

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 850**

51 Int. Cl.:

**C08G 77/28** (2006.01)

**C08K 9/06** (2006.01)

**C08L 83/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2017 E 17180115 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3424983**

54 Título: **Materiales poliméricos con reactivos de transferencia a base de silano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.06.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MOSZNER, NORBERT;**  
**ANGERMANN, JÖRG;**  
**FISCHER, URS KARL;**  
**LAMPARTH, IRIS;**  
**CATEL, YOHANN y**  
**LISKA, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

**ES 2 767 850 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 poliméricos con reactivos de transferencia a base de silano.

5 La presente invención se refiere a silanos polimerizables por radicales que son adecuados como tales, en forma de condensados de polisiloxano o en forma unida a materiales de carga como agentes de transferencia de cadena para controlar y gestionar la estructura de red en la polimerización por radicales.

10 Los polímeros polimerizados por radicales se forman mediante polimerización por radicales de uno (homopolímero) o varios (copolímeros) monómeros polimerizables por radicales. A este respecto, dependiendo de la funcionalidad de los monómeros polimerizados, se obtienen polímeros lineales (en el caso de monómeros monofuncionales) o reticulados (en el caso de monómeros difuncionales o multifuncionales). Una gran ventaja de las polimerizaciones por radicales consiste en que, por una parte, muchos monómeros técnicamente relevantes (entre otros, etileno, monómeros de vinilo tales como estireno, cloruro de vinilo, acrilonitrilo y acetato de vinilo, dienos, (met)acrilatos y (met)acrilamidas) pueden polimerizarse por radicales y, por otra parte, se puede llevar a cabo la polimerización por radicales en sustancia (polimerización en masa), en solución, en suspensión o en emulsión. Para el inicio de la polimerización se añaden iniciadores formadores de radicales, que forman radicales por termólisis, fotólisis o reacción rédox.

20 La polimerización por radicales se desarrolla según un mecanismo de crecimiento de cadena en el que los radicales primarios desencadenantes de la polimerización formados a partir del iniciador se introducen en el doble enlace de los monómeros. Los radicales de partida así formados añaden muchas más moléculas de monómero en una reacción de crecimiento rápida, hasta que el crecimiento de los radicales poliméricos se interrumpe por combinación o desproporción y se forman las macromoléculas acabadas.

25 Mediante la adición de agentes de transferencia de cadena, los denominados reguladores, la masa molar promedio en número del polímero formado puede regularse de forma eficaz (véase H.G. Elias, *Macromoleküle*, Vol. 1, 6ª ed., Wiley-VCH, Weinheim, etc., 199, 299-352). Los agentes de transferencia de cadena conocidos incluyen, por ejemplo, los mercaptanos, que forman radicales tiilo por transferencia de un átomo de hidrógeno, que después inician una nueva cadena de polimerización.

35 Se ha demostrado que son particularmente útiles como agentes de transferencia de cadena reactivos que contienen dobles enlaces que reaccionan según un mecanismo por radicales de adición-fragmentación-transferencia de cadena (inglés: "addition-fragmentation-chain transfer", AFCT). Como reactivos AFCT son particularmente eficaces y están bien estudiados compuestos de azufre tales como alilsulfuros, alilsulfonas, ditioésteres, ditiocarbamatos, xantatos y tritiocarbonatos (Moad *et al.*, *Polymer* 49, 1079-1131 (2008)). Además, se conocen reactivos AFCT reversibles (reactivos RAFT), tales como, por ejemplo, ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos o xantatos, por la polimerización por radicales controlada (véase, por ejemplo, Moad *et al.*, *ibíd*)

40 El documento US 2,694,699 describe la homopolimerización y la copolimerización de  $\alpha$ -sulfoniloxiacrilatos. Como reguladores de cadena se pueden añadir alquilmercaptanos.

45 El documento US 5,932,675 divulga un procedimiento para la preparación de polímeros de bajo peso molecular mediante polimerización por radicales en el que el control del peso molecular se logra mediante la adición de, por ejemplo,  $\alpha$ -(t-butanotiometil)estireno como reactivo de transferencia de cadena.

50 El documento EP 2 965 741 A1 divulga materiales dentales polimerizables por radicales que contienen alilsulfonas como reactivos de transferencia de cadena. Los materiales se caracterizan por una tensión de contracción de polimerización reducida.

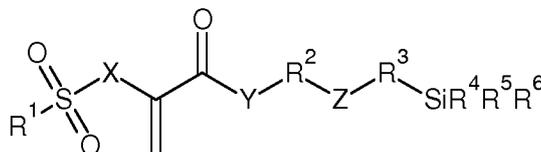
El documento EP 3 090 722 A1 se refiere a materiales dentales polimerizables por radicales que contienen ésteres de ácido vinilsulfónico como reactivo AFCT. Los materiales presentan una región de transición vítrea estrecha y forman redes poliméricas homogéneas.

55 Los reactivos AFCT conocidos son generalmente compuestos de bajo peso molecular que pueden desprenderse del material endurecido en caso de una polimerización incompleta. En particular, pueden lixiviarse con la saliva a partir de materiales dentales endurecidos, lo que no es deseable desde un punto de vista toxicológico.

60 El documento DE102011050672 divulga un (hetero)policondensado de sílice que comprende restos (met)acrilato y grupos sulfonato o grupos sulfato, que están unidos, respectivamente, de manera indirecta o directa a través de un grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido con un enlace C-Si a un átomo de silicio.

65 La invención tiene el objetivo de proporcionar sustancias que sean adecuadas como agentes de transferencia de cadena para la reacción por radicales, que no se desprendan del material endurecido después de la polimerización y que, en particular, no se lixivien con la saliva.

Este objetivo se alcanza mediante silanos de la fórmula general I, mediante condensados de polisiloxano que se pueden obtener por condensación hidrolítica de estos silanos, o mediante materiales de carga que están modificados en su superficie con silanos de la fórmula general I:



Fórmula I

5

en la que

R<sup>1</sup> es un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> alifático lineal o ramificado, un resto fenilo o un fenilo alquilado,

10

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> independientemente uno del otro están, respectivamente, ausentes o son un resto alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alifático lineal o ramificado, que puede estar interrumpido por átomos de S u O,

15

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> independientemente unos de otros son respectivamente -Cl, -O-CH<sub>3</sub>, -O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

X es CH<sub>2</sub> u O,

Y está ausente, o es O o NR', en el que R' es H o un resto alquilo C<sub>1-5</sub> y

20

Z está ausente, o es O, NR'', -CO-O-, -CO-NR'', -O-CO-O-, -O-CO-NR''- o -NR''-CO-NR''-, en los que R'' es H o un resto alquilo C<sub>1-5</sub>.

Los restos R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> no pueden estar simultáneamente ausentes y si R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> están ausentes, preferentemente Z está ausente.

25

Por un resto fenilo alquilado se entiende un resto fenilo que está sustituido con 1 a 5 grupos alquilo, preferentemente con 1 grupo alquilo. Se prefieren grupos alquilo C<sub>1-10</sub> y en particular alquilo C<sub>1-5</sub>.

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

30

R<sup>1</sup> es -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, fenilo o toloilo (H<sub>3</sub>C-Ph-), en particular p-tolilo,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> independientemente uno del otro están, respectivamente, ausentes o son un resto alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alifático lineal, que puede estar interrumpido por átomos de O,

35

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> independientemente unos de otros son -O-CH<sub>3</sub> u -O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

X es CH<sub>2</sub> u O,

40

Y está ausente o es O y

Z está ausente o es O, -CO-O-, -CO-NH-, -O-CO-O- u -O-CO-NH-.

