

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 766**

51 Int. Cl.:

A61K 6/083 (2006.01)

C08F 22/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2016** E 16182622 (7)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019** EP 3278786

54 Título: **Materiales dentales a base de derivados de vinilciclopropano que contienen grupos uretano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.07.2019

73 Titular/es:

IVOCLAR VIVADENT AG (100.0%)
Bendererstrasse 2
9494 Schaan, LI

72 Inventor/es:

MOSZNER, NORBERT;
CATEL, YOHANN;
FISCHER, URS KARL y
TAUSCHER, SVEN

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 718 766 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 a base de derivados de vinilciclopropano que contienen grupos uretano.

5 La presente invención se refiere a vinilciclopropanos que contienen grupos uretano que presentan una reactividad elevada en la polimerización por vía radicalaria y que son particularmente adecuados para la producción de materiales dentales, en particular de cementos, materiales compuestos, materiales de recubrimiento, restauraciones adhesivas y adhesivos. Además, los vinilciclopropanos son adecuados para la producción estereolitográfica de cuerpos moldeados.

10 La matriz orgánica polimerizable de resinas, cementos o materiales compuestos dentales está constituida sobre todo por una mezcla de monómeros, componentes iniciadores, estabilizadores y pigmentos (J. Viohl, K. Dermann, D. Quast, S. Venz, Die Chemie zahnärztlicher Füllungskunststoffe, Carl Hanser Verlag, Múnich-Viena 1986, 21-27). Como resinas se utilizan generalmente mezclas de dimetacrilatos (véanse A. Peutzfeldt, Resin composites in dentistry: the monomer systems, Eur. J. Oral. Sci. 105 (1997) 97-116; J. W. Nicolson, H. M. Anstice, The chemistry of modern dental filling materials, J. Chem Ed. 76 (1999) 1497-1501; J. W. Stansbury, Curing dental resins and composites by photopolymerization, J. Esthet. Dent., 12 (2000) 300-308; N. Moszner, T. Hirt, New Polymer-Chemical Developments in Clinical Dental Polymer Materials: Enamel-Dentin Adhesives and Restorative Composites, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 50 (2012) 4369-4402).

20 Una desventaja importante de los metacrilatos utilizados consiste en que su polimerización viene acompañada de una contracción de volumen, la denominada contracción de polimerización. Para los materiales dentales, la contracción de polimerización puede conducir, entre otros, a tensiones de contracción desventajosas y a la formación de fisuras en los bordes de los materiales compuestos de relleno, a una adhesión reducida al sustrato en el caso de materiales compuestos de fijación o materiales de recubrimiento, así como a un deterioro de la estabilidad dimensional de los plásticos de las prótesis. En este contexto, a los monómeros cíclicos polimerizables por vía radicalaria, debido a su contracción de polimerización significativamente reducida en comparación con monómeros lineales, por ejemplo, metacrilatos, se les ha prestado una gran atención en la producción de materiales dentales (véase R.K. Sathir, R.M. Luck, Expanding Monomers, CRC Press, Boca Raton, etc. 1992).

25 Los vinilciclopropanos se caracterizan con respecto a otros monómeros de apertura de anillo conocidos, tales como espiroortocarbonatos (SOC), espiroortoésteres (SOE) u ortoésteres bicíclicos (BOE) que contienen grupos metileno, por que el grupo vinil-ciclopropilo (VCP) no es sensible a la humedad y por que en su polimerización por vía radicalaria se obtienen polímeros con masas molares elevadas que contienen solo enlaces C-C-hidrolíticamente estables en la cadena principal (N. Moszner, F. Zeuner, T. Völkel, V. Rheinberger, Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) 2173).

35 Por el documento DE 198 12 888 A1 se conocen derivados de vinilciclopropano y en particular (met)acrilatos de vinilciclopropano que pueden copolimerizarse con acrilatos y metacrilatos.

40 Además, se conocen vinilciclopropanos con varios grupos polimerizables. F. Sanda, T. Takata, T. Endo, Macromolecules 27 (1994) 3986, describen 1-vinil-5,7-dioxaspiro[2.5]octan-6-ona, un monómero híbrido que contiene un grupo vinilciclopropano y un grupo carbonato cíclico, y T. Okazaki, F. Sanda, T. Endo, Macromolecules 28 (1995) 6026, 1,10-bis(vinil)-4,8,12,15-tetraoxatriespiro[2.2.2.2.2]pentadecano, un monómero en el que dos grupos vinilciclopropano están unidos entre sí a través de una unidad de espiroacetal sensible a la hidrólisis. En comparación con los vinilciclopropanos monofuncionales, estos compuestos no presentan ninguna capacidad de copolimerización por vía radicalaria mejorada con compuestos (met)acrílicos.

45 El documento EP 0 798 286 A1 se refiere a derivados de vinilciclopropano polifuncionales con dos a seis grupos vinilciclopropano que permiten la producción de polímeros reticulados.

50 Se ha podido demostrar en el ejemplo de la copolimerización por vía radicalaria de 1,1-bis-(etoxicarbonil)-2-vinilciclopropano con metacrilato de metilo (MMA) (F. Sanda, T. Takata, T. Endo, Macromolecules, 27 (1994) 3982) que los vinilciclopropanos se caracterizan, en comparación con los metacrilatos, por una menor capacidad de polimerización por vía radicalaria, lo que limita significativamente su utilización práctica. Una desventaja particular es que los 1,1-bis(alcoxicarbonil)-2-vinilciclopropanos conocidos, fácilmente disponibles, presentan una actividad de fotopolimerización reducida.

55 El documento EP 1 413 569 A1 divulga materiales dentales a base de derivados de ciclopropano bicíclicos, tales como, por ejemplo, el éster metílico del ácido 2-[biciclo-[3.1.0]hex-1-il]-acrílico, que muestra una reactividad mejorada en la polimerización por vía radicalaria (N. Moszner, F. Zeuner, U.K. Fischer, V. Rheinberger, A. de Meijere, V. Bagutski, Macromol. Rapid. Commun. 24 (2003) 269). No obstante, estos acrilatos de ciclopropilo bicíclicos monofuncionales más reactivos son muy difíciles de obtener.

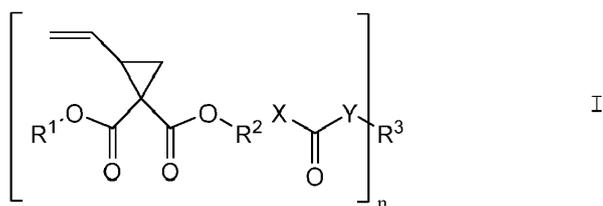
60 El documento DE 19714320 describe derivados de vinilciclopropano que contienen grupos uretano que están

terminados en silano y se utilizan para materiales dentales.

El documento US 2012010322 describe monómeros polimerizables, que contienen un grupo vinilciclopropano y pueden contener un grupo uretano.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar monómeros polimerizables por vía radicalaria que se contraigan solo ligeramente en la polimerización por vía radicalaria y que presenten una reactividad de polimerización por vía radicalaria elevada, en particular en caso de fotopolimerización. Además, los monómeros deben poder obtenerse fácilmente de forma sintética y ser adecuados para la producción de materiales dentales tales como adhesivos, cementos o materiales compuestos, así como para la producción de revestimientos y cuerpos moldeados, por ejemplo para la producción estereolitográfica de cuerpos moldeados.

Este objetivo se logra por medio de vinilciclopropanos que contienen grupos uretano que corresponden a las fórmulas generales I:



en los que

X, Y en cada caso O o NH, no pudiendo tener X e Y el mismo significado,

R¹ un resto alquilo C₁-C₄ ramificado o preferentemente lineal,

R² un resto alquilo C₂-C₄ ramificado o preferentemente lineal,

R³ un resto hidrocarburo C₁-C₂₀ alifático lineal o ramificado, un resto C₆-C₁₄ aromático, un resto heterocíclico aromático o no aromático que contiene de 4 a 12 átomos de carbono y de 1 a 2 heteroátomos, que son seleccionados de entre átomos de N u O, un resto hidrocarburo C₆-C₁₂ alicíclico, pudiendo ser los restos cíclicos en todos los casos unos grupos monocíclicos o policíclicos, o un resto C₇-C₂₀ alifático-aromático,

n 1 o 2.

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

X, Y en cada caso O o NH, no pudiendo tener X e Y el mismo significado,

R₁ un resto metilo o etilo,

R₂ un resto alquileo C₂-C₄ lineal,

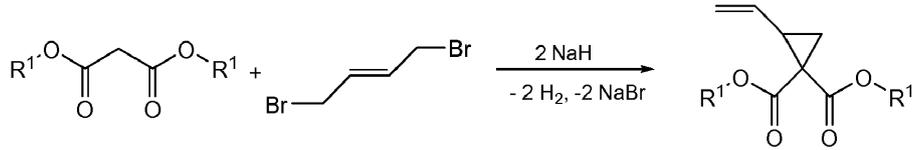
R₃ un resto hidrocarburo C₁-C₁₀ alifático lineal o ramificado, un resto C₆-C₁₄ aromático, un resto hidrocarburo C₆-C₁₂ alicíclico, pudiendo ser los restos cíclicos en todos los casos unos grupos monocíclicos o policíclicos, o un resto C₇-C₁₅ alifático-aromático,

n 1 o 2.

