(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 711 298**

(51) Int. Cl.:

A61K 6/00 (2006.01)
A61K 6/083 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2015** **PCT/EP2015/065779**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2016** **WO16005540**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2015** **E 15748183 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018** **EP 3166568**

(54) Título: **Material dental con propiedades de desunión a petición**

(30) Prioridad:

11.07.2014 EP 14176730

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2019

(73) Titular/es:

IVOCLAR VIVADENT AG (50.0%)
Bendererstrasse 2
9494 Schaan, LI y
TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN (50.0%)

(72) Inventor/es:

MOSZNER, NORBERT;
RIST, KAI;
LAMPARTH, IRIS;
BURTSCHER, PETER;
GORSCHE, CHRISTIAN y
LISKA, ROBERT

(74) Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 711 298 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

Material dental con propiedades de desunión a petición.

La presente invención se refiere a materiales termoendurecibles o fotoendurecibles con propiedades de desunión a petición (del inglés, *Debonding-on-Demand*) (DoD) que, en particular, son adecuados como adhesivos o cementos dentales, por ejemplo para la fijación de incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas o puentes.

Los cementos compuestos dentales contienen una matriz orgánica polimerizable y uno o varios materiales de carga, que generalmente están modificados en su superficie con un agente adhesivo polimerizable. En función del tipo de materiales de carga, la matriz monomérica y la aplicación, el nivel de carga varía entre aproximadamente el 20-80% en peso.

La matriz orgánica polimerizable contiene generalmente una mezcla de monómeros, componentes iniciadores, estabilizantes y pigmentos. Como resinas se utilizan por lo general mezclas de dimetacrilatos. Algunos ejemplos de los mismos son los dimetacrilatos de alta viscosidad 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloiloxipropil)fenil]propano (bis-GMA) y 1,6-bis-[2-metacriloiloxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano (UDMA) o los dimetacrilatos de baja viscosidad que se utilizan como monómeros diluyentes, tales como, por ejemplo, bismetacriloiloximetiltriciclo[5.2.1.]decano (TCDMA), 1,10-dimetacrilato de decanodiol (D_3MA) y dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA).

En la polimerización por vía radicalaria de cementos compuestos dentales basados en dimetacrilatos reticulantes ya se forma en el denominado punto de gel en unos pocos segundos una red polimérica tridimensional, y por lo tanto se desarrolla una resistencia mecánica elevada, de tal forma que una desunión sencilla no destructiva de los sustratos o las piezas unidas con estos cementos, tal como, por ejemplo, de la unión de un muñón dental con una corona cerámica, solo es posible con dificultad o es incluso imposible. La formación prematura de una red tridimensional produce como consecuencia, además, una tensión de contracción de polimerización (TCP), dado que la contracción de polimerización ya no puede compensarse mediante un flujo viscoso de los monómeros.

Las uniones adhesivas que pueden separarse de nuevo tienen una importancia creciente en diferentes campos de la técnica. Algunos ejemplos son la desunión de componentes en el marco de procesos de producción automatizados, la reparación de componentes complejos con componentes parciales adheridos o la simplificación de la separación de materiales en el reciclaje de dichos componentes al final de la vida útil del producto. La separación (desunión) de uniones adhesivas puede lograrse de forma dirigida (a petición), por ejemplo reduciendo significativamente la resistencia de la capa de unión adhesiva mediante calentamiento.

Así, el documento DE 198 32 629 A1 describe un sistema adhesivo para la formación de uniones adhesivas reversibles basadas en poliuretanos, poliureas o resinas epoxi, en el que se puede activar un componente adicional aportando energía de forma que se produzca la degradación de los componentes adhesivos. Por ejemplo, pueden liberarse a partir de precursores bloqueados, mediante aporte de energía calorífica o de radiación, bases orgánicas o ácidos orgánicos que producen una degradación de la resina adhesiva.

El documento WO 2010/128042 A1 describe composiciones adhesivas técnicas para uniones adhesivas separables en la construcción de aviones o automóviles que están constituidas por una matriz adhesiva habitual y un material de expansión en partículas tal como, por ejemplo, azodicarbonamida. A este respecto, la desunión de los componentes mediante calentamiento de la unión adhesiva se realiza por lo menos a la temperatura de expansión del material de expansión.

En odontología, es de gran importancia la separación de uniones adhesivas, entre otros sectores, en ortodoncia, en la que los apliques ortodóncicos que se adhieren a la superficie dental para corregir dientes mal posicionados, después de realizar la corrección, se deben retirar de nuevo sin dañar el esmalte dental. Además, en el caso de la reparación o el reemplazo completo de restauraciones o coronas cerámicas de alta resistencia, que solo pueden retirarse mecánicamente de forma complicada, serían ventajosas uniones con cemento que puedan reblandecerse o separarse fácilmente.

En relación con aplicaciones ortodóncicas, el documento US 2007/0142498 A1 describe composiciones dentales que contienen aditivos controlables térmicamente tales como, por ejemplo, polímeros termoplásticos.

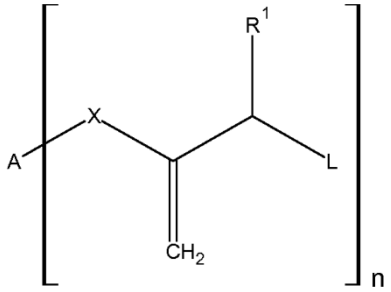
El documento US 2007/0142497 A1 divulga composiciones dentales basadas en dimetacrilatos con grupos carbonato terciarios lábiles a ácidos y fotoácidos tales como, por ejemplo, sales de triarilsulfonio. Estas composiciones pueden endurecerse fotoquímicamente con luz en el intervalo visible con iniciadores adecuados tales como, por ejemplo, el óxido de bisacilfosfina Irgacure 819 (fotodesunión) y reblandecerse de nuevo mediante irradiación con luz UV a temperatura aumentada (desunión fototérmica).

El documento WO 2013/034777 A2 y el documento WO 2013/034778 A2 divulgan materiales dentales que

contienen compuestos polimerizables termolábiles o fotolábiles. Los materiales pueden separarse de nuevo del sustrato mediante aporte de calor o mediante irradiación con luz en el intervalo de longitud de onda UV o visible.

La invención tiene el objetivo de proporcionar materiales dentales polimerizables con propiedades de desunión a petición que muestren una buena adhesión al sustrato, en particular a la sustancia dura del diente y/o a cerámicas dentales, que se caractericen por una tensión de contracción de polimerización (TCP) reducida y una resistencia al impacto mejorada y que, sobre todo, sean adecuados como adhesivos o cementos compuestos.

El objetivo se logra según la invención mediante composiciones que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula I en combinación con un compuesto polimerizable por vía radicalaria termolábil y/o un compuesto polimerizable por vía radicalaria fotolábil:



A este respecto significan:

A = un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con de 1 a 12 átomos de carbono, que puede ser interrumpido por uno o más grupos 1,4-fenileno, grupos uretano u O y que porta en posición terminal un grupo (met)acriloiloxi polimerizable;

R^1 = H;

L = $-SO_2R_3$, donde R^3 es CH_3 o tolilo;

X = COO-, $-CON(R^{10})-$ o está ausente, realizándose el enlace a A a través de O o N y

R^{10} = metilo;

n = 1 o 2,

La fórmula se extiende solo a aquellos compuestos que son compatibles con la teoría de valencias químicas. Debe entenderse que la indicación de que un resto está interrumpido por uno o varios grupos 1,4-fenileno, grupos uretano, O, etc., significa que estos grupos están insertados en la cadena de carbono del resto. Estos grupos están delimitados en ambos lados, por lo tanto, por átomos de C y no pueden ser terminales. Los restos C_1 no pueden ser interrumpidos.

Los compuestos de la fórmula I contienen por lo menos un grupo polimerizable por vía radicalaria, prefiriéndose compuestos con 2 a 3 grupos polimerizables por vía radicalaria.

Son muy particularmente preferidos compuestos de la fórmula I en los que las variables tienen los significados siguientes:

A un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con de 6 a 12 átomos de carbono, que puede ser interrumpido por de 1 a 3 átomos de O,

X -COO-;

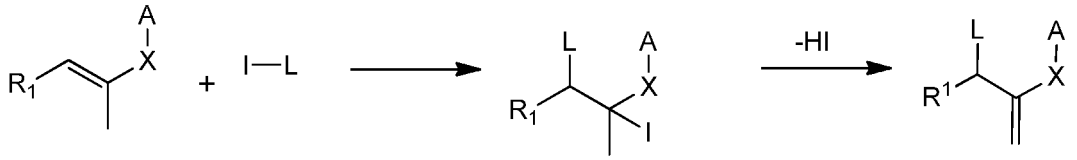
R^1 H;

L $-SO_2R^3$, donde R^3 es CH_3 o tolilo;

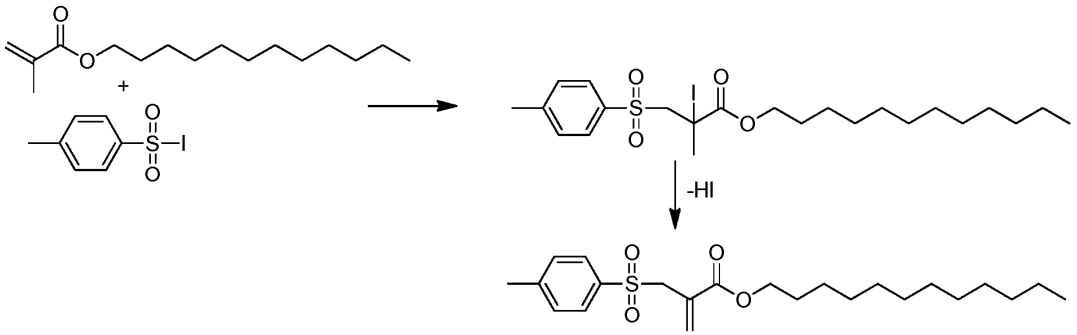
n 1 o 2.

Algunos compuestos con actividad de transferencia de polimerización de la fórmula I son parcialmente conocidos

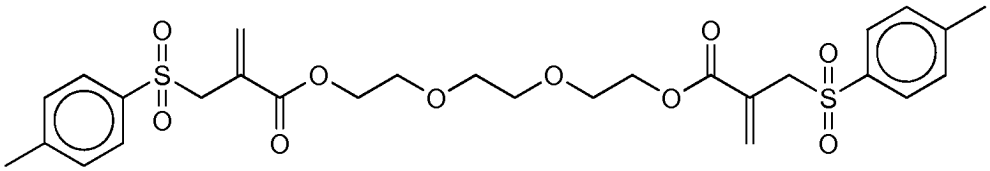
y pueden prepararse fácilmente según procedimientos de síntesis conocidos. Así, se pueden añadir los compuestos de yodo I-L que se muestran más adelante a un derivado insaturado, y a continuación se obtienen mediante disociación de HI los compuestos de la fórmula I según la invención:

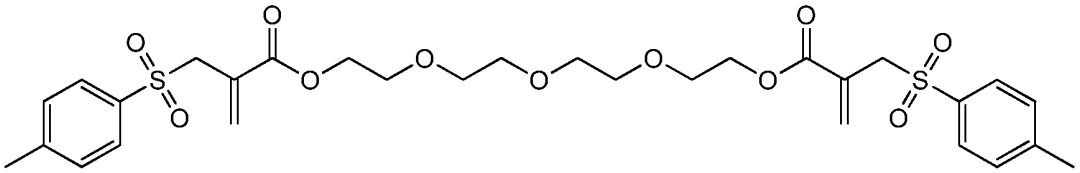


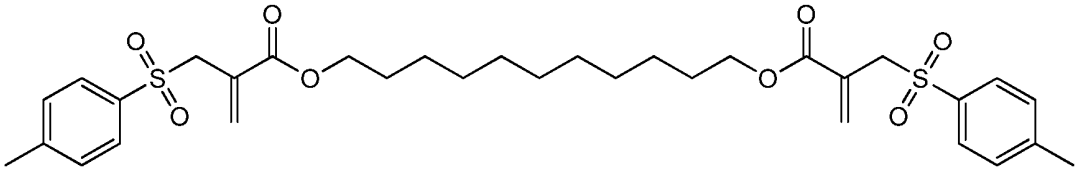
Un ejemplo concreto es:

