

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 757**

51 Int. Cl.:

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/EP2015/065771**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2016 WO16005534**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2015 E 15736258 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 3166569**

54 Título: **Materiales compuestos con estructura de red controlada**

30 Prioridad:

11.07.2014 EP 14176729

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

07.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MOSZNER, NORBERT;
FISCHER, URS-KARL;
LAMPARTH, IRIS;
BURTSCHER, PETER;
LISKA, ROBERT;
GORSCHER, CHRISTIAN;
SEIDLER, KONSTANZE y
GAUSS, PAUL**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 711 757 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

Materiales compuestos con estructura de red controlada.

5 La presente invención se refiere a materiales compuestos termoendurecibles y/o fotoendurecibles para la fabricación de cementos y materiales compuestos de relleno dentales para restauraciones intracoronarias (del inglés "inlay"), restauraciones extracoronarias (del inglés "onlay"), coronas, puentes o materiales de revestimiento.

10 Los materiales compuestos dentales que se utilizan, por ejemplo, como cementos compuestos o como material de relleno directo, restauración intracoronaria, restauración extracoronaria, corona o material de revestimiento, contienen una matriz orgánica polimerizables y uno o varios materiales de carga, que generalmente están modificados en su superficie con un adhesivo polimerizable. Según el tipo de materiales de carga, la matriz monomérica y la aplicación, el nivel de carga puede variar entre el 50-90% en peso, presentando los cementos, en comparación con los materiales compuestos de relleno, un menor nivel de carga.

15 La matriz orgánica polimerizable contiene generalmente una mezcla de monómeros, componentes iniciadores, estabilizantes y pigmentos. Como resinas se utilizan generalmente mezclas de dimetacrilatos. Ejemplos de los mismos son los dimetacrilatos de alta viscosidad 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropil)fenil]propano (bis-GMA) y 1,6-bis-[2-metacrililoiloxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano (UDMA) o los dimetacrilatos de baja viscosidad que se utilizan como monómeros diluyentes, tales como, por ejemplo, bismetacrililoiloximetiltríciclo[5.2.1.]decano (TCDMA), 1,10-dimetacrilato de decanodiol (D₃MA) y dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA).

25 En la polimerización por vía radicalaria de materiales compuestos dentales se produce debido a la contracción de polimerización (ΔV_P) de los monómeros utilizados una contracción de volumen, que puede conducir, de forma muy desventajosa, a la formación de espacios entre el diente natural y el material compuesto en la aplicación de materiales compuestos de relleno. En la polimerización de metacrilatos monofuncionales, tales como, por ejemplo, MMA ($\Delta V_P= 21,0\%$ en volumen), la contracción de polimerización no causa la generación de una tensión de contracción de polimerización (TCP), dado que la reducción del volumen se puede compensar mediante un flujo sencillo de macromoléculas formadas. En el caso de la polimerización de reticulación de metacrilatos polifuncionales, no obstante, se forma en el denominado punto de gel, en un periodo de unos pocos segundos, es decir, ya con una conversión de monómeros reducida, una red polimérica tridimensional, por lo que la contracción de polimerización no puede compensarse mediante un flujo viscoso y al aumentar la conversión de monómeros se genera una TCP considerable. A este respecto, el desarrollo de la TCP en materiales compuestos de relleno depende de numerosos factores, entre otros la magnitud de la contracción volumétrica durante la polimerización (endurecimiento o posendurecimiento), las propiedades viscoelásticas (módulo de elasticidad y estructura del módulo, temperatura de transición vítrea (T_G) de monómero y polímero, la viscosidad y el comportamiento de flujo), la cinética de polimerización de la formación de la red polimérica (funcionalidad de resina, densidad de reticulación, proporción de estructuras cíclicas, velocidad de polimerización, temperatura, conversión de monómeros y de enlaces dobles), el tipo de endurecimiento y el tipo de la restauración (espesor de la capa, geometría de la cavidad). Una TCP particularmente elevada se observa en caso de fotoendurecimiento (véase R.R. Braga, RY Ballester, JL Ferracane, Dent. Mater. 21 (2005) 962-970; J.W. Stansbury, Dent. Mater. 28 (2012) 13-22).

45 Se han seguido numerosas estrategias para reducir la TCP. Esta se relaciona con procedimientos clínicos, tales como, por ejemplo, la técnica de formación gradual de capas, la utilización de barnices de cavidades con un módulo E reducido para formar una capa absorbente de la tensión, la utilización de estrategias de iluminación especiales (inicio suave) o el precalentamiento de los materiales compuestos para mejorar las propiedades de flujo. La utilización de nuevos monómeros de baja contracción, por ejemplo, de monómeros con un grupo polimerizable por apertura de anillo o la utilización de agentes reticulantes diseñados a medida, por ejemplo con espaciadores fotolábiles o termolábiles, también puede producir materiales compuestos con una TCP reducida.

50 Además, se ha intentado reducir la TCP mediante la adición de monómeros hiperramificados, nanogeles o nanotubos, así como aditivos de bajo perfil o materiales de carga expandibles.

55 El documento WO 98/37104 divulga un procedimiento para controlar el peso molecular en la preparación de polímeros lineales mediante polimerización por vía radicalaria fotoiniciada de monómeros de vinilo, en el que el fotoiniciador se utiliza junto con un reactivo de transferencia de cadena por adición-fragmentación.