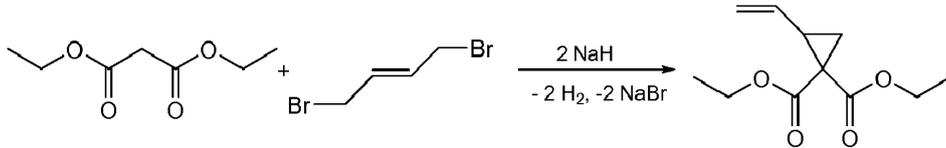
Los vinilciclopropanos de la fórmula I se caracterizan por una contracción reducida y una reactividad elevada en la polimerización por vía radicalaria. Un objeto de la presente invención es también la utilización de vinilciclopropanos que contienen grupos uretano de la fórmula I para la producción de materiales dentales, en particular de cementos, materiales compuestos, materiales de recubrimiento, restauraciones adhesivas y adhesivos, así como para la producción de materiales para la fabricación estereolitográfica de cuerpos moldeados. Otro objeto de la invención son cuerpos moldeados, polímeros y copolímeros que pueden obtenerse mediante homo o copolimerización de vinilciclopropanos que contienen grupos uretano de la fórmula I.

Los vinilciclopropanos monofuncionales o polifuncionales que contienen grupos uretano de la fórmula general I se pueden producir fácilmente. La síntesis de 2-vinilciclopropanos sustituidos con 1,1-di(alcoxicarbonilo) se puede realizar según procesos conocidos (véanse los documentos US 4,713,478 y US 4,713,479) por ejemplo

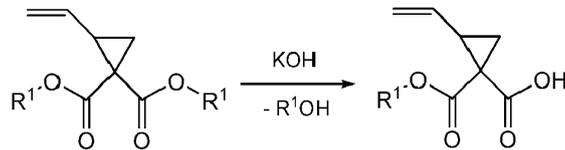
mediante reacción de trans-1,4-dihalobut-2-enos con los ésteres de ácido malónico correspondientes:



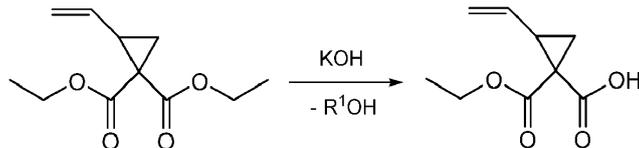
5 A modo de ejemplo:



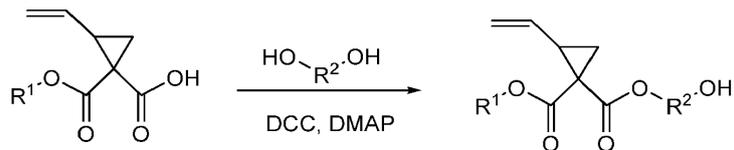
10 A partir de los 2-vinilciclopropanos sustituidos con 1,1-di(alcoxicarbonilo) se pueden producir ácidos 2-vinilciclopropano-1-alcoxicarbonil-1-carboxílicos mediante hidrólisis parcial alcalina:



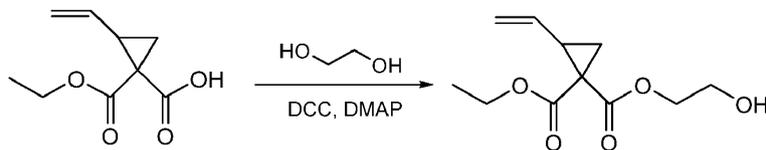
15 A modo de ejemplo:



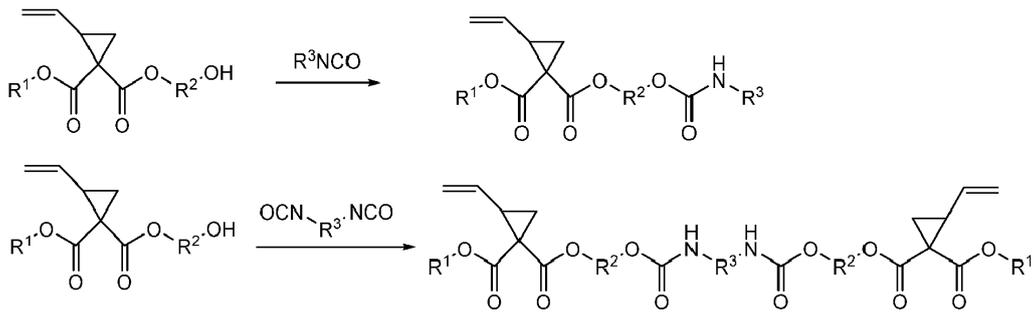
20 A partir de los ácidos 2-vinilciclopropano-1-alcoxicarbonil-1-carboxílicos se pueden sintetizar mediante reacción con dioles en presencia de dicitohexilcarbodiimida (DCC) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) los derivados de hidroxialquilo correspondientes:



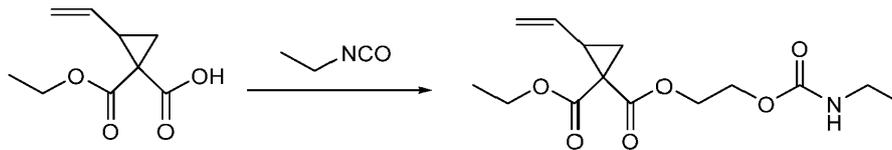
25 A modo de ejemplo:



30 La reacción entre dichos derivados de hidroxialquilo e isocianatos mono- o polifuncionales proporciona los uretano-vinilciclopropanos:



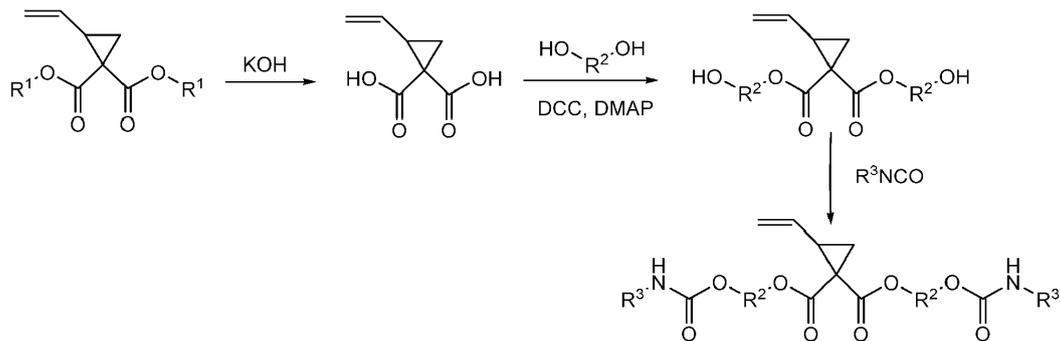
A modo de ejemplo:



5

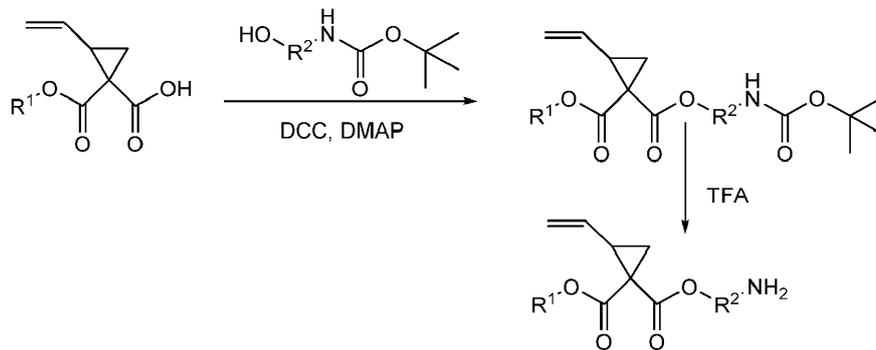
A partir del ácido 2-vinilciclopropano-1,1-dicarboxílico se puede producir mediante reacción con dioles en presencia de DCC y DMAP los derivados de dihidroxialquilo correspondientes. Dichos compuestos podrían reaccionar después con isocyanatos proporcionando los diuretanos correspondientes:

10

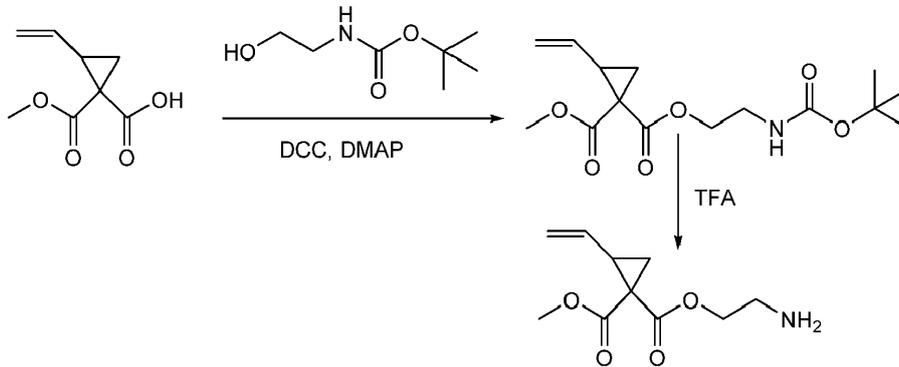


A partir de los ácidos 2-vinilciclopropano-1-alcoxicarbonil-1-carboxílicos se pueden sintetizar mediante reacción con N-Boc-hidroalquilaminas (BOC = terc-butiloxycarbonilo) en presencia de DCC y DMAP las aminas protegidas con BOC correspondientes. La desprotección con ácido trifluoroacético (TFA) proporciona las aminas correspondientes:

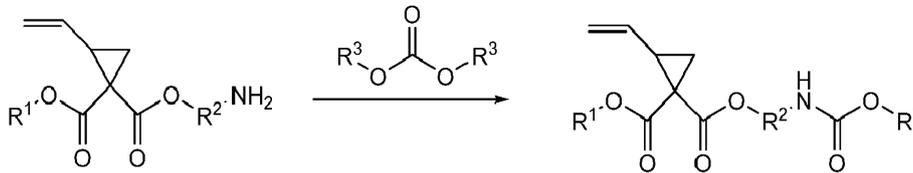
15



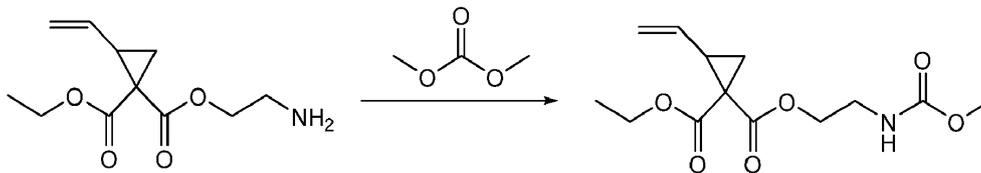
Ejemplo concreto:



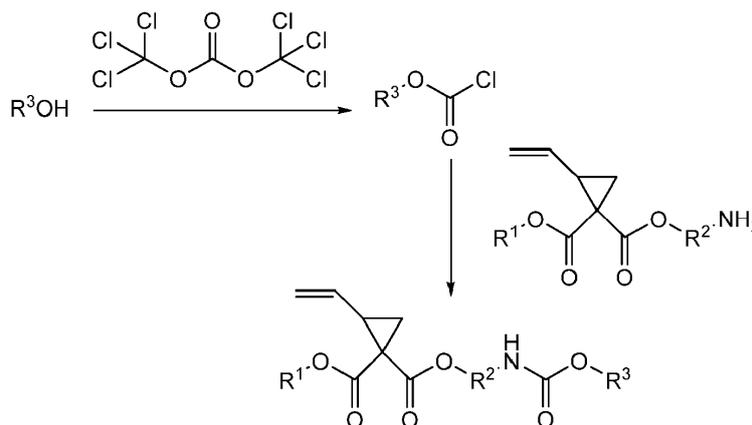
- 5 Estas aminas pueden hacerse reaccionar después mediante reacción con carbonatos de dialquilo proporcionando derivados de uretano según la invención.



- 10 A modo de ejemplo:

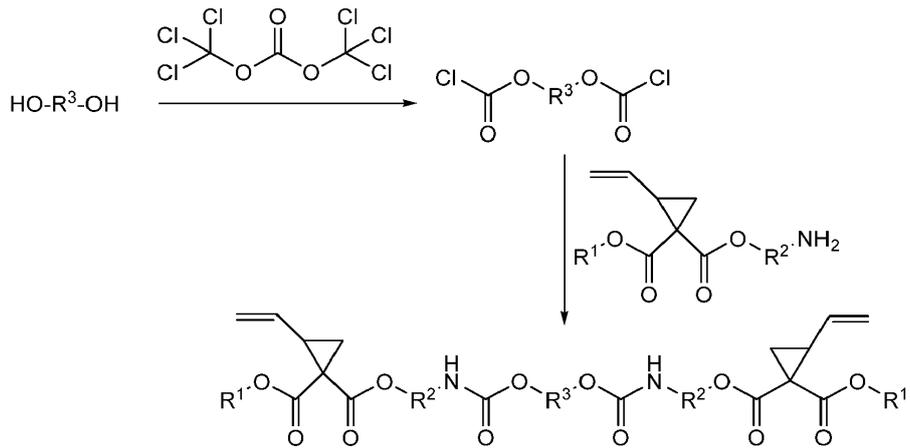


- 15 Otra posibilidad para sintetizar los vinilciclopropanos mono- o polifuncionales que contienen grupos uretano de la fórmula general I consiste en la reacción de vinilciclopropano-aminas con cloroformatos de alquilo. Los cloroformatos de alquilo se pueden sintetizar a partir del carbonato de bis(triclorometilo) y el alcohol correspondiente:

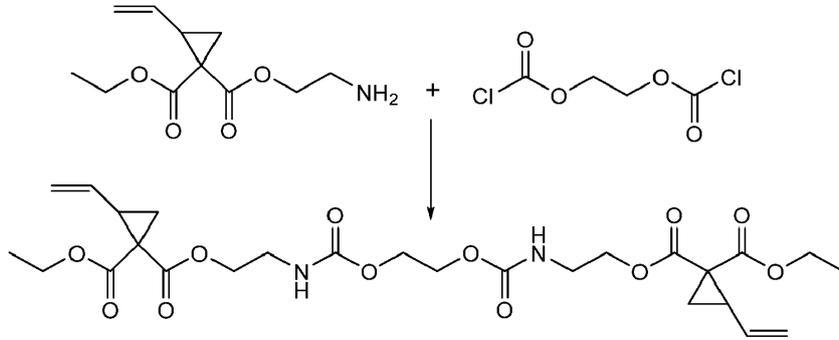


- 20

Con este procedimiento se pueden producir vinilciclopropanos multifuncionales de la forma siguiente:

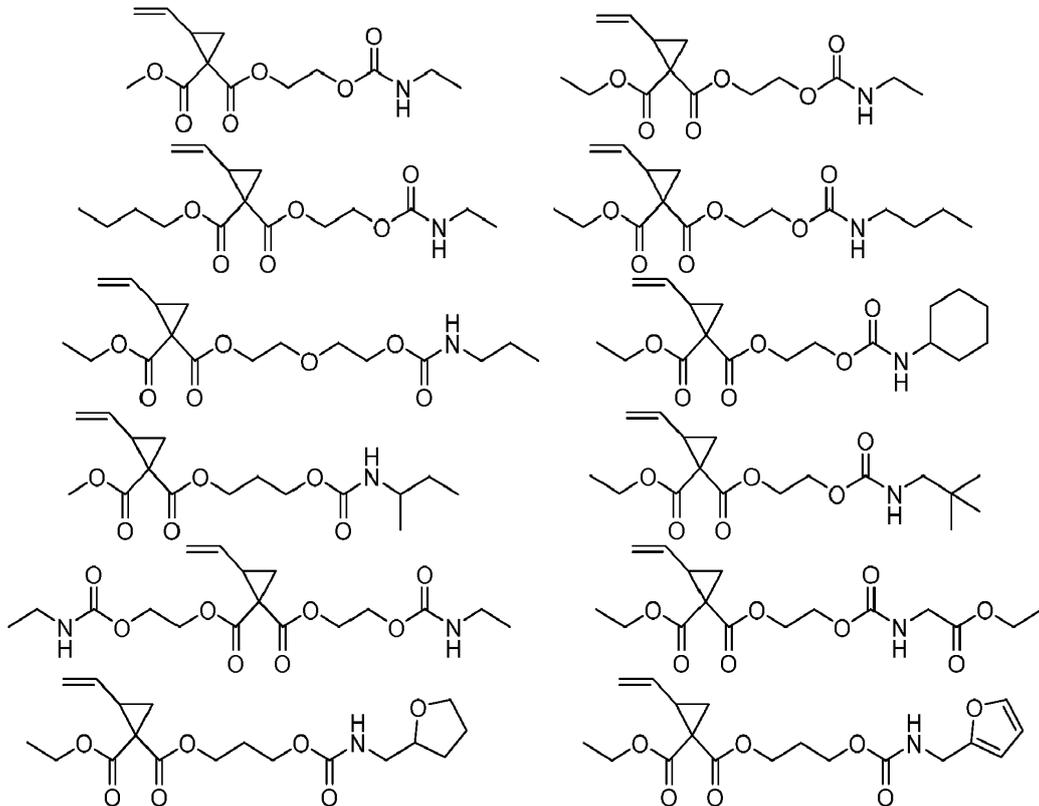


Ejemplo concreto:

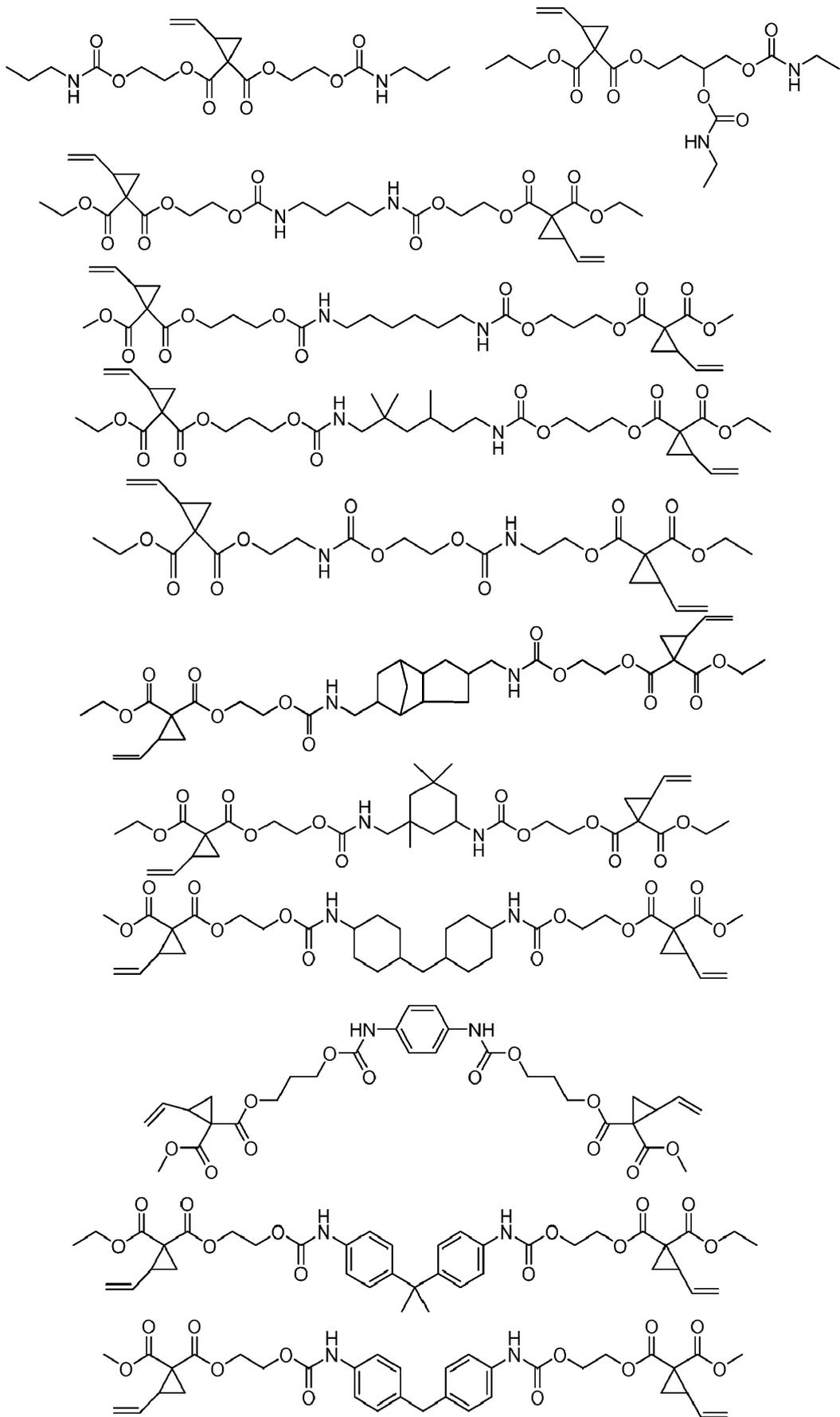


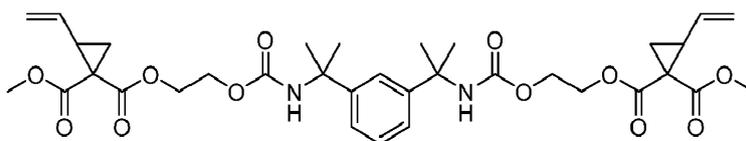
5

Ejemplos preferidos de vinilciclopropanos monofuncionales o polifuncionales que contienen grupos uretano son:

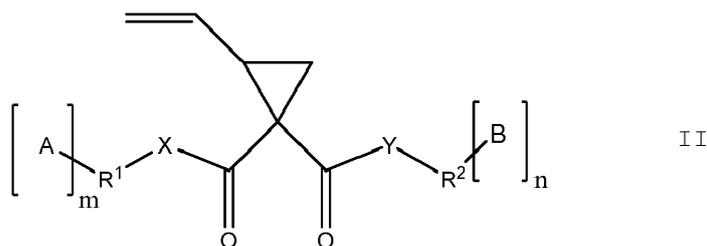


10





- Los vinilciclopropanos polimerizables que contienen grupos uretano de la fórmula general I son generalmente líquidos y sorprendentemente muestran una capacidad de polimerización por vía radicalaria significativamente mejorada en comparación con 1,1-bis(alcoxicarbonil)-2-vinilciclopropanos, en particular en caso de fotopolimerización, y una contracción de polimerización más reducida en comparación con metacrilatos no cíclicos. Con los mismos se pueden producir materiales dentales tales como cementos de fijación o materiales compuestos de relleno con una contracción de polimerización igualmente reducida.
- Los materiales (dentales) según la invención contienen preferentemente del 2 al 95% en peso, de forma particularmente preferida del 5 al 85% en peso, de forma muy particularmente preferida del 5 al 60% en peso y en particular del 10 al 60% en peso de vinilciclopropano(s) de la fórmula general I, en cada caso con respecto a la masa total del material.
- Además de uno o varios vinilciclopropanos de fórmula general I, los materiales contienen preferentemente por lo menos un monómero polimerizable por vía radicalaria adicional. Como monómeros polimerizables por vía radicalaria adicionales son preferidos otros vinilciclopropanos tales como 1,1-di(etoxicarbonil)- o 1,1-di(metoxicarbonil)-2-vinilciclopropano, bis(éster etílico del ácido 2-vinilciclopropano-1-carboxílico-1-carbonamido)-2,2-dimetil-4-metilhexano, 1,8-bis(éster etílico del ácido 2-vinilciclopropano-1-carboxílico-1-carboniloxi)-3,6-dioxaoctano (VCP 5) o los ésteres del ácido 1-etoxicarbonil- o 1-metoxicarbonil-2-vinilciclopropanocarboxílico con etilenglicol, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,4-ciclohexanodiol o resorcinol, tales como éster de resorcinol de bis-(monoéster etílico del ácido 2-vinil-1,1-dicarboxílico) (VCP 4), y en particular los 2-vinilciclopropanos descritos por N. Moszner, F. Zeuner, V. Rheinberger, Macromol. Rapid Commun. 18 (1997) 775-780 y N. Moszner, F. Zeuner, T. Völkel, U.K. Fischer, V. Rheinberger, J. Appl. Polym. Sci. 72 (1999) 1775-1782. Son más preferidos los derivados de ciclopropano bicíclicos divulgados en el documento EP 1 413 569 A1, en particular el éster metílico o etílico del ácido 2-(biciclo[3.1.0]hex-1-il)-acrílico o sus productos de disustitución en la posición 3 tales como el éster metílico o etílico del ácido (3,3-bis(etoxicarbonil)biciclo[3.1.0]hex-1-il)acrílico.
- Igualmente preferidos son los acrilatos de ciclopropilo divulgados en el documento EP 1 688 125 A1, en particular el éster metílico del ácido {3,3-bis(etoxicarbonil)-biciclo[3.1.0]hexa-1-il}acrílico y el éster metílico del ácido 2-(3-acetil-3-etoxicarbonil-biciclo[3.1.0]hexa-1-il)-acrílico.
- Se divulgan también materiales dentales que contienen como comonómero por lo menos un vinilciclopropano monofuncional con las fórmulas generales II:



- en los que
- A, B independientemente uno de otro, en cada caso, son OH o COOH,
- X, Y independientemente uno de otro, en cada caso, son O o NH,
- R¹, R² independientemente uno de otro, en cada caso, son H o un resto hidrocarburo C₁-C₁₀ alifático lineal o ramificado, que puede estar interrumpido por O, S o un grupo éster, un resto C₆-C₁₄ alicíclico o aromático o un resto heterocíclico aromático o no aromático que puede contener de 4 a 14 átomos de carbono y de 1 a 6 heteroátomos, que son seleccionados de entre átomos de N, O y/o S, y
- n, m independientemente uno de otro, en cada caso, son 0, 1 o 2.

Si X = Y = O, R¹ ≠ H y R² ≠ H, entonces n + m ≥ 1. Si m = 0 y R¹ ≠ H, la valencia libre en R¹ se satura con H, y si n = 0 y R² ≠ H, correspondientemente, la valencia libre en R² se satura con H.

Los compuestos de la fórmula II se caracterizan porque disponen de grupos (CO-NH, OH, COOH) que son adecuados para la formación de enlaces de puente de hidrógeno. Los vinilciclopropanos de fórmula II tienen una viscosidad reducida y, por lo tanto, son particularmente adecuados como monómeros diluyentes para monómeros viscosos.

5 Los compuestos de fórmula II en los que A y B tienen el mismo significado son preferidos. Igualmente son preferidos aquellos compuestos en los que X e Y tienen el mismo significado. R¹ y R² pueden ser iguales o preferentemente diferentes. Los restos R¹ y/o R² de la fórmula II pueden estar interrumpido por uno o varios de los átomos y los grupos mencionados. Son preferidos los restos que están interrumpidos por un grupo o un átomo o son particularmente preferidos los restos que no están interrumpidos.

10 Los restos cíclicos de la fórmula II mencionados pueden ser grupos monocíclicos o policíclicos. R¹ y/o R² también pueden estar formados por una combinación de los restos mencionados, por ejemplo, por una combinación de uno o varios grupos alifáticos y uno o varios grupos aromáticos, por ejemplo un resto C₇-C₁₄ alifático-aromático. Son particularmente preferidos los restos que contienen un grupo triciclodecano (TCD).

15 Son preferidos compuestos de la fórmula II en los que las variables tienen los significados siguientes:

20 A OH,
m 0, 1 o 2,
R¹ H o un resto hidrocarburo C₁-C₆ ramificado o preferentemente lineal, que puede estar interrumpido por O, prefiriéndose los restos no interrumpidos por O, en los que R¹ preferentemente no es H, si X = O y m = 0,
25 X O o NH, siendo X preferentemente NH si m = 0 y R¹ ≠ H,
n 0,
30 R² un resto alquilo C₁-C₃ ramificado o preferentemente lineal,
Y O;

35 o preferentemente

B OH,
n 0, 1 o 2,
40 R² H o un resto hidrocarburo C₁-C₆ ramificado o preferentemente lineal, que puede estar interrumpido por O, prefiriéndose los restos no interrumpidos por O, en los que R² preferentemente no es H, si Y = O y n = 0,
Y O o NH, siendo Y preferentemente NH si n = 0 y R² ≠ H,
45 m 0,
R¹ un resto alquilo C₁-C₃ ramificado o preferentemente lineal,
X O.

