

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 513**

51 Int. Cl.:

A61K 6/00 (2006.01)

A61K 6/083 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2015** E 15166847 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019** EP 3090722

54 Título: **Materiales dentales endurecibles mediante polimerización por transferencia de cadena**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MOSZNER, NORBERT;
LAMPARTH, IRIS;
FISCHER, URS-KARL;
RIST, KAI;
BURTSCHER, PETER;
LISKA, ROBERT;
GORSCHER, CHRISTIAN, DR. y
SEIDLER, KONSTANZE

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 717 513 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 dentales endurecibles mediante polimerización por transferencia de cadena.

5 La presente invención se refiere a materiales polimerizables por vía radicalaria termoendurecibles y/o fotoendurecibles que son particularmente adecuados como materiales dentales.

10 Los polímeros radicalarios se forman mediante polimerización por vía radicalaria de uno (homopolímero) o varios monómeros polimerizables por vía radicalaria (copolímero). A este respecto, según la funcionalidad de los monómeros polimerizados, se obtienen polímeros lineales (monómeros monofuncionales) o reticulados (monómeros difuncionales o polifuncionales).

15 Las polimerizaciones por vía radicalaria pueden llevarse a cabo, como es sabido, sin disolvente (polimerización en masa), solución, suspensión o emulsión. Para el inicio de la polimerización se añaden iniciadores formadores de radicales que forman radicales por termólisis, fotólisis o reacción rédox. La polimerización por vía radicalaria discurre según un mecanismo de crecimiento en cadena en el que los radicales iniciadores de la polimerización, los denominados radicales primarios, se introducen en el doble enlace de los monómeros. Los radicales de partida así formados añaden muchas otras moléculas monoméricas en una reacción de crecimiento rápida hasta que el crecimiento de los radicales poliméricos se interrumpe mediante combinación o desproporción y se forman las macromoléculas terminadas.

20 En la polimerización por vía radicalaria, se producen a menudo transferencias de cadena. A este respecto, el radical polimérico a cambio de otro átomo transfiere un electrón a una segunda molécula, por ejemplo a una molécula de monómero, de disolvente o de polímero. El nuevo radical formado a este respecto puede desencadenar de nuevo una polimerización. Mediante la adición de agentes de transferencia de cadena, los denominados reguladores de cadena, se puede regular la masa molecular promedio en número del polímero de forma específica (véase H.G. Elias, *Macromolecules*, Vol. 1.6, Wiley-VCH, Weinheim, etc. 199, 299-352). Los agentes de transferencia de cadena conocidos incluyen, por ejemplo, los mercaptanos, que forman radicales tiilo mediante transferencia de un átomo de H, que después inician una nueva secuencia de polimerización.

25 Como agentes de transferencia de cadena han demostrado ser particularmente adecuados los reactivos que contienen dobles enlaces, que reaccionan según un mecanismo de transferencia de cadena por adición-fragmentación (en inglés "addition-fragmentation chain transfer" (AFCT) radicalario. Como reactivos AFCT son particularmente eficaces y están bien estudiados compuestos de azufre, tales como sulfuros de alilo, alilsulfonas, ditioésteres, ditiocarbamatos, xantatos y tritiocarbonatos (véase G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Polymer* 49 (2008) 1079-1131). Además, se conocen reactivos AFCT reversibles (reactivos RAFT), por ejemplo ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos o xantatos, por la polimerización por vía radicalaria controlada (véase, por ejemplo, Moad et al., anteriormente).

30 El documento US 2.694.699 describe la homopolimerización y la copolimerización de α -sulfoniloxiacrilatos. Como reguladores de cadena se pueden añadir alquilmercaptanos.

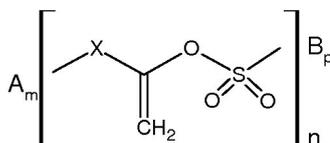
35 El documento US 5.932.675 divulga un procedimiento para la preparación de polímeros de bajo peso molecular mediante polimerización por vía radicalaria, en el que el control del peso molecular se realiza mediante la adición de α -(t-butanometil)estireno como agente de transferencia de cadena.

40 El documento JP 561 151 104 divulga un material adhesivo basado en polímeros que presenta grupos que contienen fósforo. La estabilidad a largo plazo del material se mejora mediante la adición de un formador de quelatos.

45 La utilización de los compuestos con actividad de transferencia conocidos posibilita un control del peso molecular de los polímeros, pero tiene la desventaja de que conduce a una reducción significativa en la velocidad de polimerización. La utilización de α -sulfoniloxiacrilatos, ésteres vinílicos del ácido alquil- o aril-sulfónico como agentes de transferencia de cadena no es conocida.

50 La invención se basa en el objetivo de proporcionar materiales dentales y, en particular, materiales de recubrimiento, materiales de prótesis, adhesivos y materiales compuestos que, en comparación con materiales conocidos basados en (met)acrilatos polifuncionales, después del endurecimiento se caracterizan por un intervalo más estrecho de transición vítrea, una resistencia al impacto mejorada y una fuerza de contracción de polimerización reducida, a la vez que poseen unas propiedades mecánicas similares. Sobre todo, los materiales deberán presentar una reactividad y una velocidad de endurecimiento elevadas, y no presentar un color propio ni un olor molesto.

Este objetivo se logra según la invención mediante composiciones polimerizables por vía radicalaria que contienen por lo menos un éster de ácido sulfónico de la fórmula 1:



Fórmula 1

5

en la que las variables presentan los significados siguientes:

10 A H, CN, un resto hidrocarburo C₁-C₃₀ cicloalifático, alifático lineal o ramificado, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 6, de forma particularmente preferida de 1 a 3, sustituyentes, preferentemente -CH₃, -C₂H₅, -OH, -OCH₃ y/o -O-COCH₃, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos uretano, grupos éster, O y/o S, y que puede contener de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, grupos benceno,

15 un resto hidrocarburo C₆-C₃₀ aromático, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 6, de forma particularmente preferida de 1 a 3, sustituyentes, preferentemente -CH₃, -C₂H₅, -OH, -OCH₃ y/o -O-COCH₃,

o una combinación de los mismos;

20 X -COO-, -CON(R¹)- o está ausente, realizándose la unión a A a través de O o N;

25 B un resto hidrocarburo C₁-C₃₀ cicloalifático, alifático lineal o ramificado, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 6, de forma particularmente preferida de 1 a 3, sustituyentes, preferentemente alquilo C₁ a C₅, -OH, -O-COCH₃ y/o alcoxi C₁ a C₅, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos uretano, grupos éster, O y/o S y que pueden contener de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, grupos benceno,

30 un resto hidrocarburo C₆-C₃₀ aromático, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 6, de forma particularmente preferida de 1 a 3, sustituyentes, preferentemente alquilo C₁ a C₅, -OH, -O-COCH₃ y/o alcoxi C₁ a C₅,

o una combinación de los mismos;

35 R¹ hidrógeno, un resto hidrocarburo C₁-C₁₀ cicloalifático, alifático lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, átomos de oxígeno y que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos OH, o

40 un resto hidrocarburo C₆-C₁₀ aromático, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos OH,

m un número entero de 1 a 6;

n un número entero de 1 a 6;

45

p un número entero de 1 a 6; en la que

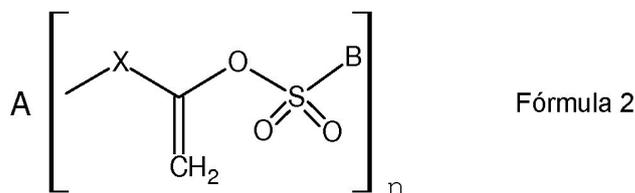
m y p no pueden ser simultáneamente mayores que 1, y en la que cuando m = 1, p = n, y cuando p = 1, m = n.

50 La fórmula se extiende solo a aquellos compuestos que son compatibles con la teoría de valencias químicas. Por ejemplo, si A es un resto C₁, entonces m puede ser como máximo 4. Se entenderá que la indicación de que un resto está interrumpido por uno o más grupos uretano, átomos de O, átomos de S, etc., significa que estos grupos están insertados en la cadena de carbono del resto. Por lo tanto, estos grupos están delimitados en ambos lados por átomos de C y no pueden ser terminales. Los restos C₁ no pueden ser interrumpidos. La indicación de que un resto contiene un grupo benceno, por el contrario, significa que este grupo también puede ser terminal, estando saturadas, opcionalmente, las posiciones i/o remanentes con H. Por combinaciones se entiende grupos que están compuestos por los significados indicados en cada caso, por ejemplo por restos aromáticos y alifáticos, tales como, por ejemplo, Ph-CH₂-Ph- o por varios restos aromáticos, tales como, por ejemplo, -Ph-Ph-, o por restos aromáticos y/o alifáticos y otros de los grupos mencionados, tales como, por ejemplo, -Ph-O-Ph- (Ph = fenilo).

60

Los compuestos de fórmula 1 son activos como agentes de transferencia de cadena en la polimerización por vía radicalaria y su utilización como reguladores de cadena también es objeto de la invención.

- 5 La fórmula 1 debe entenderse como que una cantidad n del grupo dispuesto entre corchetes está unida al resto A o al resto B. En el primer caso, m es igual a 1 y p es igual a n. La fórmula 1 se puede simplificar en este caso dando la fórmula 2:



- 10 En la fórmula 2, una cantidad de 1 a 6 del grupo entre corchetes está unida respectivamente a A. En este caso A es un resto n-valente y B es un resto monovalente. En el caso de la fórmula 2, las variables tienen preferentemente los significados siguientes:

- 15 A H, CN, un resto hidrocarburo C₁-C₃₀ alifático, lineal o ramificado, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, sustituyentes, que son seleccionados de entre CH₃, -C₂H₅, -OH, -OCH₃ y/o -O-COCH₃, puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos uretano, grupos éster, O y/o S y que puede contener de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, grupos benceno, preferentemente grupos 1,4-fenileno,

20 un resto hidrocarburo C₆-C₃₀ aromático, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, sustituyentes, que son seleccionados de entre CH₃, -C₂H₅, -OH, -OCH₃ y/o -O-COCH₃,

25 o una combinación de los mismos;

30 X -COO-, -CON(R¹)- o está ausente, realizándose la unión a A a través de O o N y estando A preferentemente ausente cuando A es un resto hidrocarburo aromático o CN;

- 35 B un resto hidrocarburo C₁-C₂₀ alifático, lineal o ramificado, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 3, de forma particularmente preferida de 1 a 2, sustituyentes, preferentemente alquilo C₁ a C₅ y/o alcoxi C₁ a C₅, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos uretano, grupos éster, O y/o S y que puede contener de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, grupos benceno, preferentemente grupos 1,4-fenileno,

40 un resto hidrocarburo C₆-C₁₈ aromático, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 3, de forma particularmente preferida de 1 a 2, sustituyentes, preferentemente alquilo C₁ a C₅ y/o alcoxi C₁ a C₅,

o una combinación de los mismos;

45 R¹ hidrógeno o un resto hidrocarburo C₁-C₁₀ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, átomos de oxígeno y que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos OH,

n un número entero de 1 a 6.

- 50 Son particularmente preferidos compuestos de la fórmula 2 en la que las variables presentan los significados siguientes:

55 A un resto hidrocarburo C₁-C₂₀ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos 1,4-fenileno, grupos uretano, grupos éster, O y/o S y que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos OH, o un resto fenilo, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 3, de forma particularmente preferida de 1 a 2, sustituyentes, preferentemente -CH₃, y/o -OCH₃;

X -O-CO- o está ausente, realizándose la unión a A a través de O y estando A preferentemente ausente cuando A es un resto hidrocarburo aromático o CN;

5 B un resto hidrocarburo C₁-C₂₀ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, átomos de oxígeno y que puede contener de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, grupos benceno, preferentemente grupos 1,4-fenileno, o un resto fenilo, que puede ser sustituido con 1 o 2, preferentemente 1, grupo(s) -OCH₃, o preferentemente -CH₃;

10 n 1 o 2.