60 El documento US nº 5.932.675 divulga un procedimiento para la preparación de polímeros con peso molecular reducido mediante polimerización por vía radicalaria. El control del peso molecular se realiza mediante la adición de reactivos de transferencia de cadena tales como, por ejemplo, α -(t-butanotiometil)estireno, etc.

65 Según el documento WO 2006/086646 A2, la TCP se puede reducir en polímeros reticulados mediante la introducción de grupos en la red polimérica, lo que posibilita una escisión reversible de la cadena. Después del

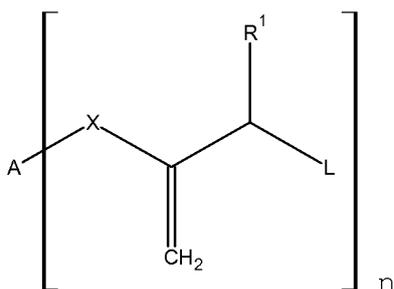
endurecimiento, estos grupos se activan, por ejemplo mediante irradiación con luz. Esto provocará una escisión reversible de las cadenas poliméricas, mediante la cual se disipa la TCP. Para la introducción de estos grupos en las cadenas poliméricas se utilizan agentes de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversibles (RAFT; *Reversible addition-fragmentation chain transfer*) tales como, por ejemplo, sulfuros de alilo, ditiocarbamatos y tiocarbonatos.

El documento US 2012/0295228 A1 divulga materiales dentales polimerizables por vía radicalaria que contienen monómeros etilénicamente insaturados con grupos disulfuro, que se indica que son eficaces como materiales de adición-fragmentación y que reducen la TCP.

Una desventaja es que la adición de compuestos con actividad de transferencia generalmente conduce a una reducción significativa de la velocidad de polimerización, sobre todo en el caso de los sistemas reversibles basados en ditiocarbonatos. Además, la utilización de mercaptanos, debido a su olor, y de otros muchos muchos reactivos RAFT, debido a su color, está prácticamente excluida para aplicaciones dentales.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar materiales dentales polimerizables que, en comparación con el estado de la técnica, se caractericen por un punto de gel retardado y una tensión de contracción de polimerización (TCP) reducida, para unas propiedades mecánicas similares. Además, los materiales deben presentar una arquitectura de red más homogénea, una temperatura de transición vítrea más estrecha y más reducida y una resistencia al impacto mejorada. Además, deben tener un olor aceptable para la aplicación intrabucal y no poseer color intrínseco.

El objetivo se logra según la invención mediante composiciones que contienen por lo menos un monómero polimerizable por vía radicalaria, por lo menos un iniciador para la polimerización por vía radicalaria y por lo menos un compuesto de fórmula I:



A este respecto, significan:

A un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 1 a 12 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios grupos 1,4-fenileno, grupos uretano u O y que puede portar en posición terminal un grupo metacrililoiloxi polimerizable,

R¹ H,

L -SO₂R³, en la que R³ es CH₃ o toliilo,

X -COO-, -CON(R¹⁰)- o está ausente, realizándose el enlace de A a través de O o N,

R¹⁰ metilo,

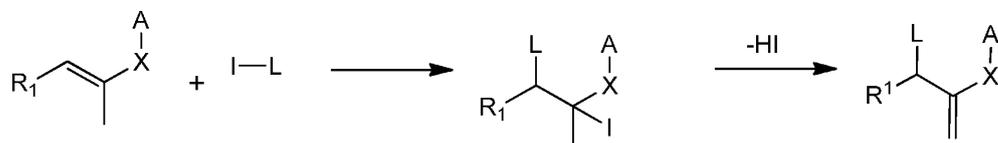
n 1 o 2.

La fórmula se extiende solo a los compuestos que son compatibles con la teoría de valencias químicas. Por ejemplo, n solo puede ser 1 cuando A es hidrógeno. Debe entenderse que la indicación de que un resto está interrumpido por uno o varios grupos 1,4-fenileno, grupos uretano, grupos átomos de O, etc., significa que estos grupos están insertados en la cadena de hidrocarburo del resto. Estos grupos están delimitados en ambos lados, por lo tanto, por átomos de C y no pueden ser terminales. Los restos C₁ no pueden estar interrumpidos.

Los compuestos de la fórmula 1 contienen por lo menos un grupo polimerizable por vía radicalaria, prefiriéndose compuestos con 2 a 3 grupos polimerizables por vía radicalaria.

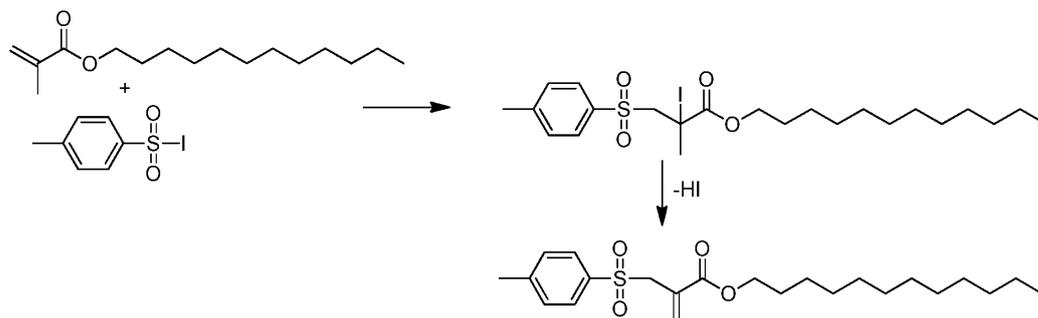
Algunos compuestos con actividad de transferencia de polimerización de la fórmula I son parcialmente conocidos y pueden prepararse fácilmente según procedimientos de síntesis conocidos. Así, se pueden añadir los