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

55 A OH,
m 0 o 1,
R¹ H o un resto hidrocarburo C₁-C₆ lineal, no siendo R¹ preferentemente H si X = O y m = 0,
60 X O o NH, siendo X NH si m = 0 y R¹ ≠ H,
n 0,
R² un resto alquilo C₁-C₃ lineal
65 Y O;

o preferentemente

B OH,

n 0 o 1,

R² H o un resto hidrocarburo C₁-C₆ lineal, no siendo R² preferentemente H si Y = O y n = 0,

Y O o NH, siendo Y NH si n = 0 y R² ≠ H,

m 0,

R¹ un resto alquilo C₁-C₃ lineal

X O.

Además, los materiales dentales también pueden contener derivados de ácido (met)acrílico mono- o polifuncionales polimerizables por vía radicalaria. Por monómeros monofuncionales se entienden compuestos con un grupo polimerizable por vía radicalaria, por monómeros polifuncionales compuestos con dos o más, preferentemente de 2 a 4, grupos polimerizables por vía radicalaria.

Los metacrilatos mono- o polifuncionales preferidos 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 metacrílico y bisfenol-A-diglicidiléter), dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado o propoxilado, tal como, por ejemplo, el dimetacrilato de bisfenol-A 2-[4-(3-metacrililoioxietil)fenil]-2-[4-(3-metacrililoioxietil)fenil]-propano (SR-348c) con 3 grupos etoxi o 2,2-bis[4-(2-(met)acriloxipropoxi)fenil]propano, UDMA (un producto de adición de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato), TMX-UDMA (un producto de adición de una mezcla de HEMA y metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con α,α,α',α'-tetrametil-m-xililendiisocianato (TMXDI), di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, así como di- y trimetacrilato de glicerina, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol (D₃MA) o di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol.

Además, los materiales dentales también pueden contener ventajosamente monómeros que contienen grupos ácidos polimerizables por vía radicalaria, tales como, por ejemplo, ácidos carboxílicos, ácidos fosfónicos y ésteres del ácido fosfórico polimerizables. Ejemplos preferidos de monómeros de ácido carboxílico polimerizables son ácido maleico, ácido 2-(hidroximetil)acrílico y anhídrido de ácido 4-(met)acrililoioxietiltrimelítico. Ejemplos preferidos de monómeros de ácido fosfónico adecuados son ácido 2-metacrililoioxietilfosfónico, ácido 2-metacrilamidoetilfosfónico, éster etílico o éster 2,4,6-trimetilfenílico del ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico. Ejemplos preferidos de ésteres de ácido fosfórico ácidos polimerizables adecuados son dihidrogenofosfato de 2-metacrililoioxipropilo, dihidrogenofosfato de 2-metacrililoioxietilo, hidrogenofosfato de 2-metacrililoioxietilfenilo, pentametacrililoioxifosfato de dipentaeritritol, dihidrogenofosfato de 10-metacrililoioxidecilo y dihidrogenofosfato de 6-(metacrilamido)hexilo. Los monómeros ácidos sirven principalmente para mejorar la adhesión de los materiales a la dentina y/o al esmalte dental. La cantidad de monómeros ácidos se encuentra preferentemente en el intervalo del 0 al 20% en peso, preferentemente del 0 al 15% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 10% en peso, con respecto a la masa total del material dental.

Son particularmente preferidos los materiales que contienen por lo menos un monómero radical polifuncional, es decir un vinilciclopropano de la fórmula I y/u otro monómero polimerizable por vía radicalaria polifuncional.

Los materiales dentales según la invención contienen preferentemente también un iniciador para la polimerización por vía radicalaria. 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-fenil-propano-1,2-diona, diacetilo o 4,4'-diclorobencilo. De forma particularmente preferida se utilizan canforquinona y 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona y de forma muy particularmente preferida α-dicetonas en combinación con aminas como agentes reductores, tales como, por ejemplo, éster etílico del ácido 4-(dimetilamino)benzoico, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetil-sim.-xilidina o trietanolamina. También son particularmente adecuados fotoiniciadores de Norrish de tipo I, sobre todo óxidos de acil- o bisacil-fosfina, tales como, por ejemplo, los compuestos comercialmente disponibles óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina. También son particularmente adecuados compuestos de monoaciltrialquil-, diacildialquil-germanio, triacilalquil- y tetraacil-germanio, tales como, por ejemplo benzoiltrimetolgermanio, dibenzoildietilgermanio o bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio, así como tetrabenzoilgermanio. A este respecto, también se pueden utilizar mezclas de distintos fotoiniciadores, tales como, por ejemplo dibenzoildietilgermanio en combinación con canforquinona y éster etílico del ácido

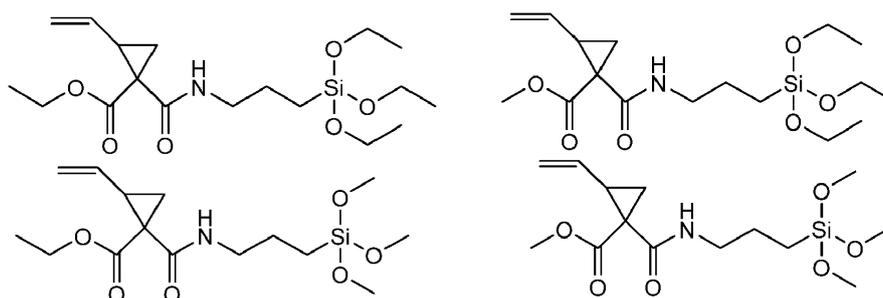
4-dimetilaminobenzoico o tetrabenzoilgermanio. También pueden utilizarse ventajosamente combinaciones de iniciadores que contienen adicionalmente sales aromáticas de diarylodonio o triarilsulfonio, por ejemplo, los compuestos comercialmente disponibles hexafluoroantimonato de 4-octiloxifenil-fenil-yodonio o tetraquis(pentafluorofenil)borato de isopropilfenil-metilfenil-yodonio.

Como iniciadores para una polimerización que se lleva a cabo a temperatura ambiente se utilizan preferentemente combinaciones de iniciadores rédox, tales como, por ejemplo, combinaciones de peróxido de benzoílo con N,N-dimetil-sim.-xilidina o N,N-dimetil-p-toluidina. Además, también son particularmente adecuados sistemas rédox constituidos por peróxidos o hidroperóxidos y agentes reductores tales como, por ejemplo, ácido ascórbico, barbituratos, tioureas o ácidos sulfínicos. Además pueden utilizarse como catalizadores rédox compuestos de metales de transición que muestran por lo menos dos estados de valencia estables. Estos son, sobre todo, compuestos de los elementos cobre, hierro, vanadio, níquel o cobalto, siendo particularmente preferidos los compuestos de cobre, y estos preferentemente se utilizan como compuestos muy organosolubles, tales como, por ejemplo, como acetilacetato, naftenato o 2-etilhexanoato.

Los materiales dentales que contienen por lo menos un fotoiniciador son preferidos según la invención. Los materiales pueden contener adicionalmente otros iniciadores.

Además, las composiciones utilizadas según la invención también contienen preferentemente por lo menos un material de carga particulado orgánico o de forma particularmente preferida inorgánico, por ejemplo para mejorar las propiedades mecánicas o para ajustar la viscosidad. Los materiales de carga inorgánicos particulados preferidos son materiales esféricos amorfos a base de óxidos tales como SiO_2 , ZrO_2 y TiO_2 u óxidos mixtos de SiO_2 , ZrO_2 y/o TiO_2 , materiales de carga nanoparticulados o microfinos, tales como ácido silícico pirógeno o ácido silícico precipitado (tamaño de partícula promedio en peso de 10-1000 nm), así como minimateriales de carga, tales como cuarzo, vitrocerámica o vidrio en polvo con un tamaño de partícula promedio en peso de 0,01 a 1 μm . Otros materiales de carga preferidos son materiales de carga opacos a los rayos X, tales como trifluoruro de iterbio, óxido de tantalio (V) nanoparticulado, sulfato de bario, óxidos mixtos de SiO_2 con óxido de iterbio (III) u óxido de tantalio (V) (tamaño de partícula promedio en peso de 10-1000 nm) y vidrio en polvo opaco a los rayos X, por ejemplo, vidrios de silicato de aluminio con bario o estroncio (tamaño de partícula promedio en peso de 0,2-10 μm).

Para mejorar la unión entre las partículas de material de carga y la matriz de polimerización reticulada, las partículas de material de carga pueden modificarse en su superficie con reactivos de acoplamiento adecuados. Para materiales de carga basados en SiO_2 tales como SiO_2 , polvos de cuarzo, de vitrocerámica o de vidrio son particularmente adecuados trialcóxidos, tales como, por ejemplo, 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano. Son preferidos trialcóxidos que contienen grupos vinilciclopropano, muy particularmente los vinilciclopropanosilanos descritos en el documento EP 0 867 444 A2, pudiendo mencionarse a este respecto, en particular, 1-metoxi- o 1-etoxycarbonil-1-[(3-trimetoxi- o 3-trietoxisilil)propilaminocarbonil]-2-vinilciclopropanos. Concretamente, son particularmente adecuados vinilciclopropanosilanos con las estructuras siguientes:



Para la modificación de la superficie de materiales de carga no silicáticos, por ejemplo de ZrO_2 o TiO_2 , también pueden utilizarse fosfatos ácidos funcionalizados, tales como, por ejemplo, dihidrogenofosfato de 10-metacrililoiloxi.