Se prefieren particularmente silanos de la fórmula I, en la que las variables tienen los significados siguientes:

45

R<sup>1</sup> es -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, fenilo o toloilo (H<sub>3</sub>C-Ph-), en particular p-tolilo,

R<sup>2</sup> es un resto alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> alifático lineal, que puede estar interrumpido por átomos de O,

R<sup>3</sup> está ausente o es un resto alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alifático lineal,

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> independientemente unos de otros son -O-CH<sub>3</sub> o -O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

50

X es CH<sub>2</sub> u O,

Y es O y

Z está ausente o es -CO-NH- u -O-CO-NH-.

Los restos R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> preferentemente tienen el mismo significado en todos los casos.

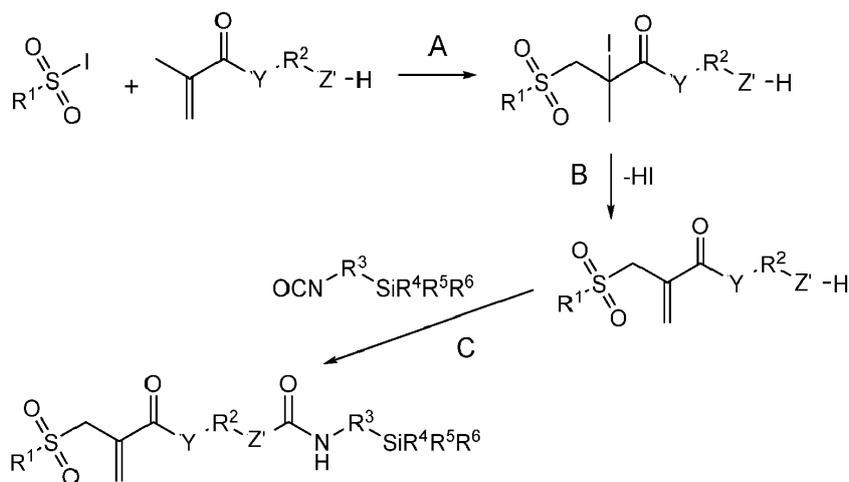
55

La fórmula I se extiende solo a aquellos compuestos que son compatibles con la teoría de la valencia química. Se entenderá que la indicación de que un residuo está interrumpido por uno o más átomos de O o átomos de S significa que estos átomos están insertados en la cadena de carbono del resto. Por lo tanto, estos átomos están delimitados en ambos lados por átomos de C y no pueden ser terminales. Los restos C<sub>1</sub> no pueden estar interrumpidos.

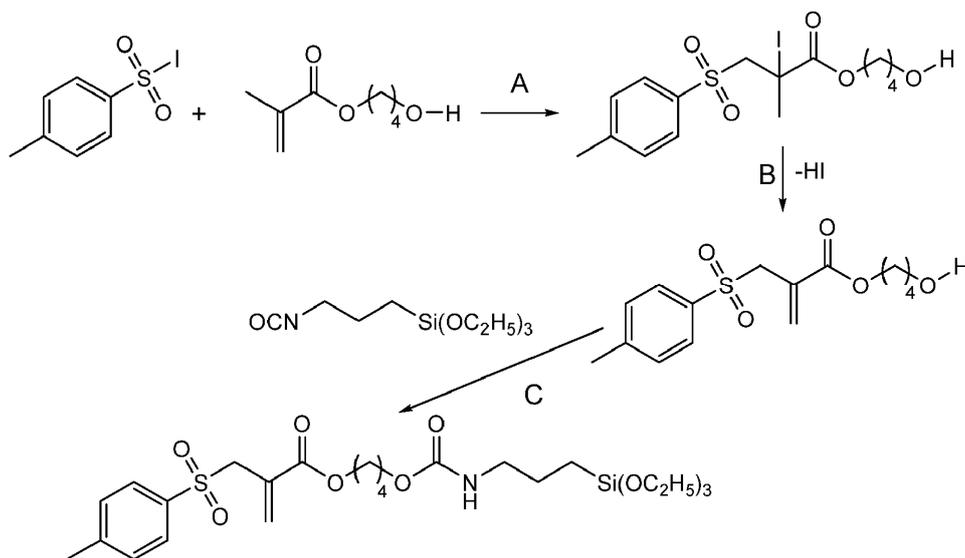
60

Los compuestos de la fórmula I son activos como tales en la polimerización por radicales como agentes de transferencia de cadena y su utilización como reguladores de cadena también es objeto de la invención. Se utilizan preferentemente en forma de policondensados o en una forma unida a materiales de carga. A continuación, cuando se habla de compuestos de la fórmula I se incluyen también los condensados de polisiloxano y los silanos unidos a materiales de carga.

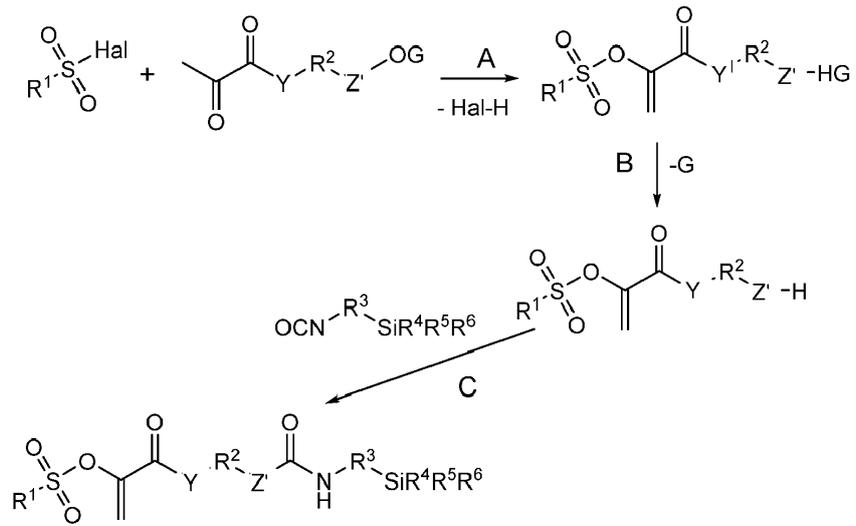
Los compuestos de Si con actividad de transferencia de polimerización de la fórmula I son parcialmente conocidos y pueden prepararse fácilmente mediante procedimientos de síntesis conocidos. Por lo tanto, se pueden preparar derivados que contienen grupos alilsulfona ( $X = CH_2$ ) mediante la adición de compuestos de yodo a derivados insaturados (A) y la posterior escisión de HI (B). A continuación, puede obtenerse mediante reacción con un silano (C) adecuado un compuesto de Si con actividad de transferencia de polimerización de la fórmula I según la invención, utilizándose, dado el caso, la técnica de grupos protectores para precursores o intermedios ( $Z' = O$  o NR):



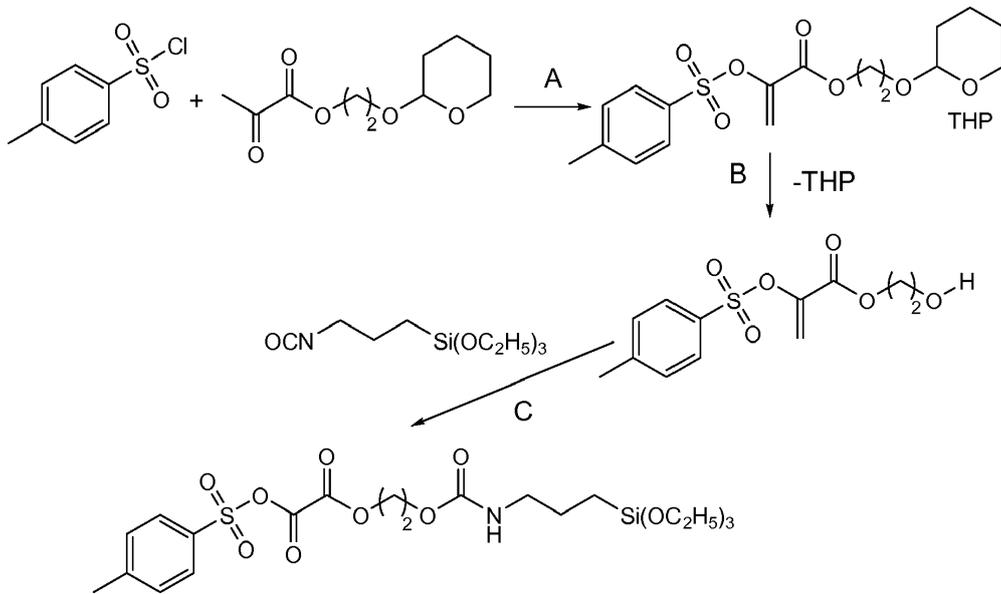
Un ejemplo concreto es:



Los derivados que contienen grupos de éster vinilsulfónico ( $X = O$ ) se pueden preparar mediante la reacción de derivados de ácido pirúvico con haluros de sulfonilo en condiciones básicas. A este respecto, si se parte de, por ejemplo, ésteres de ácido pirúvico que contienen un grupo OH protegido con (G) -OG (G es, por ejemplo, tetrahidro-2H-pirano: THP) (A) puede eliminarse el grupo protector (B) después de la síntesis del éster vinilsulfónico y por medio de otra reacción con un silano (C) adecuado obtenerse según la invención un compuesto de Si con actividad de transferencia de polimerización de fórmula I ( $Z' = O$  o NR):



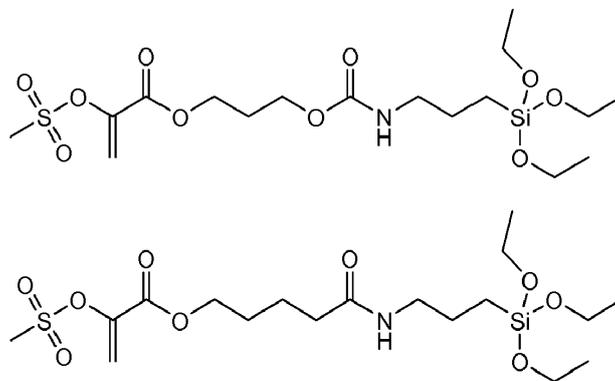
Un ejemplo concreto es:



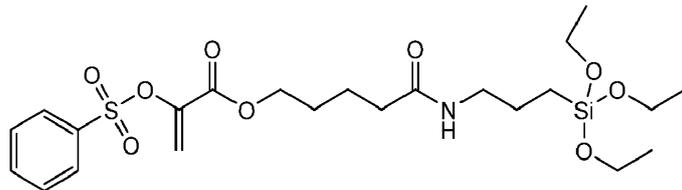
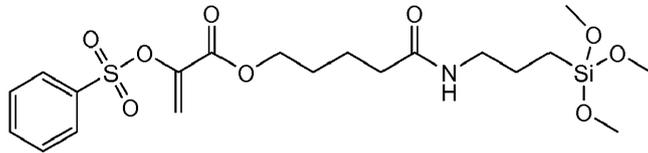
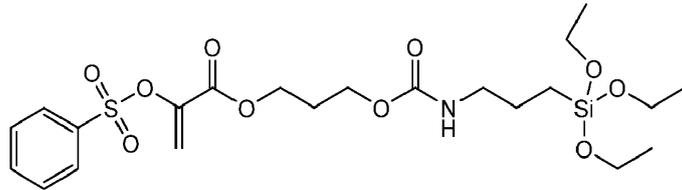
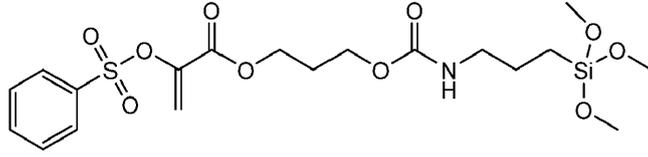
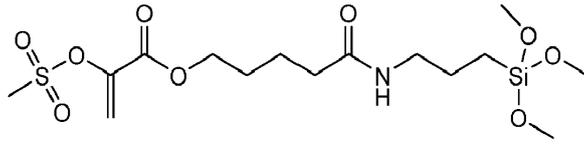
5

Ejemplos preferidos de compuestos de Si con actividad de transferencia de polimerización de la invención de la fórmula I son:

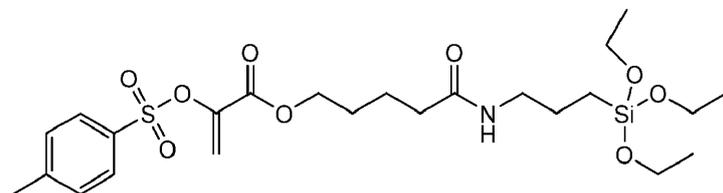
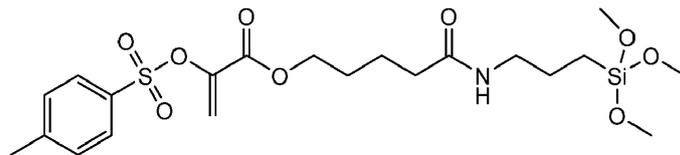
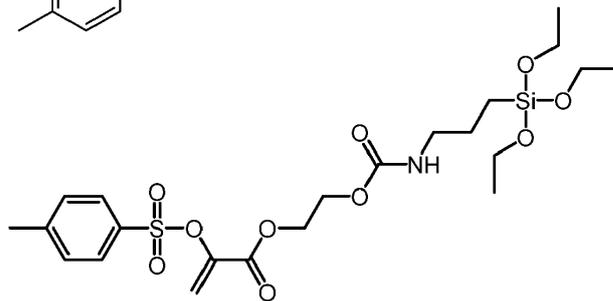
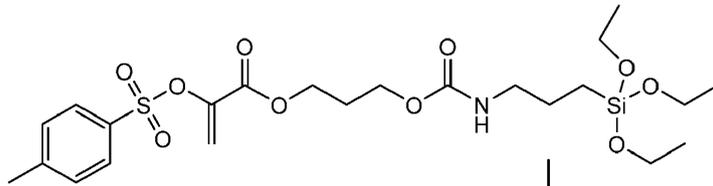
10



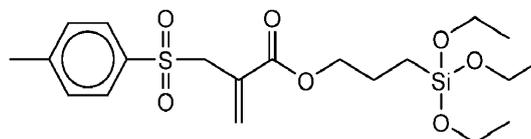
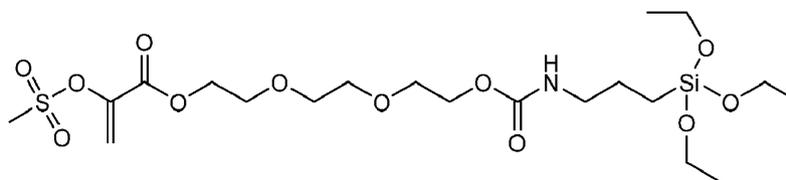
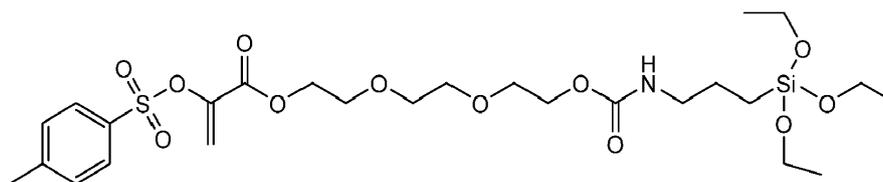
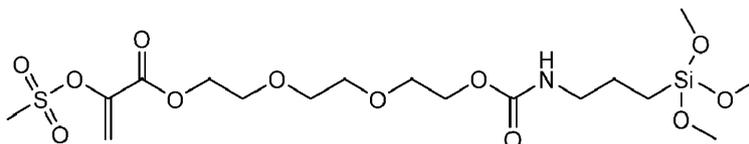
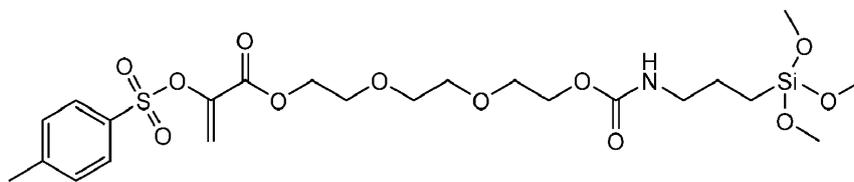
5



10



15



5

10

A partir de los compuestos de Si con actividad de transferencia de polimerización de la fórmula I según la invención pueden prepararse según procedimientos conocidos de la química de sol-gel (véase: Monographie: Sol-Gel-Science, C.J. Brinker, G.W. Scherer, Academic Press Inc., Boston, etc. 1990) condensados de polisiloxano que prácticamente no poseen ninguna solubilidad en agua. Preferentemente, los condensados se preparan mediante condensación hidrolítica.

