

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 920**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/67** (2006.01)

**A61K 6/09** (2006.01)

**C08G 18/75** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2007 PCT/US2007/022269**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2008 WO08048674**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2007 E 07839685 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2078049**

54 Título: **Materiales que proporcionan materiales compuestos dentales mejorados y materiales compuestos dentales fabricados a partir de éstos**

30 Prioridad:

**18.10.2006 US 852528 P**

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

**28.03.2017**

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY  
(100.0%)**

**Chestnut Run Plaza, 974 Center Road, P.O. Box  
2915**

**Wilmington, DE 19805 , US**

72 Inventor/es:

**ANTON, DOUGLAS ROBERT;  
JAYCOX, GARY DELMAR y  
HUANG, YONGQING**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 606 920 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).

## DESCRIPCION

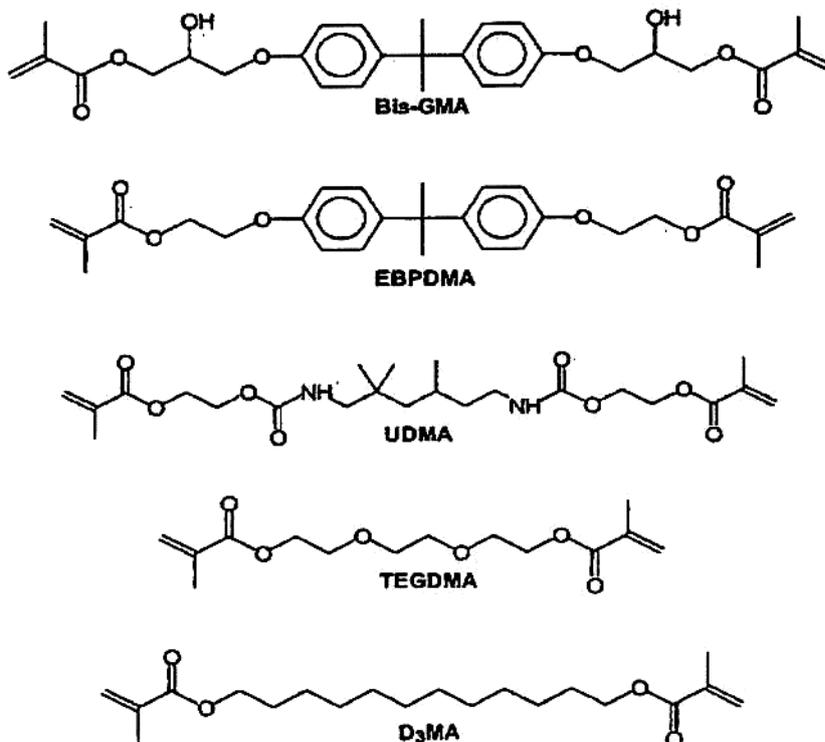
Materiales que proporcionan materiales compuestos dentales mejorados y materiales compuestos dentales fabricados a partir de éstos

## Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a materiales compuestos para odontología reconstructiva. Más particularmente, se refiere a nuevos componentes para materiales compuestos dentales que otorgan una combinación atractiva de buenas propiedades mecánicas y baja contracción.

## Antecedentes de la invención

- 10 En los últimos años, los materiales compuestos que comprenden polímeros altamente rellenos se han usado comúnmente para restauraciones dentales. Los materiales compuestos habituales contienen acrilatos o metacrilatos reticulados, rellenos inorgánicos como vidrio o cuarzo, y un sistema fotoiniciador adecuado para curar con luz visible. Los materiales de metacrilato típicos incluyen 2,2'-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropil)fenil]propano ("Bis-GMA"); dimetacrilato de Bisfenol A etoxilado ("EBPDMA"); 1,6-bis-[2-metacrililoiloxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano ("UDMA"); dodecanodiol dimetacrilato ("D<sub>3</sub>MA"); y trietilenglicol dimetacrilato ("TEGDMA"). Las fórmulas estructurales para estos compuestos se muestran a continuación.
- 15



- 20 Los materiales compuestos dentales ofrecen una ventaja cosmética distinta de las amalgamas metálicas tradicionales. Sin embargo, no ofrecen la longevidad de la amalgama en los rellenos dentales. La primera razón de su fracaso es una excesiva contracción durante la fotopolimerización en la cavidad del diente, que puede causar una filtración y una entrada bacteriana. Otra razón es que tienen una fuerza y resistencia inadecuadas, como se refleja en las propiedades medidas de resistencia a la flexión y resistencia a la fractura. Además, todavía existe la necesidad de nuevos monómeros y nuevas combinaciones de monómeros que, cuando polimerizan, otorgan una alta resistencia a la fractura y una resistencia a la flexión en el material compuesto resultante. También es altamente deseable tener una tensión de contracción baja en la polimerización.

- 25 El documento WO 01/95862 A1 recoge diferentes prácticas de la técnica anterior. La primera práctica es que, mientras se sabe que un incremento del peso molecular de los monómeros usados en la fabricación del material compuesto decrece la contracción en la polimerización del material compuesto, usando monómeros de peso molecular más alto, la viscosidad aumenta de manera no deseada. La técnica anterior ha mostrado el uso de diluyentes reactivos de baja viscosidad como TEGDMA cuando los monómeros deseados son muy viscosos para fabricar un buen material compuesto. Sin embargo estos diluyentes reactivos tienen típicamente contracciones muy altas en la polimerización y afectan a las propiedades del material compuesto final.
- 30

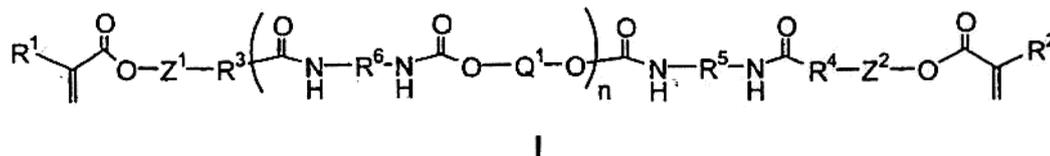
- Uno de los monómeros más comunes usados comercialmente es el Bis-GMA. Sin embargo, es altamente viscoso a temperatura ambiente y eso dificulta trabajar con él. Por lo tanto se diluye con un segundo componente polimerizable de viscosidad menor ("fluidificante"), un monómero de metacrilato, como TEGDMA, tetraetilenglicol dimetacrilato, o dimetacrilato de dodecanodiol. Sin embargo, aunque proporcionan una baja viscosidad, los componentes de viscosidad menor (generalmente monómeros de peso molecular bajo) pueden contribuir a una contracción mayor. Cada vez más, el Bis-GMA y TEGDMA se combinan con UDMA y EBPDMA, pero la contracción se mantiene lo suficientemente alta para que la mejora sea deseable.
- Los (met)acrilatos de uretano son constituyentes comunes de adhesivos curables, revestimientos, tintas de impresión y materiales dentales. Un monómero empleado frecuentemente en el campo dental es 7,7,9-trimetil-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-diildimetacrilato (UDMA). El UDMA se prepara mediante la reacción de un mol de diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno con dos moles de 2-hidroximetil-metacrilato (HEMA) y es un líquido viscoso a temperatura ambiente. El UDMA es una molécula relativamente pequeña, con una masa por doble enlace cerca de 235 Daltons. Cuando se emplea como componente mayoritario en formulaciones de materiales compuestos dentales curables con luz, el UDMA puede conducir a niveles inaceptablemente altos de contracción en la polimerización que afectan por último a la durabilidad y prestación de la restauración curada.
- Además de UDMA, se han descrito otros dimetacrilatos basados en uretano. Por ejemplo, M.G. Buonocore y C.A. Casciani (New York State Dental Journal 1969, 35, 135) describe los productos de reacción de dos moles de HEMA con un mol de cada 2,4-diisocianato de tolueno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de difenilmetano hidrogenado o diisocianato de hexametileno. Sin embargo, estos productos son compuestos cristalinos que requieren el uso de comonómeros líquidos para la formulación de materiales compuestos dentales adecuados.
- La patente de EE.UU. N° 6.653.375 B2 describe una serie de dimetacrilatos de uretano para uso en materiales compuestos dentales que están basados en 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benzeno ("TMXDI"). Los uretanos descritos en esta patente tienen ramificaciones de (met)acrilato de uno a ocho átomos de carbono de longitud, opcionalmente interrumpidos por átomos de oxígeno.
- La patente de EE.UU. N° 4.243.578 se refiere a una serie de dimetacrilatos de uretano preparados a partir de la reacción de materiales de partido de diisocianato con metacrilatos de C<sub>1-8</sub>-hidroxialquilo y su uso en materiales de relleno dentales.
- La patente de EE.UU. N° 4.400.159 describe la reacción de diisocianatos con ésteres de 3-metilacrilato-2-hidroxipropilo para dar análogos de dimetacrilato de uretano altamente ramificados con ramificaciones de conexión cortas, típicamente dos átomos de carbono y dos átomos de oxígeno de longitud, para uso en formulaciones de restauración dentales.
- La patente de EE.UU. N° 4.110.184 describe la reacción de uretano que contiene pre-polímeros con hidroxialquil(met)acrilatos y el uso de estos materiales para la formulación de composiciones de relleno dentales. Son preferidas las ramificaciones cortas, dos átomos de carbono de longitud, que conectan el grupo (met)acrilato y el núcleo de uretano.
- La patente de EE.UU. N° 3.931.678 describe monómeros de (met)acrilato de uretano formados a partir de la reacción de un poliisocianato orgánico con un éster de (met)acrilato polimerizable que contiene grupos hidroxilo y amino reactivos, y el uso de tales materiales en composiciones de relleno dentales. En este caso las ramificaciones de conexión se limitan a cadenas alquílicas de ocho carbonos o menos.
- La patente de EE.UU. N° 4.952.241 describe derivados de ácido (met)acrílico que contienen grupos uretano preparados mediante la reacción de ésteres de ácido di-(met)acrílico con diisocianatos, seguido de reacciones posteriores con polioles, y el uso de estos compuestos en materiales dentales.
- Los materiales de impresión dental que son productos de reacción formados a partir de di- o tri-isocianatos con una combinación de reactivos de dihidroxilo y monohidroxilo insaturados se describen en la patente de EE.UU. N° 4.182.829.
- La patente de EE.UU. N° 4.691.045 describe oligómeros de (met)acrilato particulares y su uso en la fabricación uretanos insaturados que pueden usarse para revestimientos curables y composiciones adhesivas.
- La patente de EE.UU. N° 3.825.518 describe el uso de di(met)acrilatos de uretano como monómeros para materiales de relleno dentales donde las ramificaciones de conexión para el (met)acrilato al núcleo de uretano es un grupo alquilenilo. Los materiales preferidos tienen el grupo alquilenilo que contiene 2 a 10 átomos de carbono.
- Los materiales compuestos dentales que han sido fabricados usando (met)acrilatos de uretano descritos en las anteriores referencias no satisfacen suficientemente la necesidad de monómeros eficaces y efectivos para materiales compuestos dentales que combinen una reducida contracción con una suficiente baja viscosidad, alta velocidad de polimerización, y propiedades mecánicas aceptables. Hemos encontrado que los monómeros de (met)acrilato de uretano descritos en este texto, que tienen ramificaciones relativamente largas,