Opcionalmente, las composiciones utilizadas según la invención pueden contener uno o varios aditivos adicionales, sobre todo disolventes, preferentemente agua, etanol o una mezcla de los mismos, así como estabilizadores, tales como, por ejemplo, estabilizadores de la polimerización, agentes aromatizantes, colorantes, principios activos microbicidas, aditivos que liberan iones fluoruro, abrillantadores ópticos, plastificantes y/o absorbentes UV.

Los materiales según la invención son particularmente adecuados como cementos, materiales de relleno, materiales de recubrimiento o de revestimiento dentales.

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

siguientes:

- 5 a) del 2 al 95% en peso, preferentemente del 2 al 90% en peso y de forma particularmente preferida del 10 al 85% en peso de por lo menos un vinilciclopropano de la fórmula general I,
- b) del 0,01 al 5% en peso, preferentemente del 0,1 al 3,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,2 al 2% en peso, de por lo menos un iniciador para la polimerización por vía radicalaria, preferentemente un fotoiniciador,
- 10 c) del 0 al 80% en peso, preferentemente del 0 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 50% en peso de otro(s) monómero(s) y, opcionalmente,
- d) del 0 al 85% en peso, preferentemente del 0 al 80% en peso de material(es) de carga.

15 El contenido de material de carga depende en gran medida de la aplicación deseada del material dental. Los materiales dentales para su utilización como material de recubrimiento contienen de forma particularmente preferida del 0 al 40% en peso, los materiales dentales para su utilización como cemento, preferentemente del 10 al 70% en peso, y los materiales dentales para su utilización como material de relleno (material compuesto de relleno), preferentemente del 10 al 85% en peso de material(es) de carga.

20 Los materiales dentales para su utilización como material de relleno presentan de forma muy particularmente preferida la composición siguiente:

- 25 a) del 2 al 60% en peso, preferentemente del 5 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 10 al 60% en peso de por lo menos un vinilciclopropano de la fórmula general I,
- b) del 0,1 al 3% en peso, preferentemente del 0,2 al 3,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,2 al 1% en peso de por lo menos un iniciador para la polimerización por vía radicalaria, preferentemente un fotoiniciador,
- 30 c) 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 otro(s) monómero(s) y
- d) del 10 al 85% en peso, preferentemente del 10 al 80% en peso de material(es) de carga.

35 A menos que se indique lo contrario, todos los datos de cantidades en el presente documento se refieren a la masa total del material. Los intervalos de cantidad individuales se pueden seleccionar por separado.

40 Son particularmente preferidos aquellos materiales que están constituidos por los componentes mencionados. Además, se prefieren aquellos materiales en los que los componentes individuales se seleccionan, en cada caso, de entre las sustancias preferidas y particularmente preferidas mencionadas anteriormente.

45 Se divulgan materiales dentales que contienen exclusivamente monómeros que presentan grupos vinilciclopililo (VCP) como grupos polimerizables por vía radicalaria.

50 Los materiales según la invención son particularmente adecuados como materiales dentales, en particular como adhesivos, cementos, materiales compuestos de relleno y materiales de revestimiento dentales y como materiales para la producción de prótesis, dientes artificiales, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas y puentes. Se caracterizan en comparación con los materiales basados en dimetacrilatos por una contracción de polimerización significativamente más reducida y en comparación con los derivados de ciclopropano polimerizables conocidos por una mejor reactividad de polimerización, en particular en caso de fotopolimerización.

55 Los materiales dentales son principalmente para utilización intraoral por parte del odontólogo para la restauración de dientes dañados (materiales clínicos), por ejemplo como cementos, materiales compuestos de relleno y materiales de revestimiento dentales. Pero también pueden utilizarse de forma extraoral, por ejemplo, en la fabricación o la reparación de restauraciones dentales, tales como prótesis, dientes artificiales, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas y puentes (materiales técnicos). Los materiales son particularmente adecuados para la producción de cuerpos moldeados, por ejemplo de restauraciones dentales, mediante procedimientos generativos, en particular mediante estereolitografía o impresión 3D (véase A. Gebhardt, Generative Fertigungsverfahren, 3ª ed., Carl Hanser Verlag, Múnich 2007).

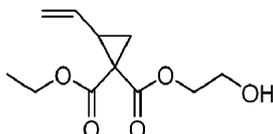
60 La invención se explicará con más detalle a continuación mediante ejemplos de formas de realización.

Ejemplos de formas de realización

Ejemplo 1

5 Síntesis de 1-(2-etilcarbamoiloxietoxicarbonil)-1-etoxicarbonil-2-vinilciclopropano (VCP-1)

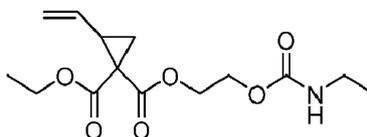
1ª etapa: Síntesis de 1-(2-hidroxi-etoxicarbonil)-1-etoxicarbonil-2-vinilciclopropano (VCP-OH)



10 A una solución agitada de ácido 1-etoxicarbonil-2-vinilciclopropanocarboxílico (36.8 g, 200 mmol), etilenglicol (49.7 g, 800 mmol) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP, 1.22 g, 1.0 mmol) en cloruro de metileno anhidro (30.0 ml) se añadió en atmósfera de argón y a 0 °C diciclohexilcarbodiimida (DCC, 41.2 g, 200 mmol) en porciones. Se agitó a 0 °C durante 30 min y a TA durante 15 h. La mezcla de reacción se filtró con succión a través de una frita y el residuo se lavó con cloruro de metileno (3 x 40 ml). La fase orgánica se lavó con agua (150 ml) y la fase acuosa se extrajo con DCM (2 x 30 ml). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se eliminó mediante destilación al vacío y el producto bruto se purificó mediante cromatografía (ultrarrápida, gel de sílice con acetato de etilo/hexano: 1/3). Se obtuvieron 32.44 g (71% de rendimiento) de un líquido incoloro como una mezcla de diastereoisómeros (relación: aproximadamente 9/1).

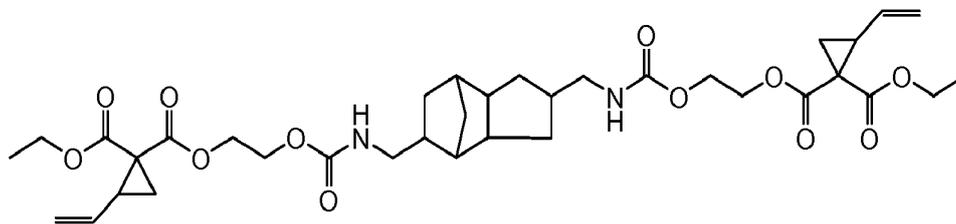
20 Análisis de RMN del isómero principal: RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.27 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 3H, OCH_2CH_3); 1.60 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 5.0 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.0 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH} = \text{CH}_2$); 1.77 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 5.0 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH} = \text{CH}_2$); 2.62 (c, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.5 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH} = \text{CH}_2$); 3.82 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.6 Hz, CH_2OH); 4.14-4.29 (m, 3H, CH_2OCO); 4.38 (dt, $^2J_{\text{HH}}$ = 10.7 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.8 Hz, 1H, CH_2OCO); 5.13-5.20 (m, 1H, $\text{CH}_2 = \text{CH}$); 5.27-5.37 (m, 1H, $\text{CH}_2 = \text{CH}$); 5.41-5.53 (m, 1H, $\text{CH}_2 = \text{CH}$). RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3): δ = 14.2 (CH_3); 20.8 ($\text{CH}_2\text{CHCH} = \text{CH}_2$); 31.8 ($\text{CH}_2\text{CHCH} = \text{CH}_2$); 35.7 (COOCO); 60.9 (CH_2OH); 61.6 (CH_2OCO); 67.1 (CH_2OCO); 119.0 ($\text{CH}_2 = \text{CH}$); 132.7 ($\text{CH}_2 = \text{CH}$); 167.4 (C=O); 169.9 (C=O).

30 2ª etapa: Síntesis de 1-(2-etilcarbamoiloxietoxicarbonil)-1-etoxicarbonil-2-vinilciclopropano (VCP-1)



35 A una solución agitada de 1-(2-hidroxi-etoxicarbonil)-1-etoxicarbonil-2-vinilciclopropano (VCP-OH, 10.0 g, 43.8 mmol) e isocianato de etilo (3.42 g, 48.2 mmol) en cloruro de metileno anhidro (60.0 ml) en atmósfera de argón se añadió una solución de dilaurato de dibutylestano (138 mg, 0.22 mmol) en cloruro de metileno anhidro (10 ml). Se agitó durante 3 horas a TA. El disolvente se eliminó mediante destilación al vacío y se añadió acetato de etilo (150 ml) al residuo. La solución se lavó con NaOH al 5% (2 x 50 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se eliminó mediante destilación a vacío. Se obtuvieron 11.95 g (91% de rendimiento) de un líquido incoloro.