15

En la condensación hidrolítica, a uno o varios silanos de fórmula I, preferentemente un silano de fórmula I, en sustancia o preferentemente en forma de una solución en un disolvente orgánico se añade una cantidad estequiométrica o un exceso de agua (preferentemente > 1 a 10 moles de agua por mol de grupos hidrolizables del silano) y se deja reaccionar. Disolventes preferidos son acetona, etanol, metanol, isopropanol, acetato de etilo, metilisobutilcetona, DMF, THF, dioxano o una mezcla de los mismos. En las soluciones, el silano se diluye preferentemente con 0,1 a 5 veces el volumen de disolvente. La adición de agua se realiza en una porción o en porciones, diluyéndose el agua preferentemente con un disolvente orgánico antes de la adición. Para este fin se prefieren también los disolventes mencionados anteriormente.

20

25

La condensación hidrolítica se realiza preferentemente a de 0 a 30°C o en el punto de ebullición del disolvente utilizado (preferentemente de 30 a 140°C). Según una forma de realización preferida del procedimiento, la reacción se realiza en dos etapas. Para este fin, los componentes se mezclan en primer lugar a de 0 a 30°C, preferentemente a temperatura ambiente (20°C), y después para completar la reacción se calientan a una temperatura elevada, preferentemente de 30 a 140°C. A continuación, la mezcla de reacción se agita preferentemente adicionalmente durante un período de 1 a 120 h, preferentemente a de 20 a 140°C. En el caso de los alcoxisilanos, la reacción de los metoxisilanos es más rápida que la reacción de los etoxisilanos.

30

35

Para acelerar la reacción, se puede añadir un catalizador adecuado, por ejemplo un ácido, por ejemplo ácido acético o ácido clorhídrico, o una base, por ejemplo amoníaco, una amina, NaOH, metilimidazol o fluoruro de amonio. El catalizador se utiliza preferentemente en una cantidad del 0,001 al 3,0% en peso con respecto a la cantidad de silano.

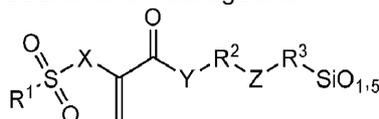
40

Una vez completada la reacción, el disolvente y los componentes volátiles se eliminan, preferentemente mediante evaporación al vacío. Preferentemente, el disolvente y los componentes volátiles se evaporan en gran parte en

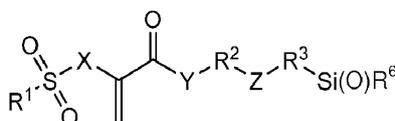
primer lugar en un vacío de chorro de agua y el residuo se seca adicionalmente en un vacío de bomba de aceite.

El grado de condensación de los polisiloxanos organofuncionales obtenidos después de la eliminación del disolvente y los componentes volátiles puede determinarse por medio de espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$ . Dependiendo del grado de condensación y de la estructura de los silanos según la invención, se obtienen policondensados líquidos o sólidos. Los restos  $\text{R}^4$  a  $\text{R}^6$  determinan la estructura de los condensados formados.

Se distingue, entonces, en restos hidrolizables ( $-\text{Cl}$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_3$  y  $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ ) y restos no hidrolizables ( $-\text{CH}_3$  y  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ). Si los restos  $\text{R}^4$  a  $\text{R}^6$  son todos hidrolizables, se produce al completar la reacción un condensado reticulado (polisiloxano), que puede describirse mediante la fórmula siguiente:

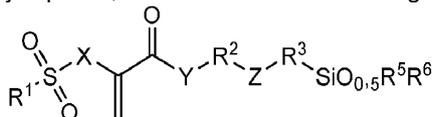


Si solo son hidrolizables dos restos, por ejemplo  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$ , se obtienen polisiloxanos que pueden describirse mediante la fórmula siguiente:



En este caso se trata de condensados lineales.

Si solo es hidrolizable un resto, por ejemplo  $\text{R}^4$ , se obtienen disiloxanos según la fórmula siguiente:



Además de para la preparación de polisiloxanos, los compuestos de Si de fórmula I según la invención que contienen por lo menos un grupo hidrolizable  $\text{R}^4$  a  $\text{R}^6$  también son aptos para la modificación superficial de materiales de carga. La modificación de los materiales de carga puede llevarse a cabo de una forma conocida de por sí (véase, por ejemplo: Monographie: Silane Coupling Agents, E.P. Pluedemann, 2ª ed., Plenum Press, Nueva York-Londres, 1991).

Como materiales de carga son adecuados preferentemente materiales de carga particulados inorgánicos, tales como polvo de cuarzo y vidrios de aluminosilicato de bario o de estroncio radioopacos, preferentemente con un tamaño de partícula promedio de 0,01 a 15  $\mu\text{m}$ , o materiales de carga opacos a los rayos X, tales como trifluoruro de iterbio. Son también materiales de carga particulados inorgánicos preferidos materiales de carga nanoparticulados esféricos amorfos a base de óxidos, tales como sílice pirógena, sílice precipitada,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  u óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y/o  $\text{TiO}_2$ , preferentemente con un tamaño de partícula promedio de 10 a 1000 nm. Son también materiales de carga preferidos óxido de tántalo (V) o sulfato de bario y óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$  con óxido de iterbio (III) u óxido de tántalo (V) particulados, preferentemente nanoparticulados. Además, se pueden utilizar materiales de carga fibroso tales como nanofibras, fibras de vidrio, fibras de poliamida o fibras de carbono. Son materiales de carga particularmente preferidos vidrios de aluminosilicato de bario o de estroncio, óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , fluoruro de iterbio.

Los silanos de la fórmula I con por lo menos un resto hidrolizable  $\text{R}^4$  a  $\text{R}^6$  reaccionan a través de su resto silano con grupos OH en las superficies del material de carga oxidico y, por lo tanto, se unen al material de carga. Para una modificación óptima de la superficie, el material de carga se dispersa preferentemente en un disolvente orgánico, de forma particularmente preferida etanol, acetona, isopropanol, metanol, acetato de etilo, THF o una mezcla de los mismos, con uno o más silanos de fórmula I, preferentemente con un silano de fórmula I, y agua (preferentemente de 1 a 10 moles, con respecto a la cantidad de silano utilizada) y preferentemente también con un catalizador (preferentemente del 0,001 al 2% en moles con respecto a la cantidad de silano utilizada) y se agita. La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de  $0^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ , por ejemplo, de  $0^\circ\text{C}$  a temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ) o a temperatura elevada (de 30 a  $100^\circ\text{C}$ ). Análogamente a la preparación de los condensados, el agua se diluye preferentemente con disolvente antes de su adición, prefiriéndose para ello los disolventes mencionados anteriormente. Catalizadores preferidos son ácidos, por ejemplo ácido acético o ácido clorhídrico, bases, por ejemplo amoniaco o aminas, o fluoruro de amonio. La mezcla de reacción se agita hasta completar la reacción, preferentemente durante 1 a 20 horas, por ejemplo durante toda la noche (aproximadamente 15 horas). A continuación, el material de carga modificado en superficie se separa, preferentemente se separa por filtración, después se lava preferentemente con disolvente puro y a continuación se seca hasta peso constante. El grado de modificación de la superficie puede determinarse a partir del residuo de calcinación o a partir de una determinación analítica de carbono elemental.