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:

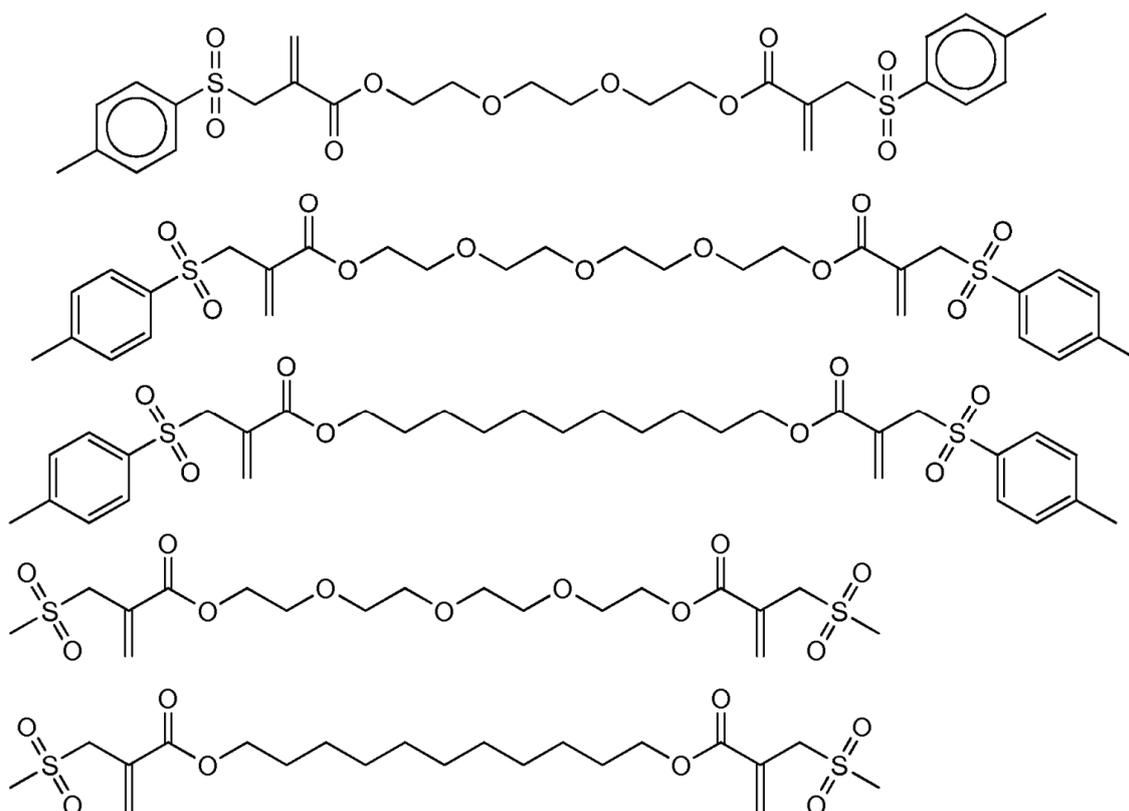


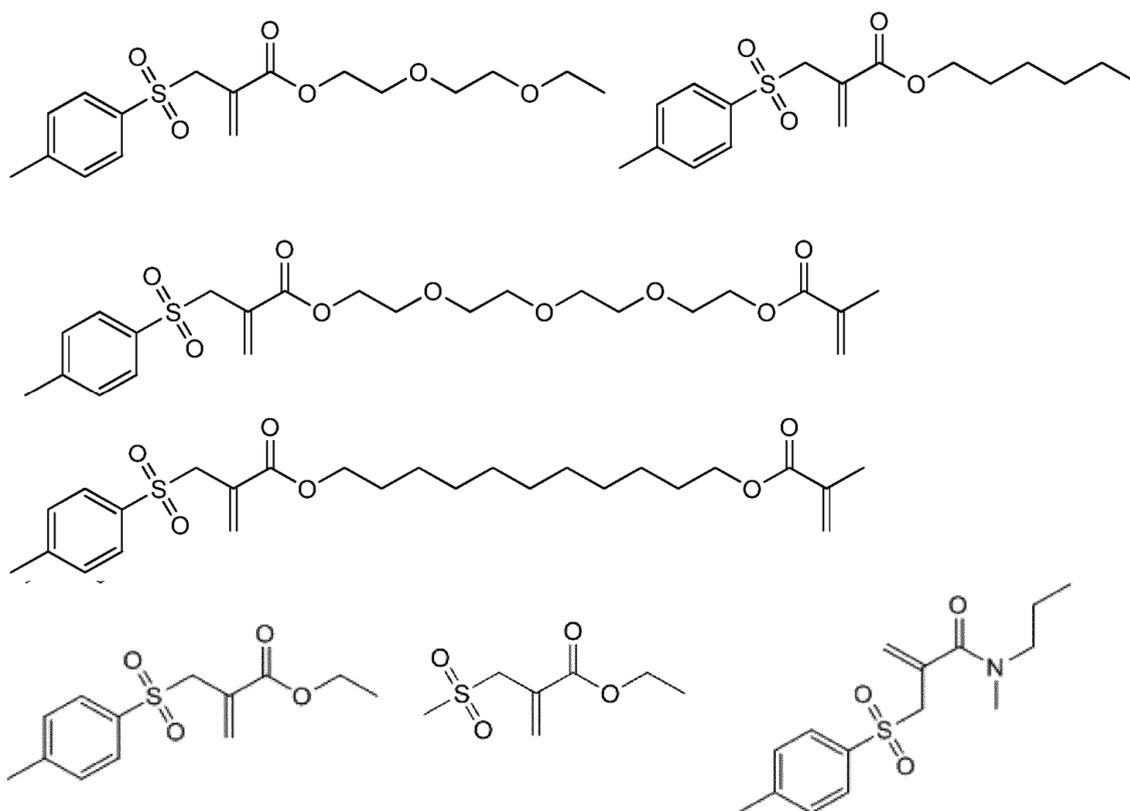
5

Un ejemplo concreto es:



10 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.

5 Correspondientemente, se logra una TCP más reducida 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,

10 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 (*Debonding-on-Demand*) (DoD) más rápida. Además, la temperatura de transición vítrea se reduce significativamente. Finalmente, los compuestos con actividad de transferencia de polimerización de la fórmula I producen materiales poliméricos con una resistencia al impacto mejorada, lo que sobre todo se debe a la reducción de la temperatura de transición vítrea y a la estructura homogénea de la red. La temperatura de

15 transición vítrea reducida tiene la ventaja adicional 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).

Además de los compuestos de la fórmula I, las composiciones según la invención contienen por lo menos un monómero polimerizable por vía radicalaria, 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 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

20 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-hidroxi etilo, 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

30 2,2-bis[4-(2-(met)acriloxipropoxi)fenil]propano, UD(M)A (un producto de adición de (met)acrilato de 2-hidroxi etilo 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 (D₃MA) o di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol.

Además, también son adecuados di(met)acrilatos termolábiles o fotolábiles, tales como, por ejemplo, el producto de adición de 2 moles de metacrilato de 2-acetoacetoxietilo y 1 mol de 2,2,4-trimetil-hexametilen-1,6-diisocianato (termolábil) o éster 2-[2-(4-{2-metil-2-[2-(metacrililoiloxi)-etilcarbamoil-oxi]propionil}-fenoxi)-etoxicarbonilamino]-etilico del ácido metacrílico. Estos son adecuados, en particular, para la producción de materiales con propiedades de desunión a petición.

Los materiales dentales según la invención pueden contener además de los comonomeros mencionados anteriormente preferentemente también monómeros que contienen grupos ácido polimerizables por vía radicalaria (monómeros adhesivos). Algunos grupos de ácido preferidos son grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido fosfónico, grupos de ácido fosfórico y grupos de ácido sulfónico. Monómeros preferidos con grupos de ácidos carboxílico son ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-(hidroximetil)acrílico, ácido 4-(met)acrililoiloxietiltrimelítico, ácido 