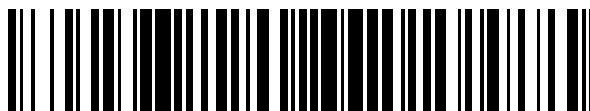


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 899**

51 Int. Cl.:

A61K 6/00 (2006.01)

A61K 6/083 (2006.01)

A61L 24/06 (2006.01)

C08L 33/08 (2006.01)

C08L 33/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2015 E 15189615 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3156031**

54 Título: **Composiciones polimerizables a base de compuestos térmicamente escindibles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.05.2020

73 Titular/es:

IVOCLAR VIVADENT AG (50.0%)
Bendererstrasse 2
9494 Schaan, LI y
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE
(50.0%)

72 Inventor/es:

MOSZNER, NORBERT;
LAMPARTH, IRIS;
RIST, KAI;
BARNER-KOWOLLIK, CHRISTOPHER;
SCHENZEL, ALEXANDER y
LANGER, MARCEL

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 759 899 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

Composiciones polimerizables a base de compuestos térmicamente escindibles.

5 La presente invención se refiere a compuestos térmicamente escindibles y a su utilización como componentes monoméricos de reticulación, en particular en resinas de polimerización y polimerizados tales como adhesivos, materiales compuestos, materiales de estereolitografía, piezas moldeadas, durómeros, así como elementos de montaje y de fijación químicamente reversibles y en particular en materiales dentales, tales como adhesivos, cementos y materiales compuestos de empaste.

10 Los compuestos adhesivos que pueden volver a desprenderse tienen una importancia creciente en diferentes campos de la técnica. Ejemplos son la separación de componentes en el marco de procesos de fabricación automatizados, la reparación de componentes complejos con componentes parciales pegados o la simplificación de la separación de sustancias durante el reciclado de tales componentes al final de la vida del producto. El desprendimiento (despegado) de compuestos adhesivos puede conseguirse de manera dirigida (a demanda) al reducirse claramente la solidez de la capa de interconexión adhesiva, por ejemplo, mediante calentamiento.

15 Así, el documento DE 198 32 629 A1 describe un sistema de adhesivo para la formación de compuestos adhesivos reversibles a base de poliuretanos, poliureas o resinas epoxídicas, en los que puede activarse un componente aditivo mediante el aporte de energía de tal manera que tenga lugar una degradación de los componentes de adhesivo. Por ejemplo, mediante el aporte de energía térmica o de radiación pueden liberarse a partir de precursores bloqueados bases o ácidos orgánicos, que provocan una degradación de la resina adhesiva.

20 El documento WO 2010/128042 A1 describe unas composiciones de adhesivo técnicas para compuestos adhesivos desprendibles para la construcción de aviones o vehículos, que están compuestos por una matriz de adhesivo habitual y una sustancia de expansión en forma de partículas tal como, por ejemplo, azodicarbonamida. A este respecto, el desprendimiento de los componentes tiene lugar mediante el calentamiento del compuesto adhesivo al menos hasta la temperatura de expansión de la sustancia de expansión.

25 En el sector dental, el desprendimiento de compuestos adhesivos es importante entre otros en la ortodoncia, en la que tienen que retirarse de nuevo brackets, que se han pegado para la corrección de desajustes de los dientes sobre la superficie de los dientes, tras haber tenido lugar la corrección sin dañar el esmalte dental. Además, en el caso de la reparación o de la sustitución completa de coronas o restauraciones cerámicas altamente resistentes, que pueden retirarse mecánicamente solo de manera laboriosa, resultarían ventajosas interconexiones de cemento que puedan ablandarse o separarse de manera sencilla.

30 En relación con aplicaciones ortodónticas, el documento US 2007/ 0142498 A1 describe composiciones dentales, que contienen aditivos que pueden controlarse térmicamente tal como, por ejemplo, polímeros termoplásticos.

35 El documento US 2007/0142497 A1 describe unas composiciones dentales a base de dimetacrilatos con grupos carbonato terciarios lábiles a los ácidos y fotoácidos tales como, por ejemplo, sales de triarilsulfonio. Estas composiciones pueden endurecerse fotoquímicamente con iniciadores adecuados tal como, por ejemplo, el óxido de bisacilfosfina Irgacure 819 con luz en el rango visible (fotopegado) y ablandarse de nuevo mediante irradiación con luz UV a temperatura elevada (despegado fototérmico).

40 El documento US 2007/0142494 A1 divulga unas composiciones dentales, que contienen compuestos termolábiles con uno o varios grupos termolábiles. Mediante calentamiento puede reducirse la adhesión de las composiciones al diente. Los compuestos termolábiles pueden contener un éster de oxima o un aducto de cicloadición, por ejemplo, un aducto de Diels-Alder.

45 El documento WO 2013/034777 A2 describe unos materiales dentales, que contienen compuestos polimerizables con un grupo termolábil o fotolábil tal como, por ejemplo, un grupo de Diels-Alder termolábil. Sin embargo, se ha mostrado que estos materiales, para provocar un ablandamiento suficientemente rápido, tienen que exponerse a temperaturas relativamente altas de normalmente más de 100°C.

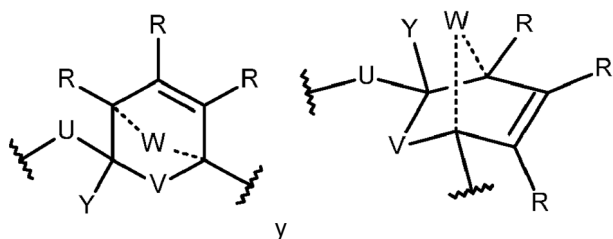
50 La invención se basa en el objetivo de proporcionar composiciones, que sean estables en almacenamiento a temperatura ambiente y puedan polimerizarse formando polímeros de red y en el estado polimerizado puedan ablandarse térmicamente de manera reversible ya a temperaturas relativamente bajas de en particular menos de 100°C y con ello, sean adecuadas sobre todo para la producción de materiales con propiedades de autocurado o despegado a demanda tales como elementos de montaje y de fijación químicamente reversibles así como de materiales dentales tales como adhesivos, cementos y materiales compuestos de empaste.

55 Este objetivo se alcanza según la invención mediante composiciones polimerizables a base de un compuesto polimerizable termolábil de fórmula I:

60
$$A-[X-(T-X-Sp-X)_p-T-X-Q-(Z)_n]_m$$
 fórmula I,

en la que

- 5 A representa un resto C_1-C_{30} alifático o aromático lineal, ramificado o cíclico de valor m , que puede estar interrumpido por $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CO-NR^3-$, $-NR^3-CO-$, $-O-CO-NR^3-$, $-NR^3-CO-O-$ o $-NR^3-CO-NR^3-$, o un grupo oligomérico con una masa molar comprendida entre 200 y 2000 g/mol,
- 10 Q en cada caso independientemente se suprime o representa un resto C_1-C_{20} alifático o aromático lineal, ramificado o cíclico de valor $(n+1)$, que puede estar interrumpido por $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CO-NR^3-$, $-NR^3-CO-$, $-O-CO-NR^3-$, $-NR^3-CO-O-$ o $-NR^3-CO-NR^3-$,
- 15 Sp en cada caso independientemente representa un resto C_1-C_{30} alifático o aromático lineal, ramificado o cíclico, que puede estar interrumpido por $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CO-NR^3-$, $-NR^3-CO-$, $-O-CO-NR^3-$, $-NR^3-CO-O-$ o $-NR^3-CO-NR^3-$, o un grupo oligomérico con una masa molar comprendida entre 200 y 2000 g/mol,
- T en cada caso, independientemente se selecciona de entre



- 20 R en cada caso, independientemente representa H o un resto alquilo C_1-C_7 ,
- U representa S,
- 25 V representa S,
- W en cada caso, independientemente se suprime o representa CH_2 , O, S o NH,
- 30 X en cada caso, independientemente se suprime o representa $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CO-NR^3-$, $-NR^3-CO-$, $-O-CO-NR^3-$, $-NR^3-CO-O-$ o $-NR^3-CO-NR^3-$,
- Y en cada caso, independientemente representa H, R^4 , arilo, heteroarilo, $-CN$, $-OR^4$, $-N(R^4)_2$ o $-P(O)(OR^4)_2$,
- 35 Z en cada caso independientemente representa un grupo polimerizable seleccionado de entre grupos vinilo, $CH_2=CR^1-CO-O-$ y $CH_2=CR^1-CO-NR^2-$,
- R^1 , R^2 y R^3 en cada caso, independientemente representan H o un resto alquilo C_1-C_9 lineal o ramificado,
- 40 R^4 en cada caso, independientemente representa un resto alquilo C_1-C_9 lineal o ramificado,
- m puede adoptar los valores de 2 a 6,
- n en cada caso, independientemente puede adoptar los valores 1, 2 o 3,
- 45 p puede adoptar los valores de 0 a 10.

50 La indicación de que un resto puede estar interrumpido por un grupo tal como, por ejemplo, $-O-$, debe entenderse como que el grupo se incorpora a la cadena de carbonos del resto, es decir se limita a ambos lados por átomos de carbono. Por tanto, el número de estos grupos es al menos menor en 1 que el número de los átomos de carbono, y los grupos no pueden ser terminales. Según la invención se prefieren restos, que no están interrumpidos por dichos grupos.

55 A este respecto, se tienen en cuenta solo aquellos compuestos, que pueden unificarse con la enseñanza de valencias químicas.

Según la invención se prefieren compuestos de fórmula I, en los independientemente entre sí

- 5 A representa un resto C₂-C₂₀, en particular resto C₄-C₁₈, preferentemente resto C₈-C₁₆ y de manera particularmente preferida resto C₁₀-C₁₄, alifático o aromático lineal o ramificado de valor m, que puede estar interrumpido por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³-o -NR³-CO-O-, o un grupo oligomérico con una masa molar comprendida entre 400 y 1000 g/mol,
- 10 Q en cada caso independientemente se suprime o representa un resto C₂-C₁₅, en particular resto C₃-C₁₂ y preferentemente resto C₅-C₁₀, alifático o aromático lineal o ramificado de valor (n+1), que puede estar interrumpido por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- o -NR³-CO-O-, y de manera particularmente preferida representa -CH₂-fenilen-CO-O-CH₂-CH₂-,
- 15 Sp en cada caso, independientemente representa un resto C₂-C₂₀, en particular resto C₄-C₁₈, preferentemente resto C₈-C₁₆ y de manera particularmente preferida resto C₁₀-C₁₄, alifático o aromático lineal o ramificado, que puede estar interrumpido por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- o -NR³-CO-O-, o un grupo oligomérico con una masa molar comprendida entre 400 y 1000 g/mol,
- 20 X en cada caso independientemente se suprime o representa -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- o -NR³-CO-O-,
- Z en cada caso independientemente representa un grupo polimerizable seleccionado de entre CH₂=CR¹-CO-O- y CH₂=CR¹-CO-NR²-,
- 25 R¹, R² y R³ en cada caso independientemente representan H o un resto alquilo C₁-C₇, en particular H o un resto alquilo C₁-C₅ y preferentemente H o un resto alquilo C₁-C₃,
- R⁴ en cada caso independientemente representa un resto alquilo C₁-C₇, en particular un resto alquilo C₁-C₅, preferentemente un resto alquilo C₁-C₃ y de manera particularmente preferida para metilo, etilo o isopropilo,
- 30 m puede adoptar los valores 2, 3 o 4 y es preferentemente 2,
- n en cada caso independientemente puede adoptar los valores 1 o 2 y es preferentemente 1 y
- 35 p puede adoptar los valores 0, 1, 2 o 3, en particular es 0 o 1 y es preferentemente 0.
- En particular se prefieren aquellos compuestos de fórmula I, en los que
- 40 R en cada caso independientemente representa H o un resto alquilo C₁-C₅, preferentemente H o un resto alquilo C₁-C₃ y de manera particularmente preferida H.
- Muy particularmente se prefieren aquellos compuestos de fórmula I, en los que en cada caso independientemente entre sí
- 45 W se suprime o representa CH₂ u O y
- Y en cada caso independientemente representa un heteroarilo o -P(O)(OR⁴)₂ y en particular representa piridilo o -P(O) (OEt)₂.

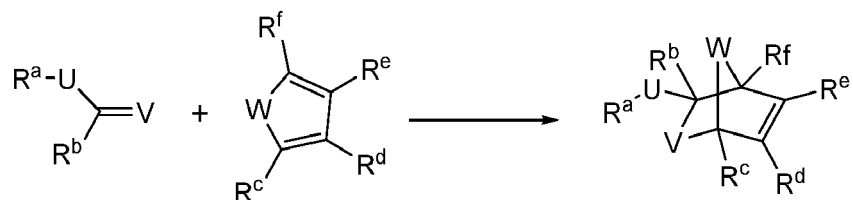
50 Se prefieren particularmente en cada caso aquellos grupos, en los que todas las variables presentan en cada caso uno de los significados preferidos definidos anteriormente.