Son muy particularmente preferidos los compuestos de fórmula 2 en los que las variables presentan los significados siguientes:

15 A un resto hidrocarburo C₁-C₁₂ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por 1 a 2 grupos uretano, grupos éster, O y/o S y que puede ser sustituido con 1 a 2 grupos OH, o un resto fenilo, que puede ser sustituido con -CH₃, y/o -OCH₃;

20 X -O-CO- o está ausente, realizándose la unión a A a través de O y estando A preferentemente ausente cuando A es un resto hidrocarburo aromático o CN;

25 B un resto hidrocarburo C₁-C₆ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por un átomo de oxígeno y que puede contener un grupo benceno, preferentemente un grupo 1,4-fenileno, un resto fenilo o un resto p-metilfenilo;

n 1 o 2.

30 En particular, se prefieren aquellos compuestos de la fórmula 2 en los que las variables presentan los significados siguientes:

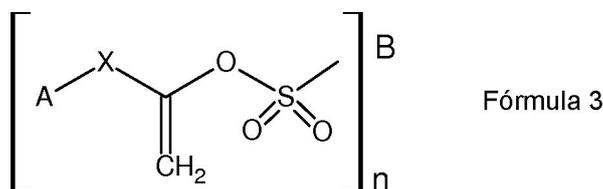
A un resto hidrocarburo C₁-C₈ alifático lineal, que puede ser interrumpido por 1 a 2 grupos uretano u O, o un resto fenilo;

35 X -O-CO-, realizándose la unión a A a través de O y estando A preferentemente ausente cuando A es un resto hidrocarburo aromático o CN;

B un resto hidrocarburo C₁-C₃ alifático lineal, un resto fenilo o un resto p-metilfenilo;

40 n 1 o 2.

Si varios de los grupos entre corchetes están unidos al resto B, p es igual a 1 y m es igual a n. En este caso, la fórmula 1 se puede simplificar dando la fórmula 3:



45 En la fórmula 3, una cantidad de 1 a 6 del grupo está unida a B respectivamente. En esta caso A es un resto monovalente y B es un resto n-valente. En el caso de la fórmula 3, las variables tienen preferentemente los significados siguientes:

50 A hidrógeno, -CN, un resto fenilo, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 3, de forma particularmente preferida de 1 a 2, sustituyentes, preferentemente -CH₃, -C₂H₅, -OH, -OCH₃ y/o -O-COCH₃, o un resto hidrocarburo C₁-C₂₀ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos uretano, grupos éster, O y/o S, que puede contener de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, grupos benceno, preferentemente grupos 1,4-fenileno y que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos OH;

55

- 5 B un resto hidrocarburo C₁-C₂₀ cicloalifático, alifático lineal o ramificado, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos OH, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos uretano, grupos éster, O y/o S y que puede contener de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, grupos benceno,
- un resto hidrocarburo C₆-C₁₈ aromático, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos OH,
- 10 o una combinación de los mismos;
- X -COO-, -CON(R¹)- o está ausente, realizándose la unión a A a través de O o N y estando A preferentemente ausente cuando A es un resto hidrocarburo aromático o CN;
- 15 R¹ hidrógeno o un resto hidrocarburo C₁-C₁₀ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, átomos de oxígeno y que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos OH,
- 20 n un número entero de 2 a 4.

Son particularmente preferidos los compuestos de la fórmula 3 en la que las variables presentan los significados siguientes:

- 25 A H, un resto fenilo, que puede ser sustituido con uno o varios sustituyentes, preferentemente -CH₃, -OH, -OCH₃, o un resto hidrocarburo C₁-C₈ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos uretano, grupos éster y/u O;
- 30 B un resto hidrocarburo C₁-C₁₀ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, átomos de O y que puede contener de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, grupos benceno, preferentemente grupos 1,4-fenileno,
- 35 un resto hidrocarburo C₆-C₁₀ aromático,
- o una combinación de los mismos;
- X -COO- o está ausente, realizándose la unión a A a través de O y estando A preferentemente ausente cuando A es un resto hidrocarburo aromático o CN y
- 40 n 2.

Son muy particularmente preferidos los compuestos de fórmula 3 en la que las variables presenta los significados siguientes:

- 45 A H, un resto fenilo, que puede ser sustituido con un -CH₃, -OH, -OCH₃, o un resto hidrocarburo C₁-C₈ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos uretano, grupos éster y/u O;
- 50 B un resto hidrocarburo C₁-C₄ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por 1 a 2 átomos de O y que puede contener 1 o 2 grupos benceno, preferentemente grupos 1,4-fenileno,
- un resto hidrocarburo C₆-C₁₀ aromático, preferentemente fenilo o naftilo,
- 55 o una combinación de los mismos, preferentemente -Ph-CH₂-Ph-, -Ph-O-Ph- o -Ph-Ph-;
- X -COO- o está ausente, realizándose la unión a A a través de O y estando A preferentemente ausente cuando A es un resto hidrocarburo aromático o CN y
- 60 n 2.

En particular, se prefieren aquellos compuestos de la fórmula 3 en la que las variables presentan los significados siguientes:

- 65 A un resto fenilo o un resto hidrocarburo C₁-C₃ alifático, lineal o ramificado;

B un resto hidrocarburo C₁-C₄ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por un átomo de O y que puede contener 1 grupo benceno, preferentemente un grupo 1,4-fenileno,

fenilo, -Ph-Ph-, -Ph-CH₂-Ph-, -Ph-O-Ph- o naftilo;

5

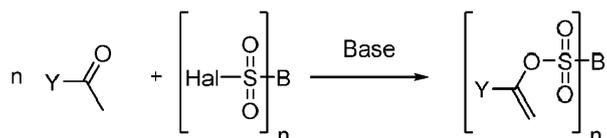
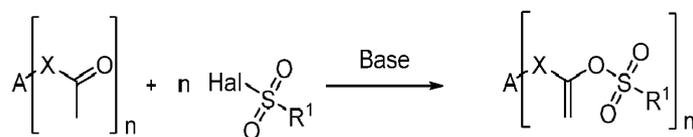
X -COO- o está ausente, realizándose la unión a A a través de O y

n 2.

10 En aras de una mayor simplicidad, los términos para restos monovalentes, tales como fenilo y naftilo, también se utilizan en el presente documento para restos polivalentes con más de un sitio ilo, deduciéndose el significado respectivo de las fórmulas 1, 2 y 3. El fenilo (Ph) incluye, por lo tanto, en particular, fenileno y benceno-1,3,5-triilo. El naftilo es preferentemente un resto naftaleno-2,6-diilo.

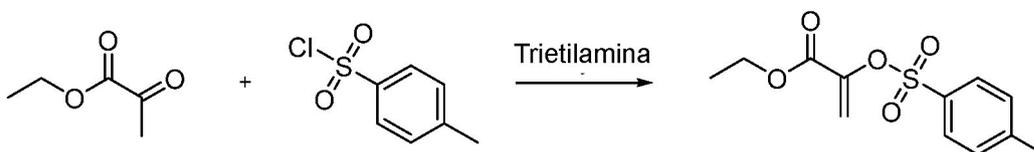
15 Algunos de los compuestos con actividad de transferencia de polimerización de la fórmula 1 son ya parcialmente conocidos y pueden prepararse mediante procedimientos de síntesis conocidos. Por ejemplo, mediante reacción de derivados de ácido pirúvico con haluros de sulfonilo en condiciones básicas se pueden obtener compuestos con actividad de transferencia de polimerización de la fórmula 1 según la invención:

20

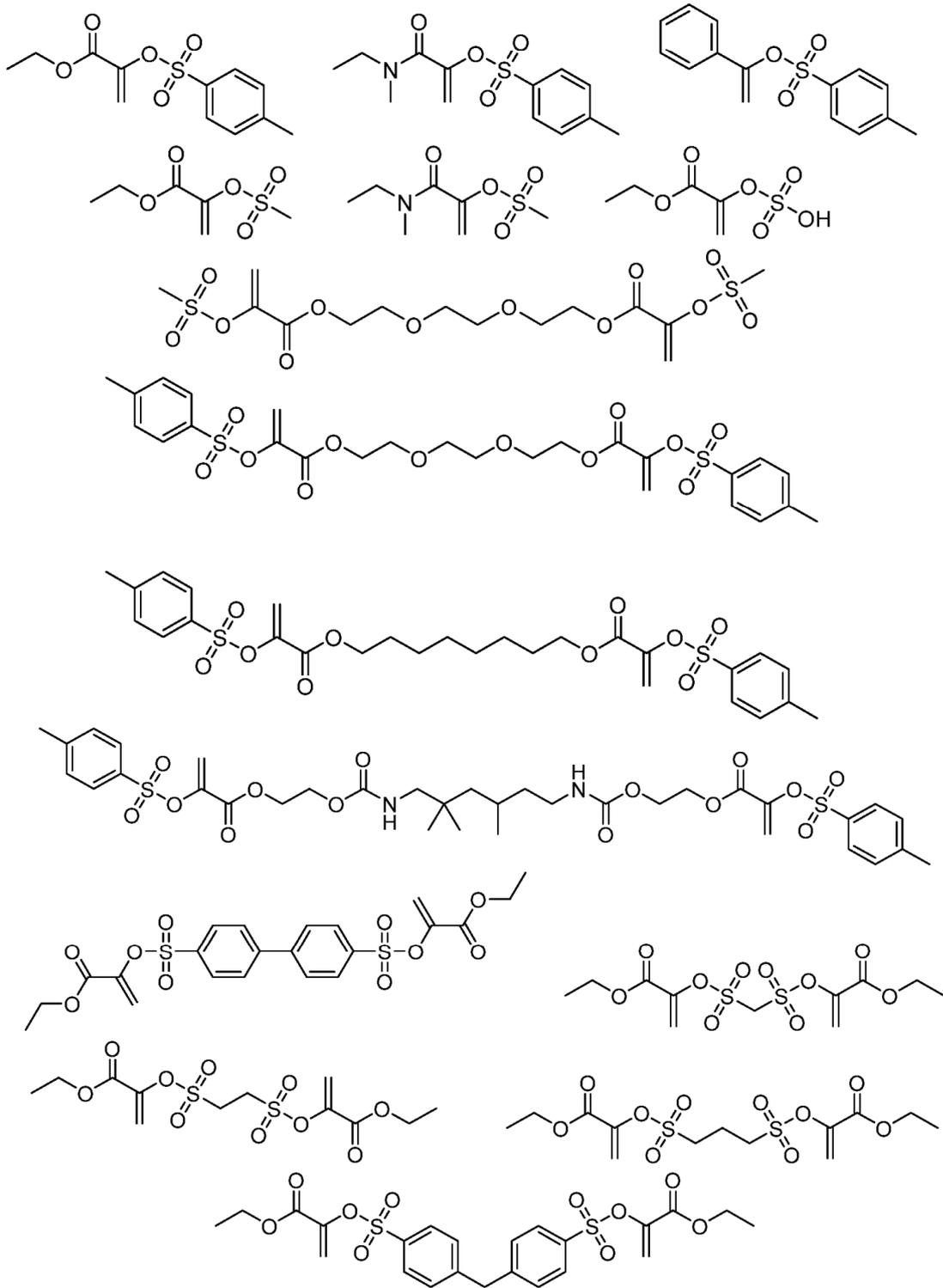


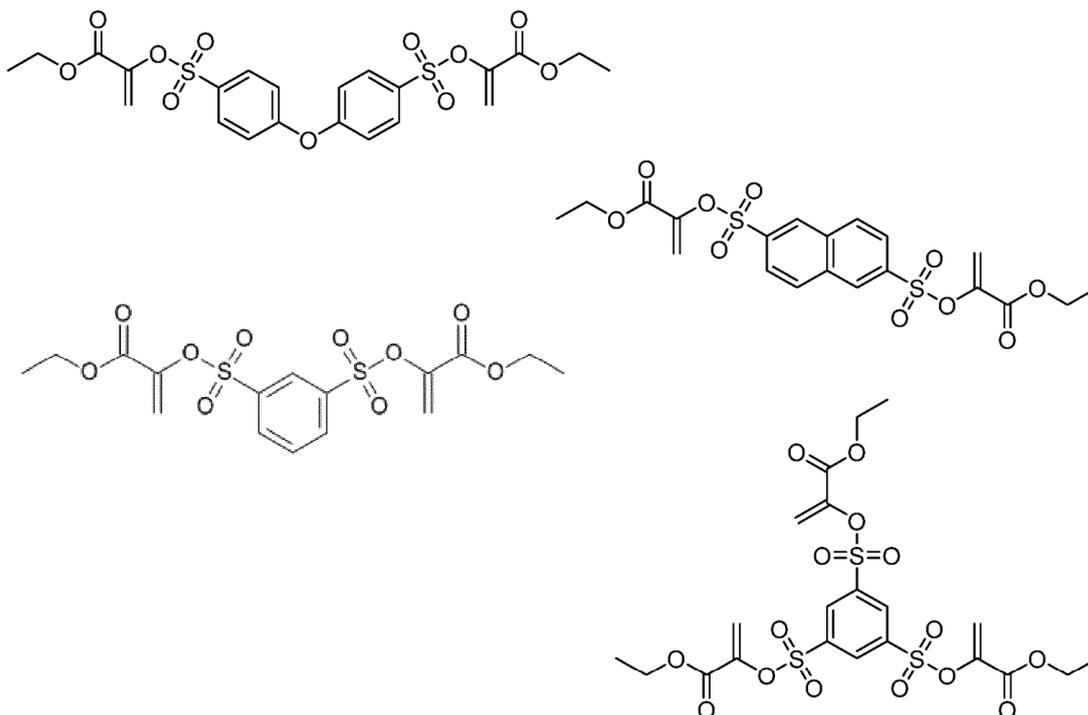
25

Un ejemplo concreto es:



Algunos ejemplos preferidos de los compuestos con actividad de transferencia de polimerización de la fórmula 1 según la invención son:





Los compuestos de la fórmula 1 según la invención pueden utilizarse ventajosamente como agentes de transferencia de cadena para controlar y gestionar la estructura de red en la polimerización de mono(met)acrilatos, (met)acrilatos polifuncionales y mezclas de los mismos. Los agentes de transferencia de cadena también se denominan en el presente documento reactivos de transferencia o reguladores. En comparación con los (met)acrilatos puros, proporcionan redes poliméricas con una transición vítrea más estrecha, es decir, la transición vítrea tiene lugar en un intervalo de temperatura más estrecho. Además, se obtienen redes poliméricas más homogéneas, es decir, redes que se caracterizan por presentar una distribución del peso molecular más estrecha entre los puntos de reticulación. Esto tiene la ventaja de que las tensiones de la cadena pueden disiparse mejor mediante procesos de relajación y que, por ejemplo, en el sector de los cementos dentales se puede producir una desunión a petición (debonding-on-demand) (DoD) más rápida.

Además, se ha descubierto, sorprendentemente, que los compuestos de la fórmula 1, en la polimerización de (met)acrilatos, reducen significativamente la temperatura de transición vítrea de los materiales polimerizados sin disminuir significativamente la velocidad de polimerización. Una temperatura de transición vítrea reducida tiene la ventaja de que los polímeros pueden reblandecerse a temperaturas más bajas. Esto permite, por ejemplo, en el caso de adhesivos y cementos, una desunión dirigida de la unión adhesiva (desunión a petición).

Además, los materiales poliméricos obtenidos se caracterizan por una resistencia al impacto mejorada, lo que es muy ventajoso, por ejemplo, en cuerpos moldeados producidos estereolitográficamente o en prótesis dentales.

Los compuestos de la fórmula 1 provocan, en la polimerización reticulante, por ejemplo de (met)acrilatos polifuncionales, un retardo significativamente de la formación de gel y, de esta forma, garantizan un tiempo de gel más prolongado, es decir, que la red polimérica tridimensional se forma más tarde. El tiempo de gel prolongado repercute favorable sobre la tensión de contracción de la polimerización (TCP), dado que las tensiones internas se pueden compensar durante más tiempo mediante procesos de flujo. Esto da como resultado tensiones de contracción significativamente más reducidas, lo que, por ejemplo, es de gran ventaja en piezas moldeadas o materiales compuestos de relleno dentales con geometrías complicadas.

Por lo tanto, los compuestos de fórmula 1 se pueden utilizar para reducir la temperatura de transición vítrea, para reducir la fuerza de contracción de polimerización y/o para mejorar la resistencia al impacto de los polímeros. La fuerza de contracción de polimerización también se denomina tensión de contracción de polimerización.

Según la invención, dichos materiales dentales contienen, además de un compuesto de la fórmula 1, adicionalmente por lo menos un (met)acrilato polifuncional polimerizable por vía radicalaria o una mezcla de (met)acrilatos monofuncionales y polifuncionales y por lo menos un iniciador para la polimerización por vía radicalaria.

La relación molar entre las insaturaciones etilénicas presentes en los monómeros polimerizables por vía radicalaria y los grupos sulfonato presentes en los ésteres de ácido sulfónico de fórmulas 1 a 3 que actúan como reguladores es, según la presente invención, preferentemente por lo menos 2:1 y en formas de realización particularmente preferidas por lo menos 3:1, de forma más preferida por lo menos 5:1 o por lo menos 10:1 para no reducir demasiado la longitud de la cadena por la presencia del regulador. Con respecto al peso molecular, se utiliza preferentemente del 50 al 99% en peso, de forma aún más preferida del 60 al 98% en peso, de forma aún más preferida del 70 al 95% en peso, de monómeros etilénicamente insaturados, con respecto al peso total de monómeros y reguladores, lo que por una parte depende de los sustituyentes A y B de las fórmulas 1 a 3 y, por otra parte, de los monómeros que se van a polimerizar en cada caso.

Son particularmente preferidos materiales que como monómero polimerizable por vía radicalaria contienen por lo menos un (met)acrilato polifuncional o una mezcla de (met)acrilatos monofuncionales 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 una forma de realización particularmente preferida, las composiciones según la invención contienen por lo menos un dimetacrilato o una mezcla de mono- y dimetacrilatos. Los materiales que contienen (met)acrilatos mono- y polifuncionales como monómero polimerizable por vía radicalaria son adecuados, en particular, como materiales dentales, siendo preferidos los metacrilatos para materiales que se endurecen intraoralmente.

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- o 2,4,4-trimetilhexametileno-1,6-diisocianato), 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 o (met)acrilatos de poliéter, de poliéster, de epoxi, de silicona o de uretano oligoméricos.

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- o 2,4,4-trimetilhexametileno-1,6-diisocianato (termolábil) o éster 2-[2-(4-[2-metil-2-[2-(metacrililoxi)-etilcarbamoil-oxi]propionil]-fenoxi)-etoxicarbonilamino]-etilico del ácido metacrílico. Las mezclas de monómeros termolábiles o fotolábiles y compuestos de la fórmula 1 son aptos, en particular, para materiales con propiedades de desunión a petición.

Para la iniciación de la fotopolimerización por vía radicalaria se utilizan preferentemente benzofenonas, benzoína, así como sus derivados o α -dicetonas o sus derivados, tales como 9,10-fenantrenoquinona, 1-fenilpropano-1,2-diona, diacetilo o 4,4'-diclorobencilo. De forma particularmente preferida se utilizan canforquinona (CQ) y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y de forma muy particularmente preferida α -dicetonas en combinación con aminas como reductores, tales como, por ejemplo, éster etílico del ácido 4-(dimetilamino)-benzoico (EDMAB), metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetil-sim.-xilidina o trietanolamina. Son muy adecuados también los fotoiniciadores de tipo I de Norrish, sobre todo óxidos de acil- o bisacilfosfina, y en particular compuestos de monoaciltrialquil- o diacildialquilgermanio, tales como, por ejemplo, benzoiltrimetilgermanio, dibenzoildietilgermanio o bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio (MBDEGe). A este respecto, pueden utilizarse también mezclas de los diversos fotoiniciadores, tales como, por ejemplo, bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio en combinación con canforquinona y éster etílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico.

Como iniciadores para el termoendurecimiento son adecuados, en particular, iniciadores térmicos, tales como compuestos azoicos, por ejemplo azobisisobutironitrilo, o peróxidos, por ejemplo peróxido de dibenzoilo, así como benzopinacol y 2,2'-dialquilbenzpinacoles. Como iniciadores para una polimerización que se lleva a cabo a temperatura ambiente se utilizan combinaciones de iniciadores rédox ("iniciador rédox"), tales como, por ejemplo, combinaciones de peróxido de benzoilo con N,N-dimetil-sim.-xilidina o N,N-dimetil-p-toluidina. Además, son también particularmente adecuados sistemas rédox constituidos por peróxidos y agentes reductores tales como, por ejemplo, ácido ascórbico, barbituratos o ácidos sulfínicos.

Según una forma de realización preferida los materiales, en particular los materiales dentales, según la invención contienen adicionalmente materiales de carga particulados orgánicos o preferentemente inorgánicos, de forma particularmente preferida uno o varios materiales de carga particulados inorgánicos. Las mezclas que contienen monómeros, preferentemente (met)acrilatos polifuncionales, mezclas de los mismos o mezclas de (met)acrilatos polifuncionales y monofuncionales, y materiales de carga se denominan materiales compuestos.

Son particularmente adecuados materiales de carga basados en óxidos con un tamaño de partícula de 0,010 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 , tal 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 en peso.

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 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, que pueden obtenerse mediante condensación hidrolítica conjunta 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 SiO_2 pueden modificarse en su superficie con silanos funcionalizados con (met)acrilato. Un ejemplo preferido de dichos silanos es el 3-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano. Para la modificación en superficie de materiales de carga no silicáticos, por ejemplo ZrO_2 o TiO_2 , pueden utilizarse también fosfatos ácidos funcionalizados, tales como, por ejemplo, dihidrogenofosfato de 10-(met)acriloxidodecilo.

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

Opcionalmente, 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, agentes expansores, abrillantadores ópticos, plastificantes o absorbentes UV.

Los materiales dentales según la invención contienen preferentemente del 0,5 al 40% en peso, preferentemente del 2,0 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 5,0 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general 1.

Adicionalmente los materiales dentales 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 muy 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).

Además, los materiales dentales según la invención contienen preferentemente del 0 al 90% en peso, preferentemente del 0 al 80% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 70% en peso de material(es) de carga, adaptándose el contenido de material de carga tal como se ha descrito anteriormente a la aplicación planeada para los materiales.

Los materiales dentales según la invención pueden contener en función de la finalidad de utilización deseada ventajosamente también un disolvente, preferentemente del 0 al 80% en peso, de forma particularmente preferida del 0 al 60% en peso y de forma muy particularmente preferida del 0 al 40% en peso de disolvente. Los disolventes preferidos son agua, etanol, polietilenglicol y mezclas de los mismos.

Además, los materiales dentales según la invención pueden contener otro(s) aditivo(s), preferentemente en una cantidad del 0 al 5% en peso, de forma particularmente preferida del 0 al 3% en peso y de forma muy particularmente preferida del 0,2 al 3% en peso.

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

(a) del 0,5 al 40% en peso, preferentemente del 1,0 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 2,0 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general 1,

(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 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).

ES 2 717 513 T3

Los materiales dentales contienen además, preferentemente:

- 5 (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 95% en peso, preferentemente del 5 al 85% en peso, de forma particularmente preferida del 5 al 80% en peso de material(es) de carga,
- 10 (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) y
- (g) del 0 al 80% en peso, preferentemente del 0 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 40% en peso de disolventes, en particular agua, etanol y/o polietilenglicol.

15

Los materiales dentales para su utilización como materiales de prótesis, adhesivos o materiales de recubrimiento contienen preferentemente:

- 20 (a) del 0,5 al 40% en peso, preferentemente del 1,0 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 2,0 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general 1,
- (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),
- 25 (c) del 5 al 80% en peso, preferentemente del 10 al 80% en peso y de forma particularmente preferida del 15 al 80% en peso de (met)acrilato(s) polifuncional(es),
- (d) del 0 al 40% en peso, preferentemente del 0 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 20% en peso de (met)acrilato(s) monofuncional(es),
- 30 (e) 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).
- (f) del 0 al 60% en peso, preferentemente del 0 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 40% en peso de disolvente, en particular agua, etanol y/o polietilenglicol.