10-metacrililoiloxidecilmalónico, N-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropil)-N-fenilglicina y ácido 4-vinilbenzoico. Monómeros preferidos con grupos de ácido fosfónico son ácido vinilfosfónico, ácido 4-vinilfenilfosfónico, ácido 4-vinilbencilfosfónico, ácido 2-metacrililoiloxietilfosfónico, 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. Monómeros preferidos con grupos de ácido fosfórico son mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacrililoiloxipropilo, mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacrililoiloxietilo, hidrogenofosfato de 2-metacrililoiloxietilfenilo, fosfato de dipentaeritritolpentametacrililoiloxi, dihidrogenofosfato de 10-metacrililoiloxidecilo, monoéster (1-acrililoil-piperidin-4-ílico) del ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de 6-metacrilamidohexilo y dihidrogenofosfato de 1,3-bis-(N-acrililoil-N-propilamino)-propan-2-ilo. Monómeros preferidos con grupos de ácido sulfónico 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 (EDMAB), 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 SiO₂, ZrO₂ y TiO₂ u óxidos mixtos de SiO₂, ZrO₂, ZnO y/o TiO₂, 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 SiO₂ 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 SiO₂ pirógeno o ácido silícico de precipitación, o también óxidos mixtos, por ejemplo SiO₂-ZrO₂, que pueden obtenerse mediante co-condensación hidrolítica de alcóxidos metálicos. Los micromateriales de carga tienen preferentemente un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 5 a 100 nm.

Para mejorar la unión entre las partículas de material de carga y la matriz de polimerización reticulada, los materiales de carga basados en SiO₂ pueden modificarse en su superficie con silanos funcionalizados con (met)acrilato. Un ejemplo preferido de dichos silanos es el 3-(met)acrililoiloxipropiltrimetoxisilano. 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)acriloloxidecilo.

5 El nivel de carga depende de la finalidad de aplicación deseada. Los materiales compuestos de relleno presentan preferentemente un contenido de material de carga del 75-90% en peso y los cementos compuestos del 50-75% en peso.

10 Por lo tanto, los materiales dentales preferidos contienen, además de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) adicionalmente por lo menos un monómero polimerizable por vía radicalaria, en particularmente por lo menos un (met)acrilato polifuncional o una mezcla de (met)acrilatos mono- y polifuncionales, por lo menos un iniciador para la polimerización por vía radicalaria y preferentemente también por lo menos un material de carga.