Los silanos de la fórmula I, los condensados de polisiloxano obtenidos a partir de los mismos y los materiales de carga modificados en su superficie con los mismos disponen de grupos éster alilsulfonónico o vinilsulfónico con actividad de transferencia de polimerización y pueden utilizarse para controlar y gestionar la estructura de la red en la polimerización de monómeros polimerizables por radicales y en particular de (met)acrilatos multifuncionales, mezclas de los mismos o de mezclas de (met)acrilatos multifuncionales con mono(met)acrilatos.

Según la invención, se ha descubierto que los silanos de la fórmula I permiten un control eficaz de la polimerización incluso cuando están unidos al material de carga o están presentes en forma de condensados. Esto es sorprendente en la medida en que la integración de las moléculas reguladoras en unidades más grandes limita intensamente su movilidad en el medio de reacción.

Los grupos con actividad de transferencia de polimerización en compuestos de la fórmula I proporcionan polímeros con una transición vítrea más estrecha, es decir, la transición vítrea tiene lugar en un intervalo de temperatura más estrecho. Además, se obtienen redes poliméricas más homogéneas, es decir, redes caracterizadas por que presentan una distribución de la masa molecular más estrecha entre los puntos de reticulación. Esto tiene la ventaja de que las tensiones de la cadena se pueden reducir mejor mediante procesos de relajación. En consecuencia, la tensión de contracción de polimerización también se puede reducir durante el endurecimiento de los materiales, lo que es una gran ventaja para aplicaciones dentales, por ejemplo como material de relleno.

Los silanos de la fórmula I disponen de dobles enlaces polimerizables por radicales, a través de los cuales pueden reaccionar con monómeros polimerizables por radicales, incorporándose estos a la red polimérica durante el endurecimiento. Además, los condensados y los materiales de carga modificados en su superficie prácticamente no son solubles en agua, por lo que no se lixivian a partir de los materiales endurecidos, por ejemplo, con saliva.

Los silanos de la fórmula I se utilizan preferentemente en forma de sus condensados y en una forma unida al material de carga. Sin embargo, también se pueden utilizar como tales directamente para la preparación de materiales polimerizables por radicales. Los grupos silano permiten en este caso una unión *in situ* a materiales de carga presentes.

Los silanos, los condensados y los materiales de carga según la invención son aptos para la preparación de polímeros, plásticos, durómeros y materiales compuestos, entre otros, para aplicaciones técnicas, para la fabricación de dispositivos médicos, por ejemplo para cirugía u oftalmología, y en particular para la fabricación de materiales dentales.

Para ello, se pueden combinar los silanos de la fórmula I y en particular sus condensados o materiales de carga modificados en su superficie con los mismos con monómeros polimerizables por radicales de diferentes tipos. Se prefieren particularmente materiales que contienen por lo menos un (met)acrilato monofuncional o polifuncional como monómero polimerizable por radicales. Por (met)acrilatos monofuncionales se entiende compuestos con un grupo polimerizable por radicales, por (met)acrilatos polifuncionales compuestos con dos o más, preferentemente de 2 a 4, grupos polimerizables por radicales. Según una forma de realización muy particularmente preferida, las composiciones según la invención comprenden por lo menos un dimetacrilato o una mezcla de monometacrilatos y dimetacrilatos. Los materiales que contienen (met)acrilatos monofuncionales y polifuncionales como monómero polimerizable por radicales son particularmente útiles como materiales dentales, prefiriéndose los metacrilatos para materiales que se endurecen de forma intraoral.

Ejemplos de (met)acrilatos monofuncionales o polifuncionales particularmente adecuados son (met)acrilato de metilo, de etilo, de 2-hidroxietilo, de butilo, de bencilo, de tetrahidrofurfurilo o de isobornilo, metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol (CMP-1E), di(met)acrilato de bisfenol-A, bis-G(M)A (un producto de adición de ácido (met)acrílico y bisfenol-A-diglicidiléter), di(met)acrilato de bisfenol-A etoxilado o propoxilado, tal como, por ejemplo, dimetacrilato de bisfenol A SR-348c (Sartomer) con 3 grupos etoxi, o 2,2-bis[4-(2-(met)acriloxipropoxi)fenil]propano, UD(M)A (un producto de adición de (met)acrilato de 2-hidroxietilo y 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato), di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol y di- y tri(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol (D<sub>3</sub>MA) o di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol.

Además, los materiales según la invención contienen preferentemente también por lo menos un iniciador para la polimerización por radicales. Para iniciar la fotopolimerización por radicales, se utilizan preferentemente benzofenona, benzoína y sus derivados o  $\alpha$ -dicetonas o derivados de las mismas, tales como 9,10-fenantrenoquinona, 1-fenil-1,2-propanodiona, diacetilo o 4,4'-diclorobencilo. Se prefieren particularmente canforquinona (CQ) y 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona y, se prefieren muy particularmente  $\alpha$ -dicetonas en combinación con aminas como agentes reductores, tales como, por ejemplo, éster etílico del ácido 4-(dimetilamino)-benzoico (EDMAB), metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetil-sim-xilidina o trietanolamina. También son adecuados los fotoiniciadores Norrish de tipo I, sobre todo óxidos de acil- o bisacilfosfina; siendo particularmente adecuados compuestos de monoaciltrialquil- o diacildialquilgermanio, tales como, por ejemplo, benzoiltrimetilgermanio, dibenzoildietilgermanio o bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio (MBDEGe). A este respecto,

también pueden utilizarse ventajosamente mezclas de los distintos fotoiniciadores, por ejemplo bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio en combinación con canforquinona y éster etílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico.

Para iniciar la polimerización por radicales son adecuados, particularmente, compuestos azoicos, tales como 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) o azobis(ácido 4-cianovaleriánico), o peróxidos, tales como el peróxido de dibenzoílo, peróxido de dilauroílo, peroctoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo o peróxido de di-(terc-butilo). Para acelerar la iniciación por medio de peróxidos, también se pueden utilizar combinaciones con aminas aromáticas. Sistemas rédox preferidos son combinaciones de peróxido de benzoílo con aminas, tales como N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dihidroxietil-p-toluidina, p-dimetilaminobenzoato de etilo o sistemas relacionados estructuralmente. Además, también son adecuados sistemas rédox constituidos por peróxidos y agentes reductores tales como, por ejemplo, ácido ascórbico, barbituratos o ácidos sulfínicos, o combinaciones de hidroperóxidos con agentes reductores e iones metálicos catalíticos, tales como, por ejemplo, una mezcla de hidroperóxido de cumeno, un derivado de tiourea y acetilacetato de cobre (II), para el endurecimiento dual.

Según una forma de realización preferida, los materiales según la invención contienen adicionalmente material de carga particulado orgánico o preferentemente inorgánico, de forma más preferida uno o varios materiales de carga particulados inorgánicos. Las mezclas que contienen monómeros y materiales de carga se denominan materiales compuestos.