35

Los materiales dentales para su utilización como materiales compuestos, en particular como materiales compuestos de relleno y cementos, contienen preferentemente:

- 40 (a) del 0,5 al 30% en peso, preferentemente del 1,0 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 2,0 al 20% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general 1,
- (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),
- 45 (c) del 5 al 50% en peso, preferentemente del 10 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 10 al 30% en peso de (met)acrilato(s) polifuncional(es),
- (d) del 0 al 30% en peso, preferentemente del 0 al 20% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 10% en peso de (met)acrilato(s) monofuncional(es),
- 50 (e) del 5 al 85% en peso, preferentemente del 20 al 85% en peso, de forma particularmente preferida del 30 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).

60

Los materiales dentales para la fabricación de piezas moldeadas y restauraciones dentales mediante impresión 3D contienen preferentemente:

- 60 (a) del 0,5 al 50% en peso, preferentemente del 0,5 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 1,0 al 20% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general 1,
- (b) del 0,001 al 2,0% en peso, preferentemente del 0,01 al 2,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,05 al 1,5% en peso de fotoiniciador(es),

65

(c) del 1 al 40% en peso, preferentemente del 5 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 10 al 30% en peso de monómero(s) polimerizable(s) por vía radicalaria,

5 (d) del 30 al 90% en peso, preferentemente del 40 al 90% en peso, de forma particularmente preferida del 40 al 85% en peso de partículas de cerámica y/o de vitrocerámica como material(es) de carga y

(f) opcionalmente, del 0,001 al 15% en peso, preferentemente del 0,1 al 15% en peso y de forma particularmente preferida del 0,1 al 13% en peso de aditivo(s).

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

15 Son particularmente preferidos los materiales que están constituidos por los componentes mencionados. Además, son preferidos los materiales en los que los componentes individuales en cada caso son seleccionados de entre los materiales preferidos y particularmente preferidos mencionados anteriormente. Además, son particularmente preferidos materiales que opcionalmente, aparte del compuesto de la fórmula (1), no contienen ningún mercaptano volátil, es decir, mercaptanos que presentan un olor a mercaptano típico. Son muy particularmente preferidas las composiciones que no contienen ningún otro mercaptano y preferentemente tampoco ningún otro compuesto de azufre. Son aún más preferidas las composiciones que aparte de los
20 compuestos de la fórmula 1 no contienen ningún otro regulador de cadena.

25 Los materiales según la invención son adecuados particularmente como materiales dentales, en particular como cementos dentales, materiales compuestos de relleno y materiales de revestimiento, así como materiales para la fabricación de prótesis, dientes artificiales, incrustaciones intracoronarias (del inglés, *inlays*), incrustaciones extracoronarias (del inglés, *onlays*), coronas y puentes. 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, una resistencia al impacto mejorada y un olor propio reducido.

30 Los materiales dentales son aptos principalmente para su aplicación intraoral por parte del odontólogo para la restauración de dientes dañados (materiales clínicos), es decir, para su aplicación terapéutica, por ejemplo como cementos dentales, materiales compuestos de relleno y materiales de revestimiento. Pero también pueden utilizarse de forma extraoral, por ejemplo para la fabricación o la reparación de restauraciones dentales, tales como prótesis, dientes artificiales, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas y puentes (materiales técnicos).
35

Otro objeto de la invención son homopolímeros y copolímeros que pueden obtenerse mediante polimerización de materiales dentales según la invención. Los polímeros de este tipo pueden procesarse, por ejemplo, por medio de procesos de mecanizado por arranque de virutas para producir prótesis o dientes artificiales. Se encuentran preferentemente en forma de piezas brutas cilíndricas o en forma de disco.
40

Los materiales según la invención también son aptos para la fabricación de cuerpos moldeados que se pueden producir, por ejemplo, mediante moldeo, compresión o impresión 3D. En particular, la resistencia mejorada al impacto permite que estos materiales alcancen ahora el mismo nivel que los termoplásticos convencionales. Además, el reducido retardo en el endurecimiento es esencial para la impresión 3D.
45

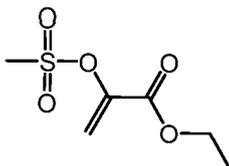
Además, la invención se refiere a la utilización de compuestos de la fórmula 1 tal como se definen en las reivindicaciones para reducir la tensión de contracción de polimerización y/o para mejorar la resistencia al impacto de los polímeros.

50 La invención se explica con más detalle a continuación mediante figuras y ejemplos de realización.

La figura 1 es una fotografía de un ensayo de flexión con un polímero según la invención.

55 Las figuras 2a y 2b muestran cada una una fotografía de un ensayo de contracción.

Las figuras 3, y 4b muestran cada una una fotografía de la superficie de fractura de un polímero.

Ejemplos de formas de realización**Ejemplo 1:**5 Síntesis del éster etílico del ácido 2-metanosulfoniloxiacrílico (1)

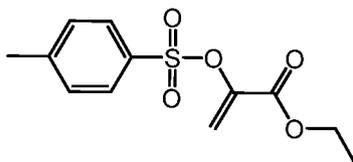
10 A una solución de éster etílico del ácido pirúvico (23,22 g, 0,20 mol) en diclorometano (200 ml) se añadió a -5 °C trietilamina (TEA, 24,23 g, 0,24 mol). Se añadió gota a gota cloruro de metanosulfonilo (27,49 g, 0,24 mol). A continuación la mezcla de reacción se agitó en primer lugar durante 1 h a -5 °C y después a temperatura ambiente. Después de 22 h la solución de reacción amarilla se lavó con agua (5 x 100 ml) y solución acuosa saturada de NaCl (100 ml), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro, se filtró y se concentró en un evaporador rotatorio. El producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, n-hexano/acetato de etilo 9:1). Se obtuvieron 14,99 g (39% de rendimiento) de un líquido amarillento.

15 RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,35 (t, 3H; J = 7,2 Hz; CH₃), 3,28 (s, 3H; S-CH₃), 4,31 (c, 2H; J = 7,2 Hz; O-CH₂), 5,81 (d, 1H; J = 2,3 Hz; =CH), 6,22 (d, 1H; J = 2,3 Hz; =CH).

20 RMN de ¹³C (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 13,9 (CH₃), 38,8 (S-CH₃), 62,2 (O-CH₂), 117,4 (=CH₂), 142,9 (=C), 161,0 (C=O).

IR (neto): 2986 (w), 2942 (w), 1731 (s), 1638 (m), 1468 (w), 1362 (s), 1334 (m), 1296 (s), 1187 (s), 1172 (m), 1136 (vs), 1019 (m), 956 (s), 895 (m), 861 (m), 790 (s), 684 (m), 627 (m) cm⁻¹.

25 Análisis elemental: Calculado para C₆H₁₀O₅S: C: 37,11; H: 5,19; S: 16,51. Hallado: C: 37,31; H: 5,18; S: 16,40.

Ejemplo 2:30 Síntesis de éster etílico del ácido 2-(tolueno-4-sulfonilmetil)-acrílico (2)

35 A una solución de éster etílico del ácido pirúvico (5,81 g, 50,0 mmol), cloruro de p-toluenosulfonilo (11,44 g, 60,0 mmol) y N,N-dimetilaminopiridina (DMAP, 0,44 g, 3,6 mmol) en diclorometano (100 ml) se añadió gota a gota TEA (9,11 g, 90,0 mmol). La solución de reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente, se lavó con agua (3 x 100 ml) y solución acuosa saturada de NaCl (100 ml), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro, se filtró y se concentró en un evaporador rotatorio. El producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, n-hexano/acetato de etilo 9:1). Se obtuvieron 8,88 g (66% de rendimiento) de un aceite amarillento.

40 RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,22 (t, 3H; J = 7,2 Hz; CH₃), 2,45 (s, 3H; Ar-CH₃), 4,15 (c, 2H; J = 7,2 Hz; O-CH₂), 5,62 (d, 1H; J = 2,1 Hz; =CH), 6,14 (d, 1H; J = 2,4 Hz; =CH), 7,36 (d, 2H; J = 8,2 Hz; Ar-H), 7,83 (d, 2H; J = 8,4 Hz; Ar-H).

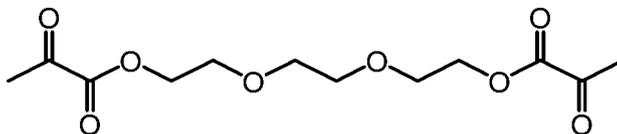
45 RMN de ¹³C (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 13,8 (CH₃), 21,5 (Ar-CH₃), 61,9 (O-CH₂), 116,8 (=CH₂), 128,4 (Ar-CH), 129,6 (Ar-CH), 132,4 (Ar-C), 143,2 (=C), 145,5 (Ar-C), 160,7 (C=O).

IR (neto): 2984 (w), 1732 (s), 1639 (m), 1597 (m), 1494 (w), 1447 (w), 1372 (s), 1293 (s), 1194 (s), 1178 (s), 1140 (vs), 1090 (s), 1018 (m), 955 (s), 894 (m), 860 (m), 815 (m), 781 (m), 710 (s), 695 (s), 660 (s) cm⁻¹.

50 Análisis elemental: Calculado para C₁₂H₁₄O₅S: C: 53,32; H: 5,22; S: 11,86. Hallado: C: 53,49; H: 5,23; S: 11,57.

Ejemplo 3:Síntesis de bis[2-(tolueno-4-sulfoniloxi)acrilato] de trietilenglicol (3)

5 1ª etapa: Dipiruvato de trietilenglicol



10 Una solución de ácido pirúvico (9,25 g, 0,105 mol), trietilenglicol (7,51 g, 50,0 mmol) y DMAP (0,60 g, 5,0 mmol) en diclorometano (100 ml) se enfrió a -5 °C. Se añadió lentamente N,N'-diciclohexilcarbodiimida (22,69 g, 0,11 mol). La mezcla de reacción se agitó 2 h a 0 °C y a continuación a temperatura ambiente. Después de 24 h la suspensión se filtró a través de una capa de gel de sílice (SiO₂, acetato de etilo). El filtrado se concentró en el evaporador rotatorio. El producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, n-hexano/acetato de etilo 1:1). Se obtuvieron 6,08 g (42% de rendimiento) de un líquido amarillo.

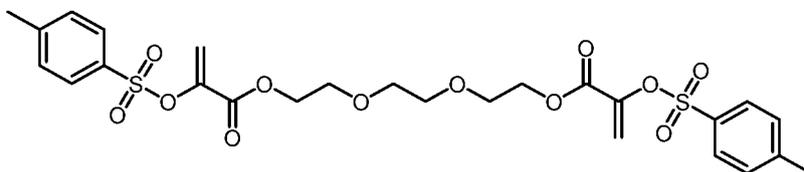
15 RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2,48 (s, 6H; CH₃), 3,67 (s, 4H; CH₂), 3,80 (m, 4H; CH₂), 4,40 (m, 4H; CH₂).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 26,4 (CH₃), 65,0 (CH₂), 68,2 (CH₂), 70, 3 (CH₂), 160, 4 (C=O), 191, 3 (C=O).

20 IR (neto): 3452 (w), 2874 (w), 1727 (vs), 1450 (w), 1420 (w), 1358 (m), 1298 (s), 1123 (s), 1029 (m), 975 (m), 944 (m), 857 (m), 718 (m), 604 (m) cm⁻¹.

Análisis elemental: Calculado para C₁₂H₁₈O₈: C: 49,65; H: 6,25. Hallado: C: 49,16; H: 6,45.

25 2ª etapa: Bis[2-(tolueno-4-sulfoniloxi)acrilato] de trietilenglicol (3)



30 Se disolvieron dipiruvato de trietilenglicol (5,81 g, 20,0 mmol), cloruro de p-toluenosulfonilo (9,53 g, 50,0 mmol) y N,N-dimetilaminopiridina (0,36 g, 3,0 mmol) en diclorometano (100 ml) y se añadió gota a gota trietilamina (7,29 g, 72,0 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente, se lavó con agua (3 x 100 ml) y solución acuosa saturada de NaCl (100 ml), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro, se filtró y se concentró en un evaporador rotatorio. El aceite marrón se recogió en n-hexano/acetato de etilo 1:1 (25 ml) y se disolvió en diclorometano (5 ml) y se filtró a través de una capa de gel de sílice (SiO₂, n-hexano/acetato de etilo 1:1). El filtrado se concentró en el evaporador rotatorio. Al aceite marrón se añadió dietiléter (100 ml) y se formó un precipitado parduzco. Este se filtró, se purificó adicionalmente mediante digestión repetida con dietiléter y se secó en un cabina de secado de vacío. Se obtuvieron 3,64 g (30% de rendimiento) de un sólido blanco (punto de fusión: 94 °C).