15 Dado el caso, las composiciones que se utilizan según la invención contienen otros aditivos, sobre todo estabilizantes, colorantes, principios activos microbicidas, aditivos que desprenden iones fluoruro, aditivos que liberan gases, abrillantadores ópticos, plastificantes o absorbentes UV.

20 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.

25 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 5 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).

30 Además, los materiales dentales según la invención contienen preferentemente del 0 al 90% en peso, preferentemente del 5 al 90% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 80% en peso de material(es) de carga, adaptándose el contenido de materiales de carga tal como se ha descrito anteriormente a la aplicación deseada de los materiales.

35 Además, los materiales dentales según la invención contienen preferentemente del 0 al 5% en peso, preferentemente del 0 al 3% en peso, de forma particularmente preferida del 0,2 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:

40 (a) del 5 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),

45 (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,

50 (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 0 al 90 % en peso, preferentemente del 5 al 90 % en peso, de forma particularmente preferida del 5 al 80 % en peso de material(es) de carga y

55 (f) del 0 al 5% en peso, preferentemente del 0 al 3% en peso, de forma particularmente preferida del 0,2 al 3% en peso de aditivo(s).

Si no se indica lo contrario, todos los datos de cantidades se refieren a la masa total de los materiales. Los intervalos de cantidades individuales pueden seleccionarse por separado.

60 Son particularmente preferidos los materiales dentales que están constituidos por los componentes mencionados. Además, son preferidos aquellos materiales en los que los componentes individuales en cada caso están seleccionados a partir de los materiales preferidos y particularmente preferidos mencionados anteriormente. Además, 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 contienen ningún mercaptano y

preferentemente tampoco ningún otro compuesto de azufre.

5 Los materiales dentales según la invención son adecuados particularmente como cementos, materiales compuestos de relleno y materiales de revestimiento dentales, así como materiales para la fabricación de restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, coronas y puentes. Tienen propiedades mecánicas similares (resistencia a la flexión y módulo E) a los materiales basados en dimetacrilatos, pero se caracterizan por una tensión de contracción de polimerización (TCP) reducida, una resistencia al impacto mejorada y un olor propio reducido.

10 Los materiales dentales son adecuados principalmente para su aplicación intrabucal por parte del odontólogo para la restauración de dientes dañados (materiales clínicos), por ejemplo como cementos, materiales compuestos de relleno y materiales de revestimiento dentales. Pero también pueden utilizarse de forma extrabucal, por ejemplo para la fabricación o la reparación de restauraciones dentales, tales como restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, coronas y puentes (materiales técnicos).

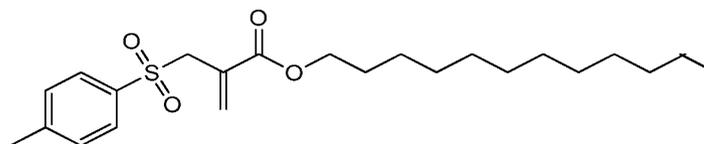
15

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

Ejemplos de realización

20 Ejemplo 1:

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



25

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-toluenosulfonato de sodio (15 mmol) en agua. El sólido amarillo obtenido a este respecto (yoduro de 4-metilbenzo-1-sulfonilo, MBSI) se filtró y se lavó con agua. A continuación se disolvió el sólido en CH₂Cl₂ (50 ml) y se secó con Na₂SO₄ 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 CH₂Cl₂ (1 x 25 ml) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na₂SO₄ anhidro. A continuación se añadieron 50 ml de acetato de etilo a la solución y el CH₂Cl₂ se evaporó en el evaporador rotatorio. 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 acuosas se volvieron a extraer y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na₂SO₄ anhidro. El disolvente se eliminó en el evaporador rotatorio 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).

30

35

40

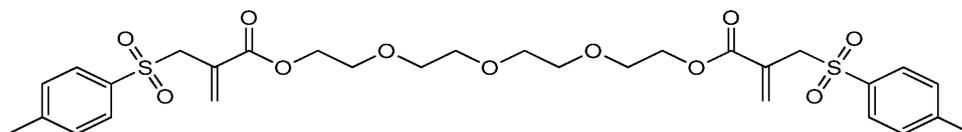
RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃, δ): 7,71 (d, J=8,2 Hz, 2H; Ar-H), 7,30 (d, J=8,2 Hz, 2H; Ar-H), 6,47 (s, 1H; =CH₂), 5,89 (s, 1H; =CH₂), 4,12 (s, 2H; -SO₂-CH₂-), 3,94 (t, 2H; -O-CH₂-CH₂-), 2,42 (s, 3H; Ar-CH₃), 1,52 (m, 2H; -O-CH₂-CH₂-), 1,25 (s, 18H; -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 0,86 (m, 3H; -CH₂-CH₃);

45

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃, 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).