Son particularmente adecuados materiales de carga a base de óxidos que tienen un tamaño de partícula de 0,010 a 15  $\mu\text{m}$ , tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  u óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y/o  $\text{TiO}_2$ , materiales de carga nanoparticulados o microfinos con un tamaño de partícula de 10 a 300 nm, tales como sílice pirógena o sílice precipitada y polvo de vidrio con un tamaño de partícula de 0,01 a 15  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,2 a 1,5  $\mu\text{m}$ , tales como cuarzo, vitrocerámica o polvo de vidrio opaco a los rayos X de, por ejemplo, vidrios de aluminosilicato de bario o de estroncio, y materiales de carga opacos a los rayos X con un tamaño de partícula de 0,2 a 5  $\mu\text{m}$ , tales como trifluoruro de iterbio, óxido de tántalo (V), sulfato de bario u óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$  con óxido de iterbio (III) u óxido de tántalo (V). También se pueden utilizar materiales de carga fibrosos, tales como nanofibras o filamentos.

A menos que se indique lo contrario, en el presente documento todos los tamaños de partícula son tamaños de partículas promedio en peso.

Los materiales de carga se subdividen según el tamaño de partícula en macromateriales de carga y micromateriales de carga. Los macromateriales de carga se obtienen mediante el molido de cuarzo, vidrios opacos a los rayos X, borosilicatos o cerámica, son de naturaleza puramente inorgánica y generalmente están constituidos por partículas en forma de astillas. Se prefieren los macromateriales de carga que tienen un tamaño de partícula promedio de 0,2 a 10  $\mu\text{m}$ . Como micromateriales de carga se utilizan preferentemente  $\text{SiO}_2$  pirógeno o sílice precipitada, u óxidos mixtos, por ejemplo  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , que pueden obtenerse mediante la condensación hidrolítica de alcóxidos metálicos. Los micromateriales de carga tienen preferentemente un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 5 a 100 nm.

Para mejorar la unión entre las partículas de material de carga y la matriz de polimerización reticulada pueden modificarse en su superficie materiales de carga a base de  $\text{SiO}_2$  con silanos funcionalizados con (met)acrilato. Un ejemplo de dichos silanos es el 3-(met)acriloloxipropiltrimetoxisilano. Para la modificación de la superficie de materiales de carga no silicáticos, por ejemplo de  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ , pueden utilizarse también fosfatos ácidos funcionalizados, tales como, por ejemplo, dihidrogenofosfato de 10-(met)acriloloxidecilo.

Dado el caso, las composiciones que se utilizan según la invención pueden contener aditivos adicionales, sobre todo estabilizantes, colorantes, principios activos microbicidas, aditivos donantes de iones fluoruro, agentes expansores, abrillantadores ópticos, plastificantes o absorbentes UV.

Los materiales según la invención contienen preferentemente los componentes siguientes:

- (a) del 1 al 50% en peso, preferentemente del 2 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 3 al 30% en peso de por lo menos un silano de la fórmula I; preferentemente por lo menos un condensado de uno o varios silanos de las fórmulas generales (I) y/o por lo menos un material de carga que está modificado en superficie con por lo menos un silano de la fórmula I,
- (b) del 0,01 al 5% en peso, preferentemente del 0,1 al 5% en peso, y de forma particularmente preferida del 1,0 al 3,0% en peso de por lo menos un iniciador para la polimerización por radicales y
- (c) del 5 a 80% en peso, preferentemente del 10 a 60% en peso y de forma particularmente preferida del 10 a 50% en peso de por lo menos un monómero polimerizable por radicales.

Además, los materiales, preferentemente, también contienen

- (d) del 1 al 80% en peso de por lo menos un material de carga diferente del componente (a).

El grado de relleno depende de la aplicación deseada del material. Los materiales compuestos de relleno tienen preferentemente un contenido de material de carga del 50 al 80% en peso y los cementos compuestos del 10 al 70% en peso. Cuando se utiliza un silano unido al material de carga de la fórmula (I) como componente (a), estas cantidades se refieren a la cantidad total de (a) y (d).

Además, los materiales pueden contener ventajosamente

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

A menos que se indique lo contrario, todos los datos de cantidades del presente documento se refieren a la masa total de los materiales. Los intervalos de cantidades preferidos se pueden seleccionar por separado.

Se prefieren particularmente materiales que están constituidos por los componentes mencionados. Además, se prefieren aquellos materiales en los que los componentes individuales se seleccionan respectivamente a partir de las sustancias preferidas y particularmente preferidas mencionadas anteriormente. También son particularmente preferidos materiales que, además de los silanos de la fórmula I, condensados a base de los mismos o materiales de carga modificados en su superficie con los mismos, no contienen otros reguladores de cadena.

Los materiales según la invención son particularmente adecuados como materiales dentales, en particular como cementos dentales, materiales compuestos de relleno y materiales de revestimiento, y como materiales para la fabricación de prótesis, dientes artificiales, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas y puentes. Se caracterizan por que los silanos de la fórmula I después del endurecimiento se incorporan, por una parte, por medio de un grupo polimerizable por radicales, en la red de polímeros y, por otra parte, se unen por medio de un grupo silano a un material de carga o se integran en un condensado, de forma que los silanos no se desprendan del material endurecido y, en particular, no se lixivien en contacto con la saliva. Además, los materiales presentan una tensión de contracción de polimerización (PKS) reducida y una resistencia al impacto mejorada.

Los materiales dentales son adecuados principalmente para aplicaciones intraorales por parte del dentista para la restauración de dientes dañados, es decir, para aplicaciones terapéuticas, por ejemplo como cementos dentales, rellenos de materiales compuestos y materiales de recubrimiento. 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.

Otro objeto de la invención son los homopolímeros y copolímeros que se pueden obtener mediante polimerización de materiales dentales según la invención. Los polímeros de este tipo pueden procesarse, por ejemplo, mediante procedimientos de virutaje para producir prótesis o dientes artificiales. Se encuentran preferentemente en forma de piezas brutas cilíndricas o en forma de disco.

Los materiales según la invención también son aptos para la fabricación de cuerpos moldeados que pueden producirse, por ejemplo, mediante fundición, prensado o impresión 3D. En particular, la resistencia al impacto mejorada permite que estos materiales alcancen el mismo nivel que los termoplásticos convencionales. Además, el reducido retraso del endurecimiento es beneficioso para la impresión 3D. Por lo tanto, los materiales según la invención pueden procesarse muy bien mediante estereolitografía o impresión 3D.

Además, la invención se refiere a la utilización de silanos de fórmula I, condensados de los mismos y materiales de carga modificados en su superficie con los mismos como agentes de transferencia de cadena en la polimerización por radicales o para controlar o gestionar la estructura de la red en la polimerización por radicales, en particular de (met)acrilatos.

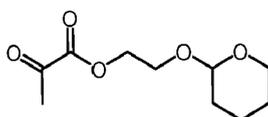
La invención se explicará con más detalle a continuación con referencia a ejemplos.

### Ejemplos de formas de realización

#### Ejemplo 1:

Síntesis del silano éster 2-[N-(3-trietoxisilil)-propilcarbamoiloxietílico] de ácido 2-(tolueno-4-sulfoniloxi)-acrílico

*Etapas 1: éster 2-(tetrahidropiran-2-iloxi)etilico de ácido pirúvico*



A una solución de ácido pirúvico (17.61 g, 0.20 mol), 2-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)etanol (29.24 g, 0.20 mol) y *N,N*-dimetilaminopiridina (0.60 g, 5.0 mmol) en diclorometano (200 ml) a -5°C se añadió *N,N'*-diclohexilcarbodiimida (45.39 g, 0.22 mol). La suspensión se agitó durante 2 h a -5°C y después a temperatura ambiente. Después de 20 h, la mezcla de reacción se lavó con *n*-heptano (200 ml) y se filtró a través de gel de sílice. El filtrado se concentró en un evaporador rotatorio y el producto bruto se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, *n*-heptano/acetato de etilo 2:1). Se obtuvieron 32.78 g (0.152 mol, 76%) de un líquido amarillento.