40 RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2,45 (s, 6H; Ar-CH₃), 3,65 (s, 4H; CH₂), 3,68 (m, 4H; CH₂), 4,26 (m, 4H; CH₂), 5,60 (d, 2H; J = 2,2 Hz; =CH), 6,15 (d, 2H; J = 2,2 Hz; =CH), 7,36 (d, 4H; J = 8,1 Hz; Ar-H), 7,84 (d, 4H; J = 8,2 Hz; Ar-H).

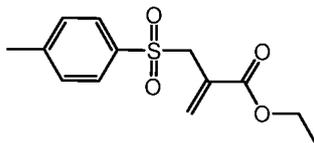
45 RMN de ¹³C (CDCl₃, 100,6 MHz): δ = 21,6 (CH₃), 64,9 (CH₂), 68,5 (CH₂), 70,5 (CH₂), 117,4 (=CH₂), 128,5 (Ar-CH), 129,7 (Ar-CH), 132,3 (Ar-C), 142,9 (=C), 145,6 (Ar-C), 160,8 (C=O).

50 IR (neto): 3053 (w), 2958 (w), 2911 (w), 2865 (w), 1735 (s), 1636 (m), 1596 (m), 1495 (w), 1460 (m), 1372 (s), 1328 (w), 1301 (m), 1250 (w), 1192 (s), 1177 (s), 1147 (s), 1130 (vs), 1088 (s), 1051 (m), 1017 (m), 958 (s), 906 (w), 875 (m), 850 (m), 823 (m), 806 (m), 798 (m), 784 (s), 713 (s), 693 (s), 658 (s), 638 (m) cm⁻¹.

Análisis elemental: Calculado para C₂₆H₃₀O₁₂S₂: C: 52,17; H: 5,05; S: 10,71. Hallado: C: 51,93; H: 5,45; S: 10,70.

Ejemplo 4:Síntesis de éster etílico del ácido 2-(tolueno-4-sulfonilmetil)-acrílico (4) (Ejemplo comparativo)

5



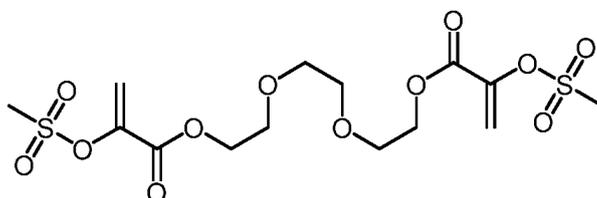
10 Se dispusieron 2-(bromometil)-acrilato de etilo (1,13 g, 5,8 mmol), p-toluenosulfonato de sodio (1,15 g, 6,4 mmol) y 0,12 g de óxido de polietileno 400 en atmósfera de argón en 10 ml de THF absoluto. A continuación se calentó durante 5 horas a reflujo, realizándose un seguimiento del desarrollo de la reacción por medio de espectroscopia RMN y cromatografía de capa fina. 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 a continuación con salmuera, 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 2/1. ($R_f \sim 0,53$). Rendimiento: 86%.

15 RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ): 1,17 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H; $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2,43 (s, 3H; Ar- CH_3), 4,02 (c, $J = 7,2$ Hz, 2H; $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 4,13 (s, 2H; $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{C}-$), 5,89 (s, 1H; $=\text{CH}_2$), 6,49 (s, 1H; $=\text{CH}_2$), 7,32 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H; Ar-H), 7,73 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H; Ar-H).

20 RMN de ^{13}C (50 MHz, CDCl_3 , δ): 14,0 (C1) 21,6 (C1), 57,5 (C2), 61,4 (C2), 128,8 (C3), 129,2 (C4), 129,6 (C3), 133,2 (C2), 135,4 (C4), 144,8 (C4), 164,8 (C=O).

Ejemplo 5:

25

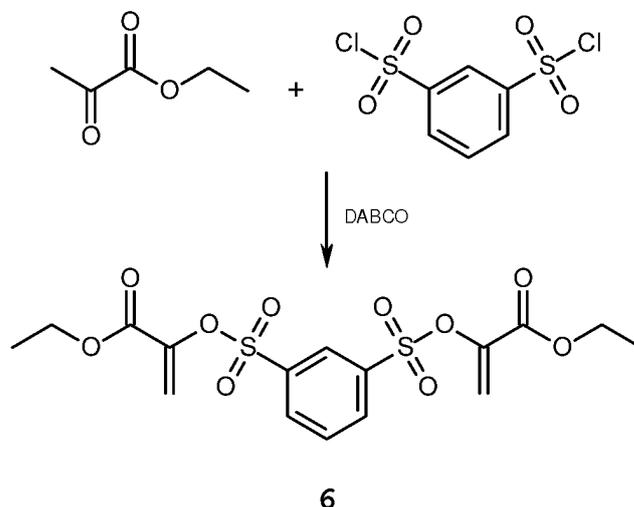
Síntesis de bis[2-(metanosulfonilo)acrilato] de trietilenglicol (5)

30 A una solución de piruvato de trietilenglicol (5,19 g, 17,9 mol) en diclorometano (100 ml) se añadió a -5°C trietilamina (15,69 g, 0,155 mol). Se añadió gota a gota cloruro de metanosulfonilo (17,76 g, 0,155 mol). A continuación la mezcla de reacción se agitó en primer lugar durante 1 h a -5°C y después a temperatura ambiente. Después de 24 h la solución de reacción amarilla-marrón se lavó con agua (5 x 100 ml) y solución acuosa saturada de NaCl (100 ml), se secó sobre Na_2SO_4 , se filtró y se concentró en un evaporador rotatorio. El producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 , n-hexano/acetona 3:2 $R_f = 0,22$). Se obtuvieron 1,69 g (3,8 mmol; 21%) de un líquido amarillento.

35 RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 3,28$ (s, 6H; CH_3), 3,65 (s, 4H; CH_2), 3,75 (m, 4H; CH_2), 4,39 (m, 4H; CH_2), 5,83 (d, 2H; $J = 2,4$ Hz; $=\text{CH}$), 6,26 (d, 2H; $J = 2,4$ Hz; $=\text{CH}$).

40 RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 100,6 MHz): $\delta = 38,9$ (CH_3), 65,1 (CH_2), 68,7 (CH_2), 70,5 (CH_2), 118,2 ($=\text{CH}_2$), 142,7 ($=\text{C}$), 161,1 (C=O).

45 IR (neto): 3025 (w), 2940 (w), 1732 (s), 1638 (m), 1454 (w), 1358 (s), 1294 (s), 1185 (s), 1135 (vs), 1031 (m), 954 (vs), 863 (m), 789 (s), 686 (s), 628 (m) cm^{-1} .

Ejemplo 6:Síntesis de 2,2'-(1,3-fenildisulfonil)bis[oxil]-diacrilato de dietilo 6

5

A una solución de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (13,05 g, 38,8 mmol) en CH_2Cl_2 absoluto (50 ml) se añadió gota a gota con agitación y atmósfera de argón una solución de piruvato de etilo (9,70 g, 83,5 mmol) y cloruro de bencenodisulfonilo (10,66 g, 116,3 mmol) en CH_2Cl_2 absoluto (150 ml). La solución de reacción se agitó durante 72 h a temperatura ambiente, se diluyó con CH_2Cl_2 (200 ml) y se filtró a través de gel de sílice. El procesamiento se realizó mediante extracción con agitación con HCl al 1% (2 x 150 ml), agua desionizada (2 x 150 ml) y solución acuosa saturada de NaCl (150 ml). La fase orgánica se secó sobre Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se concentró en el evaporador rotatorio, obteniéndose 12,38 g (73% del valor teórico) de (6) como un líquido amarillento ligeramente viscoso con una pureza por RMN del 98%. Rf: 0,50 (PE/EE 2:1).

15

RMN de ^1H (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 8,46 (t, 1H, J = 1,47 Hz, ar-2H), 8,21 (t, 2H, J = 7,33 Hz, ar-4H, ar-6H) 7,77 (t, 1H, J = 7,93, ar-5H), 6,16 (d, 2H, J = 2,49 Hz, 2x $>\text{C}=\text{CH}_2$, cis), 5,69 (d, 2H, J = 2,54 Hz, 2x $>\text{C}=\text{CH}_2$, trans), 4,09 (q, 4H, J = 6,79 Hz, 2x O- CH_2 -), 1,17 (t, 6H, J = 7,14 Hz, 2x - CH_3).

20

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, δ): 181,9 ($>\text{C}=\text{O}$), 160,4 (O-C=O), 143,0 (ar-S), 133,9 (ar-C4, ar-C6), 133,7 (ar-C5), 134,4 (ar-C2), 117,4 ($=\text{CH}_2$), 62,2 (O- CH_2 - 13,8 (- CH_3).

Ejemplo 7:Mediciones de la reactividad

Para comparar la reactividad de los compuestos de la fórmula 1 con conceptos conocidos, se llevaron a cabo mediciones foto-DSC con las mezclas producidas. Como resina base no modificada se utilizó una mezcla equimolar de dimetacrilatos disponibles comercialmente dimetacrilato de uretano (UDMA, mezcla de isómeros; CAS: 72869-86-4) y dimetacrilato de 1,10-decanodiol (D_3MA) (mezcla de resina 2M), para obtener polímeros reticulados. A continuación, a esta mezcla base se añadieron 0,20 equivalentes de doble enlace del regulador correspondiente de fórmula 1. Para compuestos con una solubilidad insuficiente, la proporción se redujo a 0,05 equivalentes de doble enlace (indicados con * en la tabla 4).

Para la polimerización se utilizó un Netzsch DSC 204 F1 con automuestreador. La medición se llevó a cabo isotérmicamente a 25 °C en atmósfera de nitrógeno. Se pesaron 10 ± 1 mg de la mezcla de muestra en una placa de aluminio de DSC que se dispuso en la cámara DSC por medio del automuestreador. La muestra se purgó con nitrógeno durante 4 min (20 ml/min) y a continuación se irradió durante 5 min con luz UV filtrada (400-500 nm, Omnicure 2000) con una intensidad de 1 W/cm en la salida del haz de la lámpara. Para evaluar la reactividad se utilizaron el tiempo hasta alcanzar el 95% de la conversión máxima (t_{95}) y el tiempo hasta alcanzar la velocidad máxima de polimerización ($t_{\text{máx}}$).