55 Se encontró sorprendentemente que las composiciones según la invención, que contienen al menos un compuesto polimerizable termolábil de fórmula I, pueden polimerizarse muy bien por radicales para dar polímeros de red, que son estables en almacenamiento a temperatura ambiente, pero muestran ya a temperaturas moderadamente elevadas de en particular menos de 100°C una clara escisión térmica reversible. Por tanto, estas composiciones son adecuadas de manera especial para la producción de materiales con propiedades de autocurado o despegado a demanda, sobre todo para la producción de resinas de polimerización y polimerizados tales como adhesivos, materiales compuestos, materiales de estereolitografía, piezas moldeadas, durómeros y elementos de montaje y de fijación, así como para la producción de materiales dentales tales como adhesivos, cementos y materiales compuestos de empaste.

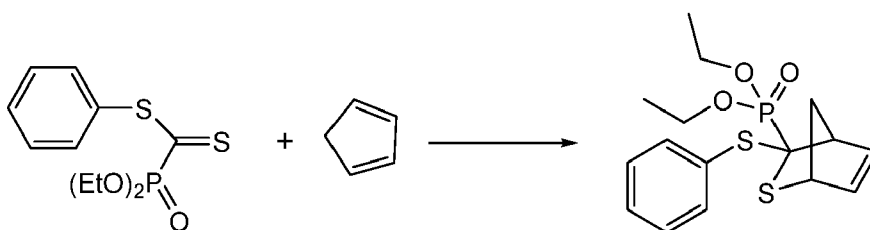
65 En particular, las composiciones según la invención son adecuadas para la producción de polimerizados, que presentan una temperatura de vida media de menos de 120°C, en particular menos de 110°C, preferentemente menos de 100°C y de manera particularmente preferida menos de 90°C. A este respecto, el término temperatura de vida media denomina aquella temperatura, a la que la mitad de los grupos termolábiles T contenidos en una muestra se encuentran en forma escindida. La determinación de la temperatura de vida media puede tener lugar

en particular mediante el seguimiento espectroscópico de la reacción de retro-Diels-Alder por medio de un espectrómetro con portamuestras de temperatura regulable a una tasa de calentamiento de 10 K/min.

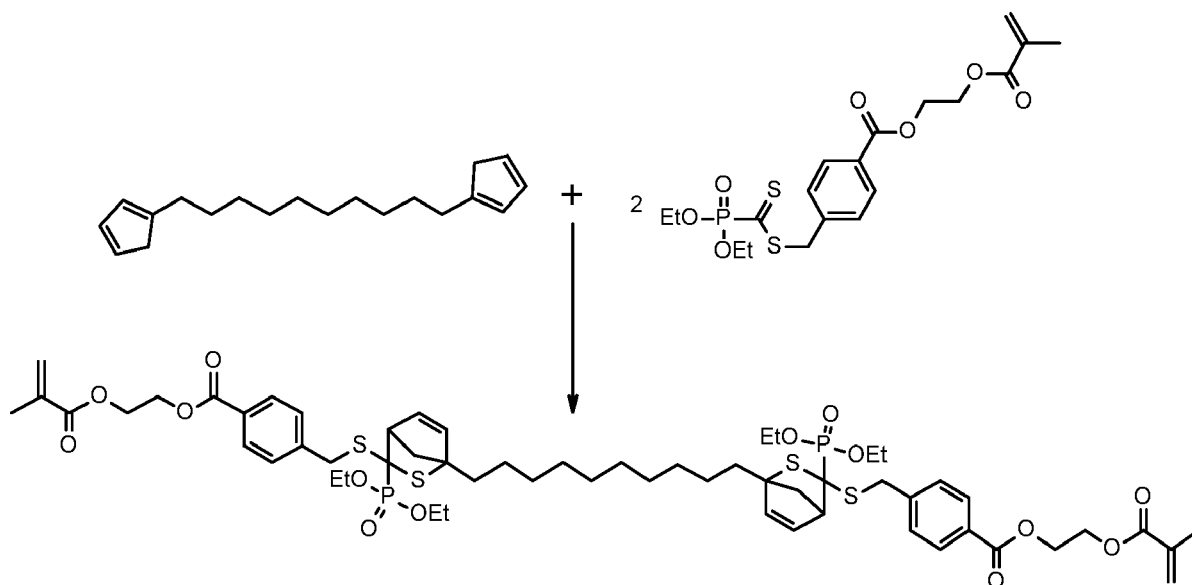
- 5 Los compuestos polimerizables termolábiles según la invención de fórmula I pueden producirse de manera sencilla. Así, la síntesis de grupos de aducto de hetero-Diels-Alder (grupos de aducto de HDA) según la invención puede tener lugar según la siguiente fórmula general:



- 10 Ejemplo concreto: Reacción de un ditioéster con ciclopentadieno:

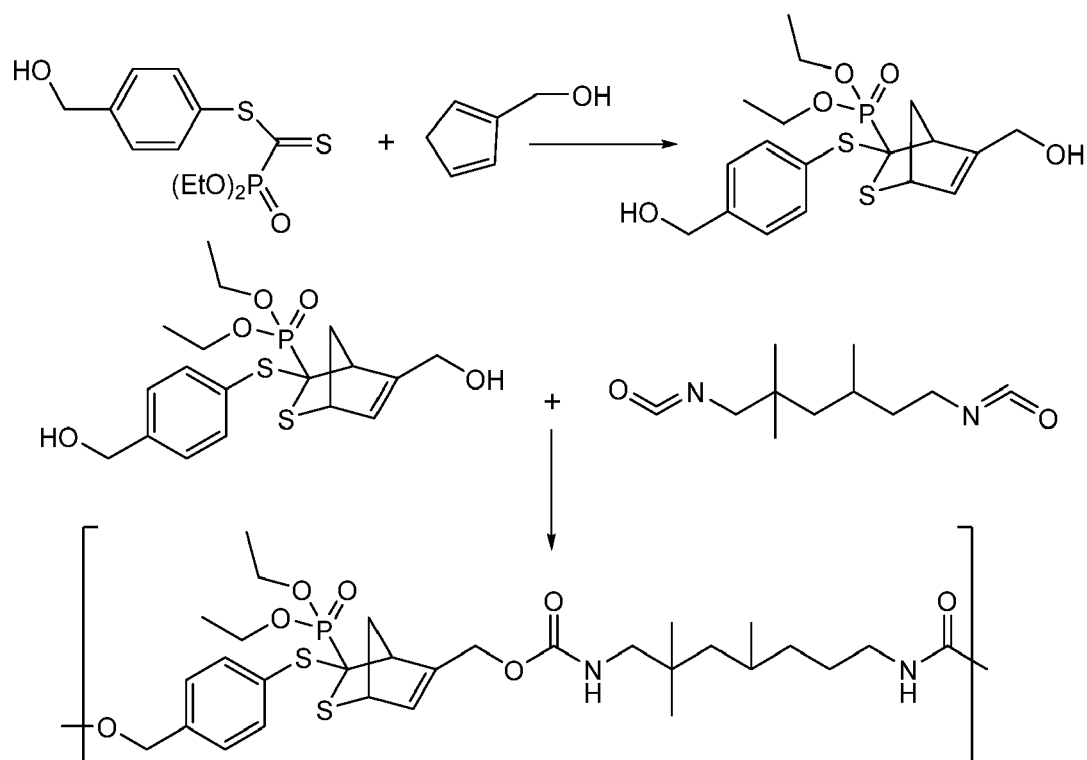


- 15 Si se hacen reaccionar compuestos con unidades constructivas de bis(dieno) con dienófilos, que contienen grupos susceptibles de polimerización, entonces se llega directamente a compuestos de fórmula general I, tales como, por ejemplo:



- 20 En el caso de la reacción de, por ejemplo, unidades constructivas de dieno funcionalizadas con grupos OH (por ejemplo, derivado de furano) y dienófilos (por ejemplo, ditioéster), se llega directamente a aductos de HDA, que pueden oligomerizarse mediante la reacción con compuestos difuncionales adecuados, por ejemplo, en el caso de los aductos de HDA funcionalizados con OH con diisocianatos o derivados de ácido dicarboxílico, utilizando para oligómeros terminados con OH un exceso de aducto de HDA:

25



5 Mediante la funcionalización de grupos terminales posterior de los oligómeros de aducto de HDA terminados con OH multifuncionales con grupos susceptibles de polimerización son accesibles entonces los compuestos de fórmula I.

10 Sustancias de partida adecuadas para la síntesis de los aductos de Diels-Alder o hetero-Diels-Alder di- o multifuncionales susceptibles de polimerización de fórmula general I son derivados de dieno adecuados, que se derivan sobre todo de derivados de butadieno-1,3, ciclopentadieno (Cp) o furano sustituidos. Una clase especial la representan los derivados de fotoenol, dado que en este caso la especie de dieno se forma en primer lugar *in situ*. Los fotoenoles pueden producirse a través de una síntesis de múltiples etapas de oxidación (D. M. Bauer, A. Rogge, L. Stolzer, C. Barner-Kowollik, L. Fruk, Chem. Commun. 2013, 49, 8626-8628), escisión de éter (K. K. Oehlenschlaeger, J. O. Mueller, N. B. Heine, M. Glassner, N. K. Guimard, G. Delaitre, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 762-766), síntesis de éter de Williamson (D. M. Bauer, A. Rogge, L. Stolzer, C. Barner-Kowollik, L. Fruk, Chem. Commun. 2013, 49, 8626-8628) y una saponificación (T. Pauloehrl, G. Delaitre, V. Winkler, A. Welle, M. Bruns, H. G. Börner, A. M. Greiner, M. Bastmeyer, C. Barner-Kowollik, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 1071-1074). Una serie de derivados de 1,3-butadieno pueden obtenerse comercialmente, tal como el 2,4-hexadien-1-ol o el ácido sórbico. Pueden sintetizarse derivados adicionales mediante reacciones de adición (W. M. Gramlich, G. Theryo, M. A. Hillmyer, Polym. Chem. 2012, 3, 1510-1516) como en el caso del 2-metilenebut-3-en-1-ol o mediante reacciones de sustitución (Y. Jing, V. V. Sheares, Macromolecules 2000, 33, 6255-6261) como en el caso del 3-metilen-4-pentenitrilo. Pueden producirse derivados de Cp adecuados, por ejemplo, mediante reacciones de sustitución a partir de los derivados sustituidos con bromo correspondientes con NaCp (S. Bian, A. M. Scott, Y. Cao, Y. Liang, S. Osuna, K. N. Houk, A. B. Braunschweig, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 9240-9243) o NiCp₂ (M. Langer, J. Brandt, A. Lederer, A. S. Goldmann, F. H. Schacher, C. Barner-Kowollik, Polym. Chem. 2014, 5, 5330-5338). Pueden obtenerse comercialmente derivados de Cp tal como (1-metil-2,4-ciclopentadien-1-il)metanol. Derivados de furano accesibles comercialmente son, por ejemplo, furfural, alcohol furfurílico o ácido furoico (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed. vol. A 12, VCH, Weinheim etc. 1989, 119 y siguientes). Pueden producirse derivados de furano sustituidos mediante la síntesis de Paal-Knorr mediante el calentamiento de 1,4-dicetocompuestos correspondientes (véase W. Walter, W. Francke, Beyer-Walter Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart y Leipzig 2004, 24ª ed., pág. 769).