conformacionalmente flexibles, en vez de ramificaciones cortas como se ha mencionado anteriormente, satisfacen esta necesidad.

**Sumario de la invención**

En este primero aspecto, la presente invención es un material compuesto dental no curado que comprende

- 5 (a) una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula:



donde:

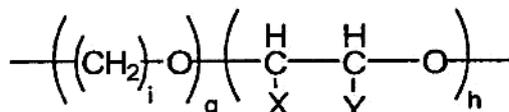
n= 0 a 5;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente H o metilo;

- 10 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente entre radicales orgánicos divalentes, comprendiendo 1-20 átomos de carbono cada uno;

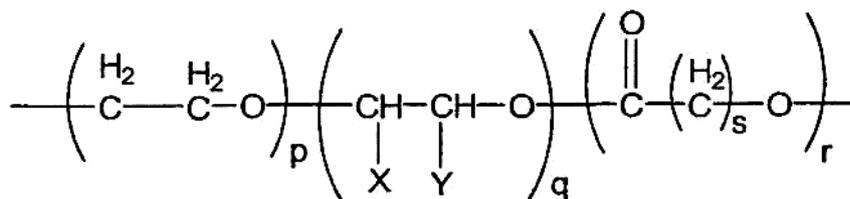
cada Q<sup>1</sup> se selecciona independientemente y es un radical orgánico divalente que comprende 1-50 átomos de carbono;

Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup> se seleccionan independientemente y se representan por la fórmula



- 15 donde i= 2-10;
- g y h son cada uno independientemente 0 ó 1, con la condición de que al menos uno de g y h no son cero; y X e Y son cada uno independientemente H ó un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente y se representan por la fórmula



- 20 donde X e Y son como se han definido anteriormente, p, q, y r son cada uno independientemente 0-50, con la condición de que al menos uno de q ó r no deben ser cero si p no es cero, que s es 2 a 10, y que el número total de átomos de carbono en la cadena debe ser mayor que o igual a 9.

(b) al menos 10% en peso de relleno radiopaco; y

- 25 (c) un iniciador de polimerización.

En otro aspecto, la presente invención es el material compuesto dental no curado descrito anteriormente, donde el componente (a) consiste esencialmente en al menos un compuesto de Fórmula I, donde n=0.

- 30 Ya en otro aspecto, la presente invención es un material compuesto dental no curado que comprende una composición que comprende al menos un compuesto de Fórmula I, al menos un compuesto iniciador de polimerización, al menos un relleno, y al menos un éster (met)acrílico polimerizable adicional no de Fórmula I.

**Descripción detallada de la invención**

En el contexto de esta aplicación, se usan una serie de términos.

5 La expresión "material compuesto dental" tal como se usa en este texto significa una composición que puede usarse para corregir imperfecciones naturales o inducidas en, o referido a, los dientes. Los ejemplos de tales materiales son materiales de relleno, materiales reconstructivos, materiales de restauración, materiales para coronas y puentes, incrustaciones "inlay" (entre cúspides del diente), incrustaciones "onlay" (cubre alguna de las cúspides del diente), carillas laminadas, adhesivos dentales, dientes, carillas, sellantes de huecos y de fisuras, cementos, materiales para base de dentaduras y revestimiento de dentaduras, materiales para férula de ortodoncia, y adhesivos para aplicaciones de ortodoncia.

10 La expresión "material compuesto dental no curado" se refiere especialmente a tal material antes de someterlo a un procedimiento de curación.

Tal como se usa en este texto, el término "isocianato" significa un compuesto que contiene el radical univalente -NCO.

15 Tal como se usa en este texto, el término "uretano" designa un compuesto que contiene el radical divalente -NH-CO-O-.

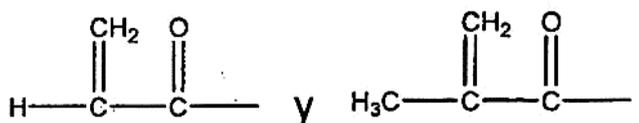
Tal como se usa en este texto, el término "alquilo" significa un grupo univalente derivado de un alcano al eliminar un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono:  $-C_nH_{2n+1}$  donde  $n \geq 1$ .

Tal como se usa en este texto, el término "alquileo" significa el radical divalente derivado de un alcano al eliminar dos átomos de hidrógeno:  $-C_nH_{2n-}$  donde  $n \geq 1$ .

20 Tal como se usa en este texto, el término "carbocíclico" significa que tiene o está relacionado con o caracterizado por un ciclo compuesto por átomos de carbono.

Tal como se usa en este texto, los términos "(met)acrílico", "(met)acrililo", y "(met)acrilato" se refieren a ambos metacrílico y acrílico, a metacrilato y acrilato, y a metacrililo y acrililo, respectivamente.

Tal como se usa en este texto, los términos "acrililo" y "metacrililo" se refieren a los radicales univalentes



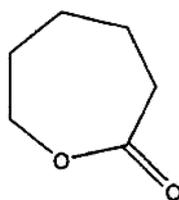
25 respectivamente.

Tal como se usa en este texto, la expresión "componente éster (met)acrílico polimerizable" significa uno o más materiales que soportan grupos (met)acrilato, de modo que los materiales son capaces de sufrir una polimerización libre de radicales.

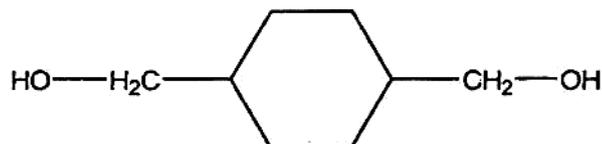
30 Tal como se usa en este texto, el término "ramificación" designa, en los (met)acrilatos de uretano descritos en este texto, un segmento lineal que conecta un grupo uretano a un grupo (met)acrililo. Una "ramificación" larga comprende al menos 11 átomos de carbono en cadena. Un átomo "en cadena" es un átomo en un ensamblaje lineal de átomos unido covalentemente.

35 Tal como se usa en este texto, el término "diol" significa un compuesto orgánico que tiene dos grupos hidroxilo (-OH) por molécula.

Tal como se usa en este texto, el término "caprolactona" significa  $\epsilon$ -caprolactona, número CAS # 502-44-3:



Tal como se usa en este texto, el término "1,4,-ciclohexanodimetanol" se refiere al material designado con el número CAS #105-08-8:



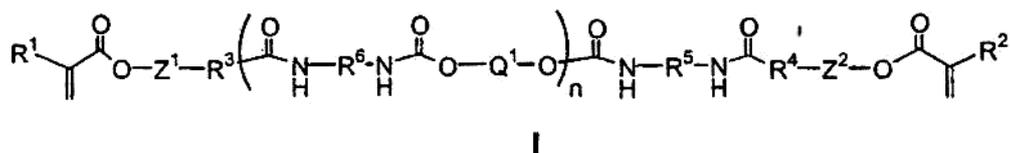
Tal como se usa en este texto, la palabra “comprende” o “que comprende”, cuando se usa para describir una composición, significa que la composición contiene el(los) componente(s) enumerado(s), pero puede incluir otros componentes no enumerados.