Dado que además de la velocidad de polimerización también es esencial la regulación del peso molecular, se prepararon muestras adicionales con metacrilato de bencilo monofuncional (BMA). Las muestras también se purgaron con nitrógeno (20 ml/min) durante 4 min y a continuación se irradiaron durante 5 min con luz UV filtrada (400-500 nm, Omnicure 2000) con una intensidad de 1 W/cm en la salida del haz de la lámpara. Las muestras polimerizadas se disolvieron en THF y se analizaron con un Waters GPC con tres columnas conectadas en serie

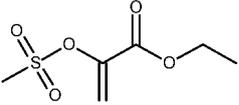
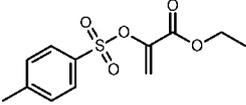
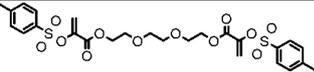
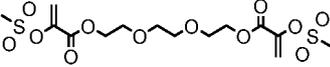
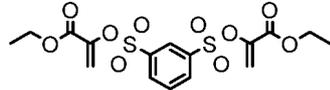
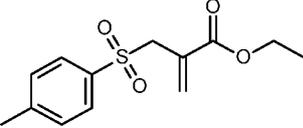
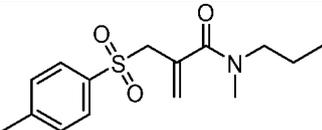
45

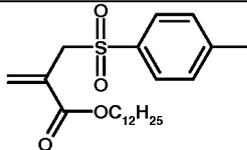
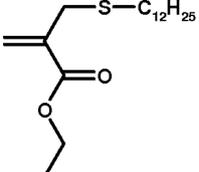
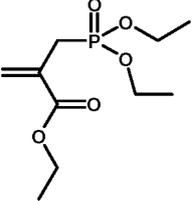
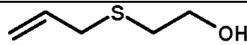
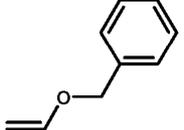
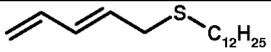
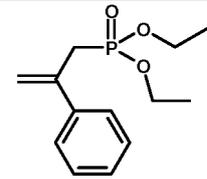
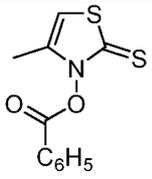
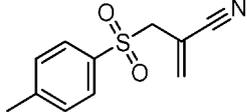
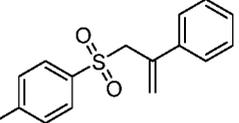
(Styragel HR 0.5, Styragel HR 3 y Styragel HR 4) y un detector Waters 2410 RI en un horno de columnas a 40 °C y con un caudal de 1,0 ml/min. Para la calibración se utilizaron patrones de poliestireno. La relación entre el peso molecular promedio en número del polímero modificado y el de poli-BMA puro ($M_{n\text{mod}}/M_{n\text{BMA}}$) muestra cuánto se reduce el peso molecular promedio mediante el regulador. Es deseable una fuerte reducción del peso molecular, es decir, un valor reducido de la relación $M_{n\text{mod}}/M_{n\text{BMA}}$, para simultáneamente una velocidad de polimerización elevada, es decir, valores relativamente bajos de t_{95} y $t_{\text{máx}}$ en la reacción anterior con UDMA/D₃MA. Además, la obtención de una alta conversión de dobles enlaces (DBC) es deseable para garantizar las propiedades mecánicas necesarias del polímero. A continuación, la conversión de dobles enlaces para la mezcla de monómeros UDMA/D₃MA se denomina DBC_{UD} y para el monómero BMA solo se denomina DBC_{BMA}.

A este respecto, como reguladores se compararon los compuestos 1 y 2 según la invención con otros compuestos.

El ejemplo comparativo C1 era o bien una mezcla basada en metacrilatos puros de partes en peso iguales de UDMA y D₃MA o bien el metacrilato monofuncional BMA. El ejemplo comparativo C2 consiste en una mezcla de C1 y la β -alilsulfona 4 (ejemplo 4), que se utilizó como análogo del compuesto 2. C3 a C12 son ejemplos comparativos de metacrilatos (ya sea a base UDMA/D₃MA o de BMA) con diferentes reguladores conocidos, que difieren en su grupo saliente (sulfona, sulfuro, fosfona, alquilo) o en su grupo de activación (éster, amida, aromático). C13 es una formulación con un éster de Barton como regulador.

Tabla 1

Regulador	Ej.	t_{95} [s]	$t_{\text{máx}}$ [s]	$M_{\text{mod}}/M_{n\text{BMA}}$ []	DBC _{UD} // DBC _{BMA} . [%] // [%]
Ninguno (UDMA/D ₃ MA o BMA)	C1	66,4	4,3	-	74 // -
	1	65,6	15,3	0,20	94 // 55
	2	55,6	12,1	0,12	93 // 57
	3	65,0	7,5	0,32	95 // 56
	5	65,0	9,2	0,30	97 // 55
	6	44,3	7,8	0,22	93 // 82
	C2	82,6	10,2	0,18	61 // 46
	C3	33,2	5,1	1,16	86 // 76

	C4	114,3	4,1	0,20	70 // 52
	C5	108	10,7	0,22	63 // 36
	C6	181,2	12	0,53	49 // 17
	C7	73	16,1	0,47	- // 21
	C8	73,2	8,1	0,66	- // 16
	C9	117,8	12,3	0,40	- // 13
	C10	107,8	9,9	0,49	- // 15
	C11	74,5	11	0,45	75 // 46
	C12	102,1	7,8	0,51	57 // 33
	C13	74	11,3	0,43	64 // 26

* solubilidad reducida, por lo tanto c = 5 % de DB

C Ejemplo comparativo

5 A partir de la tabla 1 anterior se evidencia que los compuestos 1, 2, 3, 5 y 6 cuando se utilizan según la invención como reguladores, sorprendentemente, fueron capaces de acortar el tiempo t_{95} hasta alcanzar una conversión del 95%, lo que solo consiguió de los ejemplos comparativos el compuesto del ejemplo comparativo C3, una aliilsulfona. De todas las maneras, este compuesto aumentó el peso molecular promedio del polímero resultante incluso en un 16% en lugar de reducir la longitud de la cadena. Por el contrario, los compuestos según la presente invención causaron una reducción significativa de hasta aproximadamente 1/8 del producto sin modificar. Simultáneamente, no obstante, causaron un aumento del tiempo $t_{máx}$ hasta alcanzar la velocidad máxima de polimerización, en ocasiones de 3 a 4 veces (compuestos 1 y 2), lo que es ventajoso, dado que la gelificación de la mezcla de reacción se produce mucho más tarde, de forma que la polimerización puede realizarse durante un tiempo más largo sin obstáculos en condiciones esencialmente homogéneas. Ninguno de

10

los ejemplos comparativos mostró una combinación deseable de propiedades de este tipo. Dado que el compuesto 4, conocido por Moad et al. (véase anteriormente), a este respecto, obtuvo los mejores resultados en el ejemplo comparativo C2, se utilizó, posteriormente, para comparaciones adicionales con el éster de ácido sulfónico para su utilización según la invención.

Ejemplo 8:

Preparación y caracterización de fotopolímeros con dimetacrilatos y los reactivos de transferencia (reguladores) de los ejemplos 1, 2 y 4

Se prepararon formulaciones de resina a partir de una mezcla 1/1 (mol/mol) de UDMA y D₃MA (mezcla de resina 2M) y una mezcla de UDMA, D₃MA con reactivo de transferencia 1, 2 o 4 (mezcla molar 1/1/1 indicada en % en peso del reactivo de transferencia). Todas las formulaciones contenían adicionalmente ~1% en peso de MBDEGe como fotoiniciador. Para comprobar la fotorreactividad, las formulaciones preparadas se sometieron a medición con un fotorreómetro MCR302 WESP de Anton Paar, que estaba acoplado a un espectrómetro Bruker Vertex 80 IR para el control de la conversión. Se utilizó un sistema de medición PP-25 y el intervalo de medición se estableció en 0,1 mm. Antes y durante el endurecimiento (1 W/cm²; 400-500 nm; Omniucure 2000), se midieron el módulo de almacenamiento y de pérdida de la muestra en modo de oscilación (desviación del 1%, 10 Hz). Simultáneamente, durante la medición, los espectros IR de la muestra se registraron con una frecuencia de ~5 Hz. Como medida de la fotorreactividad se utilizó la obtención del punto de gel (intersección del módulo de almacenamiento y de pérdida) y la duración hasta el 95% de conversión total (t_{95%}). Adicionalmente, la conversión en el punto de gel (DBC_g), la conversión total (DBC) y tensión de contracción inducida por fotopolimerización (F_s o F_s al 75% de conversión F_{s(75%)}). Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 2.

Tabla 2: Fotorreometría RT-NIR

Formulación	Punto de gel [s]	DBC _g [%]	DBC [%]	t _{95%} [s]	F _{S(75%)} [N]	F _S [N]
2M ^{a)} *	2,1	41	79	69,0	-14,9	-17,9
2M + 20% en peso de 1	10,4	46	95	48,2	-9,9	-19,5
2M + 26% en peso de 2	7,9	56	93	25,9	-8,8	-15,6
2M + 26% en peso de 4*	12,4	38	76	110,5	-9,7	-12,0
a) 2M: UDMA/D ₃ MA 1/1						
* Ejemplo comparativo						

Se evidencia que mediante los reactivos de transferencia 1 y 2 y el reactivo de comparación 4 la conversión se puede aumentar en el punto de gel, lo que causa un aumento de la conversión total y una tensión de contracción reducida. A diferencia del reactivo de comparación 4, con los reactivos de transferencia 1 y 2 se afecta poco negativamente al tiempo de reacción (t_{95%}) y se logra una conversión total significativamente superior.

Ejemplo 9:

Análisis DMTA de los fotopolímeros producidos

Para determinar la transición vítrea, las formulaciones preparadas en el ejemplo 8 se vertieron 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 giraron y se endurecieron de nuevo con el P2. Las varillas de muestra 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 °C/min. Todas las muestras se calentaron de -100 °C a 200 °C y se hicieron oscilar a una frecuencia constante de 1 Hz y un 0,1% de desviación. Los valores de medición mostrados en la tabla 3 muestran que mediante la adición de los reactivos de transferencia 1, 2 y 4 se puede lograr un intervalo de transición vítrea más reducido y significativamente más estrecho.

Tabla 3: DMTA

Formulación	G' _(20°)	T _G	HWB	G' _r ^{a)}
	[MPa]	[°C]	[°C]	[MPa]
2M ^{b)} *	940	150	146	81, 9
2M + 20% en peso de 1	999	69	23	6, 0
2M + 26% en peso de 2	1020	68	25	9, 8
2M + 26% en peso de 4 ^{a)}	810	72	23	4, 4
a) Módulo de almacenamiento nivel de goma elástica				
b) 2M: UDMA/D ₃ MA 1/1				
*) Ejemplo comparativo				

Utilizando los reactivos de transferencia 1, 2 y 4 puede ajustarse la temperatura de transición vítrea (T_G) y obtenerse un intervalo de transición vítrea agudo (caracterizado mediante la semianchura de la curva del factor de pérdida en la transición vítrea, HWB). El módulo de almacenamiento a temperatura ambiente ($G'_{(20^\circ\text{C})}$) permanece casi inalterado y, parcialmente, incluso se mejora ligeramente. El efecto de los compuestos 1, 2 y 4 es comparable. A diferencia del compuesto 4, los compuestos 1 y 2 según la invención, no obstante, no causan ningún retardo en la reacción y proporcionan una conversión más elevada (véase el ejemplo 8).

Ejemplo 10:

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 produjeron varillas de ensayo (~ 1 x 0,45 x 0,15 cm) con diferentes formulaciones y se llevaron a cabo ensayos de impacto Dynstat (utilizando un martillo de 5 kpcm; 0,5 J). En la tabla 4 expuesta a continuación se enumeran los valores obtenidos.

Tabla 4: Resistencia al impacto

Formulación	Trabajo de impacto [kJ/m ²] ^{a)}
2M ^{b)} *	2,4±0,4
2M + 20% en peso de 1	11,3±1,7
2M + 26% en peso de 2	17,4±1,1
2M + 26% en peso de 4*	6,1±1,75
^{a)} Normalizado a anchura y grosor	
^{b)} 2M: UDMA/D ₃ MA 1/1	
* Ejemplo comparativo	

Se evidencia que con los compuestos 1, 2 y 4 puede lograrse un aumento de la resistencia al impacto, habiéndose observado con los compuestos 1 y 2 aumentos de 4,7 o 7,25 veces, mientras que el compuesto comparativo 4 solo produjo un aumento de 2,5 veces.

Ejemplo 11:

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

La determinación de las propiedades de tenacidad se realizó de forma análoga al ejemplo 10. En la tabla 5 posterior se enumeran los valores obtenidos para formulaciones con monómero GDVA solo, así como con el 24% en peso del compuesto 2.

Tabla 5

Formulación	Trabajo de impacto [kJ/m ²] ^{a)}
GDVA*)	5,1 ± 1,0
GDVA + 2	-
*) Ejemplo comparativo	
^{a)} Normalizado a anchura y grosor	

Solo los cuerpos de muestra de GDVA puro pudieron romperse con esta disposición de ensayo, mientras que los cuerpos de ensayo producidos según la presente invención con el 24% en peso del compuesto 2 presentaban una tenacidad tan elevada que superaron ilesos el ensayo de flexión por impacto.