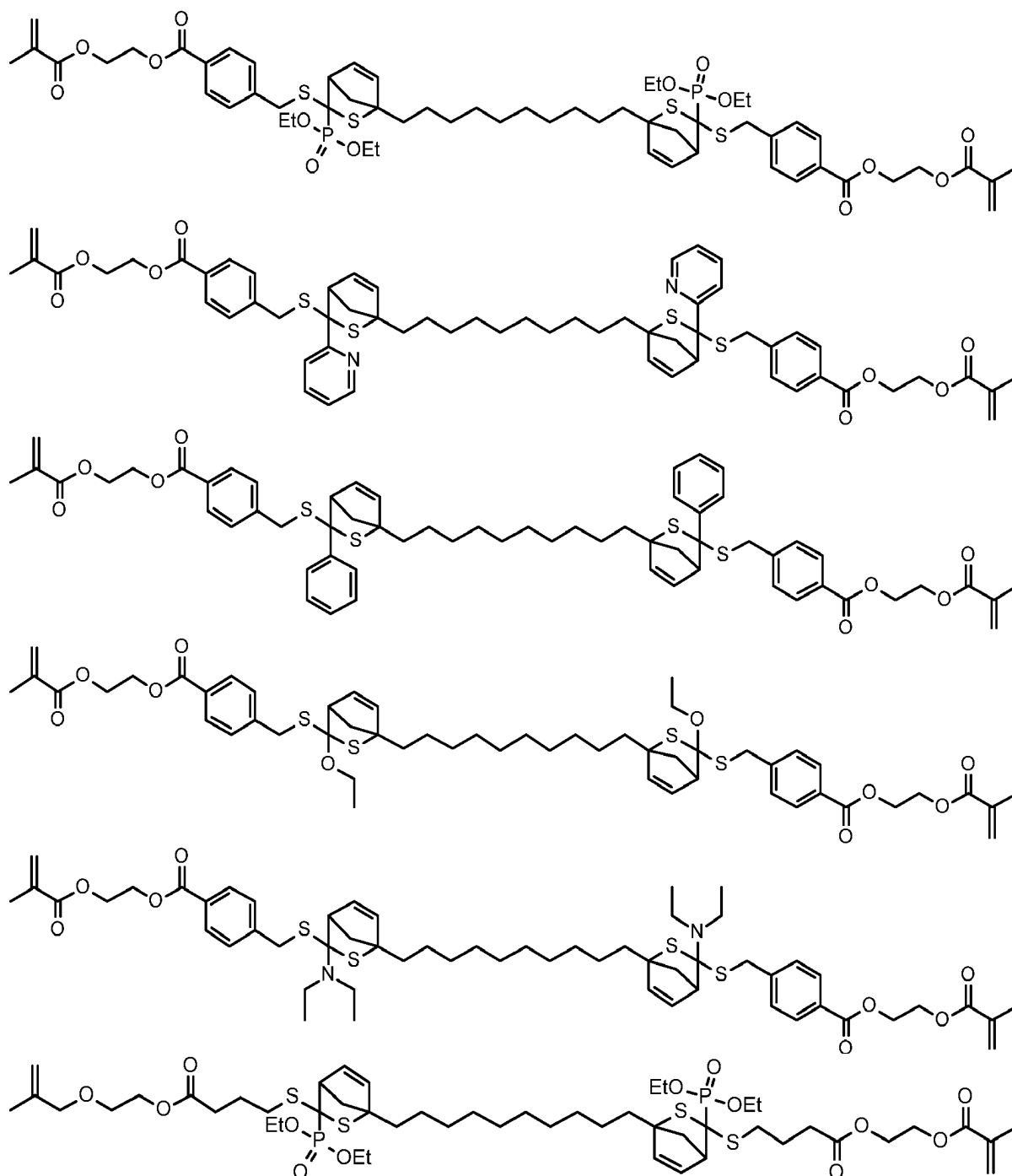
35 Para la síntesis de los aductos de hetero-Diels-Alder di- o multifuncionales susceptibles de polimerización de fórmula I son dienófilos particularmente adecuados los derivados de tioéster, tales como, por ejemplo, ácido 4-(((diatoxi-fosforil)carbonotioil)tio)metil)-benzoico o ácido 4-(((piridin-2-carbonotioil)tio)metil)-benzoico, que pueden producirse a través de reacciones de sustitución o metátesis de sales (A. Alberti, M. Benaglia, M. Laus, K. Sparnacci, J. Org. Chem. 2002, 67, 7911-7914). Los tioaldehídos que se producen durante la escisión fotoquímica de sulfuros de fenacilo pueden utilizarse igualmente como dienófilos (M. Glassner, K. K. Oehlenschlaeger, A. Welle, M. Bruns, C. Barner-Kowollik, Chem. Commun. 2013, 49, 633-635).

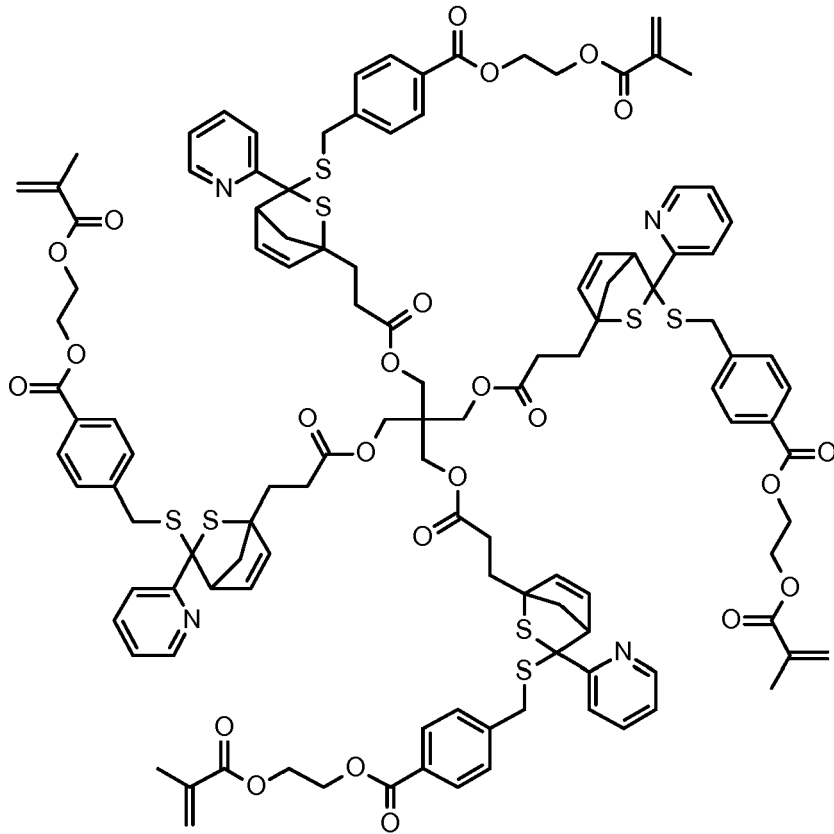
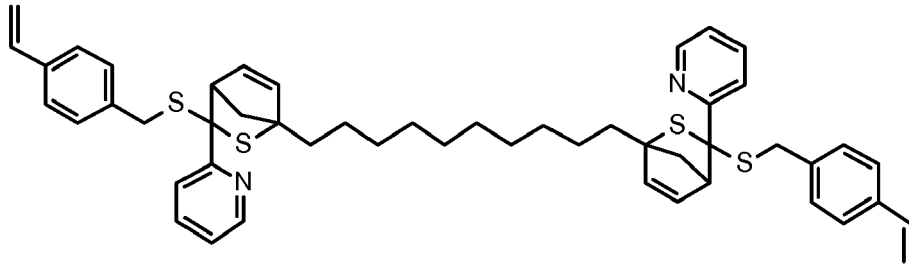
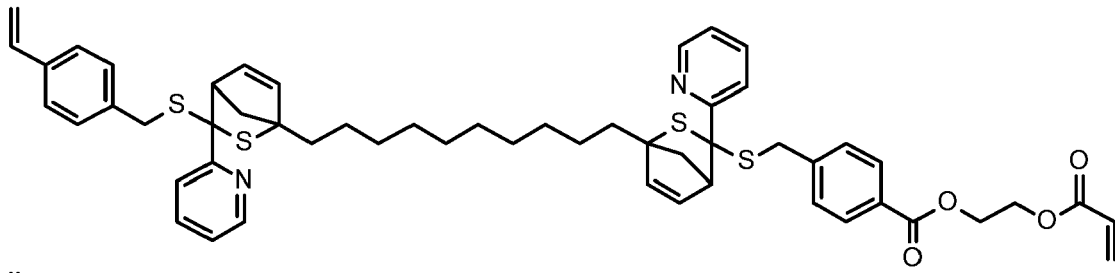
40

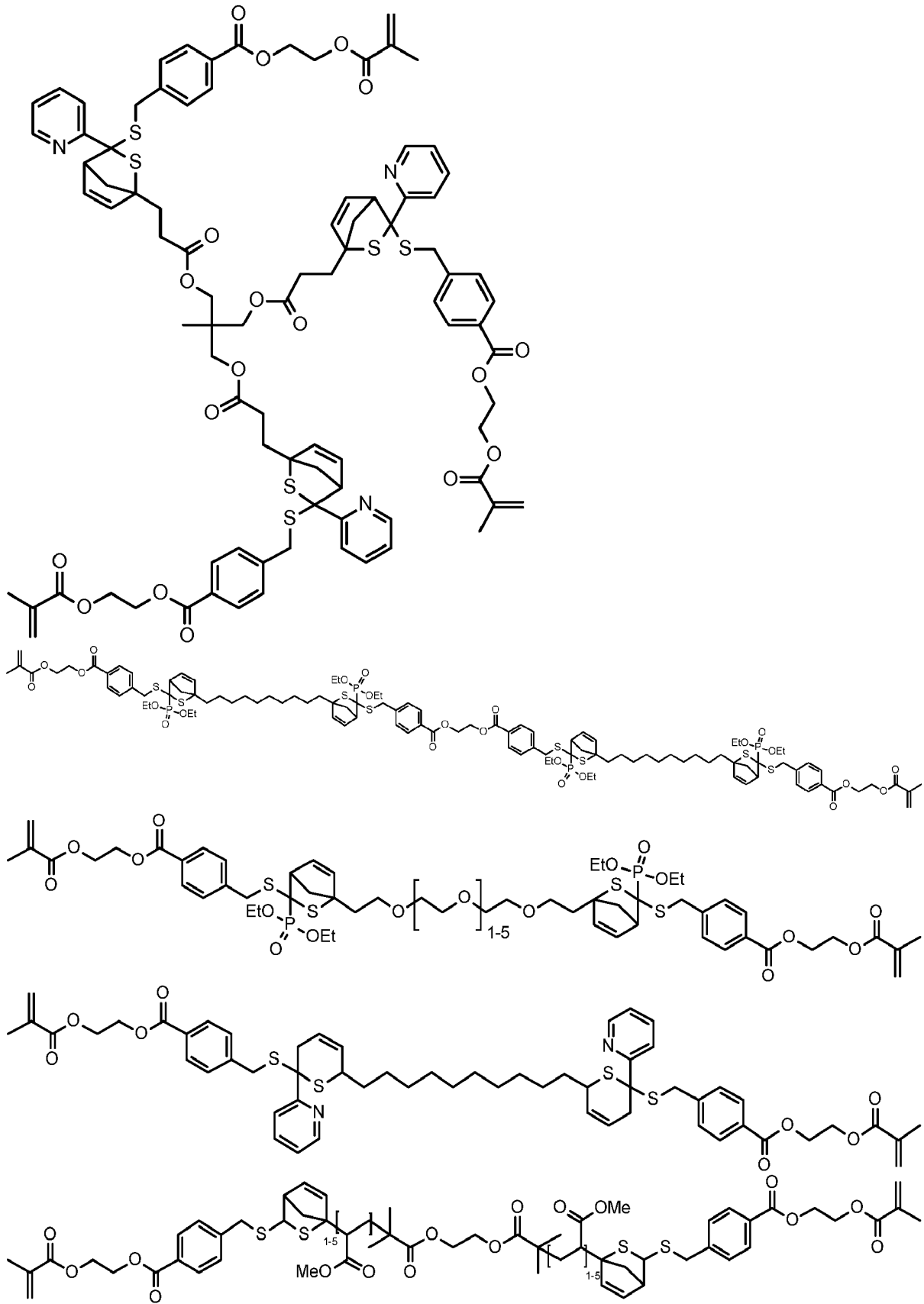
Pueden producirse mediante la reacción de bromuros de fenacilo con tioles (G. A.-N. Gohar, S. N. Khattab, O. O. Farahat, H. H. Khalil, *J. Phys. Org. Chem.* 2012, 25, 343-350). En general, los dienófilos con un grupo que atrae electrones en conjugación para el doble enlace, tales como, por ejemplo, maleimidas sustituidas (A. S. Quick, H. Rothfuss, A. Welle, B. Richter, J. Fischer, M. Wegener, C. Barner-Kowollik, *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 3571-3580) son adecuados para reacciones de (hetero-)Diels-Alder.

Las reacciones de hetero-Diels-Alder transcurren normalmente con la utilización de un catalizador tal como, por ejemplo, $ZnCl_2$ (véase M. Langer, J. Brandt, A. Lederer, A. S. Goldmann, F. H. Schacher, C. Barner-Kowollik, *Polym. Chem.* 2014, 5, 5330-5338) o TFA (A. J. Inglis, L. Nebhani, O. Altintas, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* 2010, 43, 5515-5520) o también sin catalizador (M. Glassner, G. Delaitre, M. Kaupp, J. P. Blinco, C. Barner-Kowollik, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 7274-7277). Como medio de reacción pueden utilizarse tanto disolventes orgánicos como agua.