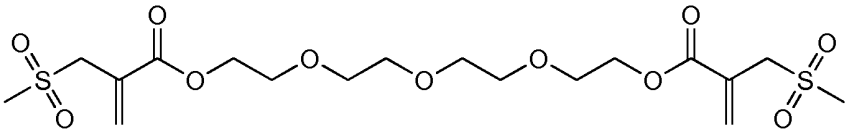


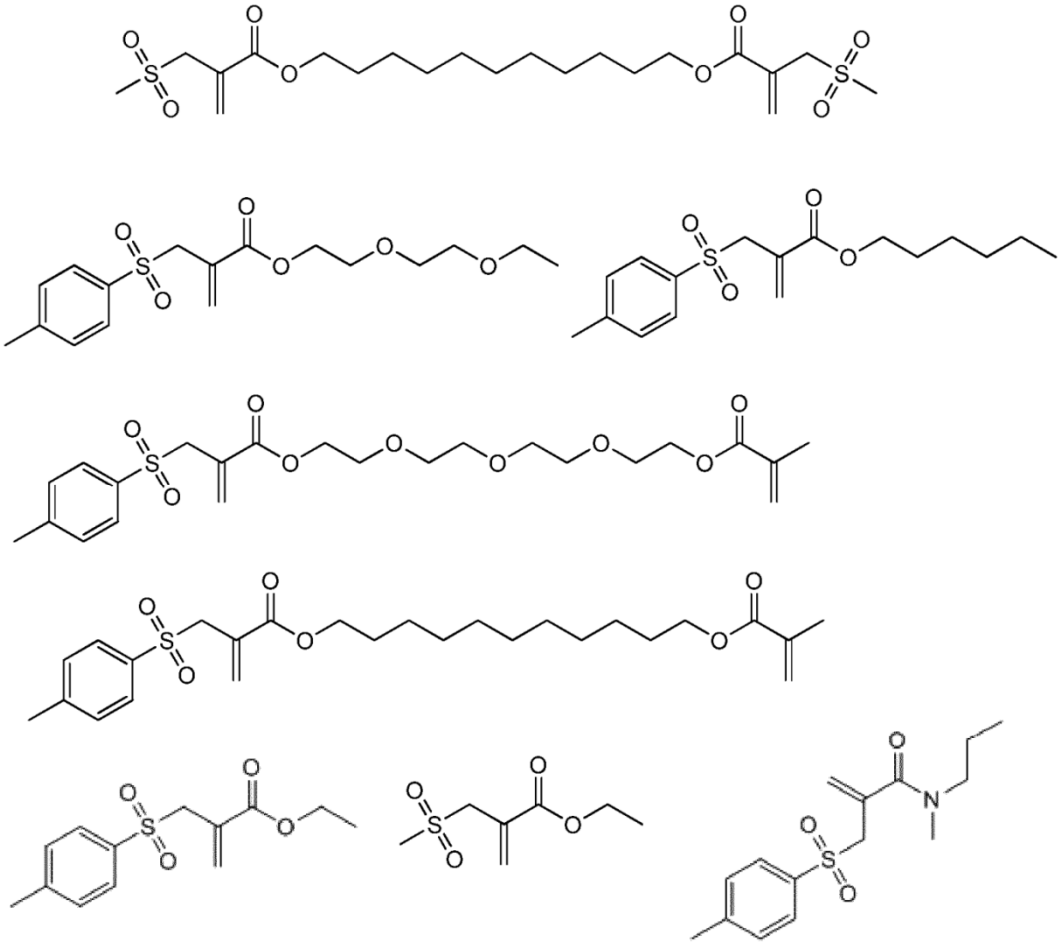
Algunos ejemplos preferidos de los compuestos con actividad de transferencia de polimerización de la fórmula I según la invención son:











Los compuestos de la fórmula I posibilitan un control o una regulación de la estructura de la red en la polimerización por vía radicalaria. Conducen a una formación de gel significativamente retardada y, por lo tanto, a un periodo de gelificación más prolongado, es decir, la red polimérica tridimensional se forma más tarde. Correspondientemente, se alcanza una TCP inferior durante el endurecimiento de las resinas o los materiales compuestos correspondientes, lo que para una aplicación dental, por ejemplo como material de relleno, es una gran ventaja. Además, los compuestos con actividad de transferencia de polimerización de la fórmula I también producen, sorprendentemente, redes poliméricas homogéneas con una transición vítrea más estrecha, es decir, que la transición vítrea tiene lugar en un intervalo de temperatura más estrecho. Esto tiene la ventaja de que pueden disiparse mejor tensiones de la cadena mediante procesos de relajación y que se puede producir una desunión a petición (DoD) más rápida. Es particularmente ventajoso que la temperatura de transición vítrea se reduzca significativamente. Una temperatura de transición vítrea reducida tiene la consecuencia de que los polímeros pueden reblandecerse a temperaturas inferiores. Esto permite, por ejemplo, en el caso de adhesivos y cementos, una separación dirigida de la unión adhesiva (desunión a petición) también en condiciones orales. Una temperatura de transición vítrea reducida tiene la ventaja adicional de que se obtienen materiales poliméricos con una resistencia al impacto mejorada.

A fin de mejorar el efecto de desunión a petición, las composiciones según la invención contienen preferentemente, además de los compuestos de la fórmula I, por lo menos un compuesto polimerizable por vía radicalaria termolábil y/o por lo menos un compuesto polimerizable por vía radicalaria fotolábil.

Por compuestos termolábiles o, respectivamente, fotolábiles se entiende aquellos monómeros que contienen grupos disociables térmicamente o, respectivamente, mediante irradiación. Por el contrario, con compuestos de la fórmula I pueden obtenerse polímeros que se pueden reblandecer, de hecho, mediante un aumento de la temperatura, pero que no se disocian. Si se combinan monómeros termolábiles con compuestos de la fórmula I, se obtienen polímeros que pueden reblandecerse a temperaturas relativamente reducidas y, adicionalmente, pueden disociarse térmicamente. Si se combinan compuestos de la fórmula con monómeros fotolábiles, se producen polímeros que pueden reblandecerse a temperaturas relativamente reducidas y, adicionalmente, disociarse fotoquímicamente. Finalmente, se pueden combinar compuestos de la fórmula I con mezclas de un monómero termolábil y un monómero fotolábil, obteniéndose polímeros que presentan una combinación de estas características. Según la invención se ha descubierto que una combinación de compuestos de la fórmula I con

monómeros termolábiles y/o fotolábiles repercute ventajosamente sobre las propiedades de desunión a petición de los materiales endurecidos.

Algunos compuestos polimerizables por vía radicalaria termolábiles o fotolábiles particularmente adecuados son (met)acrilatos polifuncionales termolábiles y (met)acrilatos polifuncionales fotolábiles, en particular di(met)acrilatos termolábiles y di(met)acrilatos fotolábiles, es decir, di(met)acrilatos con por lo menos un grupo termolábil o fotolábil. Se prefieren los materiales que contienen comonómeros termolábiles. Por (met)acrilatos polifuncionales se entiende compuestos con dos o más, preferentemente 2 a 4 grupos polimerizables por vía radicalaria. Los di(met)acrilatos contienen, correspondientemente, 2 grupos (met)acrilato.

Son más preferidas (met)acrilamidas polifuncionales termolábiles y (met)acrilamidas polifuncionales fotolábiles, en particular di(met)acrilamidas termolábiles y di(met)acrilamidas fotolábiles.

Los grupos termolábiles adecuados son conocidos de por sí. Estos se caracterizan por que contienen uno o varios enlaces covalentes termolábiles. A grupos termolábiles preferidos con enlaces covalentes termolábiles pertenecen aductos de cicloadición termolábiles tales como aductos de Diels-Alder, heteroaductos de Diels-Alder, así como grupos alcoxiamina, oxima-éster, oxima-uretano o azoicos termolábiles. También se describen ejemplos de grupos termolábiles por R. J. Wojtecki et al., *Nature Materials* 2011, *10*, 14-27.

Se prefieren particularmente aquellos compuestos en los que el grupo termolábil está unido a dos grupos (met)acrilamida polimerizables y en particular grupos (met)acrilato.

Algunos ejemplos preferidos de monómeros reticulantes termolábiles son (met)acrilatos o (met)acrilamidas polifuncionales con por lo menos un grupo termolábil entre dos grupos (met)acrilo o (met)acrilamida. Algunos compuestos termolábiles preferidos son aductos de Diels-Alder tales como el aducto de Diels-Alder de metacrilato de furfurilo y N-(3-(metacriloiloxi) propil)-maleimida, el producto de reacción de N-hidroxi-(met)-acrilamida con di- o triisocianatos tales como hexametilen-1,6-diisocianato (HDI), 2,2,4-trimetilhexametilen-1,6-diisocianato o el trímero HDI, así como productos que se obtienen mediante reacción estequiométrica de di- o triisocianatos con ésteres de ácido 1-hidroximetilacrílico tales como el éster etílico del ácido 1-hidroximetilacrílico o con (met)acrilatos de β-cetoésteres tales como metacrilato de 2-acetoacetoxietilo.

También son muy adecuados monómeros reticulantes termolábiles que liberan gas. Algunos ejemplos son los productos de esterificación de azo-bis-(4-ciano(ácido valeriánico)) con (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo o (met)acrilato de hidroxipropilo o con N-(hidroxialquil)-(met) acrilamidas tales como N-(5-hidroxipentil)-metacrilamida o N-metil-N-(2-hidroxietil)-acrilamida.

También se conocen grupos fotolábiles adecuados de por sí. Estos se caracterizan por que contienen uno o varios enlaces covalentes fotolábiles. A los grupos fotolábiles preferidos con enlaces covalentes fotolábiles pertenecen éter de benzoína, oxialquilfenilacetofenona, dialquiloxiacetofenona, óxidos de benzoildifenilfosfina, óxidos de dibenzoilfenilfosfina, derivados de dialquilbenzoil- y dialquildibenzoil-germanio. En particular se prefieren aquellos compuestos que contienen un grupo fotolábil y dos grupos (met)acrilato polimerizables. Algunos compuestos preferidos son bis-(4-met-ocriloiloxibenzoil-dietilgermanio, bis-{4-[2-(metacriloil-oxi)-dietilcarbamoiloxibenzoil}dietilgermanio, óxido de bis-[3-(metacriloiloximetil)-2,4,6-trimetilbenzoil]fenilfrosfina y el éster 2-[2-(4-{2-metil-2-[2-(metacril-oiloxi)-etilcarbamoiloxi]-propionil}-fenoxi)-etoxicarbonil-amino]-etílico del ácido metacrílico.

Además, son muy adecuados los monómeros termolábiles o fotolábiles descritos en el documento WO 2013/034777 A2 y el documento WO 2013/034778 A2.

Los materiales dentales según la invención contienen, dado el caso, además de los compuestos polimerizables termolábiles o fotolábiles, preferentemente también uno o más monómeros polimerizables por vía radicalaria adicionales, de forma particularmente preferida por lo menos un (met)acrilato polifuncional o una mezcla de (met)acrilatos mono- y polifuncionales. Por (met)acrilatos monofuncionales se entiende también en el presente documento compuestos con un grupo polimerizable por vía radicalaria; por (met)acrilatos polifuncionales se entiende compuestos con dos o más, preferentemente de 2 a 4, grupos polimerizables por vía radicalaria. Según una forma de realización muy particularmente preferida, las composiciones según la invención contienen por lo menos un dimetacrilato o una mezcla de mono- y dimetacrilatos.