- 5 Tal como se usa en este texto, la expresión “consiste esencialmente en”, cuando se usa para describir una composición, significa que la composición contiene el(los) componente(s) enumerado(s), pero puede incluir trazas de impurezas que no tienen un efecto sustancial sobre la función de el(los) componente(s) que se ha enumerado.

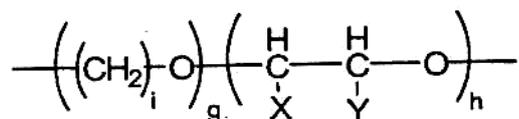
10 Cuando se enumera un intervalo de valores numéricos en este texto, a menos que se establezca lo contrario, el intervalo se entiende que incluye sus límites, y todos los enteros y fracciones (siempre que el contexto lo permita) del intervalo.

(Met)acrilatos de uretano

La presente invención proporciona un material compuesto dental que comprende una composición que comprende al menos un compuesto de metacrilato de uretano de Fórmula I,



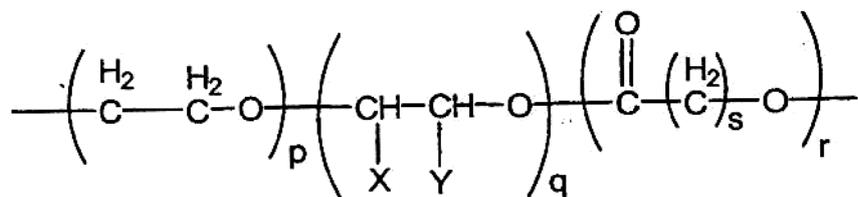
- 15 donde: n= 0 a 5; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente H o metilo;  
 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente entre radicales orgánicos divalentes, comprendiendo cada uno 1-20 átomos de carbono;  
 cada Q<sup>1</sup> se selecciona independientemente y es un radical orgánico divalente que comprende 1-50 átomos de carbono;
- 20 Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup> se seleccionan cada uno independientemente y se representan por la fórmula



donde: i= 2-10;

g y h son cada uno independientemente 0 ó 1; con la condición de que al menos uno de g y h no es cero; y X e Y son cada uno independientemente H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- 25 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente y se representan por la fórmula



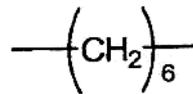
donde X e Y son tal como se han definido anteriormente, p, q y r son cada uno independientemente 0-50, con la condición de que al menos uno de q o r debe no ser cero si p no es cero, que s es 2 a 10, y que el número total de átomos de carbono en cadena debe ser mayor que o igual a 9.

Las "ramificaciones" del compuesto de Fórmula I son los segmentos Z<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> y Z<sup>2</sup>-R<sup>4</sup>.

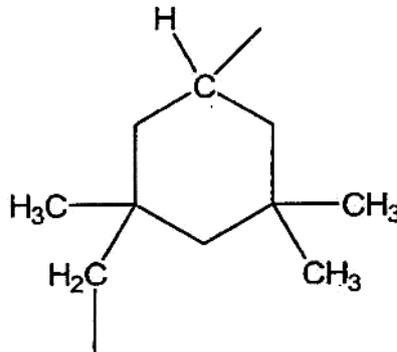
5 Se prefiere que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> sean cada uno metilo.

Se prefiere que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionen cada uno independientemente entre el grupo de radicales divalentes que consisten en

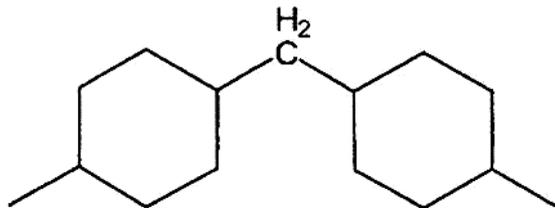
a.



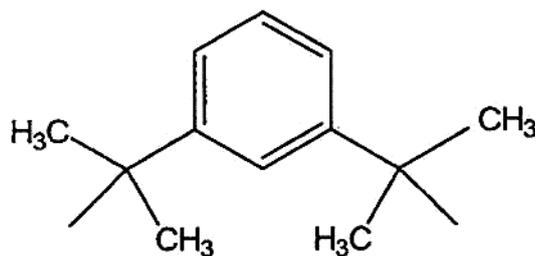
10 b.



c.

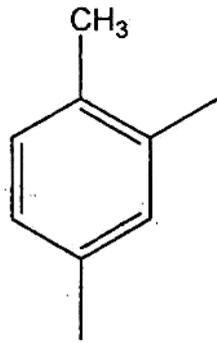


d.



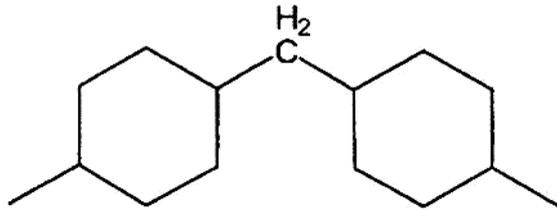
15

e.



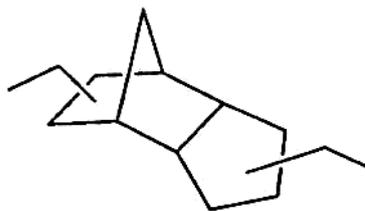
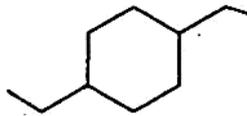
y

f.

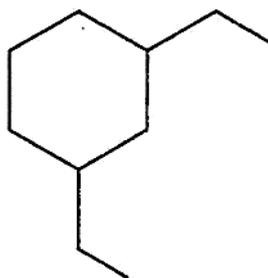


5

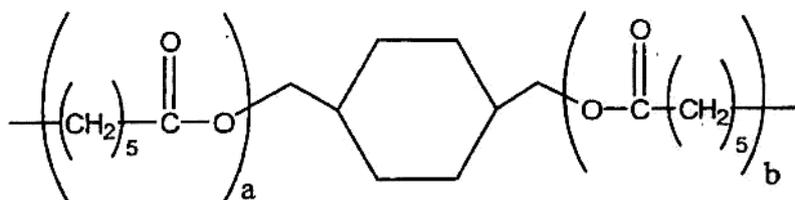
Preferiblemente, cada  $Q^1$  es un radical orgánico divalente que comprende 1 o más ciclos, por ejemplo,



y

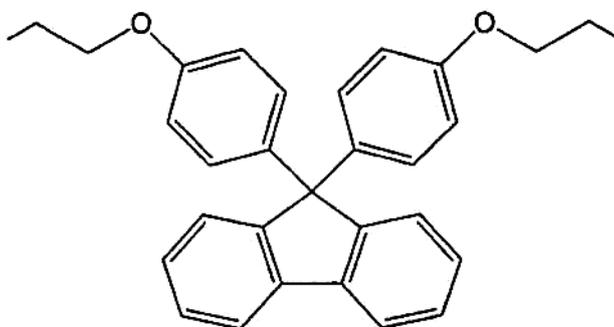


Más preferiblemente, cada Q<sup>1</sup> es un radical orgánico divalente que comprende 1 o más ciclos o al menos un grupo éter o éster en una cadena, por ejemplo,



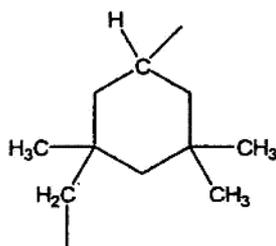
5 que pueden prepararse mediante el método descrito en la patente de EE.UU. 5.159.047 donde a y b son cada uno independientemente un número entero en el intervalo de 0 a 6 y a+b= 2 – 6.

Otro radical divalente Q' es

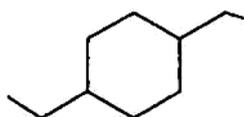


Ejemplos de compuestos de Fórmula I incluyen sin limitación:

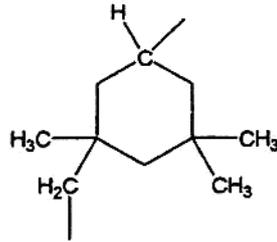
10 UM-1: donde n=1-5; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno metilo; para grupos Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup>; g= 0, i= 0, h= 1 y X e Y son cada uno H; para grupos R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, p= 0, q= 0, r= 1-5 y s= 5; y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno



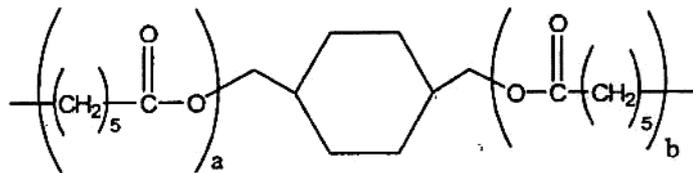
y Q<sub>1</sub> es



15 UM-2: donde n=1-5; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno metilo; para grupos Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup>; g= 0, i= 0, h= 1 y X e Y son cada uno H o metilo; con la condición de que X e Y no son el mismo; para grupos R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, p= 0, q= 1-11, r= 0 y s= 0, X e Y son cada uno H o metilo; con la condición de que X e Y no son el mismo; y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno

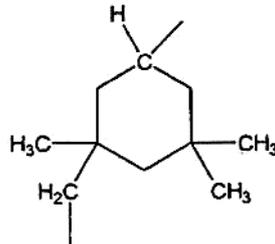


y Q<sub>1</sub> es

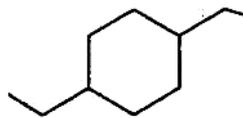


donde a y b son cada uno independientemente un número entero en el intervalo de 0 a 6 y a+b= 2-6.