40 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.14 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 3H, NHCH_2CH_3); 1.26 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 3H, OCH_2CH_3); 1.59 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 4.8 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.0 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH} = \text{CH}_2$); 1.73 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 4.8 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH} = \text{CH}_2$); 2.60 (c, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3 Hz, 1H, $\text{CH}_2\text{CHCH} = \text{CH}_2$); 3.12-3.30 (m, 2H, CH_2NH); 4.08-4.44 (m, 6H, CH_2OCO); 4.69 (s, 1H, NH); 5.11-5.17 (m, 1H, $\text{CH}_2 = \text{CH}$); 5.26-5.34 (m, 1H, $\text{CH}_2 = \text{CH}$); 5.39-5.51 (m, 1H, $\text{CH}_2 = \text{CH}$). RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3): δ = 14.2 (CH_3); 15.2 (CH_3); 20.5 ($\text{CH}_2\text{CHCH} = \text{CH}_2$); 31.4 ($\text{CH}_2\text{CHCH} = \text{CH}_2$); 35.8 (COOCO); 35.9 (CH_2NH); 61.5 (CH_2OCO); 62.2 (CH_2OCO); 63.7 (CH_2OCO); 118.7 ($\text{CH}_2 = \text{CH}$); 132.9 ($\text{CH}_2 = \text{CH}$); 155.9 (C=O); 167.1 (C=O); 169.4 (C=O).

Ejemplo 2Síntesis de un aducto de TCD-diisocianato-di-VCP-OH (VCP-2)

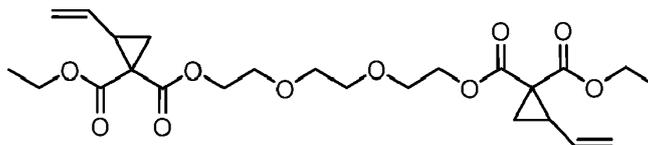
5

A una solución agitada de VCP-OH (9.14 g, 40.0 mmol) y dilaurato de dibutylestaño (166 mg, 0.26 mmol) en cloruro de metileno anhidro (70.0 ml) en atmósfera de argón se añadió bis(isocianatometil)tricyclo[5.2.1.0.2'6]decano (TCD-diisocianato (Lanxess), 5.13 g, 20.8 mmol). Se agitó durante 4 h a TA. La solución se lavó con agua (75 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se eliminó mediante destilación a vacío y el producto bruto se purificó mediante cromatografía (ultrarrápida, gel de sílice con acetato de etilo/hexano: 1/1). Se obtuvieron 11.72 g (83% de rendimiento) de una resina incolora.

10

15 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.80-2.55 (m, 24H, CH, CH_2 , $\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$, OCH_2CH_3); 2.60 (c, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 2.88-3.14 (m, 4H, CH_2NH); 4.13-4.45 (m, 12H, CH_2OCO); 4.67-4.90 (m, 2H, NH); 5.11-5.19 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.26-5.35 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.38-5.51 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

20

Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)Síntesis de 1,8-bis(éster etílico del ácido 2-vinilciclopropano-1-carboxílico-1-carboniloxi)-3,6-dioxaoctano (VCP 5)

25

A una solución agitada de ácido 1-etoxicarbonil-2-vinilciclopropanocarboxílico (12.9 g, 69.9 mmol), trietilenglicol (5.0 g, 33.3 mmol) y DMAP (81 mg, 0.67 mmol) en cloruro de metileno anhidro (40.0 ml) se añadió en atmósfera de argón y a 0 °C DCC (14.4 g, 69.9 mmol) en porciones. La mezcla se agitó a 0 °C durante 30 min y a TA durante 15 h. La mezcla de reacción se filtró con succión a través de una frita y el residuo se lavó con cloruro de metileno (3 x 20 ml). La fase orgánica se lavó con HCl 1 N (75 ml), una solución saturada de NaHCO_3 (75 ml) y una solución saturada de NaCl (75 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se eliminó mediante destilación al vacío y el producto bruto se purificó mediante cromatografía (ultrarrápida, gel de sílice con acetato de etilo/heptano: 1/2). Se obtuvieron 11.6 g (72% de rendimiento) de un líquido incoloro.

30

35 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, OCH_2CH_3); 1.57 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 1.71 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 2.59 (c, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 3.62 (s, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3.69 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$); 4.12-4.35 (m, 8H, CH_2OCO); 5.10-5.16 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.25-5.33 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5.37-5.49 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$). RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3): δ = 14.2 (CH_3); 20.6 ($\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 31.4 ($\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 35.8 (COOCO); 61.5 (CH_2O); 64.6 (CH_2O); 68.9 (CH_2OCO); 70.6 (CH_2OCO); 118.6 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 133.0 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 167.2 (C=O); 169.6 (C=O).

40

Ejemplo 4Determinación de la reactividad en la fotopolimerización

45 La reactividad de los nuevos monómeros VCP 1 y VCP 2 se investigó en comparación con los compuestos de referencia 1,1-bis(etoxicarbonil)-2-vinilciclopropano (VCP 3) o el éster de resorcinol de bis(monoéster etílico del ácido 2-vinil-1,1-dicarboxílico) (VCP 4). A cada monómero se añadió el 0.5% en moles de bis(4-metoxibenzoil)diethylgermanio (Ivocerin®, Ivoclar Vivadent AG) como iniciador y la mezcla se polimerizó en un calorímetro de barrido diferencial (modelo Diamond, Perkin Elmer) con un accesorio de fotopolimerización mediante irradiación con una lámpara LED (modelo Bluephase, Ivoclar Vivadent AG) durante 2 minutos a 37 °C ($I = 20 \text{ mW/cm}^2$). Los resultados se representan gráficamente en la figura 1. El vinilciclopropano según la invención VCP 1 muestra en comparación con el compuesto de referencia VCP 3 un máximo significativamente más elevado de velocidad de polimerización.

50

55 El máximo significativamente más elevado de la velocidad de polimerización muestra que los VCP según la

invención se polimerizan, es decir, se endurecen, mucho más rápidamente que los compuestos comparativos. La desventaja determinante de los VCP de la técnica anterior es su lenta polimerización.

5 La reactividad de las mezclas VCP 2/VCP 3 (1 mol/1 mol) y VCP 4/VCP 3 (1 mol/1 mol) se determinó después en las mismas condiciones (0.5% en moles de Ivocerin®, 37 °C, I = 20 mW/cm²). Se determinó que la mezcla VCP 2/VCP 3 es significativamente más reactiva que la mezcla de referencia VCP 4/VCP 3 (figura 2). Los resultados muestran que la introducción de grupos de uretano tiene como consecuencia un aumento significativo de la reactividad.

10 Ejemplo 5

Producción de materiales compuestos

15 Se produjeron materiales compuestos a base de una mezcla de VCP 2/VCP 5 (1/1: p/p) y TCD 1/TEGDMA (1/1: p/p) (tabla 1). Las pastas de material compuesto se produjeron por medio de una amasadora. A partir de los materiales se produjeron los cuerpos de ensayo correspondientes, que se irradiaron 2 veces 3 min con una fuente de luz dental (Spectramat®, Ivoclar Vivadent AG) y, de esta forma, se endurecieron. Se realizó la determinación, según la norma ISO ISO-4049 (Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials), de la resistencia a la flexión y del módulo E de flexión (tabla 2). Las mediciones se llevaron a cabo después de 20 24 h de almacenamiento en agua (37 °C). La contracción se determinó por medio de la flotabilidad (procedimiento de Arquímedes) (tabla 2). El material compuesto A a base del vinilciclopropano según la fórmula I presenta una contracción de polimerización significativamente más reducida que el material compuesto a base de metacrilato B.

25 Tabla 1: Composición de los materiales compuestos producidos.

Componente	Material compuesto A [% en peso]	Material compuesto B*) [% en peso]
VCP2	8.70	-
VCP 5	8.70	-
TCD 1 ⁷⁾	-	8.70
TEGDMA ¹⁾	-	8.70
Ivocerin® ⁵⁾ (Iniciador)	0.1	0.1
EvoCeram® Isofüller SDI ⁶⁾	34.00	34.00
Material de carga de vidrio de borosilicato de bario y aluminio ²⁾	33.50	33.50
SiO ₂ -ZrO ₂ esferosil ³⁾	10.00	10.00
YbF ₃ ⁴⁾	5.00	5.00

*) Ejemplo comparativo

1) Trietilenglicol

2) Vidrio en polvo GM 27884, 1 µm, silanizado (empresa Schott)

3) Empresa Tokoyama Soda ,

4) Empresa Auer Remy

5) Bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio

6) Material de carga compuesto: tamaño de partícula promedio de 30-40 µm

7)

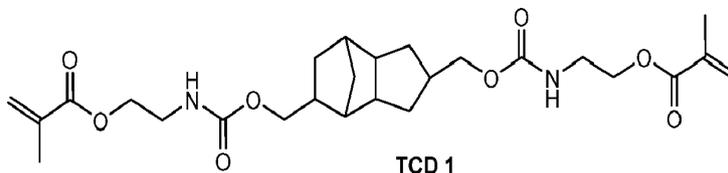


Tabla 2: Propiedades mecánicas y contracción del volumen

Compuesto	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo E de flexión (GPa)	Contracción del volumen (% en volumen)
A	128.3 ± 5.0	7.8 ± 0.4	2.7 ± 0.3
B*)	130.0 ± 8.9	10.2 ± 0.4	3.6 ± 0.5

*) ejemplo comparativo

Ejemplo 6

Producción de materiales compuestos con propiedades mecánicas mejoradas

5 Se produjeron las pastas de material compuesto a base de VCP 4 de forma análoga al ejemplo 5 (tabla 3). Se utilizaron VCP 1 y VCP 3 como diluyentes. Los resultados de las propiedades mecánicas se representan en la tabla 4 y muestran que el vinilciclopropano altamente reactivo VCP 1 proporciona una mejora de las propiedades mecánicas en comparación con el vinilciclopropano VCP 3, que corresponde al estado de la técnica.