Algunos ejemplos de (met)acrilatos mono- o polifuncionales particularmente adecuados son (met)acrilato de metilo, de etilo, de 2-hidroxietilo, de butilo, de bencilo, de tetrahidrofurfurilo o de isobornilo, fenoxietilenglicolmetacrilato de p-cumilo (CMP-1E), di(met)acrilato de bisfenol-A, bis-GMA (un producto de adición de ácido (met)acrílico y bisfenol-A-diglicidiléter), di(met)acrilato de bisfenol-A etoxilado o propoxilado, tal como, por ejemplo, el dimetacrilato de bisfenol-A SR-348c (Sartomer) con 3 grupos etoxi o 2,2-bis[4-(2-(met)acriloxipropoxi)fenil]propano, UD(M)A (un producto de adición de (met)acrilato de 2-hidroxietilo y 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato), di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, así como di- y tri(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol,

di(met)acrilato de 1,10-decanodiol (D_3MA) o di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol.

Los materiales dentales según la invención pueden contener además de los comonómeros mencionados anteriormente preferentemente también monómeros que contienen grupos ácido polimerizables por vía radicalaria (monómeros adhesivos). Algunos grupos ácido preferidos son grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido fosfónico, grupos de ácido fosfórico y grupos de ácido sulfónico. Algunos monómeros con grupos de ácidos carboxílico preferidos son ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-(hidroximetil)acrílico, ácido 4-(met)acriloiloxietiltrimelítico, ácido 10-metacriloiloxidecilmalónico, N-(2-hidroxi-3-metacriloiloxipropil)-N-fenilglicina o ácido 4-vinilbenzoico. Algunos monómeros con grupos de ácido fosfónico preferidos son ácido vinilfosfónico, ácido 4-vinilfenilfosfónico, ácido 4-vinilbencilfosfónico, ácido 2-metacriloiloxietilfosfónico, ácido 2-metacrilamidoetilfosfónico, ácido 4-metacrilamido-4-metil-pentilfosfónico, ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico o éster etílico y 2,4,6-trimetilfenílico del ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico. Algunos monómeros con grupos de ácido fosfórico preferidos son mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacriloiloxipropilo, mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacriloiloxietilo, hidrogenofosfato de 2-metacriloiloxietilfenilo, fosfato de dipentaeritritolpentametacriloiloxi, dihidrogenofosfato de 10-metacriloiloxidecilo, monoéster (1-acriloil-piperidin-4-ílico) del ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de 6-metacrilamidohexilo y dihidrogenofosfato de 1,3-bis-(N-acriloil-N-propilamino)-propan-2-ilo. Algunos monómeros con grupos de ácido sulfónico preferidos son ácido vinilsulfónico, ácido 4-vinilfenilsulfónico y ácido 3-(metacrilamido)propilsulfónico.

Para iniciar la polimerización por vía radicalaria las composiciones según la invención contienen preferentemente un iniciador para la polimerización por vía radicalaria, de forma particularmente preferida un fotoiniciador. Como iniciadores son adecuados, en particular, benzofenonas, benzoína, así como sus derivados o α-dicetonas o sus derivados, tales como 9,10-fenantrenoquinona, 1-fenil-propano-1,2-diona, diacetilo o 4,4'-diclorobencilo. Preferentemente se utilizan canforquinona (CQ) y 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona, y de forma particularmente preferida α-dicetonas en combinación con aminas como agentes reductores, tales como, por ejemplo, éster del ácido 4-(dimetilamino)-benzoico, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetil-sin.-xilidina o trietanolamina. Son adecuados también fotoiniciadores de tipo I de Norrish, sobre todo óxidos de acil- o bisacilfosfina, y particularmente adecuados compuestos de monoaciltrialquil- o diacildialquilgermanio, tales como, por ejemplo, benzoiltrimetilgermanio, dibenzoildietilgermanio o bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio (MBDEGe). A este respecto, se pueden utilizar también mezclas de los distintos fotoiniciadores, tales como, por ejemplo, bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio en combinación con canforquinona y éster etílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico.

Según una forma de realización preferida los materiales dentales según la invención contienen adicionalmente materiales de carga particulados orgánicos o inorgánicos, de forma particularmente preferida uno o varios materiales de carga particulados inorgánicos.

Son particularmente adecuados materiales de carga basados en óxidos con un tamaño de partícula de 0,01 a 15 µm, tales como SiO_2, ZrO_2 y TiO_2 u óxidos mixtos de SiO_2, ZrO_2, ZnO y/o TiO_2, materiales de carga nanoparticulados o microfinos con un tamaño de partícula de 10 a 300 nm, tales como ácido silícico pirógeno o ácido silícico de precipitación, así como polvo de vidrio con un tamaño de partícula de 0,01 a 15 µm, preferentemente de 0,2 a 1,5 µm, tales como polvo de cuarzo, de vitrocerámica o de vidrio opaco a los rayos X, por ejemplo vidrios de aluminosilicato de bario o de estroncio, y materiales de carga opacos a los rayos X con un tamaño de partícula de 0,2 a 5 µm, tales como trifluoruro de iterbio, óxido de tántalo (V), sulfato de bario u óxidos mixtos de SiO_2 con óxido de iterbio (III) u óxido de tántalo (V). Tampoco se excluyen materiales de carga en forma de fibras, nanofibras o filamentos. Si no se indica lo contrario, todos los tamaños de partícula son tamaños de partícula promedio.

Los materiales de carga se dividen según el tamaño de partícula en macromateriales de carga y micromateriales de carga. Los macromateriales de carga se obtienen mediante molido de cuarzo, vidrios opacos a los rayos X, borosilicatos o de cerámica, son de naturaleza puramente inorgánica y están constituidos en su mayor parte por partículas en forma de astillas. Se prefieren los macromateriales de carga con un tamaño de partícula promedio de 0,2 a 10 µm. Como micromateriales de carga se utilizan preferentemente SiO_2 pirógeno o ácido silícico de precipitación, o también óxidos mixtos, por ejemplo SiO_2-ZrO_2, que pueden ser obtenidos por co-condensación hidrolítica de alcóxidos metálicos. Los micromateriales de carga tienen preferentemente un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 5 a 100 nm.

El contenido de material de carga preferido depende, a este respecto, de la aplicación deseada. Los adhesivos contienen preferentemente del 0 al 20% en peso y los cementos y los materiales compuestos preferentemente del 20 al 80% en peso de material de carga, en cada caso con respecto a la masa total del material.

Para mejorar la unión entre las partículas de material de carga y la matriz de polimerización reticulada, los materiales de carga basados en SiO_2 pueden modificarse en su superficie con silanos funcionalizados con (met)acrilato. Un ejemplo preferido de dichos silanos es el 3-(met)acriloiloxipropiltrimetoxisilano. Para la modificación en superficie de materiales de carga no silicáticos tales como, por ejemplo, de ZrO_2 o TiO_2 pueden utilizarse también fosfatos ácidos funcionalizados, tales como, por ejemplo, dihidrogenofosfato de 10-(met)acriloiloxidecilo.

Los materiales dentales según la invención pueden contener, además, un aditivo que libera gases térmicamente. Algunos aditivos que liberan gas preferidos son, por ejemplo, compuestos azoicos tales como azodicarbonamida, 2,2'-azobisisobutironitrilo o 2,2'-azobis(ácido 4-ciano-pentanoico), compuestos N-nitrosos, hidrozidas tales como bencenosulfonil-hidrazida, peróxidos tales como peróxido de dicumol o ácido acetonadicarboxílico. Algunos ejemplos de dichos compuestos se describen, por ejemplo, en St. Quinn, *Plastics, Additives & Compounding* 2001, 3, 16-21. A este respecto, la temperatura de descomposición, por ejemplo en el caso de compuestos azoicos, se puede ajustar de una forma conocida de por sí mediante patrones de sustituyentes (véase D. Braun, R. Jakobi, *Monatshefte Chemie* 1982, 113, 1403-1414).

Además, los materiales dentales según la invención pueden contener un aditivo que puede transformar radiación electromagnética irradiada en calor. Dichos, así denominados, transformadores de radiación en calor son materiales orgánicos, inorgánicos u organometálicos o componentes híbridos, que son capaces de transformar la radiación UV, NIR o IR, luz visible, radiación de microondas o de ondas de radio en calor, para disociar grupos termolábiles. Algunos ejemplos de los mismos son colorantes o pigmentos que absorben radiación UV, NIR o IR. Algunos ejemplos de colorantes que absorben en el intervalo IR son colorantes azoicos, de metina, de antraquinona o de porfirina. Algunos ejemplos de pigmentos absorbentes de radiación NIR son pigmentos de óxido de antimonio y de indio y estaño, pigmentos de ftalocianina, hollín, complejos de ditioles de Ni y Pt. Algunos ejemplos de compuestos que absorben en el intervalo UV son benzotriazoles, triazinas, benzofenonas, cianoacrilatos, derivados de ácido salicílico y fotoestabilizantes de amina impedida (HALS). Algunos ejemplos de aditivos que absorben en el intervalo de frecuencia de las microondas (1 a 300 GHz) o de las ondas de radio (10 kHz a 1 GHz) son materiales cerámicos ferromagnéticos, las denominadas ferritas, que están compuestas por los óxidos de hierro hematita (Fe_2O_3) o magnetita (Fe_3O_4) y otros óxidos, por ejemplo de los metales Zn, Mn o Ni y que están disponibles comercialmente en forma de polvos.

Dado el caso, las composiciones que se utilizan según la invención contienen uno o varios aditivos adicionales, sobre todo disolventes tales como agua, etanol o mezclas de disolventes correspondientes, estabilizantes, colorantes, aditivos que liberan iones fluoruro, abrillantadores ópticos, plastificantes o absorbentes UV.

El contenido de disolvente preferido depende, a este respecto, de la aplicación deseada. Los adhesivos contienen preferentemente de forma preferida del 0 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 1 al 50% en peso de disolvente. Por el contrario los cementos preferentemente no contienen disolvente.

Puede influirse de forma dirigida en las propiedades de desunión de los materiales dentales según la invención por medio de la composición de los materiales y adaptarla a los fines de aplicación deseados. Así, la capacidad de desunión dirigida mediante calentamiento o irradiación aumenta con la concentración utilizada de componentes termolábiles o fotolábiles, es decir, en particular, los monómeros reticulantes y los aditivos liberadores de gas termolábiles o fotolábiles. Además, las propiedades de desunión varían mediante la elección de comonómeros, pudiendo variarse con la proporción de monómeros reticulantes o mediante la adición de monómeros monofuncionales la densidad de reticulación y, con ello, también la resistencia y el módulo E.

Los materiales dentales según la invención contienen preferentemente del 0,5 al 60% en peso, preferentemente del 1,0 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 1,0 al 40% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I.

Adicionalmente los materiales contienen preferentemente también del 0,01 al 5,0% en peso, preferentemente del 0,1 al 5,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de iniciador(es) para la polimerización por vía radicalaria, de forma particularmente preferida un fotoiniciador, y de forma particularmente preferida también del 1 al 60% en peso, preferentemente del 5 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 40% en peso de (met)acrilato(s) difuncional(es) termolábil(es) y/o fotolábil(es).

Además, los materiales dentales según la invención contienen preferentemente del 0 al 80% en peso, preferentemente del 0 al 70% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 60% en peso de material(es) de carga, adaptándose el contenido de material de carga tal como se ha descrito anteriormente a la aplicación deseada de los materiales.