- 5 UM-3: donde n=1-5; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno metilo; para grupos Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup>; g= 0, i= 0, h= 1 y X e Y son cada uno H o metilo; con la condición de que X e Y no son el mismo; para grupos R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, p= 0, q= 1-11, r= 0, s= 0; X e Y son cada uno H o metilo; con la condición de que X e Y no son el mismo; y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno

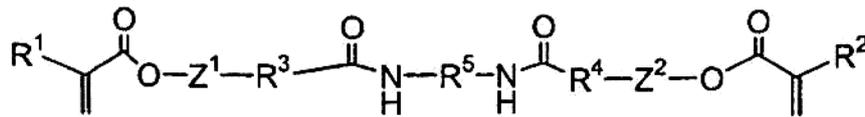


y Q<sub>1</sub> es



10

La presente invención proporciona materiales compuestos dentales que comprenden una composición que comprende al menos un compuesto (met)acrilato de uretano de Fórmula I. Un conjunto de los compuestos (met)acrilato de uretano de Fórmula I son aquellos donde n= 0, es decir, compuestos de Fórmula II:

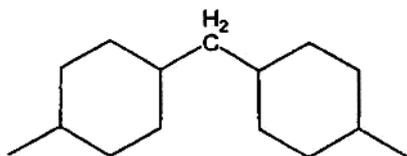


II

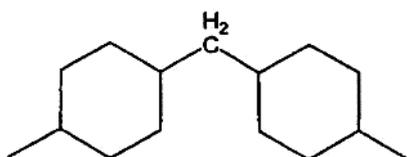
- 15 donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup> son tal como se han descrito anteriormente.

Ejemplos de compuestos de Fórmula II incluyen sin limitación:

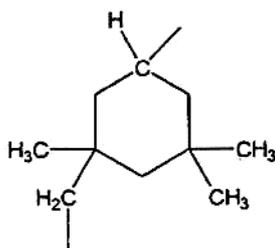
UM-4: donde  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno metilo; para grupos  $Z^1$  y  $Z^2$ ,  $g=0$ ,  $i=0$ ,  $h=1$  y X e Y son cada uno H; para grupos  $R^3$  y  $R^4$ ,  $p=0$ ,  $q=0$ ,  $r=1-5$ ,  $s=5$ ; y  $R^5$  es



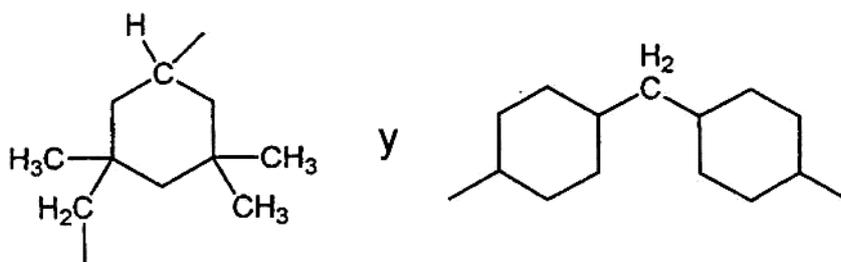
- 5 UM-5: donde  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno metilo; para grupos  $Z^1$  y  $Z^2$ ,  $g=0$ ,  $i=0$ ,  $h=1$ , X e Y son cada uno H o metilo, con la condición de que X e Y no son el mismo; para grupos  $R^3$  y  $R^4$ ,  $p=0$ ,  $q=1-11$ ,  $r=0$ ,  $s=0$ , X e Y son cada uno H o metilo; con la condición de que X e Y no son el mismo; y  $R^5$  es



UM-7: donde  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno metilo; para los grupos  $Z^1$  y  $Z^2$ ,  $g=0$ ,  $i=0$ ,  $h=1$  y X e Y son cada uno H; para grupos  $R^3$  y  $R^4$ ,  $p=0$ ,  $q=0$ ,  $r=1-5$ ,  $s=5$ ; y  $R^5$  es



- 10 El material compuesto dental (met)acrilato de uretano que contiene compuestos de Fórmula I puede prepararse también usando ésteres (met)acrílicos mixtos. En uno de tales ejemplos,  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno metilo y  $R^5$  es una mezcla equimolecular de



- 15 Para la mitad de las ramificaciones, incluido el grupo (met)acrilato terminal, en grupos  $Z^1$  y  $Z^2$ ,  $g=0$ ,  $i=0$ ,  $h=1$  y X e Y son cada uno H; para grupos  $R^3$  y  $R^4$ ,  $p=0$ ,  $q=0$ ,  $r=1-5$ ,  $s=5$ . Para la mitad de las ramificaciones, incluido el grupo (met)acrilato terminal, en grupos  $Z^1$  y  $Z^2$ ,  $g=0$ ,  $i=0$ ,  $h=1$ , y X e Y son cada uno H o metilo, con la condición de que X e Y no son el mismo; en grupos  $R^3$  y  $R^4$ ,  $p=0$ ,  $q=1-11$ ,  $r=0$ ,  $s=0$ , y X e Y son cada uno H o metilo; con la condición de que X e Y no son el mismo.

- 20 Estos compuestos de (met)acrilato de uretano, se producen haciendo reaccionar isocianatos u oligómeros de isocianato con monómeros de (met)acrilato que contienen hidroxilo para preparar metacrilatos de uretano.

Los compuestos de (met)acrilato de uretano de Fórmula I donde  $n=0-5$  pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende las etapas:

(a) cargar un recipiente para reacción con la relación deseada del(los) diol(es) y diisocianato(s) seleccionados,

(b) calentar a 40-120°C con agitación bajo una corriente de aire seco durante un periodo de dos a seis horas,

(c) añadir (met)acrilato(s) de uretano que contiene(n) hidroxí gota a gota durante un periodo de 10 minutos a dos horas,

5 (d) interrumpir la reacción cuando el consumo de los grupos terminales isocianatos se considera que ha sido completado basado en espectroscopia de IR o valoración de isocianato, y

(e) enfriar el producto de la reacción hasta temperatura ambiente.

Este esquema sintético producirá típicamente una mezcla de compuestos de Fórmula I con variación en el valor de n en la fórmula.

10 Los compuestos de (met)acrilato de uretano de Fórmula II pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende las etapas:

(a) cargar un recipiente de reacción con el(los) diisocianato(s) deseado(s) y catalizador (preferiblemente dilaurato de dibutilestaño),

(b) calentar a 70-100°C con agitación bajo una corriente de aire seco,

15 (c) añadir (met)acrilato(s) de uretano que contiene(n) hidroxí gota a gota durante un periodo de 30 minutos a dos horas,

(d) interrumpir la reacción cuando el consumo del reactivo isocianato se considera que ha sido completado basado en espectroscopia de IR o valoración de isocianato, y

(e) enfriar el producto de reacción hasta temperatura ambiente.

20 Los catalizadores de polimerización típicos que son útiles en los procedimientos anteriores incluyen, sin ser limitantes, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, Sn(2-etilhexanoato)<sub>2</sub>, Sn(n-octanoato)<sub>2</sub>, ácido p-toluensulfónico, y ácido metanosulfónico. Se prefieren los catalizadores de estaño (II).

25 Los isocianatos que pueden usarse para preparar los (met)acrilatos de uretano descritos en este texto incluyen, sin ser limitantes, 4,4'-metilénbis(ciclohexil)isocianato, diisocianato de isoferona, y diisocianato de hexametileno ("HMDI"). El diisocianato de isoferona está comercialmente disponible como Desmodur I® de Bayer MaterialScience LLC (Pittsburgh, Pensilvania).

Los oligómeros de isocianato que pueden usarse para preparar los (met)acrilatos de uretano descritos en este texto incluyen, sin ser limitantes, oligómeros formados a partir de diisocianato de isoferona y 1,4-ciclohexanodimetanol; oligómeros formados a partir de diisocianato de isoferona y aductos de 1,4-ciclohexanodimetanol-caprolactona; y sus mezclas.

30 Los monómeros de (met)acrilato que contienen hidroxí que pueden usarse para preparar los (met)acrilatos de uretano descritos en este texto incluyen, sin ser limitantes, éster de policaprolactona-2-(metacrilatoiloxi)etilico; monometacrilatos de polipropilenglicol; y monometacrilatos de polipropilenglicol-co-etilenglicol.