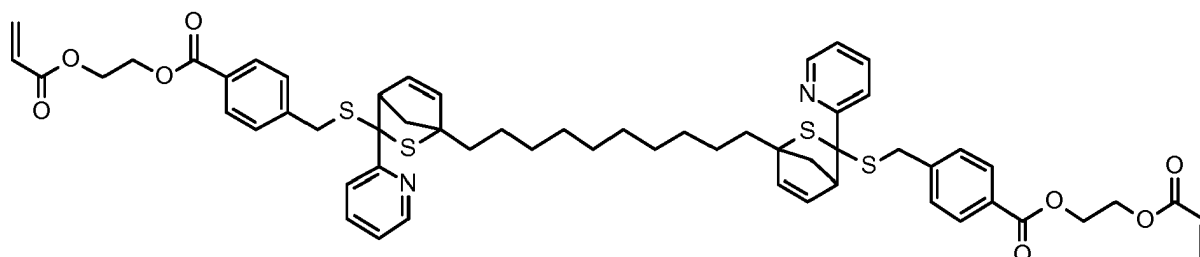
Ejemplos de los compuestos polimerizables termolábiles según la invención de fórmula I son:







5



Las composiciones según la invención contienen además del compuesto polimerizable termolábil de fórmula I preferentemente uno o varios monómeros polimerizables por radicales adicionales (comonómeros), en particular derivados de ácido (met)acrílico mono- o polifuncionales. Por derivados de ácido (met)acrílico monofuncionales se entienden compuestos con un, por derivados de ácido (met)acrílico polifuncionales con dos o más, preferentemente de 2 a 4, grupos ácido (met)acrílico. Los monómeros polifuncionales presentan una acción reticulante.

Derivados de ácido (met)acrílico mono- o polifuncionales preferidos según la invención son (met)acrilato de metilo, etilo, hidroxietilo, butilo, bencilo, tetrahidrofurfurilo o isobornilo, di(met)acrilato de bisfenol A, Bis-GMA (un producto de adición de ácido metacrílico y diglicidil éter de bisfenol A), UDMA (un producto de adición de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno), di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol y di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol.

Derivados de ácido (met)acrílico mono- o polifuncionales particularmente preferidos son acrilamidas N-mono- o -disustituidas tales como N-etilacrilamida, N,N-dimetacrilamida, N-(2-hidroxietil)acrilamida o N-metil-N-(2-hidroxietil)acrilamida, metacrilamidas N-monosustituidas tales como N-etilmetacrilamida o N-(2-hidroxietil)metacrilamida así como N-vinilpirrolidona y alil éter. Estos monómeros se caracterizan por una alta estabilidad a la hidrólisis y son adecuados debido a su viscosidad relativamente reducida particularmente como monómeros diluyentes.

Derivados de ácido (met)acrílico polifuncionales preferidos con alta estabilidad de hidrólisis son pirrolidonas de reticulación tal como 1,6-bis-(3-vinil-2-pirrolidoniil)-hexano, bisacrilamidas tales como metilen- o etilenbisacrilamida y bis(met)acrilamidas tales como N,N'-di(1,3-bis-(acrilamido)-propano), 1,3-bis(metacrilamido)-propano, 1,4-bis-(acrilamido)-butano o 1,4-bis(acriloil)-piperazina, que pueden sintetizarse mediante la reacción de las diaminas correspondientes con cloruro del ácido (met)acrílico.

Las composiciones según la invención pueden contener como comonómeros también monómeros reticulantes termolábiles adicionales. Los monómeros reticulantes termolábiles presentan al menos un grupo termolábil entre dos grupos polimerizables. Ejemplos son (met)acrilatos o (met)acrilamidas polifuncionales con al menos un grupo termolábil entre dos grupos (met)acrilo. A este respecto, como grupos termolábiles se tienen en cuenta en particular grupos alcoxiamina, éster de oxima, oximauretano o azo termolábiles, peróxidos y disulfonas. Ejemplos son los productos de reacción de N-hidroxi-(met)acrilamida con di- o trisocianatos tales como 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), 1,6-diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno o el trímero de HDI así como productos, que se obtienen mediante la reacción estequiométrica de di- o trisocianatos con ésteres del ácido 1-hidroximetilacrílico tal como éster etílico del ácido 1-hidroximetilacrílico o con α -cetoéster(met)acrilatos tal como metacrilato de 2-acetoacetoxietilo. También son particularmente adecuados monómeros reticulantes termolábiles que liberan gas. Ejemplos son los productos de esterificación del ácido azobis(4-cianoaléxico) con (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo o (met)acrilato de hidroxipropilo o con N-(hidroxialquil)(met)acrilamidas tales como N-(5-hidroxipentil)metacrilamida o N-metil-N-(2-hidroxietil)acrilamida.

Las composiciones según la invención pueden contener preferentemente además del compuesto polimerizable termolábil de fórmula I y dado el caso los comonómeros mencionados anteriormente también aditivos activos en la transferencia de cadenas de radicales, que influyen en la estructura de los polimerizados, sobre todo en la masa molar, la distribución de masa molar, la densidad de red y posibilitan el ajuste de propiedades tales como la temperatura de transición vítrea, la anchura de la transición vítrea, la tenacidad al golpe y a la fractura. Aditivos activos en la transferencia de cadenas de radicales preferidos son ditioésteres, tritiocarbonatos, alilsulfonas, ésteres de vinilsulfona u otros reactivos de RAFT conocidos (RAFT = *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*, transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible).

Las composiciones según la invención pueden contener preferentemente además del compuesto polimerizable termolábil de fórmula I y dado el caso los comonómeros mencionados anteriormente también monómeros que contienen grupos ácido, polimerizables por radicales (monómeros de adhesión). Grupos ácido preferidos son grupos ácido carboxílico, grupos ácido fosfónico, grupos ácido fosfórico y grupos ácido sulfónico.

Monómeros preferidos con ácidos carboxílicos polimerizables son ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico,

ácido 2-(hidroximetil)acrílico, anhídrido del ácido 4-(met)acriloxietiltrimelítico, ácido 10-metacriloiloxidecilmalónico, N-(2-hidroxi-3-metacriloiloxipropil)-N-fenilglicina y ácido 4-vinilbenzoico.

5 Monómeros preferidos con grupos ácido fosfónico polimerizables son ácido vinilfosfónico, ácido 4-vinilfenilfosfónico, ácido 4-vinilbencilfosfónico, ácido 2-metacriloiloxietilfosfónico, ácido 2-metacrilamidoetilfosfónico, ácido 4-metacrilamido-4-metil-pentilfosfónico, ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico, éster etílico y 2,4,6-trimetilfenílico del ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico.

10 Monómeros preferidos con grupos ácido fosfórico polimerizables son mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacriloiloxipropilo, mono- o -dihidrogenofosfato de 2-metacriloiloxietilo, hidrogenofosfato de 2-metacriloiloxietilfenilo, fosfato de dipentaeritritolpentametacriloiloxilo, dihidrogenofosfato de 10-metacriloiloxidecilo, éster mono-(1-acriloil-piperidin-4-ílico) del ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de 6-(metacrilamido)hexilo y dihidrogenofosfato de 1,3-bis-(N-acriloil-N-propil-amino)-propan-2-ilo.

15 Monómeros preferidos con grupos ácido sulfónico polimerizables son ácido vinilsulfónico, ácido 4-vinilfenilsulfónico y ácido 3-(metacrilamido)-propilsulfónico.

20 Preferentemente se utilizan mezclas de los monómeros mencionados anteriormente. Las mezclas de monómeros preferidas contienen con respecto al peso total de la mezcla de monómeros:

del 1 al 90% en peso, preferentemente del 5 al 80% en peso, de manera particularmente preferida del 5 al 70 de compuesto de fórmula I,

25 del 0 al 70% en peso, preferentemente del 1 al 60% en peso, de manera particularmente preferida del 5 al 50 y de manera muy particularmente preferida del 10 al 30% en peso de comonomero y en particular (met)acrilatos mono- y/o polifuncionales,

30 del 0 al 70% en peso, preferentemente del 1 al 60% en peso y de manera particularmente preferida del 5 al 50% en peso de monómero reticulante termolábil adicional y del 0 al 40% en peso, preferentemente del 1 al 30% en peso y de manera particularmente preferida del 5 al 20% en peso de monómero de adhesión.

Mezclas de monómeros particularmente preferidas (en cada caso con respecto al peso total de la mezcla de monómeros) se reproducen en la siguiente tabla:

Componente (% en peso)	A	B	C	D	E	F
Compuesto de fórmula I	1-90	5-80	5-70	5-70	5-70	5-70
Comonomero, en particular (met)acrilato mono- y/o polifuncional	0-70	0-60	1-60	5-60	5-50	0-30
Monómero reticulante termolábil adicional	0-70	0-50	0-50	5-50	5-50	5-50
Monómero de adhesión	0-40	0-30	0-30	0-20	0-20	0-30

35 Además, las composiciones según la invención contienen preferentemente también un iniciador para la polimerización por radicales.

40 Para iniciar la fotopolimerización por radicales en particular en el caso de compuestos termolábiles de fórmula I se utilizan preferentemente benzofenona, benzoína así como sus derivados o α -dicetonas o sus derivados tales como 9,10-fenantrenquinona, 1-fenil-propano-1,2-diona, diacetilo o 4,4'-diclorobencilo. Se utilizan de manera particularmente preferida alcanforquinona y 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona y de manera muy particularmente preferida α -dicetonas en combinación con aminas tales como éster del ácido 4-(dimetilamino)-benzoico, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetil-sim-xilidina o trietanolamina como agente reductor. También son particularmente adecuados los fotoiniciadores de Norrish de tipo I, en particular óxidos de acil- o bisacilfosfina, compuestos de monoaciltrialquil- o diacildialquilgermanio tales como benzoiltrimetilgermanio, dibenzoildietilgermanio o bis-(4-metoxibenzoil)dietilgermanio. A este respecto, pueden utilizarse también mezclas de los diferentes fotoiniciadores tales como, por ejemplo, dibenzoildietilgermanio en combinación con alcanforquinona y éster etílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico.

50 Como iniciadores para una polimerización realizada a temperatura ambiente se utilizan preferentemente combinaciones de iniciadores redox tales como, por ejemplo, combinaciones de peróxido de benzoilo con N,N-dimetil-sim-xilidina o N,N-dimetil-p-toluidina. Además, también son particularmente adecuados sistemas redox compuestos por peróxidos y tales agentes reductores tales como, por ejemplo, ácido ascórbico, barbituratos o ácidos sulfínicos.

55 Las composiciones según la invención pueden contener además un aditivo que libera gas térmicamente. Aditivos que liberan gas adecuados son, por ejemplo, azocompuestos tales como azodicarbonamida, 2,2'-azobisisobutironitrilo o ácido 2,2'-azobis(4-ciano-pentanoico), N-nitrosocompuestos, hidrazidas tal como

bencenosulfonilhidrazida, peróxidos tales como peróxido de dicumeno o ácido acetoadicarboxílico. Ejemplos de tales compuestos se describen, por ejemplo, en St. Quinn, *Plastics, Additives & Compounding* 2001, 3, 16-21. A este respecto, la temperatura de disgregación puede ajustarse, por ejemplo, en el caso de los azocompuestos de manera en sí conocida mediante el patrón de sustituyentes (véase D. Braun, R. Jakobi, *Monatshefte Chemie* 1982, 113, 1403-1414).

Además, las composiciones según la invención pueden contener un aditivo, que puede transformar radiación electromagnética irradiada en calor. Tales denominados transformadores de radiación-calor son sustancias orgánicas, inorgánicas o metalorgánicas o componentes híbridos, que pueden transformar radiación UV, NIR o IR, luz visible, radiación de microondas o de radioondas en calor, para escindir grupos termolábiles. Ejemplos de estos son colorantes y pigmentos que absorben radiación UV, NIR o IR. Ejemplos de colorantes que absorben en el rango IR son colorantes azoicos, de metina, de antraquinona o de forfirina. Ejemplos de pigmentos que absorben radiación NIR son óxido de antimonio y de indio-estaño, pigmentos de ftalocianina, negro de carbón, complejos de Ni- y Pt-ditioles. Ejemplos de compuestos que absorben en el rango UV son benzotriazoles, triazinas, benzofenonas, cianoacrilatos, derivados del ácido salicílico y fotoestabilizadores de amina impedida (HALS, *Hindered Amine Light Stabilizers*). Ejemplos de aditivos, que absorben en el rango de frecuencia de las microondas (de 1 a 300 GHz) o radioondas (de 10 kHz a 1 GHz), son sustancias cerámicas ferromagnéticas, las denominadas ferritas, que están constituidas por los óxidos de hierro hematita (Fe_2O_3) o magnetita (Fe_3O_4) y óxidos adicionales, por ejemplo, de los metales Zn, Mn, o Ni y están disponibles comercialmente como polvo.