Además, los materiales dentales según la invención contienen preferentemente del 0 al 40% en peso, preferentemente del 0 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 30% en peso de aditivo(s) expansor(es) y/o transformadores de radiación en calor, y dado el caso del 0 al 5% en peso, preferentemente del 0 al 3% en peso, de forma particularmente preferida del 0,5 al 3% en peso de otro(s) aditivo(s).

A este respecto, se prefieren particularmente materiales dentales según la invención que contienen los componentes siguientes:

(a) del 1 al 80% en peso, preferentemente del 10 al 70% en peso y de forma particularmente preferida del 10 al 60% en peso de (met)acrilato(s) polifuncional(es),

b) del 0,01 al 5,0% en peso, preferentemente del 0,1 al 5,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de iniciador(es),

c) del 0,5 al 60% en peso, preferentemente del 1,0 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 1,0 al 40% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I,

(d) del 0 al 50% en peso, preferentemente del 0 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 30% en peso de (met)acrilato(s) monofuncional(es),

(e) del 1 al 60% en peso, preferentemente del 5 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 40% en peso de (met)acrilato(s) difuncional(es) termo- y/o fotolábil(es),

f) del 0 al 80% en peso, preferentemente del 0 al 70% en peso, de forma particularmente preferida del 0 al 60% en peso de material(es) de carga,

(g) del 0 al 40% en peso, preferentemente del 0 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 30% en peso de aditivo(s) expansores y/o transformadores de radiación en calor,

(h) del 0 al 60% en peso, de forma preferida del 0 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 1 al 50% en peso de disolvente y

(i) del 0 al 5% en peso, preferentemente del 0 al 3% en peso, de forma particularmente preferida del 0,5 al 3% en peso de otro(s) aditivo(s),

Todos los datos de porcentajes se refieren, si no se indica lo contrario, a la masa total del material. Los intervalos de cantidades individuales pueden seleccionarse por separado.

Se prefieren muy particularmente aquellos materiales dentales que están constituidos por los componentes mencionados. Además, se prefieren aquellos materiales en los que los componentes individuales en cada caso están seleccionados a partir de los materiales preferidos y particularmente preferidos mencionados anteriormente. Son particularmente preferidos materiales que dado el caso, aparte del compuesto de la fórmula (I), no contienen ningún mercaptano volátil, es decir, mercaptanos que presentan un olor a mercaptano típico. Son muy particularmente preferidas composiciones que no contiene ningún mercaptano adicional y preferentemente tampoco ningún otro disulfuro o tioéter.

Los materiales según la invención son adecuados en particular como adhesivos y cementos dentales. Tienen propiedades mecánicas similares (resistencia a la flexión y módulo E) que los materiales basados en dimetacrilatos, pero se caracterizan por una tensión de contracción de polimerización (TCP) reducida, propiedades de desunión a petición, un intervalo de transición vítrea estrecho, una resistencia al impacto mejorada y un olor propio reducido.

Los materiales dentales son adecuados principalmente para la aplicación intraoral por parte del odontólogo para la restauración de dientes dañados (materiales clínicos). No obstante, también pueden utilizarse de forma extraoral, por ejemplo para la fabricación o la reparación de restauraciones dentales (materiales técnicos).

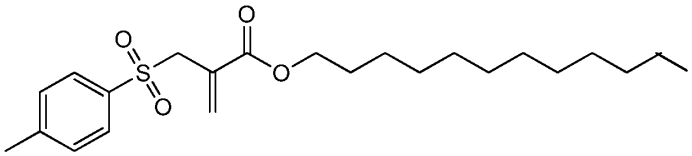
Un objeto de la invención es también la utilización de compuestos de la fórmula I para la fabricación de un adhesivo o un cemento con propiedades de desunión a petición.

La invención se explicará a continuación con más detalle por medio de ejemplos de formas de realización.

Ejemplos de forma de realización

Ejemplo 1

Síntesis de éster láurico del ácido 2-(tolueno-4-sulfonilmetil)-acrílico (1)



En primer lugar, en un laboratorio con luz amarilla, se disolvieron 3,81 g (15 mmol) de yodo en 70 ml de etanol y

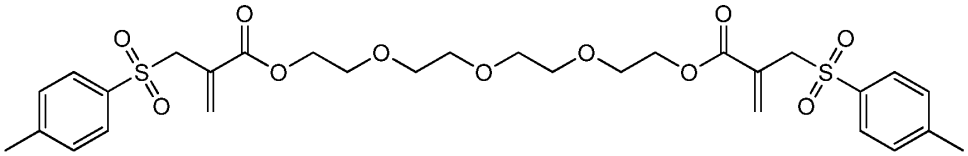
se añadieron gota a gota lentamente a una disolución 0,1 M de p-toluenosulfinato de sodio (15 mmol) en agua. El sólido amarillo obtenido a este respecto (yoduro de 4-metilbenceno-1-sulfonilo, MBSI) se filtró y se lavó con agua. A continuación se disolvió el sólido en CH_2Cl_2 (50 ml) y se secó con Na_2SO_4 anhidro. El desecante se filtró y la solución se agitó con el MBSI recién preparado conjuntamente con 2,54 g (10 mmol) de metacrilato de laurilo (LMA). Se realizó un seguimiento de la reacción mediante cromatografía de capa fina (PE/EE 20/1). Después de que se hubo consumido todo el LMA, la mezcla de reacción se lavó con una solución al 5% en peso de ditionito de sodio (2 x 25 ml) y con agua (1 x 25 ml). Se volvió a extraer la fase acuosa con CH_2Cl_2 (1 x 25 ml) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na_2SO_4 anhidro. A continuación se añadieron 50 ml de acetato de etilo a la solución y el CH_2Cl_2 se evaporó en el evaporador giratorio. A la solución de reacción se añadieron ahora en atmósfera de Ar 5,06 g (50 mmol) de trietilamina y después se coció durante la noche a reflujo. Al finalizar la reacción la solución se lavó con HCl 1 N (2 x 50 ml) y agua destilada (1 x 50 ml). Las fases acusas se volvieron a extraer y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na_2SO_4 anhidro. El disolvente se eliminó en el evaporador giratorio y el producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna con una mezcla de PE/EE 5/1 (R_f = 0,39). El rendimiento fue de aproximadamente 28,8 g (73% del valor teórico).

RMN de ^1H (200 MHz, $CDCl_3$, δ): 7,71 (d, J=8,2 Hz, 2H; Ar-H), 7,30 (d, J=8,2 Hz, 2H; Ar-H), 6,47 (s, 1H; $=CH_2$), 5,89 (s, 1H; $=CH_2$), 4,12 (s, 2H; $-SO_2-CH_2-$), 3,94 (t, 2H; $-O-\underline{CH_2}-CH_2-$), 2,42 (s, 3H; $Ar-CH_3$), 1,52 (m, 2H; $-O-CH_2-\underline{CH_2}-$), 1,25 (s, 18H; $-O-CH_2-\underline{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2}-CH_3$); 0,86 (m, 3H; $-CH_2-\underline{CH_3}$);

RMN de ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$, δ): 164,9 (C=O), 144,8 (C4), 135,5 (C4), 133,1 (C2), 129,6 (C3), 129,2 (C4), 128,8 (C3), 65,6 (C2), 57,5 (C2), 31,9 (C2), 29,6 (C2, C2, C2), 29,5 (C2), 29,3, (C2), 29,2 (C2), 28,4 (C2), 25,8 (C2), 22,7 (C2), 21,6 (C1), 14,1 (C1).

Ejemplo 2

Síntesis de bis[2-(tolueno-4-sulfonilmetil)acrilato] de tetraetilenglicol (2)



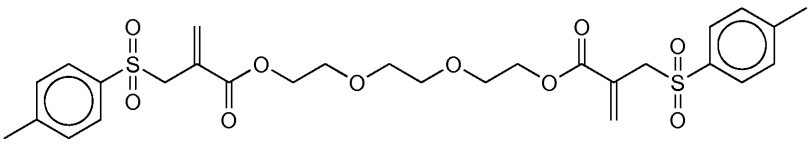
Se agitaron dimetacrilato de tetraetilenglicol (TTEGDMA: 5,29 g, 16 mmol) y yoduro de 4-toluenosulfonilo (9,03 g, 32 mmol) conjuntamente en CH_2Cl_2 (aproximadamente 50 ml) a temperatura ambiente en luz amarilla. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante espectroscopia de RMN de ^1H. Después de que se hubo consumido la totalidad del TTEGDMA (disminución de las señales de enlace doble), la mezcla de reacción se lavó con una solución al 5% en peso de ditionito de sodio (2 x 25ml) y con agua (1 x 25ml). Se volvió a extraer la fase acuosa con CH_2Cl_2 (1 x 25ml) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na_2SO_4 anhidro. A continuación se añadieron 50 ml de acetato de etilo a la solución y el CH_2Cl_2 se evaporó en el evaporador giratorio. A continuación se añadieron a la solución de reacción 50 ml de acetato de etilo adicionales y, en atmósfera de Ar, se añadió gota a gota trietilamina (8,1 g, 80 mmol) (precipitó un sólido). Después la solución de reacción se coció a reflujo durante la noche. Al finalizar la reacción la solución se lavó con HCl 1 N (2 x 50 ml) y agua destilada (1 x 50 ml). Las fases acusas se volvieron a extraer y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na_2SO_4 anhidro. El disolvente se eliminó en el evaporador giratorio y el producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna con una mezcla de PE/EE 1/4. (R_f ~0,32). Rendimiento: 70%.

RMN de ^1H (200 MHz, $CDCl_3$, δ): 7,73 (d, J = 8,2 Hz, 4H; Ar-H), 7,32 (d, J = 8,2 Hz, 4H; Ar-H), 6,52 (s, 2H; $=CH_2$), 5,89 (s, 2H; $=CH_2$), 4,14 (m, 8H; $OOC-CH_2-$, SO_2-CH_2-), 3,62 (m, 12H; $-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 2,43 (s, 6H; $Ar-CH_3$).

RMN de ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$, δ): 164,9 (C=O), 144,9 (C4), 135,4 (C4), 133,6 (C2), 129,7 (C3), 128,9 (C4), 128,8 (C4), 70,7 (C2), 68,8 (C2), 64,5 (C2), 57,5 (C2), 21,6 (C1).

Ejemplo 3

Síntesis de bis[2-(tolueno-4-sulfonilmetil)acrilato] de trietilenglicol (3)



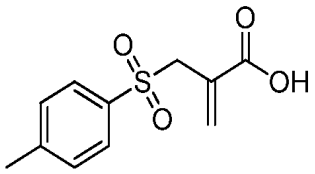
En un matraz de vidrio marrón se hizo reaccionar según el ejemplo 1 para la preparación de MBSI 1 p-toluenosulfinato de sodio (39, 20 g, 0,22 mol) con yodo (55, 83 g, 0,22 mol) y se procesaron. El sólido amarillo se disolvió en diclorometano (300 ml). Se añadió dimetacrilato de trietilenglicol (28,63 g, 0,10 mol) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente. Después de 24 h se añadió gota a gota trietilamina (22,26 g, 0,22 mol). La solución roja-marrón se agitó 2 h a temperatura ambiente y a continuación se concentró en el evaporador giratorio. El aceite marrón oscuro se recogió en n-hexano/acetato de etilo 1:1 (100 ml) y se filtró a través de una frita rellena con gel de sílice (gel de sílice 60, n-hexano/acetato de etilo 1:1). El filtrado se concentró en el evaporador giratorio. El residuo se disolvió en acetato de etilo (400 ml) y al mismo se añadió trietilamina (22,26 g, 0,22 mol). La solución marronácea se calentó 6 h a reflujo. Después de un enfriamiento, la solución de reacción se lavó con ácido clorhídrico (1 N; 2 x 200 ml) y agua (200 ml), se secó sobre Na_2SO_4, se filtró y se concentró en el evaporador giratorio. El aceite marronáceo se purificó por medio de cromatografía en columna (gel de sílice 60, n-hexano/acetato de etilo 1:2; R_f = 0,35). Se obtuvieron 48,44 g (81% de rendimiento) de un aceite amarillo.