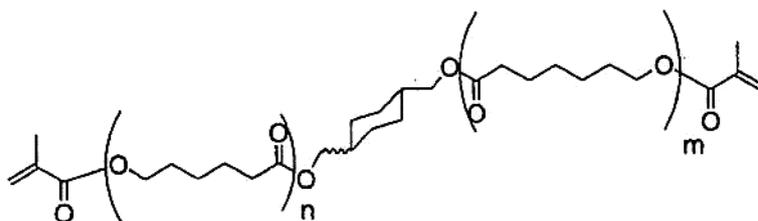
35 Hemos descubierto que los monómeros de (met)acrilato de uretano descritos en este texto, que tienen ramificaciones relativamente largas, y conformacionalmente flexibles, en lugar de ramificaciones cortas como se ha señalado anteriormente, teniendo ambos un peso molecular alto por doble enlace, típicamente dan como resultado una contracción menor, y una viscosidad relativamente baja, que aumenta la facilidad de su manejo. Estos monómeros son útiles en la fabricación de materiales compuestos dentales a menudo sin la necesidad de diluyentes reactivos que son necesarios en muchos monómeros de di(met)acrilato de uretano de ramificaciones cortas. Estos monómeros de ramificaciones largas retienen las excelentes propiedades mecánicas que son características de  
40 materiales compuestos basados en (met)acrilato de uretano y tienen una contracción y características de manejabilidad mejoradas. La combinación del peso molecular mayor por doble enlace de los monómeros y la necesidad reducida para los diluyentes reactivos debido a la viscosidad relativamente baja permite la formación de los materiales compuestos dentales superiores. Esto puede demostrarse por comparación de los valores de manejabilidad relativos de los materiales compuestos preparados con los monómeros de ramificaciones largas como  
45 UM-4 y UM-5 versus el material compuesto preparado con el monómero de ramificación corta UM-6 (véase Ejemplos 23, 24, 25 (Comparativo) en la Tabla 1).

Esteres (met)acrílicos polimerizables adicionales

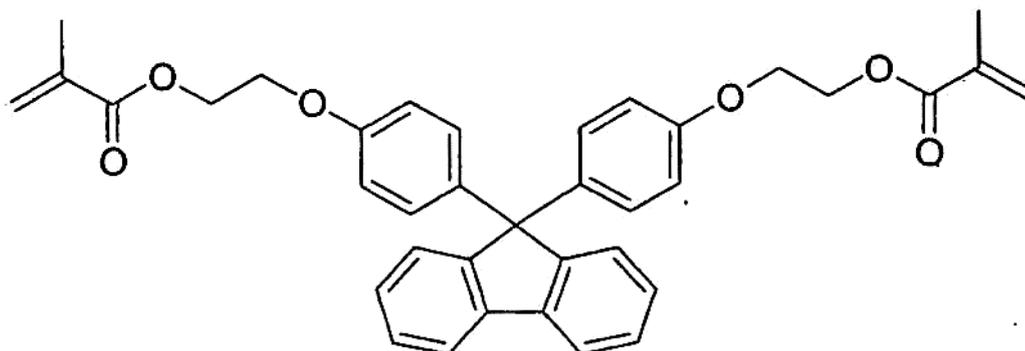
50 Como es bien conocido por los expertos en la técnica, hay muchos atributos que deben introducirse cuando se formula un material compuesto dental. Introducir todos estos atributos con solamente un monómero puede ser difícil, por lo que es común usar más de un monómero en la composición. Por lo tanto además de los compuestos de Fórmula I, otros ésteres (met)acrílicos polimerizables no de Fórmula I pueden estar presentes en el material compuesto dental no curado. Estos compuestos de éster (met)acrílico polimerizable pueden incluir ambos

compuestos monofuncionales y compuestos polifuncionales, donde "monofuncional" designa un compuesto que tiene un grupo (met)acrílico y "polifuncional" designa un compuesto que tiene más de un grupo éster (met)acrílico. La elección de que éster(es) (met)acrílico(s) polimerizable(s) a añadir, dependerá de todos los atributos deseados del material compuesto resultante, como la facilidad de manejo, apariencia, resistencia mecánica, índice de refracción, y similares.

Los ejemplos de compuestos de éster (met)acrílico polifuncional incluye, sin limitación, 2,2'-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropil)fenil]propano ("Bis-GMA"); dimetacrilato Bisphenol A etoxilado ("EBPDMA"); 1,6-bis-[2-metacrililoiloxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano ("UDMA"); dimetacrilato de dodecanodiol ("D<sub>3</sub>MA"); dimetacrilato de trietilenglicol ("TEGDMA"); 1,1,1-tri[4-2-metil-2-metacriloxietoxi]-fenil]etano ("THPE PO MA"); y ácido butanodioico, etilidín-tris[4,1-fenilenoxi(2-hidroxi-3,1-propanodiol)] tris[2-((2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi)etil] éster ("THPE GE Su-HEMA"), dimetacrilato de ciclohexanodimetanol-policaprolactona:



donde n y m son ambos independientemente un número entero de 0-10, (este compuesto, referido en este texto como "DM-CL-CHDM", puede prepararse a partir de CL-CHDM mediante el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 11/431773.) y monómero de dimetacriloxi 9,9'-bis(4-hidroxifenil)fluoreno etoxilado ("DMEHBF").



DMEHBF

La síntesis de DMEHBF se describe en Culbertson, B.M.; Tiba, A.; Sang, J.; Liu, Y.N., Polym. Adv. Technol. 1999, 10, 275-281.

Una clase particular de éster (met)acrílico polimerizable que puede introducirse es la clase de ésteres (met)acrílicos polimerizables con un índice de refracción mayor que el de la composición de Fórmula I usada en el material compuesto dental no curado.

En un material compuesto dental no curado preferido, los compuestos de Fórmula I (n= 0 a 5) y el(los) éster(es) (met)acrílico(s) polimerizable(s) adicional no de Fórmula I se usan en una relación en peso dentro de un intervalo de aproximadamente 25:75 a 75:25. En esta relación de peso, la viscosidad del material compuesto dental no curado es suficientemente baja para permitir añadir rellenos y mezclarlos adecuadamente. El material resultante, cuando se cura, muestra una contracción relativamente baja con buenas propiedades mecánicas.

Compuestos iniciadores de polimerización

La composición de la presente invención comprende también un iniciador de polimerización. Los compuestos iniciadores de polimerización incluyen iniciadores de tipo peroxi como peróxido de benzoilo, peróxido de dicumilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de tributilo, y otros materiales familiares a los expertos en la técnica. Los iniciadores de tipo azo como 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo), y 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico) también pueden usarse.

Los sistemas iniciadores preferidos son fotoiniciadores, es decir, sistemas iniciadores que se activan por la luz. Un ejemplo es la canforquinona fotosensible usada junto con una amina terciaria como etil-dimetilaminobenzoato o dimetilaminoetil-metacrilato como un co-iniciador.

5 El iniciador de polimerización (opcionalmente con un fotosensibilizador) puede usarse dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 0,2 por ciento en peso a aproximadamente 3 por ciento en peso, y más preferiblemente aproximadamente 0,2 por ciento en peso a aproximadamente 2 por ciento en peso. Los porcentajes están basados en el peso total del material compuesto dental no curado, exclusivo de rellenos.

#### Rellenos

10 La composición de la presente invención comprende también al menos 10% en peso de un relleno radiopaco. Una clase de rellenos que puede usarse en los materiales compuestos dentales no curados descritos en este texto son los rellenos inorgánicos. Entre los rellenos inorgánicos preferidos están silicato de aluminio y bario, borosilicato de aluminio y bario, trifluoruro de iterbio, cuentas de vidrio, sílice, cuarzo, borosilicatos, alúmina, silicatos de alúmina, y silicatos de aluminio y estroncio. Las mezclas de rellenos inorgánicos pueden emplearse también. El tamaño de  
15 partícula medio de los rellenos inorgánicos está preferiblemente entre aproximadamente 0,1 y 15  $\mu\text{m}$ .

Otra clase de rellenos que se puede usar en los materiales compuestos dentales no curados descritos en este texto son rellenos orgánicos. Los rellenos orgánicos adecuados incluyen rellenos prepolimerizados ("prepolimerizados" en el sentido de que los monómeros orgánicos han polimerizado para producir una resina orgánica, que, opcionalmente, puede ser triturada, antes de su inclusión en los materiales compuestos dentales no curados de esta  
20 invención). Tales rellenos prepolimerizados pueden incluirse en los materiales compuestos dentales no curados descritos en este texto solos o en combinación con un relleno inorgánico. Opcionalmente estos rellenos prepolimerizados pueden contener también rellenos inorgánicos como los descritos anteriormente.

La cantidad total de relleno en los materiales compuestos dentales no curados descritos en este texto puede estar en un intervalo que va aproximadamente de 10 por ciento en peso a aproximadamente 90 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 40 por ciento en peso a aproximadamente 90 por ciento en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 50 por ciento en peso a aproximadamente 85 por ciento en peso. Los porcentajes están basados en el peso total del material compuesto dental no curado.

#### Ingredientes opcionales adicionales

30 Además de los componentes descritos anteriormente, el material compuesto puede contener ingredientes adicionales y opcionales. Pueden comprender activadores, pigmentos, estabilizantes, agentes de control de reología, antioxidantes, y otros materiales.