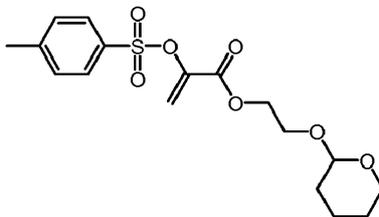
RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.47-1.65 (m, 4H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.66-1.87 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.48 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 3.48-3.56 (m, 1H; O-CH<sub>2</sub>), 3.70-3.78 (m, 1H; O-CH<sub>2</sub>), 3.81-3.89 (m, 1H; O-CH<sub>2</sub>), 3.95-4.02 (m, 1H; O-CH<sub>2</sub>), 4.38-4.49 (m, 2H; COO-CH<sub>2</sub>), 4.66 (t, 1H; J = 3.3 Hz; O-CH-O).

RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 19.0 (CH<sub>2</sub>), 25.2 (CH<sub>2</sub>), 26.6 (CH<sub>3</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 61.9 (O-CH<sub>2</sub>), 64.4 (O-CH<sub>2</sub>), 65.2 (O-CH<sub>2</sub>), 98.5 (O-CH-O), 160.6 (C=O), 191.4 (C=O).

IR (puro): 2943 (w), 2872 (w), 1730 (vs), 1442 (w), 1385 (w), 1357 (w), 1299 (m), 1202 (w), 1184 (w), 1124 (vs), 1077 (s), 1033 (s), 1020 (s), 907 (w), 894 (w), 871 (m), 813 (m), 718 (w) cm<sup>-1</sup>.

Anal. calculada para C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>: C, 55.55; H, 7.46. Hallada: C, 55.89; H, 7.25.

**Etapa 2: éster 2-(tetrahidropiran-2-iloxi)-etílico de ácido 2-(tolueno-4-sulfonilo)-acrilico**



A una solución de éster 2-(tetrahidropiran-2-iloxi)etílico de ácido pirúvico (32.58 g, 0.151 mol), cloruro de *p*-toluenosulfonilo (28.72 g, 0.151 mol) y *N,N*-dimetilaminopiridina (0.90 g, 7.5 mmol) en diclorometano (250 ml) se añadió gota a gota trietilamina (27.45 g, 0.271 mol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 20 h, se lavó con agua (3 x 100 ml) y solución acuosa saturada de NaCl (100 ml), se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se concentró en un evaporador rotatorio. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, *n*-heptano/acetato de etilo 4:1). Se obtuvieron 24.26 g (65.5 mmol, 43%) de un aceite amarillento.

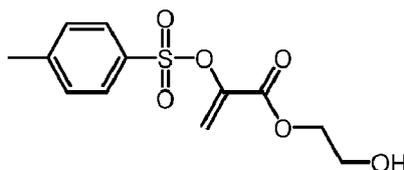
RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 1.47-1.86 (m, 6H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.46 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 3.48-3.55 (m, 1H; O-CH<sub>2</sub>), 3.59-3.65 (m, 1H; O-CH<sub>2</sub>), 3.83-3.91 (m, 2H; O-CH<sub>2</sub>), 4.22-4.33 (m, 2H; O-CH<sub>2</sub>), 4.63 (t, 1H; J = 3.3 Hz; O-CH-O), 5.64 (d, 1H; J = 2.2 Hz; =CH), 6.16 (d, 1H; J = 2.2 Hz; =CH), 7.36 (d, 2H; J = 8.2 Hz; Ar-H), 8.85 (d, 2H; J = 8.2 Hz; Ar-H).

RMN de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100.6 MHz): δ = 19.1 (CH<sub>2</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 25.2 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 61.9 (O-CH<sub>2</sub>), 64.5 (O-CH<sub>2</sub>), 64.9 (O-CH<sub>2</sub>), 98.6 (O-CH-O), 117.0 (=CH<sub>2</sub>), 128.5 (Ar-CH), 129.6 (Ar-CH), 132.4 (Ar-C), 142.9 (=C), 145.5 (Ar-C), 160.8 (C=O).

IR (puro): 2943 (w), 2871 (w), 1736 (m), 1639 (w), 1597 (w), 1494 (w), 1453 (w), 1378 (m), 1295 (m), 1194 (s), 1179 (s), 1151 (s), 1125 (vs), 1091 (s), 1078 (s), 1035 (m), 1019 (m), 985 (m), 958 (s), 905 (m), 872 (m), 814 (s), 780 (m), 711 (vs), 696 (s), 661 (s) cm<sup>-1</sup>.

Anal. calculada para C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>S: C, 55.12; H, 5.99; S, 8.66. Hallada: C, 55.73; H, 6.06; S, 8.39.

**Etapa 3: éster 2-hidroxietílico de ácido 2-(tolueno-4-sulfonilo)-acrilico**



A una solución de éster 2-(tetrahidropiran-2-iloxi)-etílico de ácido 2-(tolueno-4-sulfonilo)-acrilico (24.16 g, 65.2 mmol) en metanol (250 ml) se añadió la forma de hidrógeno de Amberlyst® 15 (10.0 g) y se agitó a temperatura ambiente. Después de 20 h, la mezcla de reacción se filtró y el filtrado se concentró en un evaporador rotatorio. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, diclorometano/acetato de etilo 4:1). Se obtuvieron 10.57 g (36.9 mmol, 57%) de un aceite amarillento.

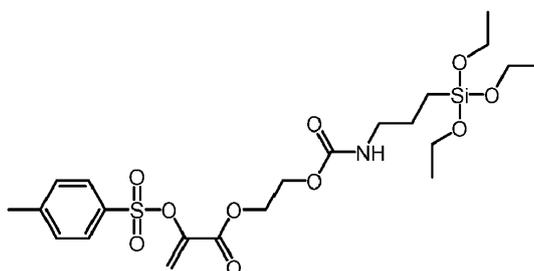
RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 2.46 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.76 (t, 1H;  $J$  = 6.5 Hz; OH), 3.78-3.84 (m, 2H; O- $\text{CH}_2$ ), 4.25-4.30 (m, 2H; O- $\text{CH}_2$ ), 5.50 (d, 1H;  $J$  = 2.3 Hz; =CH), 6.18 (d, 1H;  $J$  = 2.3 Hz; =CH), 7.37 (d, 2H;  $J$  = 8.2 Hz; Ar-H), 8.83 (d, 2H;  $J$  = 8.2 Hz; Ar-H).

RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 60.3 (O- $\text{CH}_2$ ), 67.4 (O- $\text{CH}_2$ ), 117.5 (=CH $_2$ ), 128.3 (Ar-CH), 129.8 (Ar-CH), 132.0 (Ar-C), 142.9 (=C), 145.8 (Ar-C), 161.0 (C=O).

IR (puro): 3545 (w ancho), 1735 (s), 1639 (m), 1596 (m), 1494 (w), 1373 (s), 1294 (s), 1194 (s), 1178 (s), 1144 (vs), 1089 (s), 1018 (w), 956 (s), 918 (m), 877 (m), 815 (s), 781 (s) 710 (vs), 695 (s), 660 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. calculada para  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}$ : C, 50.34; H, 4.93; S, 11.20. Hallada: C, 50.37; H, 4.97; S, 11.09.

*Etapas 4: éster 2-[N-(3-trietoxisilil)-propilcarbamoiioxietílico] de ácido 2-(tolueno-4-sulfonilo)-acrílico*



A una solución de éster 2-hidroxietílico de ácido 2-(tolueno-4-sulfonilo)-acrílico (10.47 g, 36.6 mmol) y dilaurato de dibutilestaño (0.13 g, 0.2 mmol) en acetona (20 ml) se añadió isocianato de 3-(trietoxisilil)propilo (9.04 g, 36.6 mmol) gota a gota. La solución de reacción se agitó a temperatura ambiente y después de 24 h se concentró en un evaporador rotatorio. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , *n*-heptano/acetato de etilo 1:1). Se obtuvieron 11.56 g (21.1 mmol, 58%) de un aceite amarillento.