RMN de ^1H (200 MHz, $CDCl_3$, δ): 7,73 (d, J = 8,2 Hz, 4H; Ar-H), 7,32 (d, J = 8,2 Hz, 4H; Ar-H), 6,52 (s, 2H; $=CH_2$), 5,89 (s, 2H; $=CH_2$), 4,14 (m, 8H; OOC-CH_2-, SO_2-CH_2-), 3,62 (m, 12H; -CH_2-O-CH_2-CH_2-), 2,43 (s, 6H; Ar-CH_3);

RMN de ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$, δ): 164,9 (C=O) , 144,9 (C4), 135,4 (C4), 133,6 (C2), 129,7 (C3), 128,9 (C4), 128,8 (C4), 70,7 (C2), 68,8 (C2), 64,5 (C2), 57,5 (C2), 21,6 (C1).

Ejemplo 4

Síntesis de ácido 2-(tosilmetil)acrílico (10)

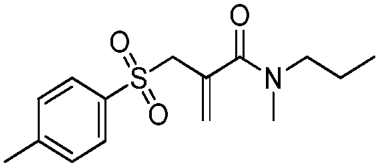


Se disolvió ácido bromometacrílico (8,25 g, 50 mmol) en 250 ml de MeOH caliente y se añadió NaOH (2 g, 50 mmol). A continuación se añadió p-toluenosulfinato de sodio (8,91 g, 50 mmol) en porciones y se calentó 2 h a reflujo. Después de eliminar el disolvente en el evaporador giratorio, el residuo sólido se recogió en 500 ml de agua y se precipitó ácido 2-(tosilmetil)-acrílico 10 con HCl 1 N. Rendimiento 7,44 g (62% del valor teórico).

RMN de ^1H (200 MHz, $CDCl_3$) δ = 8,81 (s ancho, 1H), 7,67 (d, J = 8,6 Hz, 2 H; Ar-H), 7,27 (d, J= 8,6 Hz, 2 H; Ar-H), 6,55 (s, 1 H; $C=H_2$), 5,94 (s, 1 H; $C=H_2$), 4,04 (s, 2 H; -SO_2-CH_2-), 2,36 (s, 3 H; Ar-CH_3) ppm.

Ejemplo 5

Síntesis de N-metil-N-propil-2-(tosilmetil)-acrilamida (11)

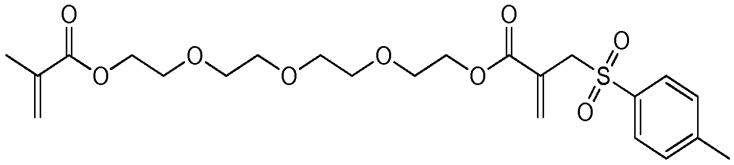


Se calentó ácido 2-(tosilmetil)-acrílico 10 (3,00 g, 12,5 mmol) en 30 ml de cloruro de tionilo durante 2 h a reflujo. Tras la eliminación del $SOCl_2$ en exceso, se recogió el cloruro de ácido en 100 ml de diclorometano y se añadieron a 0 ºC lentamente 6 equivalentes de propilmetilamina. Después de una agitación de 12 h a temperatura ambiente, el disolvente se eliminó en el evaporador giratorio y el producto bruto, después de recogerlo en 20 ml de diclorometano, se lavó con HCl 1 N (2 x 20 ml) y solución de de NaCl saturada (1 x 20 ml). Después de purificación mediante cromatografía en columna (PE:EE (1:1) + ácido acético al 0,5%) se obtuvieron 701 mg (19% del valor teórico) de N-metil-N-propil-2-(tosilmetil)-acrilamida 11.

RMN de ^1H (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 7,78 (d, J= 8,1 Hz, 2 H; Ar-H), 7,34 (d, J= 8,1 Hz, 2 H; Ar-H), 5,51 (s ancho, 1 H; $C=H_2$), 5,41 (s, 1 H; $C=H_2$), 4,09 (s, 2 H; -SO_2-CH_2-), 3,5-2,7 (m, 5 H; N-C$\underline{H}_3$, N-C$\underline{H}_2$-CH_2-CH_3), 2,38 (s, 3 H; Ar-CH_3), 1,7-1,3 (m, 2H; N-CH_2-C$\underline{H}_2$-CH_3), 0,85 (t, J = 7,5 Hz, 3 H; N-CH_2-CH_2-C$\underline{H}_3$) ppm.

Ejemplo 6

Síntesis de 2- (tosilmetil)-acrilato de 14-metil-13-oxo-3,6,9,12-tetraoxapentadec-14-en-1-ilo (12)



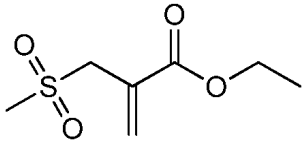
Se agitaron dimetacrilato de tetraetilenglicol (TTEGDMA, 14,6 g, 44,7 mmol) y yoduro de 4-toluenosulfonilo (12,6 g, 44,7 mmol) conjuntamente en CH_2Cl_2 (aproximadamente 100 ml) a temperatura ambiente en luz amarilla. La síntesis se realizó de forma análoga a la síntesis del ejemplo 2. Se añadió gota a gota trietilamina (22,6 g, 223,4 mmol) (precipitó un sólido). El producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna con una mezcla de PE/EE 1/3. (R_f ~0,38). Rendimiento: 24%.

RMN de ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$, δ): 7,70 (d, J = 8,2 Hz, 2H; Ar-H), 7,31 (d, J = 8,2 Hz, 2H; Ar-H), 6,49 (s, 1H; =CH_2), 6,10 (m, 1H; =CH_2), 5,86 (s, 1H; =CH_2), 5,50 (m, 1H; =CH_2), 4,27 (m, 2H; -OOC-CH_2-), 4,12 (m, 4H; -OOC-CH_2-, -SO_2-CH_2-), 3,71 (m, 2H; OOC-CH_2-C$\underline{H}_2$-), 3,63 (m, 10H; -CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-), 2,41 (s, 6H; Ar-CH_3) 1,92 (m, 3H; -CO-C-CH_3);

RMN de ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$, δ): 164,9 (C=O), 145,0 (C4), 136,2 (C4) 135,5 (C4), 133,7 (C2), 129,8 (C3), 129,0 (C4), 128,9 (C3), 125,9 (C2), 70,7 (C2), 69,2 (C2), 68,9 (C2), 64,6 (C2), 64,0 (C2), 57,7 (C2), 21,8 (C1), 18,4 (C1).

Ejemplo 7

Síntesis de éster etílico del ácido 2-(metilsulfonilmetil)-acrílico (13)



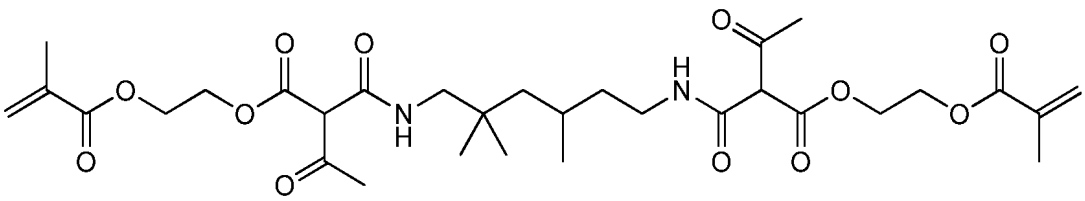
Se dispusieron 2-(bromometil)-acrilato de etilo (1,1 g, 5,8 mmol), metanosulfinato de sodio (0,7 g, 6,7 mmol) y 0,1 g de óxido de polietileno 400 en atmósfera de argón en 10 ml de THF absoluto. A continuación se calentó durante 20 horas a reflujo, realizándose un seguimiento del desarrollo de la reacción por medio de RMN y DC. Después de completarse la reacción la solución de reacción se diluyó con 10 ml de agua desionizada y 10 ml de dietiléter. La fase acuosa se extrajo tres veces con, cada vez, 25 ml de dietiléter. Las fases orgánicas combinadas se lavaron después con solución de sal común saturada, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron en el evaporador giratorio. El producto bruto obtenido se purificó mediante cromatografía en columna con una mezcla de PE/EE 1/1. (R_f ~0,45). Rendimiento: 33%.

RMN de ^{1}H (200 MHz, $CDCl_3$, δ): 6,64 (s, 1H; =CH_2), 6,15 (s, 1H; =CH_2), 4,28 (c, J = 7,1 Hz, 2H; -COO-C$\underline{H}_2$-CH_3), 4,06 (s, 2H;-SO_2-C$\underline{H}_2$-C-), 2,90 (s, 3H; -SO_2-CH_3), 1,33 (t, J = 7,1 Hz, 3H; -COO-CH_2-C$\underline{H}_3$).

RMN de ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$, δ): 165,3 (C=O), 133,9 (C2), 129,1 (C4), 61,9 (C2), 56,4 (C2), 40,5 (C1), 14,1 (C1).

Ejemplo 8

Síntesis del dimetacrilato termolábil éster 2-(metacriloiloxi)-etílico del ácido 3-oxo-2-(2,2,4-trimetil-6-{2-[2-(metacriloiloxi)-etoxicarbonil]-3-oxo-butirilamino}-hexilcarbamoil)-butírico 15



En un aparato calentado en atmósfera de argón se dispuso sodio (0,50 g; 2,2 mmol) en dietiléter (400 ml) y se

añadió gota a gota metacrilato de (2-acetoacetoxi)etilo (85,69 g; 0,40 mol) gota a gota. La mezcla de reacción se agitó 20 h a temperatura ambiente y después se enfrió en un baño de hielo a 0 ºC. Se añadió gota a gota lentamente 2,2,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano (42,06 g; 0,20 mol). La mezcla de reacción se agitó de nuevo al finalizar la adición 2 h adicionales con enfriamiento con hielo y a continuación a temperatura ambiente. Después de 48 h la suspensión se filtró, y el filtrado se lavó con ácido clorhídrico (1 N; 2 x 100 ml), agua (100 ml) y solución acuosa saturada de NaCl (100 ml), se secó sobre Na_2SO_4, se filtró y se concentró en el evaporador giratorio. El aceite amarillento se disolvió en diclorometano (100 ml) y se filtró a través de una frita rellena con gel de sílice (gel de sílice 60, n-hexano/acetato de etilo 1:1). El filtrado se concentró en el evaporador giratorio y el residuo se secó al vacío fino. Se obtuvo el dimetacrilato 15 (105, 42 g, 83% de rendimiento) como un aceite amarillento.

RMN de ^1H ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 0,95 (s, 6H), 0,98 - 1,02 (m, 3H), 1,09 - 1,68 (m, 5H), 1,95 (s, 6H), 2,41 - 2,43 (m, 6H), 3,05 - 3,36 (m, 4H), 4,44 (s, 8H), 5,61 (s, 2H), 6,13 (s, 2H), 9,10 - 9,30 (m, 2H), 18,70 - 18,73 (m, 2H).