50 Ejemplo 2:

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



55

Se agitaron dimetacrilato de tetraetilenglicol (TTEGDMA: 5,29 g, 16 mmol) y yoduro de 4-toluenosulfonilo (9,03 g,

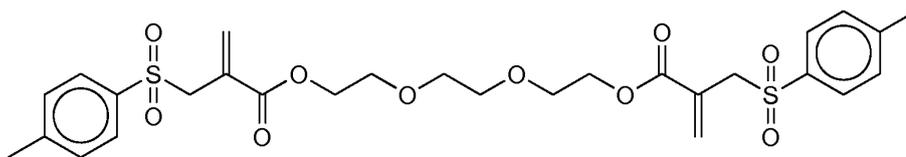
32 mmol) conjuntamente en CH_2Cl_2 (aproximadamente 50 ml) a temperatura ambiente en luz amarilla. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante espectroscopia de RMN de ^1H . Después de que se hubo consumido la totalidad del TTEGDMA (disminución de las señales de doble enlace), la mezcla de reacción 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 rotatorio. A continuación se añadieron 50 ml de acetato de etilo a la solución y el CH_2Cl_2 se evaporó en el evaporador rotatorio. A continuación 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 acuosas se volvieron a extraer y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na_2SO_4 anhidro. El disolvente se eliminó en el evaporador rotatorio y el producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna con una mezcla de PE/EE 1/4. ($R_f \sim 0,32$). 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; $=\text{CH}_2$), 5,89 (s, 2H; $=\text{CH}_2$), 4,14 (m, 8H; OOC-CH_2 , $\text{SO}_2\text{-CH}_2$), 3,62 (m, 12H; $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2-$), 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-toluenosulfonato 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 rotatorio. 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 rotatorio. 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 rotatorio. 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; $=\text{CH}_2$), 5,89 (s, 2H; $=\text{CH}_2$), 4,14 (m, 8H; OOC-CH_2 , $\text{SO}_2\text{-CH}_2$), 3,62 (m, 12H; $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2-$), 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:

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/cm²). 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 introducido (SRF12 para secciones transversales rectangulares de hasta 12 mm). La velocidad de calentamiento ajustada fue de 2 °C/min. Todas las muestras se calentaron desde -100 °C hasta 200 °C 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.

Formulación	T _G [°C]
2M ^{a)} *	148
2M + Ox50*	162
2M + monómero <u>1</u>	50
2M + monómero 1 + Ox50	50

^{a)} 2M: UDMA/D₃MA (1/1)

* Ejemplo comparativo

10

Ejemplo 5:

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

15 Se prepararon cuerpos de ensayo de forma análoga al ejemplo 4 y se analizaron. A este respecto se usaron las formulaciones siguientes: Mezcla 1/1 (mol/mol) de UDMA y D₃MA (mezcla 2M) y una mezcla de UDMA (43% en peso), D₃MA (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), D₃MA (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) más reducida.

25

Formulación	T _G [°C]
2M ^{a)} *	148
2M + Ox50*	157
2M + monómero <u>2</u>	73
2M + monómero <u>2</u> + Ox50	78

^{a)} 2M: UDMA/D₃MA (1/1)

* Ejemplo comparativo

Beispiel 6:

Preparación de materiales compuestos de relleno con el reactivo de transferencia 3 del ejemplo 3

30 Los materiales compuestos se prepararon en una amasadora de la empresa Linden. Para ello, en primer lugar, se prepararon dos mezclas de monómeros: Mezcla de monómeros A (todos los datos en % en masa): Bis-GMA (28,9%), UDMA (26,0%), SR-348c (14,1%), reactivo de transferencia de cadena 3 (30,0%), fotoiniciador (CQ, 0,2%), EDMAB (0,4%), MBDE-Ge (0,05%), Lucerina TPO (óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenil-fosfina; 0,25%), estabilizante (hidroquinona-monometiléter (MEHQ), 0,1%). Mezcla de monómeros B: Bis-GMA (41,3%), UDMA (37,4%), SR-348C (20,3%), CQ (0,2%), EDMAB (0,4%), MBDEGe (0,05%), Lucerin TPO (0,25%), MEHQ (0,1%). Para la preparación de materiales compuestos se incorporaron el 22,5% en masa de la mezcla de monómeros A (material compuesto A) o la mezcla de monómeros B (material compuesto B) en cada caso con el 77,5% en masa de una mezcla de material de carga (17% de Tetric Evo-Ceram Isofüller (Ivoclar Vivadent AG), el 45,5% de material de carga de vidrio de borosilicato de Ba-Al silanizado (tamaño de partícula medio de 0,7 µm, Schott), el 10% de esferosil (óxido mixto de SiO₂-ZrO₂ silanizado, tamaño de partícula medio de 1,2 µm, Tokoyama Soda), el 5% de YbF₃ (trifluoruro de iterbio, tamaño de partícula medio de 0,2 µm, Auer Remy; los porcentajes se refieren en cada caso a la masa total del material compuesto). A partir de los materiales se prepararon varillas para el ensayo de flexión con una longitud de 20 mm y una sección transversal de 2 x 2 mm, que se irradió 2 veces 3 minutos con una fuente de luz dental (Spectramat, Ivoclar Vivadent AG) y, con la misma, se endureció. Según la norma ISO 4049 (Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials) se realizó la determinación de la resistencia a la flexión y del módulo E de flexión. Para la determinación de la fuerza de contracción de polimerización (PF) las muestras se fijaron por una cara a un portaobjetos silanizado y por medio de un émbolo de acero (d = 10 mm) tratado con adhesivo Monobond (Ivoclar Vivadent AG) se unió con una máquina de ensayo universal de Zwick. Después del ajuste de la densidad de capa (0,8 mm) y la retirada del

45

exceso se inició la medición.

