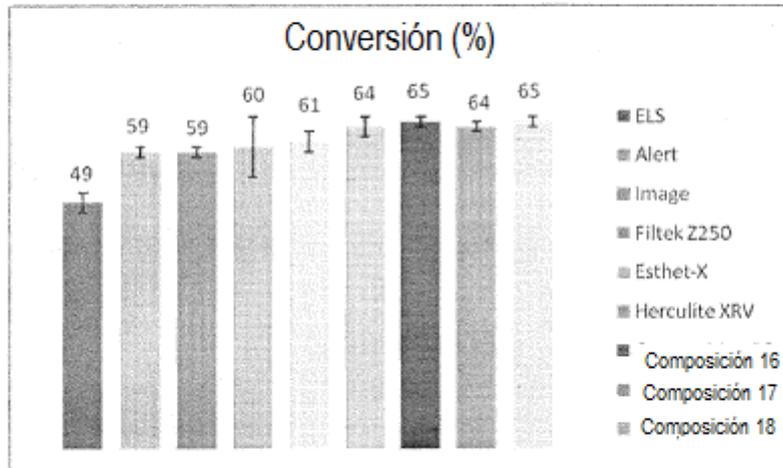


Figura 10 Valores de contracción de volumen de composiciones de microhíbridos utilizando nuevos monómeros en comparación con productos comerciales microhíbridos e híbridos

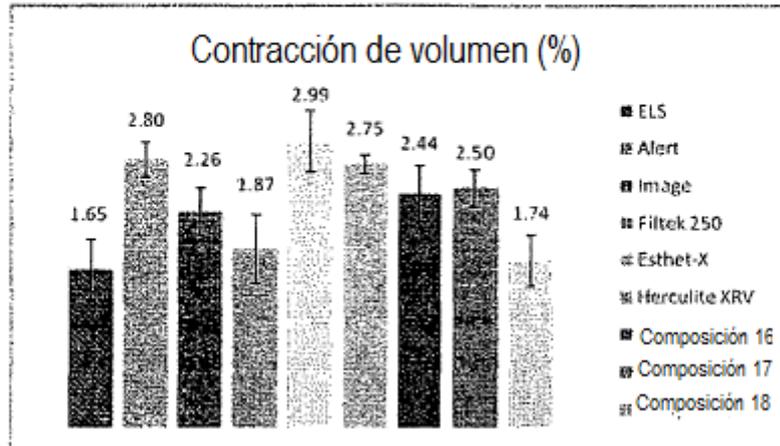


Figura 11 Valores de resistencia a la flexión y módulo de Young de composiciones de microhíbridos utilizando nuevos monómeros en comparación con los de productos comerciales microhíbridos e híbridos