Ejemplo 9

Preparación de materiales compuestos con el reactivo de transferencia 1 del ejemplo 1

Se preparó una mezcla 1/1 (mol/mol) de los monómeros UDMA y D_3MA (mezcla de resina 2M). Una parte de esta mezcla se mezcló con el monómero 1 procedente del ejemplo 1. La segunda mezcla presentaba la composición siguiente: UDMA (39% en peso), D_3MA (26% en peso) y 1 (35%) en peso. A ambas mezclas se añadió el fotoiniciador Ivocerin® (1% en peso). Las pastas de material compuesto basadas en estas mezclas se prepararon mediante la adición del 30% en peso del ácido silícico pirógeno Ox50. La pasta de material compuesto con el monómero 1 tenía la composición total: UDMA (27% en peso), D_3MA (18% en peso), 1 (24,3% en peso), iniciador (0,7% en peso) y Ox50 (30% en peso). Las formulaciones se vertieron en moldes de silicona y se polimerizaron en un Lumamat 100 (Ivoclar AG) con el programa 2 (P2: 10 min de irradiación con una intensidad de aproximadamente 20 mW/cm^2). Las varillas se invirtieron y se endurecieron de nuevo con P2. Las varillas de ensayo se lijaron y después se sometieron a medición en un reómetro AntonPaar MCR301 con un horno CTD (control de temperatura de convección) y un dispositivo de fijación de sólidos (SRF12 para secciones transversales rectangulares de hasta 12 mm). La velocidad de calentamiento ajustada fue de 2 ºC/min. Todas las muestras se calentaron desde -100 ºC hasta 200 ºC y se hicieron oscilar con una frecuencia constante de 1 Hz y el 0,1% de desviación. Las curvas del módulo de almacenamiento representadas en la figura 1 muestran que la adición del reactivo de transferencia 1, tanto en el caso de la muestra de resina endurecida como también en el caso del material compuesto, conduce de forma similar a una disminución de la temperatura de transición vítrea y a un intervalo de transición vítrea más profundo y significativamente más estrecho.

Tabla 1: Temperaturas de transición vítrea

Formulación	T_G [ºC]
2M[a)]*	148
2M + Ox50*	162
2M + monómero 1	50
2M + monómero 1 + Ox50	50

[a)] 2M: UDMA/D_3MA (1/1)

* Ejemplo comparativo

Ejemplo 10

Preparación de materiales compuestos con el reactivo de transferencia 2 del ejemplo 2

Se prepararon cuerpos de ensayo de forma análoga al ejemplo 9 y se analizaron. A este respecto se usaron las formulaciones siguientes: Mezcla 1/1 (mol/mol) de UDMA y D_3MA (mezcla 2M) y una mezcla de UDMA (43% en peso), D_3MA (28% en peso) con monómero 2 (29% en peso). Las pastas de material compuesto correspondientes se obtuvieron mediante la adición de Ox-50 al 60% en peso. La pasta de material compuesto con el monómero 2 tenía la composición total siguiente: UDMA (17% en peso), D_3MA (11% en peso), 2 (12% en peso) y Ox50 (60% en peso). La figura 2 muestra de nuevo el módulo de almacenamiento en función de la temperatura para las resinas sin rellenar y rellenas. Las curvas de módulo de almacenamiento mostradas en la figura 2 muestran que la adición del reactivo de transferencia 2 (ejemplo 2) tanto en el caso de resina sin rellenar como también en el caso del material compuesto conduce a un intervalo de transición vítrea significativamente más estrecho con una temperatura de transición vítrea (T_G) reducida.

Tabla 2: Temperaturas de transición vítrea

Formulación	T_G [ºC]
2M[a)]*	148
2M + Ox50*	157
2M + monómero 2	73
2M + monómero 2 + Ox50	78

[a)] 2M: UDMA/D_3MA (1/1)
* Ejemplo comparativo

Ejemplo 11

Determinación de las propiedades de desunión a petición

Un cemento de fijación fotoendurecible y endurecible de forma dual de dos componentes Variolink II (Ivoclar Vivadent AG; el cemento está basado en una mezcla monomérica de Bis-GMA, UDMA y TEGDMA, como materiales de carga están contenidos vidrio de bario, vidrio de fluorosilicato de Al y Ba, óxido mixto de SiO_2 y ZrO_2 y trifluoruro de iterbio) se modificó por medio del monómero 3 del ejemplo 3 para los ensayos de extracción de corona. Para ello se mezclaron 9,066 g del componente de Variolink II base transparente con 0,934 g de monómero 3 durante 2 x 3 minutos al nivel más elevado a 0,2 bar de presión residual (mezclador planetario DAC 600.2 VAC-P, empresa Hauschild & Co KG, Hamm, Alemania). Del mismo modo se modificaron 9,017 g del componente de Variolink II catalizador transparente/fino con 0,983 g de monómero 3.

La investigación de las fuerzas de extracción de corona se llevó a cabo tanto con el material modificado Variolink II (véase anteriormente) como también con Variolink II sin modificar. Para ello se fijaron coronas de ensayo a muñones adaptados a las mismas de dióxido de circonio (geometría de cono truncado: ángulo del cono 40º, altura 3,3 mm, área de la superficie lateral 56,3 mm^2, hueco de cemento predeterminado 50 µm). Previamente, las superficies de unión del sistema de ensayo se trataron de forma reciente cada una con un chorro de arena (Al_2O_3 110 µm, 1 bar) y se acondicionaron en superficie con el adhesivo Monobond Plus (Ivoclar Vivadent AG, periodo de acción 60 s). Para la fijación se mezclaron manualmente en cada caso 250 mg de pasta de base y catalizador (grupos de ensayo 1 y 2: base transparente de Variolink II, catalizador transparente/fino de Variolink II; grupos de ensayo 3 y 4: base transparente de Variolink II modificada según el ejemplo anterior, catalizador transparente/fino de Variolink II modificado según el ejemplo anterior) por medio de una espátula sobre un bloque de mezclado dentro de un periodo de 10 s y aproximadamente la mitad de la mezcla se vertió en la corona. A continuación la corona se dispuso sobre el muñón y se cargó con un peso estático de 2 kg. Inmediatamente después se retiró el exceso por medio de un microcepillo (Microbrush, Grafton, Estados Unidos) y a continuación, aproximadamente 30 s después del inicio de la carga, se expuso a la luz mediante un aparato de fotopolimerización (Bluephase G2, Ivoclar Vivadent AG; de alta potencia) de 2 caras durante en cada caso 40 s. Después se retiró la carga del cuerpo de ensayo y se almacenó hasta la medición durante por lo menos 16 h a 37 ºC en una cabina de secado.

Para la determinación de las fuerzas de extracción de la corona, los cuerpos de ensayo de los grupos de ensayo 1 y 3 se midieron en un baño de agua atemperada a 23 ºC, los cuerpos de ensayo de los grupos 2 y 4 en un baño de agua atemperada a 60 ºC (recipiente de temperatura controlada para ensayos médicos, Zwick-Röll GmbH & Co KG, Ulm, Alemania) mediante una máquina de ensayo de materiales (Z010, Zwick-Röll). Antes del comienzo de la medición, las coronas se atemperaron en cada caso por lo menos 2 min en el baño de agua correspondiente. A continuación las coronas se extrajeron de una forma regulada por la posición a una velocidad transversal de 1 mm/min, registrándose la fuerza más elevada producida a este respecto como fuerza de extracción de la corona. Los resultados de la tabla 3 muestran una fuerza de extracción de la corona significativamente reducida a 60 ºC del cemento con el compuesto 3 según la invención.

Tabla 3: Fuerzas de extracción de la corona

Grupo de ensayo 1*	Grupo de ensayo 2*	Grupo de ensayo 3*	Grupo de ensayo 4*
1101 N +/- 320 N	808 N +/- 168 N	1259 N +/- 238 N	558 N +/- 264 N

* Ejemplo comparativo

Ejemplo 12

Preparación y caracterización de polímeros con dimetacrilatos y reactivos de transferencia

Se preparó una mezcla 1/1 (mol/mol) de UDMA y D_3MA (2M), así como mezclas de UDMA, D_3MA y en cada caso

un reactivo de transferencia (compuestos Nº 1, 2, 11-13) según la tabla 3. Las formulaciones contenían adicionalmente el 1% de iniciador de Ge (Ivocerin). Para comprobar la fotorreactividad se midieron las formulaciones preparadas con un fotorreómetro (modelo MCR 302 WESP, Anton Paar). Se utilizó un sistema de medición de placa-placa del tipo PP25 y el hueco de medición se ajustó a 0,1 mm. Antes del endurecimiento y durante el mismo con una lámpara UV (modelo Omniucure 2000; 400-500 nm; 1 W/cm^2 o 3 W/cm^2) se midieron el módulo de almacenamiento y de pérdida de la muestra en modo de oscilación (1% de desviación, 1 Hz).

Como medición de la contracción de polimerización generada se puede utilizar la conversión de dobles enlaces (DBC) alcanzada en el punto de gel (intersección del módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida). La conversión de dobles enlaces hasta el punto de gel no conduce a la formación de tensiones, dado que la contracción de polimerización generada se compensa mediante procesos de flujo. Cuanto mayor sea la conversión de dobles enlaces hasta el punto de gel, más reducida será, en consecuencia, la conversión de dobles enlaces y la contracción de polimerización en el estado de gel, lo que también conduce, por lo tanto, a una fuerza de contracción de polimerización inferior. Para determinar la transición vítrea se vertieron las formulaciones en moldes de silicona y se polimerización en un horno de luz (modelo Lumamat 100, Ivoclar AG) con el programa 2 (P2: 10 min de irradiación con una intensidad de aproximadamente 20 mW/cm^2). Las varillas se invirtieron y se endurecieron de nuevo con P2. Las varillas de ensayo se lijaron y después se sometieron a medición en un reómetro AntonPaar MCR302 con un horno CTD (control de temperatura de convección) y un dispositivo de fijación de sólidos (SRF12 para secciones transversales rectangulares de hasta 12 mm). La velocidad de calentamiento ajustada fue de 2 ºC/min. Todas las muestras se calentaron desde -100 ºC hasta 200 ºC y se hicieron oscilar con una frecuencia constante de 1 Hz y el 0,1% de desviación.

Las temperaturas de transición vítrea mostradas en la tabla 4 (máximos de las curvas de módulo de pérdida) muestran que la adición de reactivos de transferencia conduce a un intervalo de transición vítrea más profundo y significativamente más estrecho, lo que en las composiciones según la invención facilita sustancialmente una desunión a petición. Además, puede observarse que la conversión de dobles enlaces en el punto de gel aumenta debido a los reactivos de transferencia. Por lo tanto, se espera una tensión de contracción inferior debido a que hasta el punto de gel pueden disiparse tensiones debido a procesos de flujo.

Tabla 4

Formulación	T_G [ºC.]	HWB [ºC.]	DBC [%]
2M[a)]*	150	152	18
2M[c)]*	148	145	18
2M + 35% en peso de 1	50	28	[b)]
2M + 29% en peso de 2	75	32	23
2M + 34% en peso de 11[c)]	74	57	36
2M + 45% en peso de 12	64	23	[b)]
2M + 20% en peso de 13	66	26	[b)]

* Ejemplo comparativo
T_G Temperatura de transición vítrea
HWB Semianchura
DBC Conversión de dobles enlaces en el punto de gel
a) 2M: UDMA/D_3MA (1/1)
b) Sin medir
c) Endurecimiento con 3 W/cm^2

Ejemplo 13

Determinación de la eficacia de la combinación de ß-alilsulfonas con el dimetacrilato termolábil 15

Para la determinación de la eficacia de la combinación de ß-alilsulfonas reguladoras de cadena con un dimetacrilato termolábil 15 (= monómero de isocianato encapsulado del ejemplo 8) se prepararon las varillas poliméricas siguientes de forma análoga al ejemplo 16:

A1* D_3MA más 2 (regulador de cadena del ejemplo 2, 25 DB, 41% en peso),

A2* Formulación de dimetacrilato equimolar de D_3MA y 15 (dimetacrilato termolábil del ejemplo 15; 67% en peso),

A3: **A2** más 1 (regulador de cadena del ejemplo 1, 25 DB, 36% en peso),

A4: **A2** más 2 (regulador de cadena del ejemplo 2, 25 DB, 31% en peso),

A5: Formulación equimolar de 15 (dimetacrilato termolábil del ejemplo 15) y 2 (regulador de cadena del ejemplo 2 (50 DB, 50% en peso),

* Ejemplo comparativo

Se llevaron a cabo ensayos de DMTA, para evaluar si mediante la regulación de la red (red menos densa) se posibilita una formación de gas inducida mediante un isocianato encapsulado, para la destrucción de la red. Las cinco muestras descritas se hicieron oscilar como en el ejemplo 16 en un reómetro Anton Paar (MCR 301) con una unidad de DMTA a lo largo de un intervalo de temperatura de -100 a 200 ºC a una desviación del 0,1% y una frecuencia de 1 Hz. Los resultados obtenidos se indican en las figuras 3 y 4 y en la tabla 5.