Para interpretar este resultado, los dos fotopolímeros obtenidos se doblaron manualmente. Los homopolímeros de GDVA eran muy frágiles y se rompían con relativa facilidad, los polímeros según la invención con compuesto 2, por el contrario, se pudieron doblar sin romperse, tal como se representa en la figura 1 para un polímero de GDVA (izquierda) y uno de GDVA y compuesto 2.

Ejemplo 12:

Preparación y caracterización de geles con diacrilato de polietilenglicol

Se prepararon formulaciones con diacrilato de polietilenglicol (PEGDA, Pm ~750 g/mol) solo y con, en cada caso, el 19% en peso de los compuestos 2 o 4. Todas las formulaciones contenían adicionalmente el 0,5% en peso de

ivocerina como fotoiniciador. Las formulaciones de resina preparadas se mezclaron con el 60% en peso de dimetilsulfóxido (DMSO) y, para examinar la fotorreactividad, estas formulaciones se sometieron a medición de manera análoga al ejemplo 8 utilizando el fotorreómetro MCR302 WESP de Anton Paar, que para controlar la conversión se acopló a un espectrómetro Bruker Vertex-80 IR. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.

Tabla 6: Fotorreometría RT-NIR

Formulación	Punto de gel	DBC _g	DBC	F _s
	[s]	[%]	[%]	[N]
PEGDA*)	66	>99	>99	-6,6
PEGDA + 2	70	88	>99	-4,5
PEGDA + 4*)	205	41	48	-0,2
*) ejemplo comparativo				

De forma similar a la fotopolimerización de di(met)acrilatos sin DMSO, también se produce una rápida formación de gel en la homopolimerización de PEGDA, lo que produce en una reacción sin regular una tensión de contracción elevada (~6,6 N), pero también conversiones casi cuantitativas (> 99%). Se evidencia que mediante el compuesto 4 también se inhibe la fotopolimerización de geles de DMSO basados en acrilato. El punto de gel se alcanza muy tarde con > 200 s, y la conversión es, con menos del 50%, muy baja, lo que explica también la tensión de contracción muy reducida. Con el compuesto 2 puede regularse muy bien, según la presente invención, la polimerización de PEGDA en DMSO, y se produce una tensión de contracción muy reducida para una conversión alta constante.

La tensión de contracción reducida medida después de la adición de compuesto 2 se ilustró de la forma siguiente: se llevó a cabo un análisis óptico de la contracción de la polimerización, para lo que las formulaciones de PEGDA a base de DMSO con compuesto 2 como regulador se vertieron en un molde de teflón y se irradiaron en un Lumamat 100 durante 10 min. La figura 2 muestra los geles así obtenidos.

Se puede observar en las dos fotos de la figura 2 que el gel producido sin regulador se deforma (figura 2a, parte inferior, indicada por la flecha) y el gel producido con el compuesto 4 acorta significativamente su longitud en comparación con la del ejemplo comparativo sin regulador (figura 2b, izquierda, diferencia de longitud "v"). Por el contrario, el gel producido según la invención con compuesto 2 como regulador (figura 2a, parte superior, figura 2b, derecha) apenas se contrae debido a la tensión de contracción reducida durante la polimerización (diferencia de longitud "b").

Ejemplo 13:

Producción y caracterización de recubrimientos con diacrilato de uretano

Se prepararon formulaciones con el diacrilato de uretano (UDA) Ebecryl 2002 de Sartomer solo y con, en cada caso, el 20% en peso de los compuestos 2 o 4. Todas las formulaciones contenían adicionalmente ~1% en peso de Darocur 1173 (BASF) como fotoiniciador. Para examinar la fotorreactividad, estas formulaciones se sometieron a medición de manera análoga al ejemplo 8 utilizando el fotorreómetro MCR302 WESP de Anton Paar, que para el control de la conversión se acopló a un espectrómetro Bruker Vertex 80 IR. Los resultados obtenidos a este respecto se indican en la tabla 7.

Tabla 7: Fotorreometría RT-NIR

Formulación	t _{g5}	DBC	F _s
	[s]	[%]	[N]
UDA*)*)	69	96	-7,6
UDA + 2	116	99	-0,2
UDA + 4*)	185	73	-5,2
*) Ejemplo comparativo			

Se puede observar en la tabla 7 que el polímero según la invención pudo incluso aumentar más la conversión ya elevada en comparación con el producto producido sin regulador, pero sobre todo no presentó casi ninguna contracción. Con el compuesto 4 como regulador, la conversión fue significativamente más reducida que sin regulador, y la contracción solo pudo reducirse ligeramente. Además, el compuesto 4, en comparación con compuesto 2, en el ejemplo según la invención, aumentó el tiempo de reacción considerablemente, es decir, en 2,7 veces la polimerización sin regulador, mientras que en el ejemplo 15 aumentó solo 1,7 veces.

Ejemplos 14:Ensayo de corte reticular de recubrimientos según DIN EN ISO 2409

- 5 Una lámina de aluminio anodizada se recubrió de forma análoga a los ejemplos anteriores con UDA como monómero o las formulaciones preparadas con el 10 o el 20% en peso de los compuestos 2 o 4 (rasqueta de 4 mil, 102 μm) y se endureció en un horno UV. Los recubrimientos se cortaron por medio de un aparato de ensayo de corte reticular (6 x 2 mm) y después se adhirió uniformemente una cinta adhesiva (Tesafilm Standard 19 mm) sobre los recubrimientos cortados. Las cintas adhesivas se desprendieron uniformemente con un ángulo de $\sim 60^\circ$ y se evaluó la apariencia de las rejillas remanentes. La tabla 8 muestra los resultados logrados a este respecto.

Tabla 8: ensayo de corte reticular

Formulación	Valor de referencia ISO
UDA	GT 3
UDA + 10% en peso de 2	GT 1
UDA + 20% en peso de 2	GT 1
UDA + 10% en peso de 4*)	GT 1
UDA + 20% en peso de 4*)	GT 1
*) ejemplo comparativo	

- 15 El recubrimiento basado en UDA sin regulador presentaba algunos cuadrados desprendidos, mientras que con todos los recubrimientos producidos con regulador, tanto con el 10% en peso como con el 20% en peso de regulador, solo se habían desprendido pequeñas astillas del recubrimiento en los puntos de corte y los bordes de corte de las líneas de la rejilla. El efecto de los compuestos 2 y 4 como regulador era equivalente en este sentido.

Ejemplo 15:Impresión 3D

- 25 Para la impresión 3D, se produjeron mezclas de reacción a base de metacrilato de poliéster-uretano alifático (Bomar XR 741) con el 1% en peso de Ivocerina[®] como fotoiniciador. Como reguladores se añadieron el 5, 7 o 10% en peso del compuesto 2. Según una especificación de la literatura (Liska et al., J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 49, 4927-4934 (2011)), se imprimieron varillas de ensayo tipo 5B después según la norma DIN EN ISO 527-2 y se llevaron a cabo ensayos de tracción en una máquina de ensayos de tracción Zwick 500. Los resultados indicados en la tabla 9 representan en cada caso valores medios de por lo menos 6 mediciones.

Tabla 9: Alargamiento a la rotura de la impresión 3D

Formulación	Alargamiento a la rotura [%]
Mezcla de reacción sin regulador*)	5,01
Mezcla de reacción + el 5% en peso de 2	7,12
Mezcla de reacción + el 7% en peso de 2	8,78
Mezcla de reacción + 9% en peso de 2	12,32
*) Ejemplo comparativo	

- 35 Puede observarse claramente que el alargamiento a la rotura se mejora mediante la adición de regulador según la invención 2.

Ejemplo 16:Investigaciones de superficie

- 40 Se prepararon mezclas de monómeros (mezcla de resina 2M) de forma análoga al ejemplo 8 sin regulador y con el 20% en peso de compuesto 1 o el 26% en peso de compuesto 2. Para determinar el aspecto de la estructura, las formulaciones producidas se vertieron 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/cm^2). Las varillas ($\sim 1 \times 0,45 \times 0,15 \text{ cm}$) se giraron y se endurecieron nuevamente según P2. Las varillas de ensayo se lijaron y después se analizaron mediante una disposición DYNSTAT según la norma DIN 53435, estando los cuerpos de ensayo sin entalladuras, utilizando un martillo de 5 kpcm de forma análoga al ejemplo 10. Las superficies de fractura se analizaron después mediante REM en un SEM XL-30 de Philips. Para ello las muestras se fijaron en un portamuestras con cinta y los bordes se recubrieron con una solución de plata conductora. A continuación, las muestras se rociaron con una fina capa de oro conductora. Se tomaron imágenes de las superficies de fractura con un aumento de 500x.

La figura 3 muestra la superficie de fractura del polímero que se había producido sin la adición de regulador: una superficie de fractura extremadamente suave, lo que indica una fractura quebradiza.

5 En la figura 4 se pueden observar las superficies de fractura de los polímeros según la invención con el 20% en peso (figura 4a) y el 26% en peso (figura 4b) de compuesto 2, que son esencialmente más dúctiles que la red de dimetacrilato sin regular.

Ejemplo 17:

10 Determinación del peso molecular

15 Se produjeron polímeros de forma análoga al ejemplo 8 con metacrilato de bencilo (BMA) sin regulador y con el 22% en peso de compuesto 1, el 28% en peso de compuesto 2 y el 28% en peso de compuesto 4, se disolvieron en THF y se analizaron con un Waters GPC con tres columnas conectadas en serie (Styragel HR 0.5, Styragel HR 3 y Styragel HR 4) y un detector Waters 2410 RI en un horno de columnas a 40 °C y con un caudal de 1,0 ml/min utilizando patrones de poliestireno, determinándose el peso molecular (en kDa) y el índice de polidispersidad (PDI). Los resultados se indican en la Tabla 10.

20 Tabla 10: Determinación del peso molecular.

Ejemplo	Mn	PDI
	[kDa]	[]
BMA*)	7,0	2,2
BMA + 1	1,4	1,3
BMA + 2	1,1	1,3
BMA + 4*)	1,3	1,3
*) ejemplo comparativo		

25 Los valores obtenidos, que se correlacionan bien con los de la tabla 1, muestran que la polimerización con la adición de los tres reguladores produjo cadenas significativamente más cortas que en la reacción sin regular. Además, tal como se esperaba, la distribución del peso molecular después de la adición del regulador también se demostró que era considerablemente más uniforme. El compuesto 2 demostró ser en este ejemplo el más eficaz de los tres reguladores analizados.

Ejemplo 18:

30 Formulación para la impresión 3D

Componente	Tipo	Cantidad (partes en peso)
Monómero	Dimetacrilatos, por ejemplo dimetacrilato de poliesteruretano Bomar XR 741	100
Regulador	Compuesto 6	12
Iniciador	Fotoiniciador, por ejemplo un compuesto de bisacilgermanio, por ejemplo, Ivocerina	1
Aditivos	Absorbente UV, por ejemplo amarillo de Sudán	0,2

35 Mediante la utilización de metacrilatos de uretano se logra una estabilidad de almacenamiento particularmente buena. La absorción de onda larga del fotoiniciador se adapta al espectro de emisión de la impresora 3D. El absorbente de rayos UV evita la luz parásita y controla el espesor de capa del endurecimiento. Mediante la utilización según la invención del regulador puede mejorarse significativamente la resistencia al impacto del material.

Ejemplo 19:

40 Formulación para resinas de moldeo

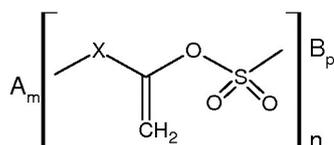
Componente	Tipo	Cantidad (partes en peso)
Monómeros	Metacrilatos, por ejemplo metacrilato de metilo	75
Regulador	Fórmula 1 o 2, n = 1, por ejemplo, compuesto 2	20
Materiales de carga	Poli(metacrilato de metilo) (MG 4,76 x 10 ⁶)	4
Iniciador	Iniciador térmico, por ejemplo AIBN	1
Aditivos	Agente de desmoldeo: ácido esteárico	0,005

Mediante la utilización de metacrilatos, se obtienen masas de moldeo termoendurecibles, particularmente

estables a la luz. La utilización de cantidades relativamente grandes del regulador desplaza el punto de gel hacia conversiones altas, por lo que las tensiones residuales en el material pueden reducirse considerablemente.