Los materiales compuestos dentales no curados descritos en este texto pueden prepararse usando cualquier medio de mezcla conocido en la técnica. Tales métodos incluyen, sin ser limitantes, molinos de cilindros, mezcladores vibratorios, mezcladores sigma, mezcladores planetarios, Speed-Mixers<sup>TM</sup> (mezclador rápido) (de Flack Tek, Inc., Landrum, Carolina de Sur), extrusoras, amasadoras Buss (Coperion Holding GmbH, Stuttgart, Alemania), y  
35 Brabender Plasticorders® (Intellitorque, Brabender, Hackensack, Nueva Jersey).

Los materiales compuestos dentales de la presente invención pueden usarse para rellenar cavidades de los dientes. Otros tratamientos pueden incluir procedimientos de prevención, restauración, o cosméticos en los dientes. Típicamente, sin limitar el método a un orden específico de etapas, los materiales compuestos dentales se colocan  
40 sobre el tejido dental, bien natural o sintético, se curan, y se da forma según sea necesario para darle forma sobre el tejido dental diana. El tejido dental incluye, sin ser limitante, esmalte, dentina, cemento, pulpa, hueso, y encía.

Los materiales compuestos dentales pueden ser útiles también como adhesivos dentales, imprimaciones, agentes de unión, sellantes de huecos y de fisuras, cementos, base dental y materiales para revestimiento dental, materiales para férula de ortodoncia, y adhesivos para aplicaciones de ortodoncia. Los materiales pueden usarse también para  
45 fabricar puentes, coronas, inlays, onlays, carillas laminadas, y carillas. Los materiales de la invención pueden usarse también para la sustitución o reparación de prótesis de varias estructuras de cuerpos duros como hueso y también pueden usarse con propósitos reconstructivos durante la cirugía, especialmente cirugía oral.

#### Ejemplos

50 La presente invención se define aún más en los Ejemplos siguientes. Se debe entender que estos ejemplos, aunque indican las realizaciones preferidas de la invención, se dan solamente a modo de ilustración. De la discusión anterior y de estos ejemplos, un experto en la técnica puede apreciar las características esenciales de esta invención, y sin apartarse del espíritu y de su alcance, pueden hacerse varios cambios y modificaciones de la invención para adaptarla a los diferentes usos y estados.

## Abreviaciones

El sentido de las abreviaciones son los que siguen: "h" significa hora(s), "min" significa minuto(s), "mL" significa mililitro(s), "m" significa metro(s), "cm" significa centímetro(s), "mm" significa milímetro(s), "µm" significa micrómetro(s), "g" significa gramo(s), "mol" significa mol(es), "mmol" significa milimol(es), "RPM" significa revoluciones por minuto, "% en peso" significa porcentaje(s) en peso, "mW" significa milivatio(s), "MPa" significa megapascal(es), "d50" significa 50% de las partículas tienen un diámetro por debajo de un tamaño dado, "RMN" significa espectroscopia de resonancia magnética nuclear, "IR" significa espectroscopia de infrarrojo, "TEGD-MA" significa dimetacrilato de trietilenglicol, "CQ" significa canforquinona, "EDB" significa etil-4-dimetilaminobenzoato, "MEHQ" significa 4-metoxifenol, y "6-EO" significa bisfenol A etoxilado (6).

## 10 Materiales

El diisocianato de isoferona Desmodur I® y diisocianato de dicitlohexilmetano se obtienen de Bayer MaterialScience LLC (Pittsburgh, Pensilvania). El monometacrilato de poli-propilenglicol es suministrado por The Sartomer Company (Exton, Pensilvania). El metacrilato de 4-hidroxibutilo, 4-metoxifenol ("MEHQ"), poli-caprolactona 2-(metacriloi)etil éster, y dilaurato de dibutilestaño se obtuvieron de Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin). La caprolactona se obtuvo de Dow Chemical Company (Midland, Michigan). El 1,4-ciclohexanodimetanol (CAS #105-08-8, producto de Eastman código # CHDM-D) se obtuvo de Eastman Chemical Company (Kingsport, Tennessee), el dimetacrilato de trietilenglicol ("TEGDMA") se obtuvo de EssTech (Essington, Pensilvania), código de producto X 943-7424, inhibido con hidroquinona (50-70 ppm). Los fotosensibilizadores se obtuvieron de Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin): la canforquinona (97%, catálogo #12,489-3) y etil-4-dimetilaminobenzoato (99+%, catálogo #E2, 490-5). La sílice pirogénica Aerosil® OX-50 se obtuvo de Degussa (Dusseldorf, Alemania). El vidrio en polvo Schott 8235 UF1.5 se obtuvo de Schott AG (Mainz, Alemania); tenía un diámetro medio, d50, de 1,5µm y se trató con C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Si hasta un nivel de 2,3% en peso de silano. La sílice pirogénica hidrofóbica Aerosil® R972 se obtuvo de Degussa (Dusseldorf, Alemania). El vidrio en polvo Schott GM 27884 (d50 = 0,7µm, 6% en peso silanizado) se obtuvo de Schott AG (Mainz, Alemania). El bisfenol A etoxilado (6) ("6-EO") se obtuvo de Sartomer Company (Exton, Pensilvania). El CL-CHDM se preparó según el método descrito en la patente de EE.UU. N° US 5.159.047.

## Preparación de materiales compuestos dentales

Los materiales compuestos se prepararon disolviendo 1,3% en peso de fotoiniciador canforquinona (CQ) y 2,6% en peso de co-iniciador etil-4-dimetilaminobenzoato (EDB) en monómero(s) seleccionados en la Tabla 1; luego se añadió 20% en peso de sílice pirogénica OX-50 y 280% en peso de vidrio silanizado Schott 8235 (todos los porcentajes en peso están basados en la masa de monómeros), con la excepción del Ejemplo 10 en el cual 11,2% en peso de vidrio silanizado Schott 8235 se añadió sin sílice pirogénica; y finalmente se mezclaron todos los componentes mediante un SpeedMixer™ de FlackTek DAC 150 FVZ-K (FlackTek Inc., Hauschild, Alemania) a 3500 RPM durante 30 segundos después de que la muestra se almacenara en un horno de 60 a 70°C durante aproximadamente 10 min.

## Métodos de ensayo

## Ensayos mecánicos

El ensayo de resistencia a la flexión se basó en la norma ISO 4049. La resistencia a la fractura se basó en ambos polímeros estándar ASTM (ASTM D5045) y cerámicos estándar ASTM (ASTM C1421, método de barra fisurada). El ensayo se llevó a cabo a una velocidad de ensayo de 0,5 mm/min a temperatura ambiente y humedad ambiental usando una fijación de flexión en tres puntos (espacio de relación de profundidad de 10). Los especímenes se moldearon usando un molde de barra curva especificado en ISO 4049. Los especímenes se fisuraron hasta la mitad de su profundidad. Se hicieron dos modificaciones a los procedimientos del ensayo. El primero fue el uso de los especímenes de ensayo más pequeños que los recomendados en el estándar ASTM C1421 (2 mm x 2 mm x 25 mm en vez de las dimensiones mínimas recomendadas 3 mm x 4 mm x 20 mm). El segundo fue el uso de una cuchilla de corte circular para realizar las fisuras. El cuchillo era de 0,31 mm de espesor con 9° de bisel sencillo. Los procedimientos del ensayo modificado produjeron fisuras que fueron equivalentes a las fisuras producidas usando las técnicas recomendadas en ASTM D5045.

Las pastas no curadas se metieron en moldes de acero inoxidable (2 mm x 2 mm x 25 mm). Los moldes rellenos fueron intercalados por cada cara con una hoja de poliéster Mylar®, seguido de un plato de vidrio. Las barras moldeadas se curaron en el molde irradiando cada lado expuesto durante 1 minuto usando una serie de tres lámparas dentales Spectrum® 800 (DENTSPLY International, York, Pensilvania), portando cada una, una punta luminosa de 8-mm, a 800 mW/cm<sup>2</sup>. Se usaron cinco barras para cada uno de los ensayos de resistencia a la fractura y resistencia a la flexión. Las barras se almacenaron en viales de vidrio hasta su uso y se acondicionaron en agua durante 24h a 37°C, justo antes de los ensayos.

## Ensayos de manejabilidad

0,2 mL de pasta no curada se intercaló entre hojas de poliéster Mylar® que luego fueron intercaladas entre láminas de vidrio. Este ensamblaje se sometió luego a una carga de 5 kg durante 30 segundos. Al final del ensayo se midió el diámetro del disco de material compuesto. El número de manejos finales se calculó mediante la ecuación siguiente:

$$\text{Escala de manejo} = \frac{\text{diámetro medio de disco aplastado- 13 mm}}{1 \text{ mm}}$$

Contracción medida mediante linometría (estudio de la contracción en la polimerización lineal)

La contracción del material compuesto se midió usando un método de linometría, un método de Watts & Cash modificado (Watts, D.C., Cash, A. J., Kinetic measurements of photo-polymerization contraction in resins and composites. Meas. Sci. Technol. 1991, 2, 788-794.). Se ensayaron tres muestras por material compuesto. Aproximadamente 0,35 g de material de muestra se prensó en un disco de 12 mm de diámetro sobre una cara del microscopio de vidrio usando una placa de 15 mm de diámetro por encima. El espesor de la muestra fue aproximadamente de 1,4 mm. La altura original ( $H_o$ ) y la altura final ( $H_f$ ) a 2 min después de curación se midió mediante un equipo Mitutoyo VL-50A Litematic, indicador de altura digital, es decir un "linómetro". La muestra se curó sobre la parte superior durante 2 min con una lámpara dental Spectrum® 800 de 13 mm (DENTSPLY International, York, Pensilvania), a 800 mW/cm<sup>2</sup>. La contracción se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Contracción (\%)} = \frac{H_o - H_f}{H_o} \times 100\%$$

Ejemplo 1.