El ejemplo comparativo **A1** representa una red modificada con una transición vítrea más aguda. En este caso no está incluido ningún reticulante termolábil.

La red **A2** (una red de dimetacrilato puro de D_3A y el agente reticulante de metacrilato termolábil 15, 67% en peso) se utilizó también como comparación y no muestra a lo largo de la totalidad del intervalo de temperatura ninguna transición térmica aguda. No pudo observarse ninguna formación de gas inducida por la disociación del agente reticulante de dimetacrilato termolábil 15 debido a la red densa.

Mediante la adición de las ß-alilsulfonas 1 o 2 según la invención (25 DB; **A3** con el 36% en peso o **A4** con el 31% en peso) pudo ajustarse un rango de desunión a petición en un intervalo de temperatura seleccionado. Además, la densidad de la red de **A3** y **A4** mediante la regulación de la fotopolimerización por vía radicalaria se redujo con respecto a **A2**. La red **A5** (50 DB, 50% en peso de 2) representa una red homogénea (FWHM = 18 ºC) con una densidad de red aún más reducida (G'_r < 2 MPa). Se puede reconocer que debido a la alta proporción de ß-alilsulfona según la invención la transición vítrea térmica comienza ya a temperatura ambiente y que el material es relativamente blando. No obstante, pueden mejorarse las propiedades mecánicas mediante la adición de monómeros, tal como, por ejemplo Bis-GMA.

Tabla 5: Resultados de DMTA para las muestras A1-5

Muestra	Composición	G'_{20} / MPa	T_g / ºC	fwhm / ºC	G'_r / MPa
A1*	D3MA/2 (41% en peso)	882	49	34	13,5
A2*	D3MA/15 (67% en peso)	1610	131	71	50,8
A3	A2/1 (36% en peso)	160	34	24	2,7
A4	A2/2 (31% en peso)	1510	69	26	9,3
A5	15/2 (50% en peso)	920	42	18	1,3

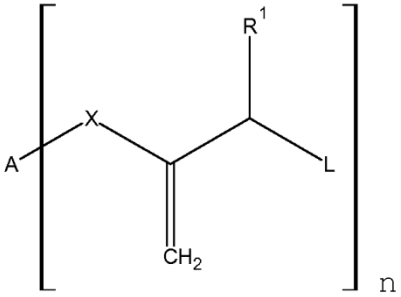
* Ejemplo comparativo

La tabla 5 muestra los valores característicos de los análisis de DMTA llevados a cabo y describe que la densidad de la red de los fotopolímeros puede ajustarse mediante la utilización de las ß-alilsulfonas 1 o 2 según la invención y, de esta forma, se obtiene una transición vítrea térmica aguda (fwhm = 18 - 26 ºC). Este es un efecto positivo que puede aprovecharse para una desunión a petición. Esto puede observarse aún más claramente mediante la transición vítrea muy estrecha para **A5** (con el 50% en peso de 2, fwhm = 18 ºC), siendo en esta caso la T_g con 42 ºC ya muy reducida. Tornando ahora a las varillas poliméricas de las redes analizadas **A1**-**A5** según la medición de DMTA (figura 5), puede reconocerse que debido a la elevada densidad de reticulación de la red A2 el isocianato encapsulado 15 no se descompone y no se produce ninguna formación de gas apreciable. En las redes esencialmente más sueltas **A3** y **A4** (36 o 31% en peso de 2) puede observarse ya una decoloración, que indica una reacción inducida térmicamente. No obstante, el módulo de almacenamiento de las redes **A2**-**A4** permanece inalterado y las redes no se destruyen por el tratamiento de temperatura.

Si se considera, de todas las maneras, la red **A5** de la figura 5 (derecha), se puede observar fácilmente que en este caso, durante el tratamiento de temperatura, se produjo una formación de gas inducida, producida por 15. La formación de gas pudo observarse visualmente a partir de aproximadamente 110 ºC. La red polimérica se infla por las burbujas de gas producidas y mediante la porosidad obtenida se produce un empeoramiento de las propiedades mecánicas. Con ello pudo mostrarse que en función de la densidad de la red tiene lugar una disociación inducida del agente reticulante de dimetacrilato termolábil 15 y una formación de gas subsiguiente. Este efecto puede aprovecharse para una desunión a petición dirigida.

REIVINDICACIONES

1. Material dental polimerizable por vía radicalaria, que contiene por lo menos un compuesto de la fórmula I:



con:

A = un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con de 1 a 12 átomos de carbono, que puede ser interrumpido por uno o varios grupos 1,4-fenileno, grupos uretano, u O y que puede llevar en posición terminal un grupo (met)acriloiloxi polimerizable;

R^1 = H;

L = $-SO_2R^3$, donde R^3 es CH_3 o tolilo;

X = -COO-, $-CON(R^{10})-$ o está ausente, realizándose el enlace a A a través de O o N y

R^{10} = metilo;

n = 1 o 2,

y por lo menos un compuesto polimerizable por vía radicalaria termolábil y/o por lo menos un compuesto polimerizable por vía radicalaria fotolábil.

2. Material dental según la reivindicación 1, en el que las variables de la fórmula I tienen los significados siguientes:

A un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con de 6 a 12 átomos de carbono, que puede ser interrumpido por de 1 a 3 átomos de O,

X -COO-;

R^1 H;

L $-SO_2R^3$, donde R^3 es CH_3 o tolilo;

n 1 o 2.

3. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 2, que como compuesto polimerizable por vía radicalaria termolábil contiene un (met)acrilato o una (met)acrilamida polifuncional termolábil, y/o como compuesto polimerizable por vía radicalaria fotolábil por lo menos un (met)acrilato o una (met)acrilamida polifuncional fotolábil.

4. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 3, que como compuesto polimerizable por vía radicalaria termolábil contiene un monómero que es seleccionado de entre (met)acrilatos o (met)acrilamidas polifuncionales con por lo menos un grupo termolábil entre dos grupos (met)acrilo o (met)acrilamida, el aducto de Diels-Alder de metacrilato de furfurilo y N-(3-(metacriloiloxi)propil)-maleimida, los productos de reacción de N-hidroxi-(met)acrilamida con di- o triisocianatos, hexametilen-1,6-diisocianato (HDI), 2,2,4-trimetilhexametilen-1,6-diisocianato o el trímero HDI, productos que pueden ser obtenidos por reacción estequiométrica de di- o triisocianatos con ésteres del ácido 1-hidroximetilacrílico, éster etílico del ácido 1-hidroximetilacrílico, con (met)acrilatos de ß-cetoéster o metacrilatos de 2-aceto-acetoxietilo, monómeros reticulantes termolábiles que liberan gas, los productos de esterificación de azobis-(4-ciano(ácido valeriánico)) con (met)acrilatos de hidroxialquilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, N-(hidroxialquil)-(met)acrilamidas, N-(5-

hidroxipentil) metacrilamida o N-metil-N-(2-hidroxietil)acrilamida.

5. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 4, que como compuesto polimerizable por vía radicalaria fotolábil contiene un monómero con un grupo fotolábil, que es seleccionado de entre éteres de benzoína, oxialquilfenilacetofenonas, dialquiloxiacetofenonas, óxidos de benzoildifenilfosfina, óxidos de dibenzoilfenilfosfina, derivados de dialquilbenzoil- y dialquildibenzoil-germanio.

6. Material dental según unas de las reivindicaciones 1 a 5, que como compuesto polimerizable por vía radicalaria fotolábil contiene un monómero con un grupo fotolábil y dos grupos (met)acrilato polimerizables, bis-(4-metocriloiloxi-benzoil-dietilgermanio, bis-{4-[2-(metacriloiloxi)-di-etilcarbamoiloxibenzoil}dietilgermanio, óxido de bis-[3-(met-acriloiloximetil)-2,4,6-trimetilbenzoil]fenilfosfina o éster 2-[2-(4-{2-metil-2-[2-(metacriloiloxi)-etilcarbamoiloxi]-propionil}-fenoxi)-etoxicarbonilamino]-etílico del ácido metacrílico.

7. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene adicionalmente por lo menos un (met)acrilato polifuncional o una mezcla de (met)acrilatos monofuncionales y polifuncionales.

8. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene por lo menos un monómero que contiene grupos ácido polimerizable por vía radicalaria.

9. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene adicionalmente por lo menos un iniciador para la polimerización por vía radicalaria, preferentemente un fotoiniciador.

10. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene

del 0,5 al 60% en peso, preferentemente del 1,0 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 1,0 al 40% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I,

del 0,01 al 5,0% en peso, preferentemente del 0,1 al 5,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de iniciador(es) para la polimerización por vía radicalaria, y

del 1 al 60% en peso, preferentemente del 5 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 40% en peso de (met)acrilato(s) difuncional(es) termo- y/o fotolábil(es), en cada caso con respecto a la masa total del material dental.

11. Material dental según la reivindicación 10, que presenta la composición siguiente:

(a) del 1 al 80% en peso, preferentemente del 10 al 70% en peso y de forma particularmente preferida del 10 al 60% en peso de (met)acrilato(s) polifuncional(es),

(b) del 0,01 al 5,0% en peso, preferentemente del 0,1 al 5,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de iniciador(es),

(c) del 0,5 al 60% en peso, preferentemente del 1,0 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 1,0 al 40% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I,

(d) del 0 al 50% en peso, preferentemente del 0 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 30% en peso de (met)acrilato(s) monofuncional(es),

(e) del 1 al 60% en peso, preferentemente del 5 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 40% en peso de (met)acrilato(s) difuncional(es) termo- y/o fotolábil(es),

(f) del 0 al 80% en peso, de forma particularmente preferida del 0 al 70% en peso de material(es) de carga,

(g) del 0 al 40% en peso, preferentemente del 0 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 30% en peso de aditivo(s) expansor(es) y/o transformadores de radiación en calor,

(h) del 0 al 60% en peso, de forma preferida del 0 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 1 al 50% en peso de disolvente y

(i) del 0 al 5% en peso, preferentemente del 0 al 3% en peso, de forma particularmente preferida del 0,5 al 3% en peso de otro(s) aditivo(s),

en cada caso con respecto a la masa total del material dental.

12. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 11 para su utilización intraoral como adhesivo o cemento.

13. Utilización de un material dental según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la fabricación o la reparación extraoral de restauraciones dentales.

14. Utilización de un compuesto según la fórmula I, en el que las variables son tal como se definen en una de las reivindicaciones 1 a 2, para la fabricación de adhesivos o cementos con propiedades de desunión a petición.