La iluminación (Bluephase 20i, High Power, 10 s) se realizó a través del portaobjetos y se inició 120 s después del comienzo de la medición. Durante un total de 10 minutos se registró el cambio en la fuerza en una posición transversal que se mantuvo constante. La TCP se obtuvo mediante división de la fuerza medida por la superficie del cuerpo de ensayo. Los valores de medición resultantes se resumen en la tabla 1. Los resultados demuestran que la muestra de material compuesto A con un compuesto de la fórmula I muestra una fuerza de contracción de polimerización significativamente reducida y, a este respecto, en comparación con el material compuesto de referencia B, no presenta peores propiedades mecánicas.

Tabla 1: Propiedades de los materiales compuestos

Propiedad	Material compuesto A	Material compuesto B
Resistencia a la flexión (MPa) después de 24 h	105,3 ± 5,9	115,0 ± 12,9
Resistencia a la flexión (MPa) después de 24 h AA ¹⁾	140,9 ± 10,3	129,1 ± 8,0
Módulo E de flexión (GPa) después de 24 h	9,57 ± 0,73	10,23 ± 0,38
Módulo E de flexión (GPa) después de 24 h AA	9,91 ± 0,56	10,00 ± 0,20
TCP (MPa) después de 80 s	0,18	0,26
TCP (MPa) después de 480 s	0,23	0,30

¹⁾ AA = Almacenamiento en agua del cuerpo de ensayo
Ejemplo comparativo

Ejemplo 7:

Medición de la resistencia al impacto (ensayo de impacto Dynstat)

La determinación de las propiedades de tenacidad se realizó por medio de la disposición DYNSTAT correspondiente a la norma DIN 53435, determinándose la resistencia al impacto (trabajo de impacto) de cuerpos de ensayo sin entallar en la disposición de flexión por impacto. Se prepararon varillas de ensayo (~1 x 0,45 x 0,15 cm) a partir de las formulaciones mencionadas en la tabla 2 y se llevaron a cabo ensayos de impacto Dynstat utilizando un martillo de 2 kpcm (0,2 J). En la tabla 2 expuesta a continuación se enumeran los valores obtenidos.

Tabla 2: Resistencia al impacto

Formulación	Trabajo de impacto [kJ/m ²] ^{a)}
2M ^{b)}	4,0
2M + monómero 2 (25% en peso)	6,8
2M + monómero 2 (29% en peso)	18,0

^{a)} Normalizado a anchura y espesor

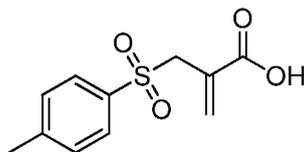
^{b)} 2M: UDMA/D₃MA (1/1)

* Ejemplo comparativo

Se evidencia claramente que se pudo lograr un aumento de la resistencia al impacto. La resistencia al impacto pudo aumentarse a una proporción del 25% del compuesto 2 (reactivo de transferencia) en más del 50%.

Ejemplo 8:

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-toluenosulfonato de sodio (8,91 g, 50 mmol) en porciones y se calentó 2 h a reflujo. Después de eliminar el disolvente en el evaporador rotatorio, 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, CDCl₃) 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=H₂), 5,94 (s, 1 H; C=H₂), 4,04 (s, 2 H; -SO₂-CH₂-), 2,36 (s, 3 H; Ar-CH₃) ppm.

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 rotatorio. El producto bruto obtenido se purificó mediante cromatografía en columna con una mezcla de PE/EE 1/1. ($R_f \sim 0,45$). Rendimiento: 33%.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ): 6,64 (s, 1H; =CH₂), 6,15 (s, 1H; =CH₂), 4,28 (q, J = 7,1 Hz, 2H; -COO-CH₂-CH₃), 4,06 (s, 2H; -SO₂-CH₂-C-), 2,90 (s, 3H; -SO₂-CH₃), 1,33 (t, J = 7,1 Hz, 3H; -COO-CH₂-CH₃).

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 12:

Preparación y caracterización de polímeros con dimetacrilatos y reactivos de transferencia

Se preparó una mezcla 1/1 (mol/mol) de UDMA y D₃MA (2M), así como mezclas de UDMA, D₃MA y en cada caso un reactivo de transferencia (compuestos N° 1, 2, 11-13) según la tabla 3. Las formulaciones contenían adicionalmente el 1% en peso 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 Omnicure 2000; 400-500 nm; 1 W/cm² o 3 W/cm²) 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 polimerizaron 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/cm²). 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 (modelo MCR 302) 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 °C/min. Todas las muestras se calentaron desde -100 °C hasta 200 °C 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 3 (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 3

Formulación	T _G [°C.]	HWB [°C.]	DBC [%]
2M ^{a)} *	150	152	18
2M ^{c)} *	148	145	18
2M + 35% en peso de <u>1</u>	50	28	^{b)}
2M + 29% en peso de <u>2</u>	75	32	23
2M + 34% en peso de <u>11</u> ^{c)}	74	57	36
2M + 45% en peso de <u>12</u>	64	23	^{b)}
2M + 20% en peso de <u>13</u>	66	26	^{b)}

* Ejemplo comparativo

T_G Temperatura de transición vítrea

HWB Semianchura

DBC Conversión de dobles enlaces en el punto de gel

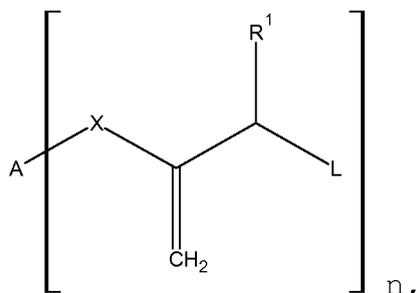
^{a)} 2M: UDMA/D₃MA (1/1)