10 Tabla 3: Composición de los materiales compuestos

Componente	Compuesto D (% en peso)	Compuesto E* ¹ (% en peso)
VCP 1	5.22	-
VCP 3	-	5.22
VCP 4	12.18	12.18
Ivocerin® ⁵⁾	0.1	0.1
EvoCeram Isofüller SDI ⁶⁾	34.00	34.00
Material de carga de vidrio de borosilicato de aluminio y bario ²⁾	33.50	33.50
SiO ₂ -ZrO ₂ Sphärosil ³⁾	10.00	10.00
YbF ₃ ⁴⁾	5.00	5.00

*¹) ejemplo comparativo

²⁻⁶⁾ como en la tabla 1

Tabla 4: Propiedades mecánicas de los materiales compuestos

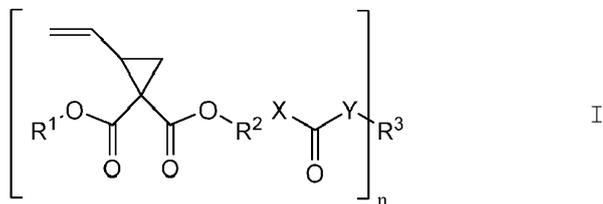
Material	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo E de flexión (GPa)
D	108.8 ± 8.8	7.9 ± 0.4
E* ¹⁾	83.3 ± 9.1	6.3 ± 0.6

*¹⁾ ejemplo comparativo

15

REIVINDICACIONES

1. Material dental que contiene por lo menos un vinilciclopropano de la fórmula general I



5

en las que

las variables tienen los siguientes significados:

10

X, Y en cada caso, O o NH, no pudiendo tener X e Y el mismo significado,

R¹ un resto alquilo C₁-C₄ ramificado o preferentemente lineal,

15

R² un resto alquilo C₂-C₄ ramificado o preferentemente lineal,

R³ un resto hidrocarburo C₁-C₂₀ alifático lineal o ramificado, un resto C₆-C₁₄ aromático, un resto heterocíclico aromático o no aromático que contiene de 4 a 12 átomos de carbono y de 1 a 2 heteroátomos, que son seleccionados de entre átomos de N u O, un resto hidrocarburo C₆-C₁₂ alicíclico, pudiendo ser los restos cíclicos en todos los casos unos grupos monocíclicos o policíclicos, o un resto C₇-C₂₀ alifático-aromático,

20

n 1 o 2.

25

2. Material dental según la reivindicación 1, que adicionalmente contiene por lo menos un monómero polimerizable por vía radicalaria adicional y preferentemente también un iniciador para la polimerización por vía radicalaria.

30

3. Material dental según la reivindicación 2, que contiene como monómero adicional por lo menos un compuesto seleccionado de entre 1,1-di(etoxicarbonil)- o 1,1-di(metoxicarbonil)-2-vinilciclopropano, bis(éster etílico del ácido 2-vinilciclopropano-1-carboxílico-1-carbonamido)-2,2-dimetil-4-metilhexano, 1,8-bis(éster etílico del ácido 2-vinilciclopropano-1-carboxílico-1-carboniloxi)-3,6-dioxaoctano (VCP 5), los ésteres del ácido 1-etoxicarbonil- o 1-metoxicarbonil-2-vinilciclopropanocarboxílico con etilenglicol, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,4-ciclohexanodiol o resorcinol, éster de resorcinol de bis-(monoéster etílico del ácido 2-vinil-1,1-dicarboxílico) (VCP 4), derivados de ciclopropano bicíclicos, éster metílico o etílico del ácido 2-(biciclo[3.1.0]hex-1-il)-acrílico o sus productos de disustitución en la posición 3, éster metílico o etílico del ácido (3,3-bis(etoxicarbonil)biciclo[3.1.0]hex-1-il)acrílico.

35

4. Material dental según la reivindicación 2 o 3, que contiene, como monómero adicional, por lo menos un derivado mono- o polifuncional de ácido (met)acrílico que es seleccionado de entre (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 metacrílico y bisfenol-A-diglicidiléter), dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado o propoxilado, dimetacrilato de bisfenol-A, 2-[4-(3-metacrililoioxietil)fenil]-2-[4-(3-metacrililoioxietil)fenil]-propano) con 3 grupos etoxi, 2,2-bis[4-(2-(met)acriloxipropoxi)fenil]propano, UDMA (un producto de adición de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato), TMX-UDMA (un producto de adición de una mezcla de HEMA y metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con α,α,α',α'-tetrametil-m-xililendiisocianato (TMXDI), di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, así como di- y trimetacrilato de glicerina, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol (D₃MA), di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol y monómeros que contienen grupos ácido.

45

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

50

6. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene adicionalmente por lo menos un aditivo que es seleccionado de entre disolventes, preferentemente agua, etanol o una mezcla de los mismos, estabilizadores, tales como, por ejemplo, estabilizadores de la polimerización, agentes aromatizantes, colorantes, principios activos microbicidas, aditivos que liberan iones fluoruro, abrillantadores ópticos, plastificantes y/o absorbentes UV.

7. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene
- 5 a) del 2 al 95% en peso, preferentemente del 2 al 90% en peso y de forma particularmente preferida del 10 al 85% en peso de por lo menos un vinilciclopropano de la fórmula general I,
- b) del 0,01 al 5% en peso, preferentemente del 0,1 al 3,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,2 al 2% en peso de por lo menos un iniciador para la polimerización por vía radicalaria, preferentemente un fotoiniciador,
- 10 c) del 0 al 80% en peso, preferentemente del 0 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 50% en peso de otro(s) monómero(s) y, opcionalmente,
- d) del 0 al 85% en peso, preferentemente del 0 al 80% en peso de material(es) de carga.
- 15 en cada caso, con respecto a la masa total del material.
8. Material dental según la reivindicación 7, que contiene del 0 al 40% en peso de material(es) de carga, para su utilización como material de recubrimiento, o del 10 al 70% en peso de material(es) de carga para su utilización como cemento, o del 10 al 85% en peso de material(es) de carga, para su utilización como material compuesto de relleno.
- 20 9. Material dental según la reivindicación 8 para su utilización como material de relleno, que contiene
- 25 a) del 2 al 60% en peso, preferentemente del 5 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 10 al 60% en peso de por lo menos un vinilciclopropano de la fórmula general I,
- b) del 0,1 al 3% en peso, preferentemente del 0,2 al 3,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,2 al 1% en peso de por lo menos un iniciador para la polimerización por vía radicalaria, preferentemente un fotoiniciador,
- 30 c) 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 otro(s) monómero(s), y
- d) del 10 al 85% en peso, preferentemente del 10 al 80% en peso de material(es) de carga.
- 35 en cada caso, con respecto a la masa total del material.
10. Utilización de un material dental según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la producción o la reparación de restauraciones dentales, prótesis, dientes artificiales, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas o puentes.
- 40 11. Utilización de un material dental según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la producción de un cuerpo moldeado mediante un procedimiento generativo.
- 45 12. Utilización de un vinilciclopropano de la fórmula I para la fabricación de un material dental.

Fig. 1

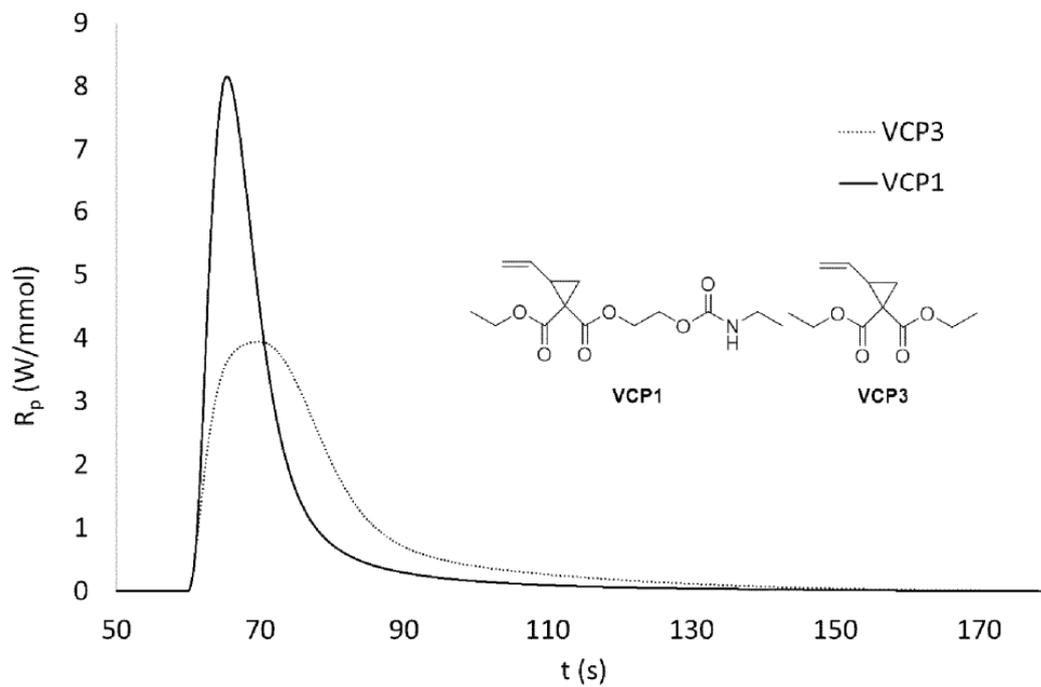


Fig. 2