Fig. 1

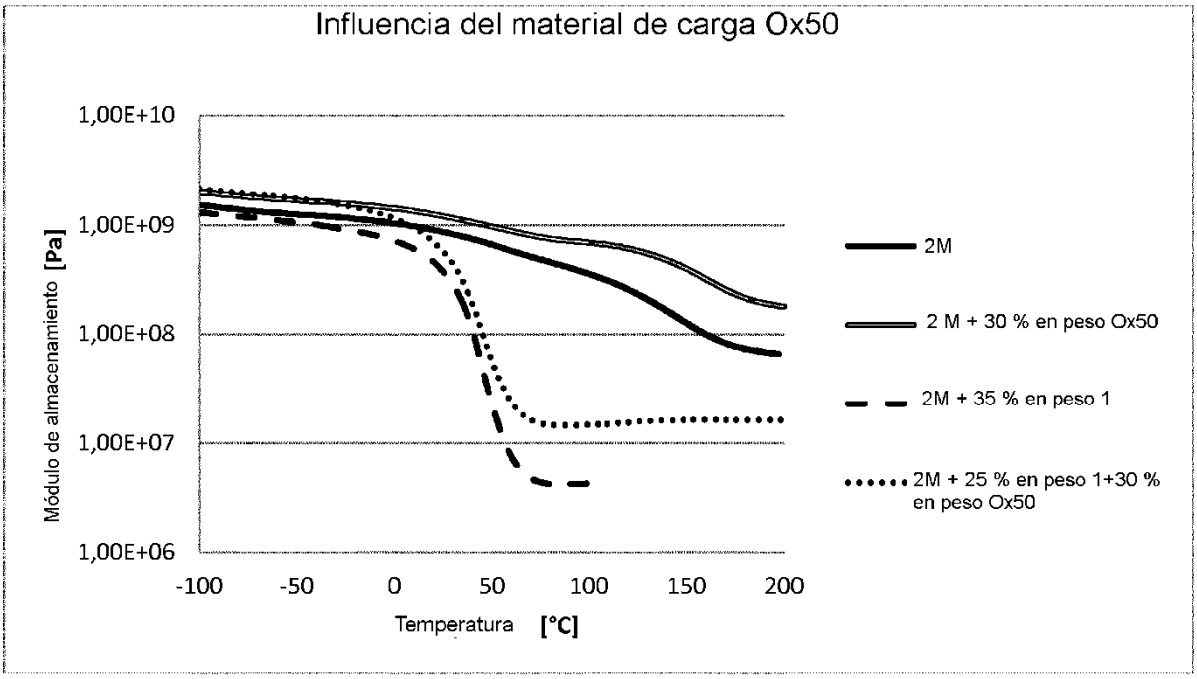

Influencia del material de carga Ox50
1,00E+10
1,00E+09
1,00E+08
1,00E+07
1,00E+06
Módulo de almacenamiento [Pa]
-100
-50
0
50
100
150
200
Temperatura [°C]
2M
2 M + 30 % en peso Ox50
2M + 35 % en peso 1
2M + 25 % en peso 1+30 % en peso Ox50

Fig. 2

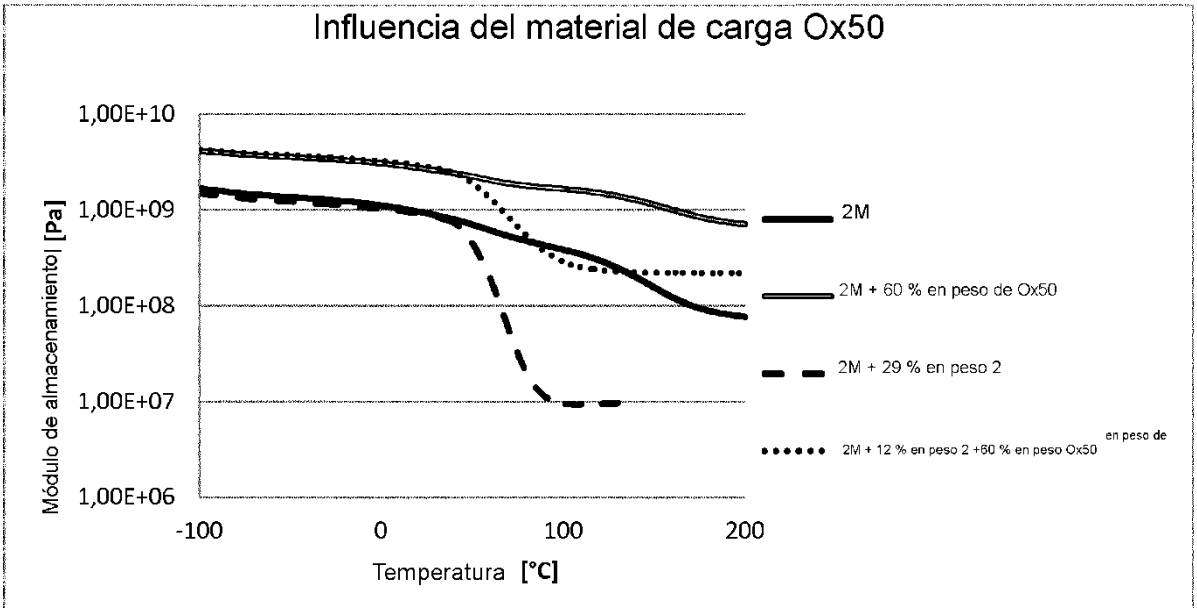
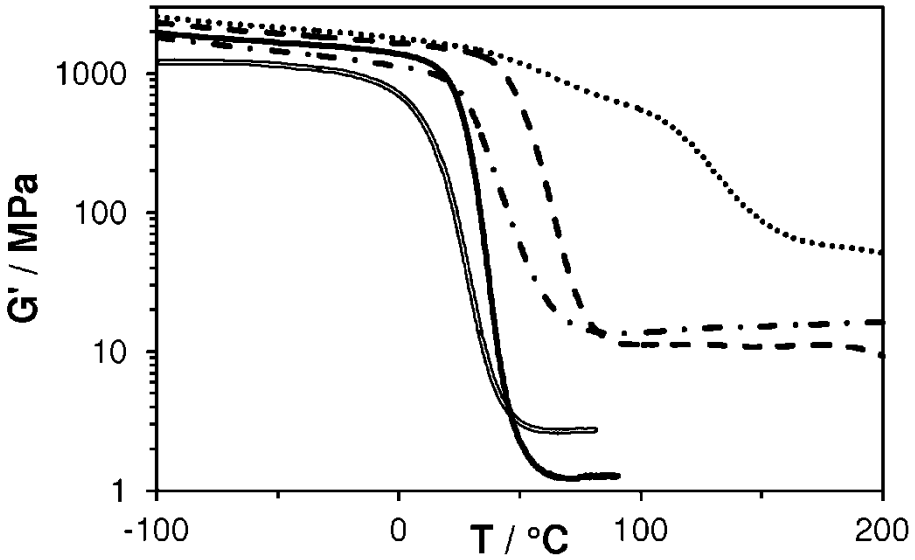
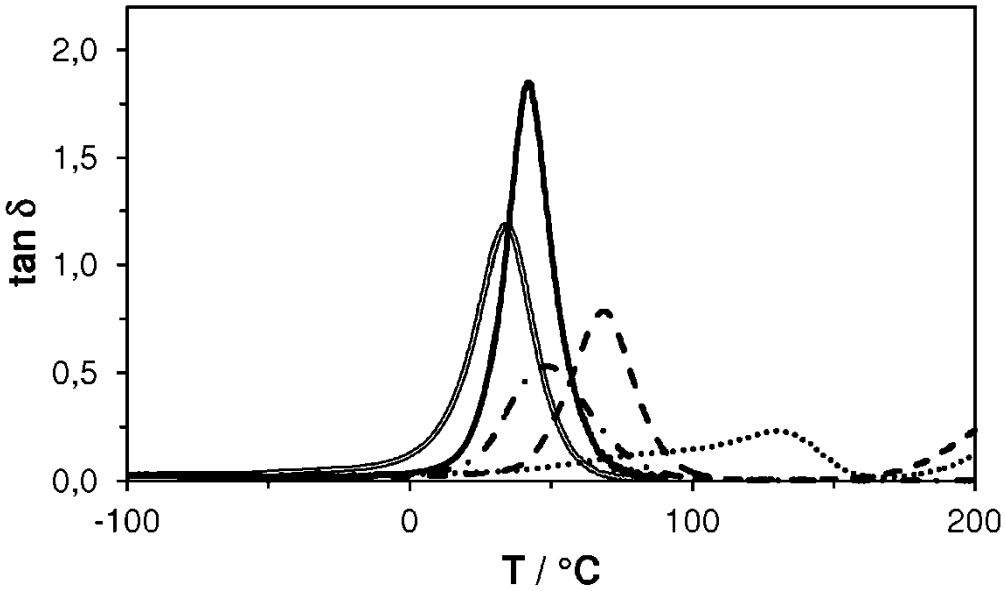

Influencia del material de carga Ox50
1,00E+10
1,00E+09
1,00E+08
1,00E+07
1,00E+06
Módulo de almacenamiento [Pa]
-100
0
100
200
Temperatura [°C]
2M
2M + 60 % en peso de Ox50
2M + 29 % en peso 2
2M + 12 % en peso 2 +60 % en peso Ox50
en peso de

Fig. 3



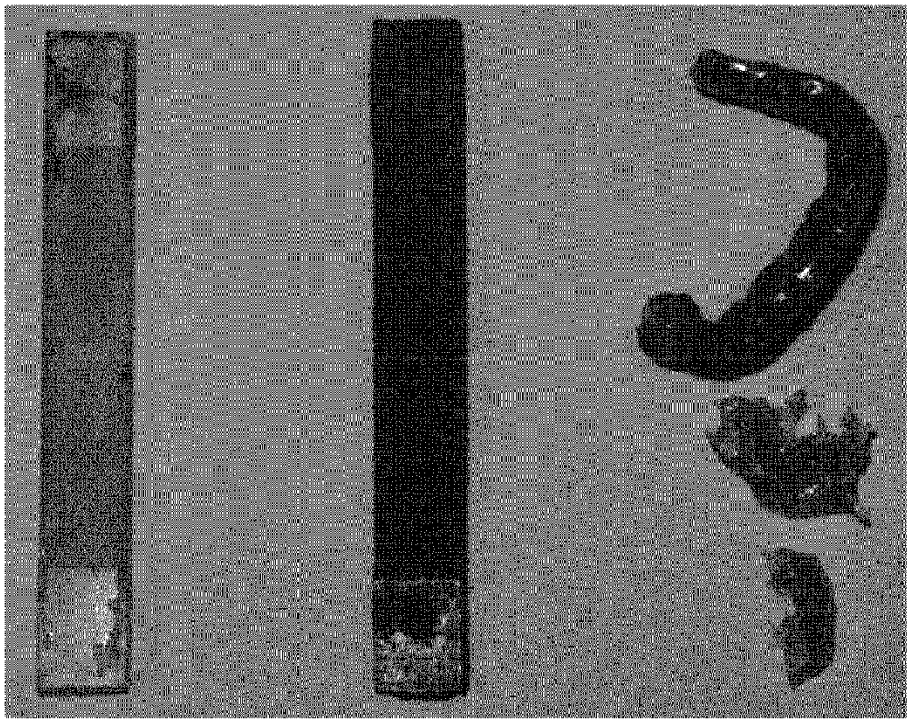
Evolución del módulo de almacenamiento de las redes **A1** (–.–), **A2** (...), **A3** (═), **A4** (---) y **A5** (–)

Fig. 4



Factor de pérdida de las redes **A1** (–.–), **A2** (...), **A3** (═), **A4** (---) y **A5** (–).

Fig. 5



A2	**A4**	**A5**
D3MA/15 (67 % en peso)	**A2**/2 (31 % en peso)	15/2 (50 % en peso)