## Preparación de UM-1

Se cargaron 16,2 g de 1,4-ciclohexanodimetanol en un matraz de fondo redondo de 250 mL equipado con un agitador mecánico, embudo de adición, y condensador. Se añadió diisocianato de isoferona Desmodur I®, 50,0 g, y la mezcla se calentó a 50°C y se mantuvo durante seis horas para dar un material blanco, viscoso, como caramelo. La mezcla de reacción se dejó enfriar toda la noche. La mezcla de reacción se calentó luego a 60°C, y se añadieron 54,9 g de poli-caprolactona 2-(metacrililoxi)-etil-éster durante cinco minutos. Luego la mezcla de reacción se calentó a 70°C y se mantuvo a esta temperatura durante seis horas. El análisis de IR mostró que el producto contenía isocianato. El producto se enfrió para obtener un vidrio claro.

Ejemplo 2

## Preparación de UM-2

Se añadieron 156,6 g de CL-CHDM y 143,0 g de diisocianato de isoferona Desmodur I® a un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con un agitador mecánico, embudo de adición, y condensador. La mezcla de reacción se calentó a 70°C durante cinco horas bajo una corriente de aire seco y luego se mantuvo a temperatura ambiente durante 17 horas. La mezcla de reacción se calentó de nuevo a 70°C, se trató primero con dilaurato de dibutilestaño (0,2 g) y luego se añadieron 235 g de poli-propilenglicol monometacrilato durante cinco minutos. La mezcla de reacción resultante se mantuvo a 70°C durante catorce horas adicionales y luego se enfrió para dar un aceite espeso. El análisis de IR no mostró ninguna banda de isocianato.

Ejemplo 3

## Preparación de UM-3

El diisocianato de isoferona Desmodur I® (80 g, 0,36 moles) se cargó en un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con un agitador mecánico, embudo de adición, y condensador. Se añadió 1,4-ciclohexanodimetanol (26 g, 0,18 moles) y la mezcla se calentó a 78°C durante aproximadamente una hora y luego se enfrió durante toda la noche. La mezcla de reacción se calentó de nuevo a 76°C bajo una corriente de aire seco, se trató con dilaurato de dibutilestaño (dos gotas), y luego se añadieron poli-propilenglicol monometacrilato (145 g, 0,39 moles) gota a gota durante un periodo de dos horas. La mezcla de reacción se calentó con agitación durante una hora adicional a 70°C. En este punto, el análisis de IR indicó el consumo casi completo de isocianato reactivo.

45

## Ejemplo 4

## Preparación de UM-4

5 Sobre una disolución agitada de diisocianato de dicitclohexilmetano (50,0 g, 0,190 moles) y dilaurato de dibutilestaño (una gota) a 70°C bajo aire seco se añadió gota a gota poli-caprolactona 2-(metacrililoxi)-etil-éster (92,0 g, 0,378 moles) durante un periodo de 60 minutos. La mezcla de reacción resultante se agitó a 70°C bajo una corriente de aire seco durante unas 9 horas adicionales con un reactivo de isocianato sin reaccionar todavía presente. Se añadió metanol (1,5 mL) y la reacción se calentó a 70°C durante otras cinco horas y luego se enfrió a temperatura ambiente, dando el producto final. La espectroscopia de IR del producto final mostró una casi ausencia de un pico próximo a 2267 cm<sup>-1</sup> (vibración de tensión de NCO) que indica el consumo de reactivo diisocianato de dicitclohexilmetano. Adicionalmente, se apreció una fuerte señal cerca de 3342 cm<sup>-1</sup> (vibración de tensión de N-H del uretano) y una señal débil a 1637 cm<sup>-1</sup> (doble enlace de metacrilato) en el espectro de IR.

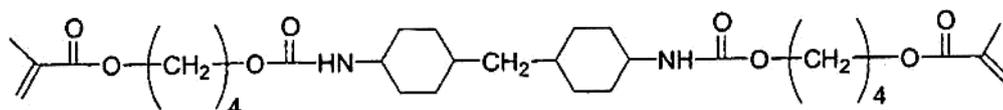
## Ejemplo 5

## Preparación de UM-5

15 Sobre una disolución agitada de diisocianato de dicitclohexilmetano (30,0 g, 0,114 moles) y dilaurato de dibutilestaño (cuatro gotas) a 100°C bajo aire seco se añadió gota a gota poli-propilenglicol monometacrilato (83,5 g, 0,229 moles) durante un periodo de 60 minutos. La mezcla de reacción resultante se agitó a 100°C bajo una corriente de aire seco durante unas dos horas adicionales y luego se enfrió a temperatura ambiente, dando el producto final. La espectroscopia de IR del producto final mostró la ausencia de un pico próximo a 2267 cm<sup>-1</sup> (vibración de tensión de NCO) que indica la reacción completa del reactivo diisocianato de dicitclohexilmetano. Adicionalmente, se apreciaron una señal fuerte cerca de 3342 cm<sup>-1</sup> (vibración de tensión de N-H de uretano) y una señal débil a 1637 cm<sup>-1</sup> (doble enlace de metacrilato) en el espectro de IR. La espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H (en CDCl<sub>3</sub>) confirmó la presencia de grupos metacrilato terminales en el producto final, con las resonancias de protón vinílico apareciendo aproximadamente a 5,5 (1 H) y 6,1 (1 H) ppm.

## Ejemplo 6 (Comparativo)

## 25 Preparación de UM-6



30 Sobre una disolución agitada de diisocianato de dicitclohexilmetano (78,7 g, 0,300 moles) y dilaurato de dibutilestaño (una gota) a 95°C bajo aire seco se añadió gota a gota una solución de metacrilato de 4-hidroxibutilo (95 g, 0,60 moles) y MEQH (0,031 g, 0,25 moles) durante un periodo de 40 minutos. La mezcla de reacción resultante se agitó a 95°C bajo una corriente de aire seco durante un total de 8 horas y luego se enfrió a temperatura ambiente, dando el producto final. La espectroscopia de IR del producto final mostró la casi ausencia de un pico próximo a 2267 cm<sup>-1</sup> (vibración de tensión de NCO) que indica el consumo del reactivo diisocianato de dicitclohexilmetano. Adicionalmente, se apreciaron una señal fuerte próxima a 3350 cm<sup>-1</sup> (vibración de tensión de N-H de uretano) y una señal débil a 1637 cm<sup>-1</sup> (doble enlace de metacrilato) en el espectro de IR. La espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H (en CDCl<sub>3</sub>) confirmó la presencia de grupos metacrilato terminales en el producto final, con las resonancias de protón vinílico apareciendo aproximadamente a 5,5 (1 H) y 6,1 (1 H) ppm.

## Ejemplo 7

## Preparación de UM-7

40 El diisocianato de isoferona Desmodur I®, 50 g, se cargó en un matraz de fondo redondo de 250 mL equipado con un agitador mecánico, embudo de adición, y condensador. Se añadió una gota de dilaurato de dibutilestaño y la reacción se calentó a 70°C. Se añadió poli-caprolactona 2-(metacrililoxi)-etil-éster, 110,0 g, mediante un embudo de adición durante una hora. La reacción se calentó a 70°C durante un total de 12 horas. El análisis de IR mostró la presencia de una banda menor de N=C=O. Se añadieron 0,5 mL de metanol y se continuó calentando durante una hora. La reacción se enfrió para dar un aceite espeso con una viscosidad de Gardner-Holt de aproximadamente Z-6.

## 45 Ejemplo 8

## Preparación de material compuesto dental de metacrilato de uretano usando ésteres metacrílicos mezclados

Sobre una solución de diisocianato de dicitclohexilmetano (30,0 g, 0,114 moles), diisocianato de isoferona Desmodur I® (36,8 g, 0,166 moles) y dilaurato de dibutilestaño (una gota) a 65°C bajo aire seco se añadió gota a gota una

mezcla de poli-propilenglicol monometacrilato (83,5 g, 0,229 moles) y poli-caprolactona 2-(metacrililoiloxi)-etil-éster (77,6 g, 0,332 moles) durante un periodo de 40 minutos. La mezcla de reacción resultante se agitó a 85°C bajo una corriente de aire seco durante un total de 8 horas y luego se enfrió a temperatura ambiente, dando el producto final. La espectroscopia de IR del producto final mostró la ausencia de un pico próximo a 2267 cm<sup>-1</sup> (vibración de tensión de NCO) que indica la reacción completa de los reactivos de isocianato. Adicionalmente, se apreciaron una señal fuerte cerca de 3350 cm<sup>-1</sup> (vibración de tensión de N-H de uretano) y una señal débil a 1637 cm<sup>-1</sup> (doble enlace de metacrilato) en el espectro de IR. La espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H (en CDCl<sub>3</sub>) confirmó la presencia de grupos metacrilato terminales en el producto final, con las resonancias de protón vinílico apareciendo aproximadamente a 5,5 (1 H) y 6,1 (1 H) ppm.