^{b)} Sin medir

^{c)} Endurecimiento con 3 W/cm²

REIVINDICACIONES

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



en la que las variables de la fórmula I tienen los significados siguientes:

- 10 A un resto hidrocarburo alifático lineal saturado con 1 a 12 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por uno o varios grupos 1,4-fenileno, grupos uretano u O y que puede portar en posición terminal un grupo metacrililoixi polimerizable,
- 15 X -COO- o -CON(R¹⁰)-, en la que R¹⁰ es metilo, o está ausente, realizándose el enlace de A a través de O o N,
- R¹ H,
- 20 L -SO₂R³, en la que R³ es CH₃ o toliilo,
- n 1 o 2.

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 6 a 12 átomos de carbono, que puede estar interrumpido por 1 a 3 átomos de O,
- 30 X -COO-,
- R¹ H,
- L SO₂R³, en la que R³ es CH₃ o toliilo,
- 35 n 1 o 2.

3. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 2, que contiene por lo menos un (met)acrilato polifuncional o una mezcla de (met)acrilatos monofuncionales y polifuncionales.

4. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene por lo menos un material de carga.

5. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene adicionalmente por lo menos un fotoiniciador para la polimerización por vía radicalaria.

6. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 5, 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,

50 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 dado el caso

del 5 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), en cada caso con respecto a la masa total del material dental.

7. Material dental según la reivindicación 6, que presenta la composición siguiente:

- 5 (a) del 5 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),
- 10 (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),
- 15 (e) del 0 al 90 % en peso, preferentemente del 5 al 90 % en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 80 % en peso de material(es) de carga y
- 20 (f) del 0 al 5% en peso, preferentemente del 0 al 3% en peso y de forma particularmente preferida del 0,2 al 3% en peso de aditivo(s),

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

25 8. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 7, que no contiene ningún mercaptano volátil, preferentemente no contiene absolutamente ningún mercaptano y preferentemente tampoco ningún otro compuesto de azufre.

30 9. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 8 para su utilización intrabucal para la restauración de dientes dañados.

10. Material dental según la reivindicación 9 para su utilización como cemento, material compuesto de relleno o material de revestimiento.

35 11. Utilización de un material dental según una de las reivindicaciones 1 a 8 como material para la fabricación o la reparación extrabucal de restauraciones dentales.

40 12. Utilización según la reivindicación 11 para la fabricación de restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, coronas o puentes.

13. Utilización de un compuesto de la fórmula (I) en la que las variables son tal como se definen en la reivindicación 1 o 2 para reducir la tensión de contracción de polimerización de materiales dentales.

Fig. 1

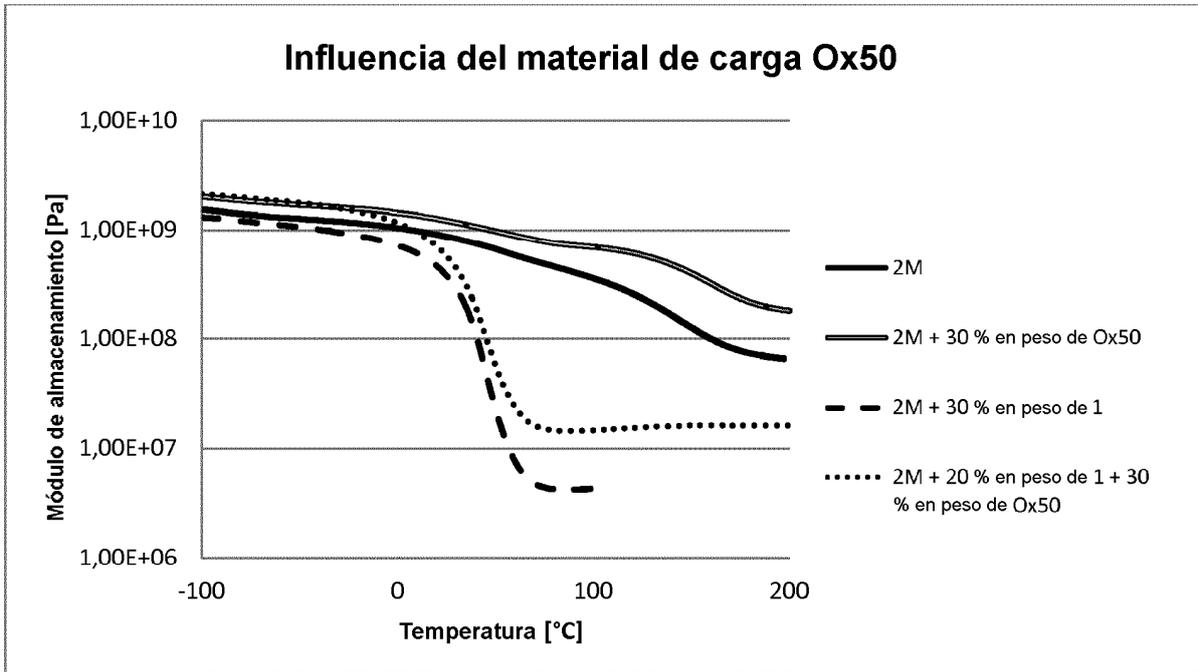


Fig. 2