Además, las composiciones según la invención contienen para mejorar las propiedades mecánicas o para ajustar la viscosidad preferentemente también partículas de carga orgánicas o inorgánicas. Cargas particuladas inorgánicas preferidas son materiales esféricos amorfos a base de óxidos tales como ZrO_2 y TiO_2 u óxidos mixtos a partir de SiO_2 , ZrO_2 y/o TiO_2 con un tamaño de partícula promedio comprendido entre 0,005 y 2 μm , preferentemente entre 0,1 y 1 μm , cargas nanoparticuladas o microfinas tales como ácido silícico pirógeno o ácido silícico de precipitación con un tamaño de partícula promedio comprendido entre 5 y 200 nm, preferentemente entre 10 y 100 nm, micropulvos tales como polvo de cuarzo, de vitrocerámica o de vidrio con un tamaño de partícula promedio comprendido entre 0,01 y 10 μm , preferentemente entre 0,1 y 1 μm , así como cargas opacas a los rayos X tales como trifluoruro de iterbio u óxido de tántalo (V) nanoparticulado o sulfato de bario con un tamaño de partícula promedio comprendido entre 10 y 1000 nm, preferentemente entre 100 y 300 nm.

Además, las composiciones según la invención pueden contener aditivos adicionales, sobre todo disolventes tales como agua o etanol o mezclas de disolventes correspondientes, así como, por ejemplo, estabilizadores, sustancias aromáticas, colorantes, sustancias activas microbicidas, aditivos que ceden iones fluoruro, blanqueadores ópticos o plastificantes.

Se prefieren particularmente composiciones a base de un compuesto polimerizable termolábil de fórmula I, que contienen los siguientes componentes:

- a) del 0,1 al 50% en peso, en particular del 1 al 40% en peso, preferentemente del 2 al 30% en peso y de manera particularmente preferida del 5 al 30% en peso de compuesto de fórmula I,
- b) del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 3,0% en peso y de manera particularmente preferida del 0,2 al 2% en peso de iniciador,
- c) del 0 al 95% en peso, preferentemente del 5 al 95% en peso y de manera particularmente preferida del 5 al 90% en peso de comonomero,
- d) del 0 al 10% en peso, en particular del 0,1 al 5% en peso y preferentemente del 0,2 al 3% en peso de aditivo.

Las resinas de polimerización cargadas y materiales compuestos a base de los compuestos según la invención de fórmula I contienen preferentemente los siguientes componentes:

- a) del 0,1 al 50% en peso, en particular del 1 al 40% en peso y preferentemente del 1 al 20% en peso de compuesto de fórmula I,
- b) del 0,01 al 10% en peso y en particular del 0,1 al 3% en peso de iniciador,
- c) del 1 al 80% en peso, en particular del 1 al 60% en peso y preferentemente del 5 al 50% en peso de comonomero,
- d) del 5 al 90% en peso y en particular del 20 al 90 de carga,
- e) del 0 al 10% en peso, en particular del 0,1 al 5% en peso y preferentemente del 0,2 al 3% en peso de aditivo.

Los materiales dentales a base de los compuestos según la invención de fórmula I contienen preferentemente los

siguientes componentes:

- a) del 0,1 al 50% en peso, en particular del 1 al 40% en peso, preferentemente del 2 al 30% en peso y de manera particularmente preferida del 5 al 30% en peso de compuesto de fórmula I,
- b) del 0,01 al 10% en peso, en particular del 0,1 al 3,0% en peso y preferentemente del 0,2 al 2% en peso de iniciador,
- c) del 0 al 80% en peso, en particular del 1 al 60% en peso y preferentemente del 5 al 50% en peso de comonomero,
- d) del 0 al 80% en peso de carga,
- e) del 0 al 70% en peso de disolvente y
- f) del 0 al 10% en peso, en particular del 0,1 al 5% en peso y preferentemente del 0,2 al 3% en peso de aditivo.

A este respecto, el contenido de carga preferido depende de la aplicación deseada. Los adhesivos contienen preferentemente del 0 al 20% en peso y los cementos y materiales compuestos preferentemente del 20 al 80% en peso de carga.

Esto es aplicable igualmente para el contenido de disolvente. Los adhesivos contienen preferentemente del 0 al 60% en peso y de manera particularmente preferida del 1 al 50% en peso de disolvente. Se prefieren las composiciones que contienen agua como disolvente. Se prefieren particularmente las composiciones que contienen del 0 al 20% en peso y en particular del 1 al 10% en peso de agua.

Pueden influirse de manera dirigida en las propiedades de despegado de composiciones a base de los compuestos según la invención de fórmula I mediante la composición de los materiales. El ajuste de una composición adecuada para un determinado propósito pertenece al conocimiento y la habilidad general del experto en la técnica. Así, con la concentración de componentes termolábiles, es decir de los compuestos de fórmula I así como dado el caso reticulantes termolábiles adicionales o aditivos que liberan gas en el adhesivo o cemento, aumenta la capacidad para el despegado dirigido mediante el calentamiento. Además, mediante la selección de los comonomeros también pueden variarse las propiedades despegado. A este respecto, mediante la selección de monómeros puede influirse de manera dirigida en el intervalo de transición vítrea y con ello en el intervalo de ablandamiento de los polimerizados. Además, con el porcentaje de monómeros de reticulación o mediante la adición de monómeros monofuncionales pueden variarse la densidad de reticulación y con ello también la solidez y el módulo E.

También es objeto de la invención la utilización de una composición polimerizable según la invención como material dental o para la producción de un material dental, en particular de un adhesivo, cemento o material compuesto de empaste, así como la utilización de un compuesto polimerizable termolábil de fórmula I para la producción de materiales dentales, preferentemente adhesivos, cementos o materiales compuestos de empaste y de manera particularmente preferida adhesivos, cementos o materiales compuestos de empaste autocorrosivos.

Los compuestos según la invención de fórmula I pueden utilizarse también para la producción de materiales con propiedades de autocurado. A este respecto, mediante el atemperado dirigido de tales materiales puede variarse la estructura de red polimérica y reducirse tensiones o eliminarse microgrietas. Además, los compuestos de fórmula I pueden utilizarse para la producción de cuerpos moldeados estereolitográficos. Así, los cuerpos verdes cerámicos producidos de manera estereolitográfica basados en los mismos pueden mostrar un comportamiento de despegado mejorado. En el caso de cuerpos moldeados poliméricos o compuestos contruidos de manera estereolitográfica a base de los compuestos según la invención de fórmula I pueden reducirse de manera controlada las tensiones internas mediante un tratamiento térmico. Los modelos de cera producidos de manera estereolitográfica, que contienen una red polimérica a base de los compuestos según la invención de fórmula I, pueden retirarse de nuevo fácilmente, al degradarse la red polimérica a temperatura elevada y pudiendo fluir entonces la cera.

Además, los compuestos de fórmula I pueden utilizarse para la producción de elementos de montaje y de fijación químicamente reversibles, para el anclaje reversible de materiales o herramientas, tales como en particular tacos, anclajes, tornillos, herrajes u otros elementos de unión en mampostería, hormigón, construcción ligera u otros elementos constructivos.

Por tanto, también es objeto de la invención la utilización de una composición polimerizable según la invención como resina de polimerización, en particular como adhesivo, material compuesto o material de estereolitografía, o para la producción de un polimerizado, en particular de una pieza moldeada, durómetro, elemento de montaje o de fijación, así como la utilización de un compuesto polimerizable termolábil de fórmula I para la producción de una resina de polimerización o polimerizado y en particular para la producción de un adhesivo, material compuesto, material de estereolitografía, pieza moldeada, durómetro o elemento de montaje o de fijación. A continuación, se

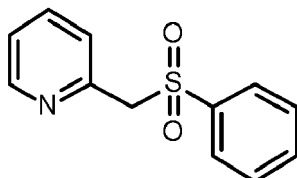
explicará más detalladamente la invención mediante ejemplos de realización.

Ejemplos de realización

5 Ejemplo 1

Síntesis de bis-1,10-(10-(3-(4-[2-(metacrililoiloxi)-etoxicarbonil]-bencilsulfanil]-3-piridin-2-il-2-tia-biciclo[2.2.1]hept-5-en-1-ilmetil))-decano

10 1ª etapa: 2-Bencenosulfonilmetilpiridina

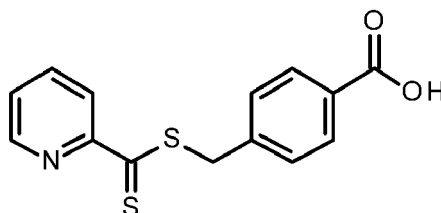


15 Se mezcló una suspensión de hidrocloruro de 2-(clorometil)piridina (32,81 g, 0,20 mol) en acetonitrilo (AN, 200 ml) con fenilsulfonato de sodio (49,24 g, 0,30 mol), bromuro de tetrapropilamonio (10,64 g, 40,0 mmol) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DABCO, 30,44 g, 0,20 mol). Se calentó la mezcla de reacción 16 h a reflujo y a continuación se concentró en el rotavapor. Se llevó el residuo a diclorometano (DCM, 200 ml), se lavó con disolución de NaCl acuosa saturada (3x 100 ml), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro, se filtró y se concentró en el rotavapor hasta aproximadamente la mitad del volumen. Se filtró la disolución marrón a través de una capa de gel de sílice (SiO₂, acetato de etilo). Se obtuvieron 41,55 g (rendimiento del 89%) de 2-bencenosulfonilmetilpiridina como sólido amarillento.

25 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃; δ, ppm): 4,56 (s, 2H), 7,21-7,24 (m, 1H), 7,42-7,48 (m, 3H), 7,58-7,62 (m, 1H), 7,66-7,70 (m, 3H), 8,41-8,42 (m, 1H).

¹³C-RMN (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 64,6, 123,4, 125,7, 128,4, 129,0, 133,8, 136,7, 138,2, 148,8, 149,7.

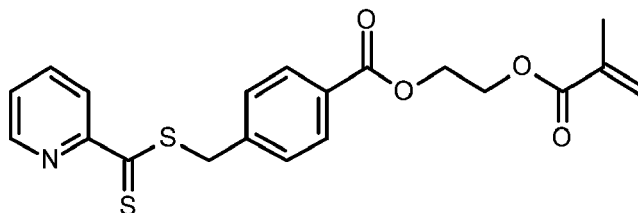
2ª etapa: Ácido 4-(piridin-2-carbotioilsulfanilmetil)-benzoico



30 A una suspensión de 2-bencenosulfonilmetilpiridina (40,64 g, 0,174 mol) y azufre (16,76 g, 0,523 mol) en AN (500 ml) se le añadió gota a gota con enfriamiento con hielo una disolución de DABCO (79,56 g, 0,523 mol) en AN (100 ml). Tras finalizar la adición se agitó la disolución roja oscura 22 h a temperatura ambiente (TA), entonces se añadió en porciones ácido 4-(bromometil)-benzoico (37,46 g, 0,174 mol). Se agitó la mezcla de reacción 4 h más a temperatura ambiente y entonces se mezcló con ácido clorhídrico (2 N; 200 ml) (pH = 1). Se filtró la suspensión. Se lavó el residuo de filtración con AN (100 ml). Se mezcló el filtrado con metil-*tert*-butil éter (MtBE, 200 ml) y disolución de NaCl acuosa saturada (100 ml) y se separaron las fases. Se lavó la fase orgánica con disolución de NaCl acuosa saturada (2x 100 ml). Las fases acuosas combinadas volvieron a extraerse con MtBE (100 ml). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na₂SO₄ anhidro, se filtraron y se concentraron en el rotavapor. Se combinó el residuo con el residuo de filtración obtenido anteriormente, se mezcló con AN (200 ml) y se agitó a TA. Tras 4 h se filtró la suspensión. Se lavó el residuo de filtración con AN (50 ml) y se secó en la estufa de secado a vacío (50°C, 125 mbar). Se obtuvieron 44,95 g (rendimiento del 89%) de ácido 4-(piridin-2-carbotioilsulfanilmetil)-benzoico como sólido rojo.

45 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃; δ, ppm): 4,66 (s, 2H), 7,56-7,58 (m, 2H), 7,70-7,73 (m, 1H), 7,9 -7,96 (m, 2H), 7,00-8,03 (m, 1H), 8,26-8,28 (m, 1H), 8,66-8,68 (m, 1H), 13,03 (s, 1H).

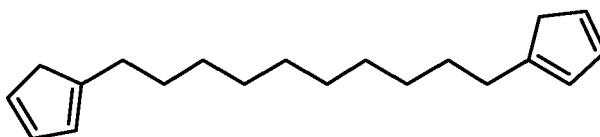
50 ¹³C-RMN (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 39,6, 121,9, 127,8, 129,4, 129,5, 129,9, 137,7, 140,6, 148,3, 155,3, 166,9, 226,0.