REIVINDICACIONES

1. Material dental polimerizable por vía radicalaria, que contiene por lo menos un (met)acrilato polifuncional o una mezcla de (met)acrilatos monofuncionales y polifuncionales, por lo menos un iniciador para la polimerización por vía radicalaria y por lo menos un éster de ácido sulfónico de la fórmula 1:



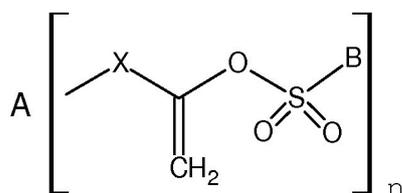
Fórmula 1

en la que las variables presentan los significados siguientes:

- 10 A H, CN, un resto hidrocarburo C₁-C₃₀ cicloalifático, alifático lineal o ramificado, que puede ser sustituido con uno o varios sustituyentes, que puede ser interrumpido por uno o varios grupos uretano, grupos éster, O y/o S y que pueden contener de 1 a 4 grupos benceno,
- 15 un resto hidrocarburo C₆-C₃₀ aromático, que puede ser sustituido con uno o varios sustituyentes, o una combinación de los mismos;
- 20 X -COO-, -CON(R¹)- o está ausente, realizándose la unión a A a través de O o N;
- 25 B un resto hidrocarburo C₁-C₃₀ cicloalifático, alifático lineal o ramificado, que puede ser sustituido con uno o varios sustituyentes, que puede ser interrumpido por uno o varios grupos uretano, grupos éster, O y/o S y que pueden contener de 1 a 4 grupos benceno,
- un resto hidrocarburo C₆-C₃₀ aromático, que puede ser sustituido con uno o varios sustituyentes, o una combinación de los mismos;
- 30 R¹ hidrógeno, un resto hidrocarburo C₁-C₁₀ cicloalifático, alifático lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y que puede ser sustituido con uno o varios grupos OH, o un resto hidrocarburo C₆-C₁₀ aromático, que puede ser sustituido con uno o varios grupos OH,
- m un número entero de 1 a 6;
- 35 n un número entero de 1 a 6;
- p un número entero de 1 a 6; en la que

m y p no pueden ser simultáneamente mayores que 1 y en la que, cuando m = 1, p = n, y cuando p = 1, m = n.

2. Material dental según la reivindicación 1, en el que el éster de ácido sulfónico es un compuesto de la fórmula 2,



Fórmula 2

en la que las variables presentan preferentemente los significados siguientes:

- 45 A H, CN, un resto hidrocarburo C₁-C₃₀ alifático, lineal o ramificado, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, sustituyentes, que son seleccionados de entre CH₃, -C₂H₅, -OH, -OCH₃ y/o -O-COCH₃, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos uretano, grupos éster, O y/o S y que puede contener de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, grupos benceno, preferentemente

- 5 A hidrógeno, -CN, un resto fenilo, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 3, de forma particularmente preferida de 1 a 2, sustituyentes, preferentemente -CH₃, -C₂H₅, -OH, -OCH₃ y/o -O-COCH₃, o un resto hidrocarburo C₁-C₂₀ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos uretano, grupos éster, O y/o S, que puede contener de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, grupos benceno, preferentemente grupos 1,4-fenileno y que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos OH;
- 10 B un resto hidrocarburo C₁-C₂₀ cicloalifático, alifático lineal o ramificado, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos OH, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos uretano, grupos éster, O y/o S y que puede contener de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, grupos benceno,
- 15 un resto hidrocarburo C₆-C₁₈ aromático, que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos OH,
- 20 o una combinación de los mismos;
- X -COO-, -CON(R¹)- o está ausente, realizándose la unión a A a través de O o N y estando X preferentemente ausente cuando A es un resto hidrocarburo aromático o CN;
- 25 R¹ hidrógeno o un resto hidrocarburo C₁-C₁₀ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, átomos de oxígeno y que puede ser sustituido con uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos OH,
- 30 n un número entero de 2 a 4.
5. Material dental según la reivindicación 4, en el que las variables de la fórmula 3 presentan los significados siguientes:
- 35 A H, un resto fenilo, que puede ser sustituido con uno o varios sustituyentes, preferentemente -CH₃, -OH, -OCH₃, o un resto hidrocarburo C₁-C₈ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, grupos uretano, grupos éster, y/u O;
- 40 B un resto hidrocarburo C₁-C₁₀ alifático, lineal o ramificado, que puede ser interrumpido por uno o varios, preferentemente de 1 a 4, de forma particularmente preferida de 1 a 2, átomos de O y que puede contener de 1 a 4, preferentemente 1 o 2, grupos benceno, preferentemente grupos 1,4-fenileno,
- 45 un resto hidrocarburo C₆-C₁₀ aromático,
- o una combinación de los mismos;
- X -COO- o está ausente, realizándose la unión a A a través de O y estando X preferentemente ausente cuando A es un resto hidrocarburo aromático o CN y
- 50 n 2.
6. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene por lo menos un material de carga.
7. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene
- 55 (a) del 0,5 al 40% en peso, preferentemente del 1,0 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 2,0 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general 1,
- 60 (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) para la polimerización por vía radicalaria y, opcionalmente,
- (c) 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),
- 65 en cada caso con respecto a la masa total del material dental.

8. Material dental según la reivindicación 7 para su utilización como material de prótesis, adhesivo o material de recubrimiento que contiene

- 5 (a) del 0,5 al 40% en peso, preferentemente del 1,0 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 2,0 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general 1,
- (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 5 al 80% en peso, preferentemente del 10 al 80% en peso y de forma particularmente preferida del 15 al 80% en peso de (met)acrilato(s) polifuncional(es),
- (d) del 0 al 40% en peso, preferentemente del 0 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 20% en peso de (met)acrilato(s) monofuncional(es),
- 15 (e) 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).
- (f) del 0 al 60% en peso, preferentemente del 0 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 20% en peso de disolvente, preferentemente agua, etanol y/o polietilenglicol,
- 20

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

9. Material dental según la reivindicación 7 para su utilización como material compuesto, material compuesto de relleno o cemento, que contiene

- (a) del 0,5 al 30% en peso, preferentemente del 1,0 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 2,0 al 20% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general 1,
- 30 (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 5 al 50% en peso, preferentemente del 10 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 10 al 30% en peso de (met)acrilato(s) polifuncional(es),
- 35 (d) del 0 al 30% en peso, preferentemente del 0 al 20% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 10% en peso de (met)acrilato(s) monofuncional(es),
- (e) del 5 al 85% en peso, preferentemente del 20 al 85% en peso y de forma particularmente preferida del 30 al 80% en peso de material(es) de carga, y
- 40 (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),

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

10. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 9 para su utilización intraoral en la restauración de dientes dañados.

50 11. Utilización de un material dental según una de las reivindicaciones 1 a 9 como material para la fabricación o la reparación extraoral de restauraciones dentales.

12. Utilización según la reivindicación 11 para la fabricación de dientes artificiales, prótesis, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas o puentes.

55 13. Utilización de un material dental según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la fabricación *ex vivo* de cuerpos moldeados mediante moldeo, compresión o impresión 3D.

60 14. Utilización de un compuesto de la fórmula (1) en la que las variables son tal como se definen en la reivindicación 1 o una de las reivindicaciones 2 a 5 para reducir la tensión de contracción de polimerización y/o para mejorar la resistencia al impacto de polímeros.

Fig. 1

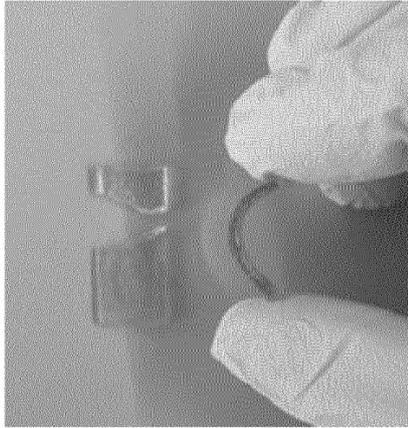


Fig. 2a

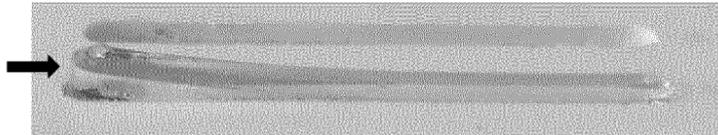


Fig. 2b

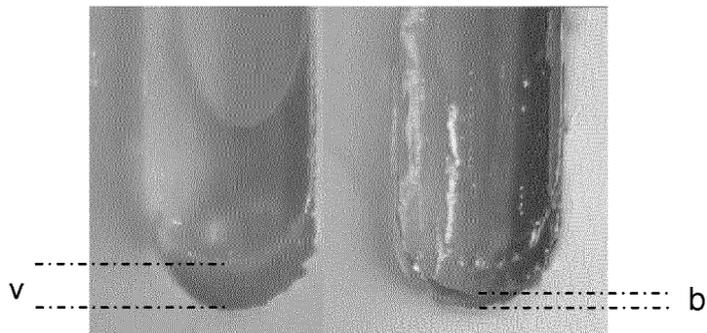


Fig. 3

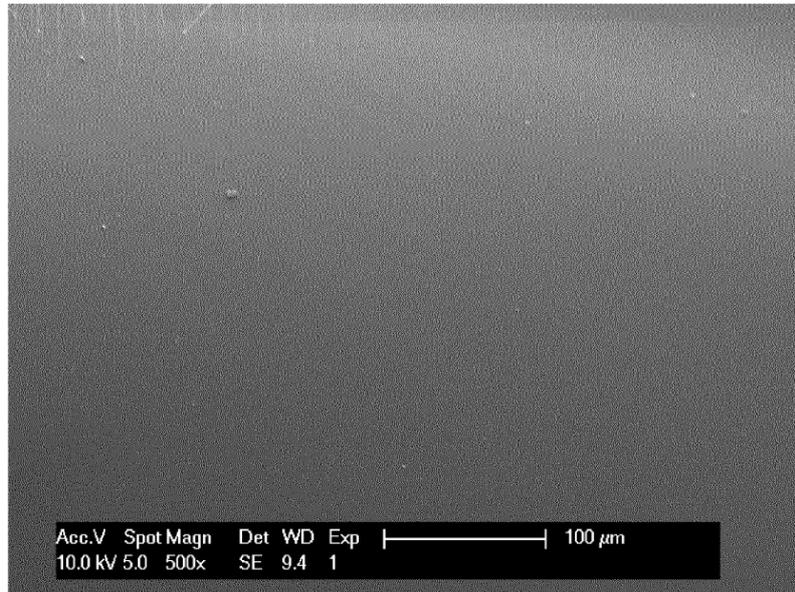


Fig. 4a

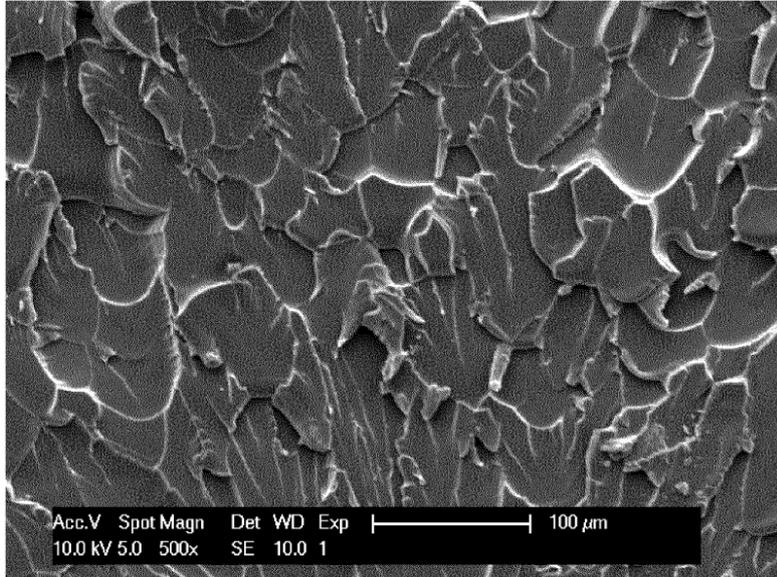


Fig. 4b