5

10 Ejemplo 9

Una pasta de material compuesto se preparó tal como se ha descrito anteriormente excepto que se usó un 15% en peso de Aerosil® R972 y 285% en peso de Schott GM 27884 como rellenos. El material compuesto consistió en UM-1, 6-EO y DMEHBF en una relación de 50:25:25 en peso. El material compuesto mostró una resistencia a la fractura de 1,85 Mpa.m<sup>0,5</sup>, resistencia a la flexión de 122 Mpa, contracción de 1,50% y valor de manejabilidad de 2,2.

15 Ejemplos 10-25 (Comparativo)

Los materiales compuestos dentales no curados se prepararon tal como se ha descrito anteriormente usando los monómeros y proporciones en peso descritos en la Tabla 1. La contracción, resistencia a la flexión, resistencia a la fractura, y manejabilidad se midieron como se ha descrito anteriormente. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

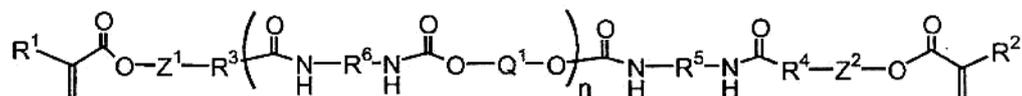
Ejemplo	Mezcla de monómeros (relación en peso)	% en peso de relleno	Contracción (%)	Resistencia a la flexión MPa	Resistencia a la fractura Mpa.m <sup>1/2</sup>	Manejabilidad
10	UM-1	10	1,54	102	2,82	5,3
11	UM-2	75	1,26	41	0,55	5,6
12	UM-1/UM-2 70/30	75	0,83	113	2,33	0,2
13	UM-3/UM-2 50/50	75	1,38	48	0,76	5,2
14	UM-1/UM-3 10/90	75	1,26	97	1,95	2,7
15	UM-1/6-EO 60/40	75	1,64	152	2,64	4,6
16	UM-1/DM-CL-CHDM 50/50	75	2,26	107	1,89	5,3
17	UM-1/UM-5 70/30	75	1,09	118	1,71	1,4
18	UM-2/DM-CL-CHDM 50/50	75	2,15	46	0,71	11,7
19	UM-7	75	1,96	138	2,65	7,1
20	Producto del Ejemplo 8	75	2,03	76	1,51	9,6
21	UM-7/DM-CL-CHDM 50/50	75	2,89	112	2,04	13,6
22	UM-5/DM-CL-CHDM 50/50	75	2,55	59	0,85	14,7
23	UM-4	75	1,91	135	2,36	5,3
24	UM-5	75	2,00	63	1,06	11
25	UM-6	75	1,23	91	1,17	2,5

20 (Comparativo)

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto dental no curado que comprende

(a) una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula:



Formula I

5 donde:

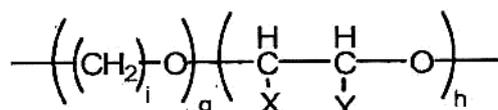
n= 0 a 5;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente H o metilo;

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente entre radicales orgánicos divalentes, comprendiendo cada uno 1-20 átomos de carbono cada uno;

10 cada Q<sup>1</sup> se selecciona independientemente y es un radical orgánico divalente que comprende 1-50 átomos de carbono;

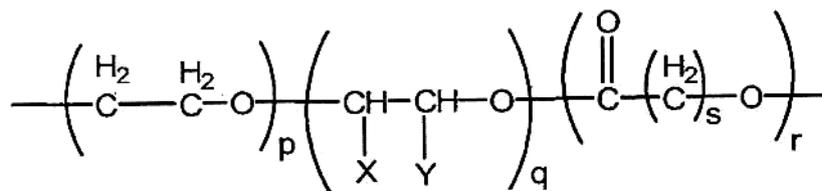
Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup> se seleccionan independientemente y están representados por la fórmula



donde i= 2-10;

15 g y h son cada uno independientemente 0 o 1, con la condición de que al menos uno de g y h no son cero; y X e Y son cada uno independientemente H o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente y están representados por la fórmula



20 donde X e Y son como se han definido anteriormente, p, q, y r son cada uno independientemente 0-50, con la condición de que al menos uno de q o r no deben ser cero si p no es cero, que s es 2 a 10, y que el número total de átomos de carbono en la cadena debe ser mayor que o igual a 9.

(b) al menos 10% en peso de relleno radiopaco; y

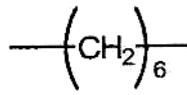
(c) un iniciador de polimerización.

25 2. El material compuesto dental no curado de la reivindicación 1, donde la composición (a) consiste esencialmente en al menos un compuesto de Fórmula I donde n= 0.

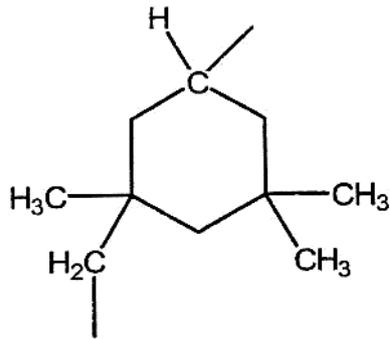
3. El material compuesto dental no curado de la reivindicación 1 o 2, donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son ambos metilo.

4. El material compuesto dental no curado de la reivindicación 1 o 2, donde R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo de radicales divalentes que consiste en

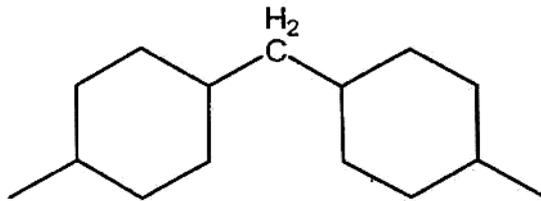
a.



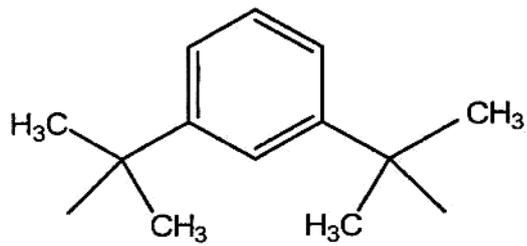
b.



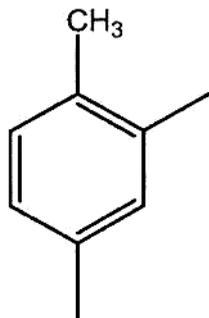
5 c.



d.



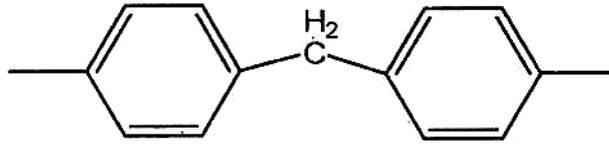
e.



10

y

f.



5. El material compuesto dental no curado de la reivindicación 1, donde cada  $Q^1$  es un radical orgánico divalente que comprende 1 o más ciclos carbocíclicos.
- 5 6. El material compuesto dental no curado de la reivindicación 1 o 2, donde  $h=0$ ,  $i=2-6$ ,  $g=1$ ,  $r=1-5$ , y  $s=3-6$ .
7. El material compuesto dental no curado de la reivindicación 1 o 2, donde  $h=0$ ,  $i=2$ ,  $g=1$ ,  $p=0$ ,  $q=0$ ,  $r=1-4$ , y  $s=5$ .
8. El material compuesto dental no curado de la reivindicación 1 o 2, donde  $h=1$ ,  $g=0$ ,  $r=0$ ,  $p=0$ ,  $q=1-50$ , X e Y son cada uno independientemente H o un grupo metilo, y X no es igual a Y.
- 10 9. El material compuesto dental no curado de la reivindicación 1 o 2, donde  $h=1$ ,  $g=0$ ,  $r=1-5$ ,  $s=3-6$ , X e Y son cada uno independientemente H o un grupo metilo, y X no es igual a Y.
10. El material compuesto dental no curado de la reivindicación 1 o 2, donde  $g=0$ ,  $h=1$ ,  $p=1-20$ ,  $q=1-20$ , X e Y son cada uno independientemente H o un grupo metilo, y X no es igual a Y.
- 15 11. El material compuesto dental no curado de la reivindicación 1 o 2, que además comprende al menos un éster (met)acrílico polimerizable adicional no de Fórmula I.
12. Un artículo para restauración dental que se prepara al formar y curar el material compuesto dental no curado de la reivindicación 1 o 2.