3ª etapa: Éster 2-(metacrililoixi)-etílico del ácido 4-(piridin-2-carbotioilsulfanilmetil)-benzoico

5 Se enfrió una suspensión de ácido 4-(piridin-2-carbotioilsulfanilmetil)-benzoico (10,39 g, 35,9 mmol), metacrilato de hidroxietilo (4,67 g, 35,9 mmol) y *N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP, 0,60 g, 5,0 mmol) en DCM (100 ml) hasta 0°C. Se añadió hidrocloreto de 3-(etiliminometilidenamino)-*N,N*-dimetil-propan-1-amina (EDC*HCl, 8,26 g, 43,1 mmol) y se agitó la mezcla de reacción 1 h a 0°C y 16 h a TA. Se filtra la disolución de reacción roja a través de una capa de gel de sílice (SiO₂, DCM) y se concentró el filtrado en el rotavapor. El sólido rojo oleoso se mezcló con *n*-hexano (100 ml), se agitó 20 h a TA y se filtró. Se lavó el residuo de filtración con *n*-hexano (50 ml) y se secó en la estufa de secado a vacío (50°C, 125 mbar). Se obtuvieron 11,22 g (rendimiento del 78%) de éster 2-(metacrililoixi)-etílico del ácido 4-(piridin-2-carbotioilsulfanilmetil)-benzoico como sólido rojo claro (P.f.: 80-81°C).

15 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃; δ, ppm): 1,95 (s, 3H), 4,47-4,50 (m, 2H), 4,54-4,58 (m, 4H), 5,58-5,59 (m, 1H), 6,13-6,14 (m, 1H), 7,46-7,49 (m, 3H), 7,77-7,81 (m, 1H), 7,98-8,00 (m, 2H), 8,31-8,33 (m, 1H), 8,59-8,61 (m, 1H).

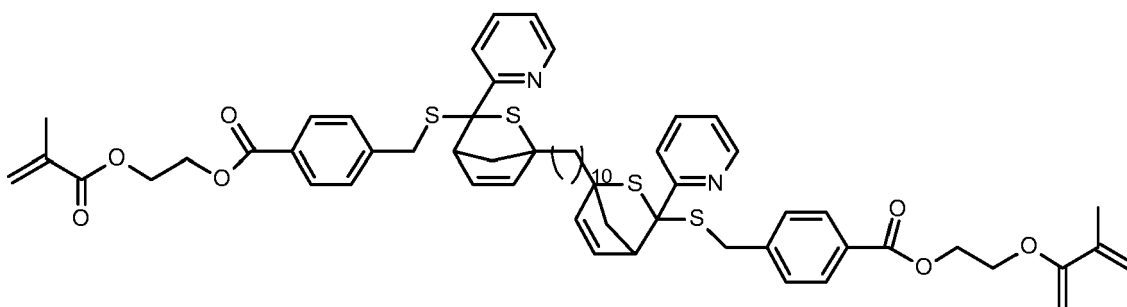
¹³C-RMN (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 18,3, 40,8, 62,4, 62,7, 122,3, 126,2, 127,0, 129,0, 129,5, 130,0, 135,9, 137,0, 141,0, 148,0, 156,1, 166,0, 167,1, 225,4.

4ª etapa: 1,10-Bis(ciclopentadienil)-decano (DiCp-decano)

25 A una disolución de dibromodecano (30,01 g, 0,10 mol) en THF anhidro (400 ml) se le añadió gota a gota a -5°C una disolución de ciclopentadienuro de sodio (2,0 M en THF, 100,0 ml, 0,20 mol). Tras finalizar la adición se continuó agitando la disolución marrón turbia 1 h a -5°C y a continuación a TA. Tras 20 h se filtró la suspensión a través de gel de sílice (SiO₂, acetato de etilo). Se concentró el filtrado en el rotavapor. Se disolvió el residuo en *n*-hexano (50 ml), se filtró de nuevo a través de una capa de gel de sílice (SiO₂, *n*-hexano) y se concentró el filtrado en el rotavapor. Se obtuvieron 22,64 g (rendimiento del 84%) de la mezcla de isómeros de 1,10-bis(ciclopentadienil)decano como aceite incoloro.

30 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃; δ, ppm): 1,22-1,34 (m, 12H), 1,46-1,58 (m, 4H), 2,29-2,42 (m, 4H), 2,79-2,96 (m, 4H), 5,95-6,46 (m, 6H).

35 ¹³C-RMN (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 29,0, 29,6, 29,6, 29,7, 29,8, 29,9, 30,0, 30,8, 41,2, 43,3, 125,7, 126,2, 130,4, 132,5, 133,6, 134,9, 147,5, 150,2.

5ª etapa: Bis-1,10-{10-(3-{4-[2-(metacrililoixi)-etoxicarbonil]-bencilsulfanil}-3-piridin-2-il-2-tia-biciclo[2.2.1]hept-5-en-1-ilmetil)}-decano

45 Se mezcló una disolución de éster 2-(metacrililoixi)-etílico del ácido 4-(piridin-2-carbotioilsulfanilmetil)-benzoico (16,06 g, 40,0 mmol) en cloroformo (80 ml) con cloruro de hidrógeno (~1,25 M en metanol, 32,0 ml, 40,0 mmol) y se agitó 5 min a TA. Se añadió gota a gota una disolución de 1,10-bis(ciclopentadienil)-decano (5,41 g; 20,0 mmol)

en cloroformo (20 ml) y se agitó la mezcla de reacción a TA. Tras 20 h se lavó la disolución con agua (3x 50 ml) y disolución de NaHCO₃ acuosa saturada (50 ml), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro, se filtró y se concentró en el rotavapor. La purificación por cromatografía en columna (SiO₂, DCM/acetato de etilo) dio como resultado 16,82 g (rendimiento del 78%) de la mezcla de isómeros de bis-1,10-{10-(3-{4-[2-(metacrililoiloxi)-etoxicarbonil]-bencil-sulfanil}-3-piridin-2-il-2-tia-biciclo[2.2.1]hept-5-en-1-ilmetil))-decano como aceite amarillento.

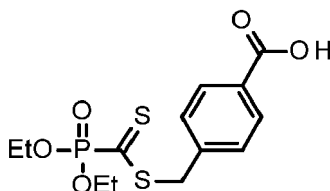
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃: δ, ppm): 0,86-1,72 (m, 20H), 1,94 (s, 6H), 2,81-4,22 (m, 10H), 4,35-4,64 (m, 8H), 5,24-6,42 (m, 4H), 5,58 (s, 2H), 6,13 (s, 2H), 6,93-8,57 (m, 16H).

¹³C-RMN (101 MHz, CDCl₃: δ, ppm): 18,3, 26,9, 28,7, 29,0, 29,1, 29,3, 29,5, 29,8, 29,9, 30,1, 33,5, 36,8, 37,2, 37,3, 49,7, 54,8, 56,5, 62,4, 62,5, 86,4, 121,4, 121,5, 124,9, 126,1, 126,2, 128,1, 128,9, 129,0, 129,0, 129,1, 129,6, 129,6, 135,9, 136,1, 136,3, 136,5, 143,7, 147,3, 152,9, 162,7, 166,1, 167,1.

Ejemplo 2

Síntesis de 4,4'-(((1,1'-(decan-1,10-diil)bis(3-(dietoxifosforil)-2-tiabiciclo[2.2.1]hept-5-en-3,1-diil))bis(sulfandiil))bis(metilen))dibenzoato de bis(2-(metacrililoiloxi)etilo) (líquido de DiHDA)

1ª etapa: Ácido 4-(((dietoxifosforil)carbonotioil)tio)metil)-benzoico (PDTMBA)

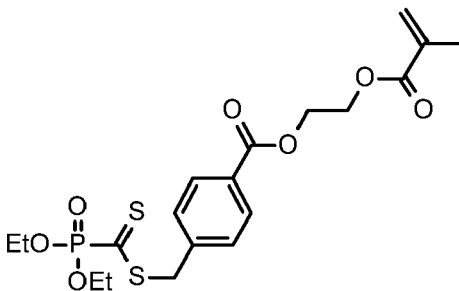


A una suspensión de 1,5 g de NaH (1,5 eq., 62 mmol) en 20 ml de THF (seco) se le añadió gota a gota una disolución de 5,3 ml de fosfito de dietilo (1,0 eq., 41 mmol, 5,7 g) en 40 ml de THF anhidro a TA. Tras finalizar el desprendimiento de H₂ se calentó 15 min hasta ebullición. A continuación se enfrió la mezcla de reacción hasta -90°C y se añadieron gota a gota 12,3 ml de disulfuro de carbono (CS₂, 5,0 eq., 205 mmol, 15,6 g). Se agitó 2 h a TA, tiñéndose la mezcla de reacción de marrón. Se añadieron 750 ml de THF. A continuación se añadió gota a gota lentamente una disolución de 10,0 g de ácido 4-bromometilbenzoico (1,1 eq., 46 mmol) en 75 ml de THF y se agitó 16 h a TA, tiñéndose la mezcla de reacción de violeta. Tras eliminar el disolvente se llevó el residuo a una mezcla de DCM y H₂O (1:1). Se separó la fase orgánica y se extrajo la fase acuosa con DCM. Se separon las fases orgánicas combinadas sobre Na₂SO₄ anhidro y se elimina el disolvente. Se purificó el producto a continuación por medio de cromatografía en columna (gel de sílice 60, ciclohexano:acetato de etilo:ácido acético (1:1:0,01). Se obtuvieron 4,3 g (rendimiento del 30%) de PDTMBA como un sólido violeta (P.f.: 113°C).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃: δ, ppm): 1,37 (t, 6H, OCH₂CH₃), 4,22-4,34 (m, 4H, OCH₂CH₃), 4,54 (s, 2H, SCH₂), 7,41 (d, 2H, ArH), 8,05 (d, 2H, ArH), 10,50 (sa, 1H, COOH).

¹³C-RMN (101 MHz, CDCl₃: δ, ppm): 16,40 (OCH₂CH₃), 40,00 (SCH₂), 65,14 (OCH₂CH₃), 129,34 (C_{ar}), 129,53 (C_{ar}), 130,79 (C_{ar}), 140,04 (C_{ar}), 170,73 (COOH), 226,92 (PC=S), 228,66 (PC=S).

2ª etapa: 4-(((Dietoxifosforil)-carbono-tioil)tio)metil)benzoato de 2-(metacrililoiloxi)etilo (MA-PDTMBA))

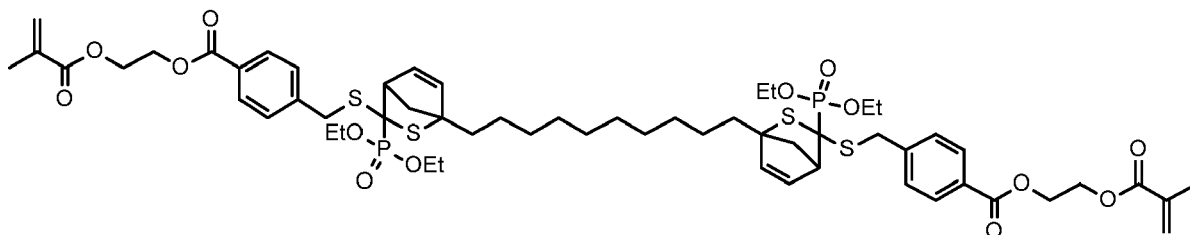


A una disolución de 2,0 g de PDTMBA (1,0 eq., 5,74 mmol) y 1,05 ml de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA, 1,5 eq., 8,61 mmol, 1,12 g) en DCM (seco) se le añadió gota a gota una disolución de 2,2 g de EDC*HCl (2,0 eq., 11,5 mmol) y 0,14 g de DMAP (0,2 eq., 1,15 mmol) en DCM (seco) a TA. Tras 20 h de agitación se lavó con disolución de NaHCO₃ y solución salina. A continuación se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se eliminó el disolvente. Se purificó el producto por medio de cromatografía en columna (gel de sílice 60, ciclohexano:EE (1:1)). Se obtuvieron 1,85 g (rendimiento del 70%) de MA-PDTMBA como líquido violeta.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 1,37 (t, 6H, OCH₂CH₃), 1,90 (s, 3H, CH₃C_{MA}), 4,22 - 4,34 (m, 4H, OCH₂CH₃), 4,42 - 4,58 (m, 4H, OCH₂CH₂O), 4,52 (s, 2H, SCH₂), 5,55 (d, 1H, CCH_{2,trans}), 6,10 (d, 1H, CCH_{2,cis}), 7,37 (d, 2H, ArH), 7,98 (d, 2H, ArH).

¹³C-RMN (101 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 16,40 (OCH₂CH₃), 18,40 (C_{MA}CH₃), 40,00 (SCH₂), 62,60 (OCH₂CH₂O), 65,14 (OCH₂CH₃), 126,27 (CH₂C_{MA}), 129,48 (C_{ar}), 129,65 (C_{ar}), 130,28 (C_{ar}), 136,03 (C_{MA}), 139,50 (C_{ar}), 165,90 (C_{ar}C=O), 167,26 (C_{MA}C=O), 227,18 (PC=S), 228,93 (PC=S).

4^a etapa: 4,4'-(((1,1'-(Decan-1,10-diil)-bis(3-(dietoxifosforil)-2-tiabiciclo[2.2.1]hept-5-en-3,1-diil))bis(sulfandiil))bis(metilen)dibenzoato de bis(2-(metacrililoiloxi)etilo) (ligador de DiHDA)



Se disolvieron 0,59 g de 1,10-DiCp-decano (del ejemplo 1, 4^a etapa, 1,0 eq., 2,17 mmol), 2,0 g de MA-PDTMBA (2,0 eq., 4,34 mmol) y 30 mg de ZnCl₂ (0,1 eq., 0,22 mmol) en acetato de etilo y se agitó 30 min a TA. A continuación, se lavó con agua y se eliminó el disolvente. Se obtuvieron 2,56 g (rendimiento del 99%) del ligador de DiHDA como líquido altamente viscoso incoloro.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 1,25-1,65 (m, 28H, OCH₂CH₃, C_{HDA}CH₂(CH₂)₄), 1,94 (s, 6H, CH₃C_{MA}), 1,95-2,18 (m, 4H, CH₂,puente de HDA), 2,18-2,50 (m, 4H, C_{HDA}CH₂(CH₂)₄), 3,35-3,68 (m, 2H, CH_{HDA}), 4,00-4,25 (m, 8H, OCH₂CH₃), 4,26-4,44 (m, 4H, SCH₂C_{ar}), 4,45-4,58 (m, 8H, OCH₂CH₂O), 5,52-5,60 (m, 1H, CH_{HDA-Db}), 5,58 (d, 2H, CCH_{2,trans}), 5,95-6,03 (2H, CH_{HDA-Db}), 6,13 (d, 2H, CCH_{2,cis}), 6,28 - 6,33 (m, 1H, CH_{HDA-Db}), 7,42 (d, 4H, ArH), 7,95 (d, 4H, ArH).

MS: 1190,37 Da.

Ejemplo 3

Producción de un fotopolimerizado del ligador de DiHDA y seguimiento espectroscópico de la escisión térmica reversible de los grupos HDA

El ligador de DiHDA producido en el ejemplo 2 se mezcló con el 0,2% en peso de Ivocerin (bis-(4-metoxibenzoil)-dietilgermanio) como fotoiniciador, se llenó en una cubeta UV-Vis con un grosor de capa de 1 mm y se polimerizó mediante irradiación (30 min) con 3 lámparas Osram Dulux Blue (3x 18 W, > 200 mW/cm²). A continuación, se registraron espectros de absorción en el rango de 400-800 nm a temperaturas comprendidas entre 25 y 140°C de la red polimérica formada con un bioespectrómetro Cary 300 con un portamuestras de temperatura regulable. La conversión calculada a partir de la absorción en el máximo a 530 nm en el intervalo de temperatura comprendida entre 25 y 140°C de la reacción de retro-hetero-Diels-Alder (reacción de retro-HDA) se representa en la figura 1.

La figura 1 muestra cuantitativamente mediante la nueva formación detectada VIS-espectroscópicamente de la unidad ditioéster de color mediante la reacción de retro-HDA la apertura de la red polimérica en función de la temperatura. A este respecto, con la temperatura creciente aumenta la absorción en el rango visible del espectro (máx. de abs.: 530 nm) hasta que alcanza un máximo a 130°C, que señala el transcurso completo de la reacción de retro-HDA. A 25°C no puede ninguna absorción en el rango visible del espectro, lo que indica que el equilibrio de la reacción de HDA a esta temperatura se encuentra completamente en el lado de la forma de HDA cerrada. Que a temperatura ambiente solo se encuentra la forma cerrada pudo demostrarse también por medio de espectroscopía de ¹H-RMN del ligador de DiHDA. Debido a la observación de que el equilibrio de la reacción de HDA a 25°C se encuentra al 0% y a 130°C al 100% en el lado de los productos de retro-HDA, puede indicarse para cualquier temperatura en este intervalo el grado de reacción retro y la temperatura de vida media se encuentra a aproximadamente 80°C (véase la figura 1).

Ejemplo 4

Producción de un fotopolimerizado del ligador de DiHDA y su caracterización dinámica-mecánica

A partir del ligador de DiHDA producido en el ejemplo 2 se produjeron tras la adición del 0,2% en peso de Ivocerin como fotoiniciador probetas con las dimensiones L: 25 mm, B: 5 mm, D: 1 mm mediante irradiación (30 min) con 3

lámparas Osram Dulux Blue (3x 18 W, > 200 mW/cm²). Como muestra de referencia se produjeron probetas análogas a partir del dimetacrilato de uretano UDMA con la adición del 0,2% en peso de Ivocerin como fotoiniciador e irradiación posterior. La medición del módulo de almacenamiento G' de las muestras producidas tuvo lugar por medio del reómetro ARES-G2 (TA Instruments), que es un reómetro rotativo de extensión controlada. El reómetro presenta un convertidor de compensación de fuerza, que posibilita momentos de giro de entre 50 nN*m y 200 mN*m con una exactitud de 1 nN*m. La frecuencia de oscilación aplicada puede variarse entre 10-7 rad/s y 628 rad/s. Para el atemperado se utilizó un horno de circulación con suministro de nitrógeno. Las mediciones dependientes de la temperatura se realizaron con una fuerza axial de 0,3 N, una frecuencia de excitación de 1 Hz y una deformación del 0,1% en un intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 130°C (tasa de calentamiento: 1,5 K/min) y los resultados de G' para las redes poliméricas del ligador de DiHDA y UDMA se representan en la figura 2. G' representa la resistencia al flujo de una sustancia y es por consiguiente una medida de la solidez de un material. Como representa la figura 2, la red polimérica de ligador de DiHDA y la red de UDMA muestran un comportamiento muy diferente con temperatura creciente. El módulo de almacenamiento G' de la red de UDMA muestra en el intervalo comprendido entre 25 y 130°C solo una ligera caída, tal como es de esperar para redes no termosensibles (de 1,1*10³ MPa a 25°C a 3,8*10² MPa a 120°C). Por el contrario, G' para la red del ligador de DiHDA en el mismo intervalo de temperatura disminuye drásticamente de 8,5*10² MPa a 25°C a 5,5 MPa a 120°C, lo que corresponde a una clara escisión de la red. Con ello pudo mostrarse que basándose en los aductos de hetero-Diels-Alder multifuncionales susceptibles de polimerización de fórmula general I son accesibles redes poliméricas, que pueden degradarse térmicamente de manera reversible a temperaturas claramente por debajo de 100°C.

Ejemplo 5

Producción de un fotocopolimerizado del ligador de DiHDA y su caracterización dinámica-mecánica

El ligador de DiHDA producido en el ejemplo 2 (20% en moles) se mezcló con metacrilato de iso-propilo (iPMA). Tras la adición del 0,2% en peso de Ivocerin como fotoiniciador se produjeron probetas con las dimensiones L: 25 mm, B: 5 mm, D: 1 mm mediante irradiación (30 min) con 3 lámparas Osram Dulux Blue (3x 18 W, > 200 mW/cm²). Como muestra de referencia se produjeron probetas análogas a partir de una mezcla del reticulante comercial dimetacrilato de decanodiol (D₃MA) e iPMA (80% en moles) con la adición del 0,2% en peso de Ivocerin como fotoiniciador e irradiación posterior. La medición del módulo de almacenamiento G' tuvo lugar como en el ejemplo 4. La figura 3 muestra la comparación del módulo de almacenamiento G' de una red de iPMA y el dimetacrilato D₃MA con una red de iPMA y el ligador de DiHDA. El módulo de almacenamiento G' de la red de D₃MA-iPMA muestra en el intervalo comprendido entre 25 y 130°C una clara caída debido al alto porcentaje del monometacrilato flexible iPMA. Aun así, G' para la red de ligador de DiHDA-iPMA, que contiene solo el 20% en moles de ligador de DiHDA que puede degradarse de manera térmicamente reversible, disminuye en el mismo intervalo de temperatura de manera más claramente significativa.

Ejemplo 6

Cementado de coronas dentales con un cemento de 2 componentes iniciado con peróxido-amina a base del ligador de DiHDA del ejemplo 2

A partir de dióxido de circonio se fresaron pilares de prueba (geometría de un cono truncado, diámetro de la superficie de cubierta: 4 mm, diámetro de la superficie de base: 6 mm, altura: 3 mm). De manera adaptada a esto se fresaron coronas a partir de dióxido de circonio de tal manera que mediante la colocación de la corona sobre el reborde del pilar de prueba se obtiene como resultado un intersticio de cemento de 0,2 mm. Las coronas y los pilares se expusieron en cada caso a chorro de arena (110 mm de Al₂O₃, 1 bar), se purificaron en agua desionizada mediante ultrasonidos durante aproximadamente 2 min, se secaron y a continuación se prepararon para el cementado con Monobond Plus (Ivoclar Vivadent AG, procesamiento según la información de uso: aplicar, dejar actuar durante 60 s, secar mediante soplado con aire libre de aceite).

Para el cementado se mezcló un cemento de dos componentes autoendurecible (razón de mezclado 1:1 p/p) que contiene el 20% en moles (con respecto a la mezcla de monómeros) del reticulante difuncional térmicamente escindible DiHDA del ejemplo 2 (cemento A). A este respecto, el primer componente contenía el 25,06% en peso de metacrilato de n-butilo (BuMA), el 0,01% en peso de 2,6-di-terc-butil-p-cresol (BHT), el 60,35% en peso de ligador de DiHDA y el 14,58% en peso de BP-50-FT (peróxido de dibenzoílo al 50%, United Initiators) como peróxido. El segundo componente contenía el 33,33% en peso de BuMA, el 63,67% en peso de ligador de DiHDA y el 3% en peso de 3,5-di-terc-butil-N,N-dietilnilina (DABA). A este respecto, las cantidades de BP-50-FT y DABA se seleccionaron de tal manera que se obtuvo como resultado un tiempo de procesamiento de aproximadamente 1 a 5 min.

Como comparación se mezcló de manera análoga un cemento de dos componentes autoendurecible (razón de mezclado 1:1 p/p) que contiene el 20% en moles (con respecto a la mezcla de monómeros) del reticulante difuncional no térmicamente escindible glicidilmetacrilato de bisfenol A (BisGMA) (cemento B). A este respecto, el primer componente contenía el 47,90% en peso de BuMA, el 47,10% en peso de BisGMA y el 5% en peso de BP-

50-FT. El segundo componente contenía el 54,30% en peso de BuMA, el 42,70% en peso de BisGMA y el 3% en peso de DABA.

5 En cada caso dos gotas del cemento mezclado se aplicaron a una corona de prueba preparada y se colocó el pilar de prueba igualmente preparado. Tras una carga con un peso de aproximadamente 2 kg se eliminó el exceso de cemento con una bola de algodón. Tras 10 min se retiró la carga de la corona de prueba y el pilar de prueba y se almacenaron durante 3 días a $23 \pm 2^\circ\text{C}$. En general se cementaron así 10 coronas con el cemento A y 10 coronas con el cemento B.

10 Para estudiar la capacidad de desprendimiento se dividieron las en cada caso 10 probetas cementadas con cemento A o cemento B aleatoriamente a dos grupos de igual tamaño con en cada caso 5 probetas y se sumergieron durante 1 min en agua atemperada a 23°C (primer grupo) o 80°C (segundo grupo). A continuación, se sujetaron las probetas en cada caso en una máquina de prueba de tracción universal (Zwick-Roell Z010), se retiraron las coronas con una velocidad transversal constante de 1,0 mm/min del pilar y se registró la fuerza máxima que se produce en cada caso como fuerza de retirada. El valor medio de la fuerza de retirada así determinada se expone en cada caso en la siguiente tabla.

Cemento	Cemento A (20% en moles de DiHDA del ejemplo 2; según la invención)	Cemento B (20% en moles de bis-GMA; comparación)
Fuerza de retirada [N] tras 1 min a 23°C	663 ± 184	962 ± 229
Fuerza de retirada [N] tras 1 min a 80°C	42 ± 15	553 ± 171
Reducción porcentual de la fuerza de retirada mediante el aumento de temperatura desde 23°C hasta 80°C	94%	42%

20 Estos resultados muestran que solo con el cemento A según la invención a base del ligador de DiHDA termolábil del ejemplo 2 se consigue ya tras un minuto a 80°C un despegado prácticamente completo de las coronas cementadas.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimerizable, que contiene un compuesto polimerizable termolábil de fórmula I:

5 A-[X-(T-X-Sp-X)_p-T-X-Q-(Z)_n]_m fórmula I,

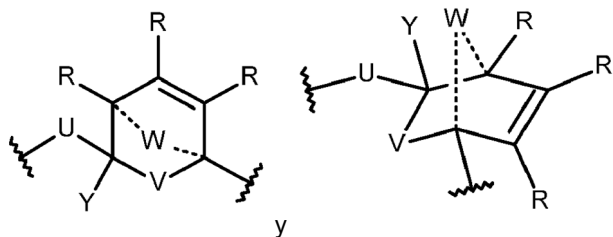
en la que

10 A representa un resto C₁-C₃₀ alifático o aromático lineal, ramificado o cíclico de valor m, que puede estar interrumpido por -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³-, -NR³-CO-O- o -NR³-CO-NR³-, o un grupo oligomérico con una masa molar comprendida entre 200 y 2000 g/mol,

15 Q en cada caso, independientemente se suprime o representa un resto C₁-C₂₀ alifático o aromático lineal, ramificado o cíclico de valor (n+1), que puede estar interrumpido por -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³-, -NR³-CO-O- o -NR³-CO-NR³-,

20 Sp en cada caso, independientemente representa un resto C₁-C₃₀ alifático o aromático lineal, ramificado o cíclico, que puede estar interrumpido por -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³-, -NR³-CO-O- o -NR³-CO-NR³, o un grupo oligomérico con una masa molar comprendida entre 200 y 2000 g/mol,

T en cada caso, independientemente se selecciona de entre



25 R en cada caso, independientemente representa H o un resto alquilo C₁-C₇,

U representa S,

30 V representa S,

W en cada caso, independientemente se suprime o representa CH₂, O, S o NH,

35 X en cada caso, independientemente se suprime o representa -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³-, -NR³-CO-O- o -NR³-CO-NR³-,

Y en cada caso, independientemente representa H, R⁴, arilo, heteroarilo, -CN, -OR⁴, -N(R⁴)₂ o -P(O)(OR⁴)₂,

40 Z en cada caso, independientemente representa un grupo polimerizable seleccionado de entre grupos vinilo, CH₂=CR¹-CO-O- y CH₂=CR¹-CO-NR²-,

R¹, R² y R³ en cada caso, independientemente representan H o un resto alquilo C₁-C₉ lineal o ramificado,

45 R⁴ en cada caso, independientemente representa un resto alquilo C₁-C₉ lineal o ramificado,

m puede adoptar los valores de 2 a 6,

n en cada caso, independientemente puede adoptar los valores 1, 2 o 3 y

50 p puede adoptar los valores de 0 a 10.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que

55 A representa un resto C₂-C₂₀, en particular un resto C₄-C₁₈, preferentemente un resto C₈-C₁₆ y de manera particularmente preferida, un resto C₁₀-C₁₄, alifático o aromático lineal o ramificado de valor m, que puede estar interrumpido por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- o -NR³-CO-O-, o un grupo oligomérico con una masa molar comprendida entre 400 y 1000 g/mol,

- 5 Q en cada caso, independientemente se suprime o representa un resto C₂-C₁₅, en particular un resto C₃-C₁₂ y preferentemente un resto C₅-C₁₀, alifático o aromático lineal o ramificado de valor (n+1), que puede estar interrumpido por -O-, -CO-O-, -OCO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR²- o -NR³-CO-O-, y de manera particularmente preferida, representa -CH₂-fenilen-CO-O-CH₂-CH₂-,
- 10 Sp en cada caso, independientemente representa un resto C₂-C₂₀, en particular resto C₄-C₁₈, preferentemente un resto C₈-C₁₆ y de manera particularmente preferida, un resto C₁₀-C₁₄, alifático o aromático lineal o ramificado, que puede estar interrumpido por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- o -NR³-CO-O-, o un grupo oligomérico con una masa molar comprendida entre 400 y 1000 g/mol,
- 15 X en cada caso, independientemente se suprime o representa -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CO-NR³-, -NR³-CO-, -O-CO-NR³- o -NR³-CO-O-,
- 20 Z en cada caso, independientemente representa un grupo polimerizable seleccionado de entre CH₂=CR¹-CO-O- y CH₂=CR¹-CONR²-,
- 20 R¹, R² y R³ en cada caso, independientemente representan H o un resto alquilo C₁-C₇, en particular H o un resto alquilo C₁-C₅ y preferentemente H o un resto alquilo C₁-C₃,
- 25 R⁴ en cada caso, independientemente representa un resto alquilo C₁-C₇, en particular un resto alquilo C₁-C₅, preferentemente un resto alquilo C₁-C₃ y de manera particularmente preferida, metilo, etilo o isopropilo,
- 25 m puede adoptar los valores 2, 3 o 4 y es preferentemente 2,
- 30 n en cada caso, independientemente, puede adoptar los valores 1 o 2 y es preferentemente 1 y
- 30 p puede adoptar los valores 0, 1, 2 o 3, en particular es 0 o 1 y es preferentemente 0.
3. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 2, en la que
- 35 R en cada caso, independientemente representa H o un resto alquilo C₁-C₅.
4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que
- 40 W se suprime o representa CH₂ y
- 40 Y en cada caso, independientemente representa un heteroarilo o -P(O)(OR⁴)₂.
5. Composición según la reivindicación 4, en la que
- 45 Y en cada caso, independientemente representa piridilo o -P(O)(OEt)₂.
6. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene uno o varios monómeros polimerizables por radicales adicionales, seleccionados de entre:
- 50 (met)acrilato de metilo, etilo, hidroxietilo, butilo, bencilo, tetrahidrofurfurilo o isobornilo, (met)acrilato de bisfenol A, bis-GMA, UDMA, di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol,
- 55 y/o
- una o varias acrilamidas N-mono- o -disustituidas, N-etilacrilamida, N,N-dimetacrilamida, N-(2-hidroxietil)-acrilamida, N-metil-N-(2-hidroxietil)acrilamida, una o varias metacrilamidas N-monosustituidas, N-etilmetacrilamida, N-(2-hidroxietil)metacrilamida, N-vinilpirrolidona, uno o varios alil éteres de reticulación,
- 60 y/o
- una o varias pirrolidonas de reticulación, 1,6-bis(3-vinil-2-pirrolidonil)-hexano, una o varias bisacrilamidas de reticulación, metilen- o etilenbisacrilamida, una o varias bis(met)acrilamidas de reticulación, N,N'-dietil-1,3-bis(acrilamido)-propano, 1,3-bis-(metacrilamido)-propano, 1,4-bis-(acrilamido)-butano, 1,4-bis(acriloil)-piperazina,
- 65

o una mezcla de los mismos.

7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene uno o varios monómeros que contienen grupos ácido, polimerizables por radicales, seleccionados de entre:

5 ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-(hidroximetil)-acrílico, anhídrido del ácido 4-(met)acriloxietiltrimelítico, ácido 10-metacriloxidecilmalónico, N-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil)-N-fenilglicina, ácido 4-vinilbenzoico,

10 y/o

ácido vinilfosfónico, ácido 4-vinilfenilfosfónico, ácido 4-vinilbencilfosfónico, ácido 2-metacriloxietilfosfónico, ácido 2-metacrilamidoetilfosfónico, ácido 4-metacrilamido-4-metil-pentil-fosfónico, ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico, éster etílico o 2,4,6-trimetilfenílico del ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico,

15 y/o

mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacriloxipropilo, hidrogenofosfato de 2-metacriloxietilfenilo, fosfato de dipentaeritrolpentametacriloxilo, dihidrogenofosfato de 10-metacriloxidecilo, éster mono-(1-acriloil-piperidin-4-ílico) del ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de 6-(metacrilamido)hexilo, dihidrogenofosfato de 1,3-bis-(N-acriloil-N-propil-amino)-propan-2-ilo,

20 y/o

y/o

25 ácido vinilsulfónico, ácido 4-vinilfenilsulfónico, ácido 3-(metacrilamido)-propilsulfónico,

o una mezcla de los mismos.

30 8. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene un iniciador para la polimerización por radicales.

9. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene un aditivo que libera gas térmicamente.

35 10. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene un aditivo, que puede transformar en calor radiación electromagnética irradiada.

11. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene una carga orgánica y/o inorgánica.

40 12. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene

- a) del 0,1 al 50% en peso de compuesto de fórmula I,
- b) del 0,01 al 10% en peso de iniciador,
- c) del 0 al 80% en peso de comonómero,
- d) del 0 al 80% en peso de carga,
- e) del 0 al 70% en peso de disolvente y
- f) del 0 al 10% en peso de aditivo.

45

13. Composición según la reivindicación 11 o 12, que contiene del 0 al 20% en peso de carga.

50

14. Composición según la reivindicación 11 o 12, que contiene del 20 al 80% en peso de carga.

15. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 14 para su utilización como material dental.

55 16. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 14 como adhesivo, material compuesto o material de estereolitografía, o para la producción de una pieza moldeada, durómetro, elemento de montaje o de fijación.

60 17. Utilización de un compuesto de fórmula I según una de las reivindicaciones 1 a 5 para la producción de un material dental.

18. Utilización de un compuesto de fórmula I según una de las reivindicaciones 1 a 3 para la producción de un adhesivo, material compuesto, material de estereolitografía, pieza moldeada, durómetro o elemento de montaje o de fijación.

65

Fig. 1

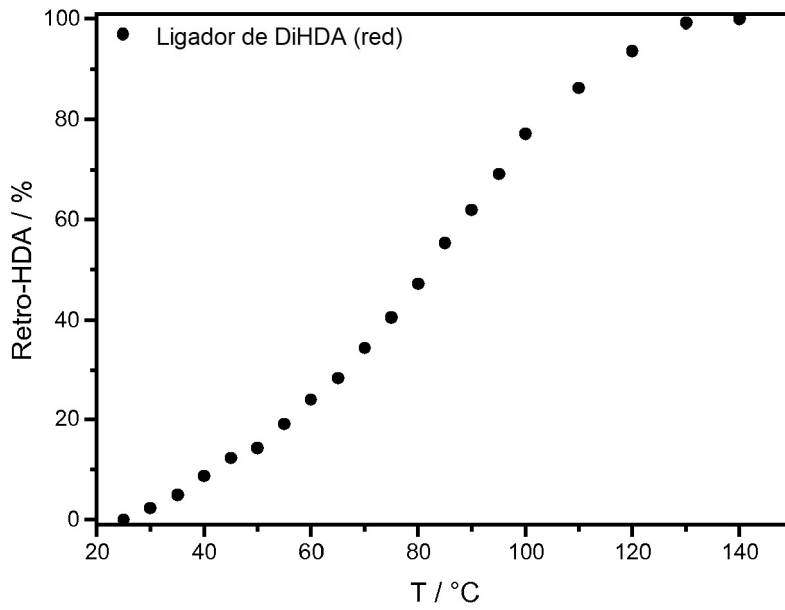


Fig. 2

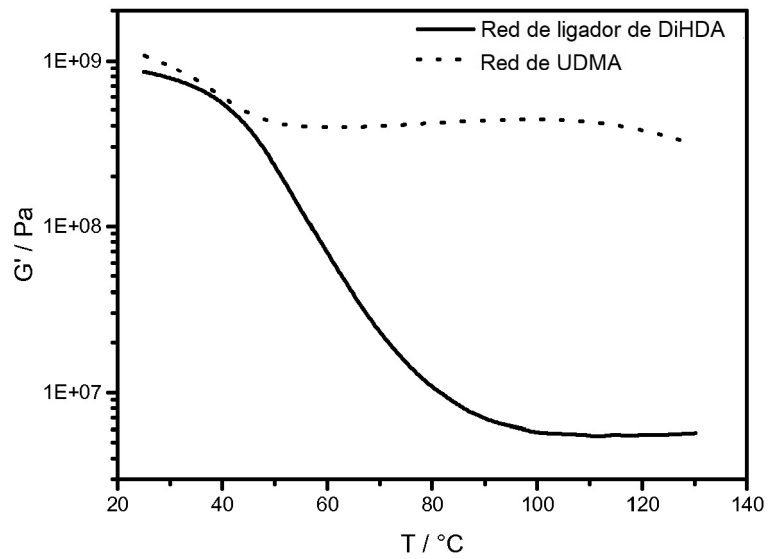


Fig. 3