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.58-0.68 (m, 2H; Si- $\text{CH}_2$ ), 1.22 (t, 9H;  $J$  = 7.0 Hz;  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 1.57-1.68 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 2.46 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 3.11-3.22 (m, 2H; O- $\text{CH}_2$ ), 3.82 (c, 6H;  $J$  = 7.0 Hz;  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 4.17-4.24 (m, 2H; O- $\text{CH}_2$ ), 4.25-4.32 (m, 2H; O- $\text{CH}_2$ ), 5.15 - 5.30 (m, 1H; NH), 5.65 (d, 1H;  $J$  = 2.5 Hz; =CH), 6.15 (d, 1H;  $J$  = 2.5 Hz; =CH), 7.37 (d, 2H;  $J$  = 8.4 Hz; Ar-H), 8.84 (d, 2H;  $J$  = 8.4 Hz; Ar-H).

RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  = 7.4 (Si- $\text{CH}_2$ ), 18.0 ( $\text{CH}_3$ ), 21.5 ( $\text{CH}_3$ ), 23.0 ( $\text{CH}_2$ ), 43.2 ( $\text{CH}_2$ ), 58.2 (O- $\text{CH}_2$ ), 61.6 (O- $\text{CH}_2$ ), 63.9 (O- $\text{CH}_2$ ), 117.3 (=CH $_2$ ), 128.3 (Ar-CH), 129.6 (Ar-CH), 132.3 (Ar-C), 142.6 (=C), 145.5 (Ar-C), 155.8 (C=O), 160.5 (C=O).

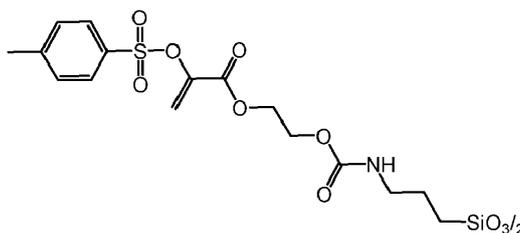
RMN de  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 79.5 MHz):  $\delta$  = -45.7.

IR (puro): 3339 (w ancho), 2974 (w), 2928 (w), 2887 (w), 2928 (w), 1727 (s), 1639 (w), 1597 (w), 1524 (w), 1444 (w), 1380 (m), 1296 (m), 1241 (m), 1180 (s), 1195 (s), 1156 (s), 1076 (vs), 957 (s), 815 (m), 779 (m), 713 (m), 696 (w), 663 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

Anal. calculada para  $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{NO}_{10}\text{SSi}$ : C, 49.51; H, 6.61; N, 2.62; S, 6.01. Hallada: C, 50.44; H, 6.72; N, 2.95; S, 5.80.

## Ejemplo 2

Condensación hidrolítica del éster 2-[N-(3-trietoxisilil)-propilcarbamoiioxietílico] de ácido 2-(tolueno-4-sulfonilo)-acrílico



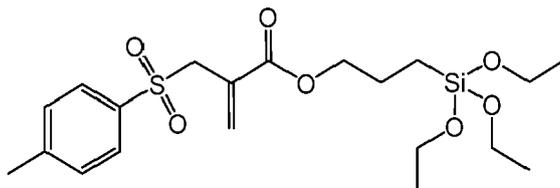
A una solución de éster 2-[N-(3-trietoxisilil)-propilcarbamoiioxietílico] de ácido 2-(tolueno-4-sulfonilo)-acrílico (5.34 g, 10.0 mmol) en etanol (48.0 g) se añadió ácido clorhídrico (0.5 M, 0.54 g, 55.8 mmol) y se agitó a temperatura

ambiente durante 72 h. El disolvente se eliminó y el residuo se secó a 60°C en un vacío fino. Se obtuvieron 4.09 g (9.6 mmol, 96%) de un aceite amarillento de alta viscosidad que es insoluble en agua.

5 RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.50-0.77 (m, 2H; Si-CH<sub>2</sub>), 1.50-1.73 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.45 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 3.03-3.24 (m, 2H; O-CH<sub>2</sub>), 4.15-4.38 (m, 4H; O-CH<sub>2</sub>), 5.49-5.54 (m, 1H; =CH), 6.06-6.18 (m, 1H; =CH), 7.34 (d, 2H;  $J$  = 7.8 Hz; Ar-H), 7.82 (d, 2H;  $J$  = 7.8 Hz; Ar-H).

### Ejemplo 3

#### 10 Síntesis del silano 2-(tosilmetil)acrilato de 3-(trietoxisilil)-propilo

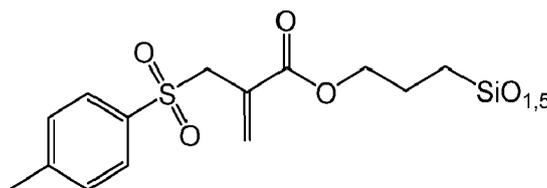


15 En atmósfera de nitrógeno, se añadió diisopropiletilamina (23.4 ml, 0.134 mol) gota a gota a una solución de ácido 2-(tosilmetil)acrilato (29.36 g, 0.122 mol) y (3-yodopropil)trietoxisilano (40.60 g, 0.122 mol) en acetonitrilo seco (200 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a 80°C y después se concentró al vacío. Después de la adición de dietiléter (200 ml) precipita la sal, que se separa por filtración. El filtrado remanente se concentra a presión reducida y el residuo se purifica por cromatografía en columna (eluyente = acetato de etilo/heptano: 1/1). Se obtuvieron 34.04 g (rendimiento del 63%) de un aceite incoloro.

20 RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.53-0.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Si); 1.21 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 9H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.61-1.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si); 2.42 (s, 3H, C<sub>Ar</sub>CH<sub>3</sub>); 3.80 (c,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.92 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OCO); 4.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>S); 5.87 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>); 6.47 (s, 1H, C=CH<sub>2</sub>); 7.28-7.33 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>); 7.68-7.73 (m, 2H, CH<sub>Ar</sub>).  
 25 RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  = 6.5 (CH<sub>2</sub>Si); 18.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 21.6 (C<sub>Ar</sub>CH<sub>3</sub>); 22.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si); 57.5 (CH<sub>2</sub>S); 58.4 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 67.5 (CH<sub>2</sub>OCO); 128.7 (CH<sub>Ar</sub>); 129.2 (C=CH<sub>2</sub>); 129.6 (CH<sub>Ar</sub>); 133.1 (C=CH<sub>2</sub>); 135.5 (C<sub>Ar</sub>); 144.9 (C<sub>Ar</sub>); 164.8 (C=O). RMN de  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 79 MHz): -46.2

### Ejemplo 4

#### 30 Condensación hidrolítica de 2-(tosilmetil)acrilato de 3-(trietoxisilil)-propilo



35 A una solución de 2-(tosilmetil)acrilato de 3-(trietoxisilil)-propilo (8.91 g, 20.0 mmol) en etanol (110 ml) se añadió ácido clorhídrico (0.55 M, 1.07 g, 60 mmol) y se agitó durante 72 h a temperatura ambiente. El disolvente se eliminó y el residuo se secó a 60°C en un vacío fino. Se obtuvieron 6.35 g (95% de rendimiento) de un aceite amarillento altamente viscoso que es insoluble en agua.

40 RMN de  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 0.68-0.77 (m, 2H; Si-CH<sub>2</sub>), 1.61-1.74 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.43 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 3.79-3.82 (m, 2H; O-CH<sub>2</sub>), 4.04-4.12 (m, 4H; SO<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>), 5.73-5.83 (m, 1H; =CH), 6.46 (s, 1H; =CH), 7.32 (d, 2H; Ar-H), 7.72 (d, 2H; Ar-H).

### Ejemplo 5:

#### 45 Silanización de sílice pirógena con el silano 2-(tosilmetil)acrilato de 3-(trietoxisilil)-propilo del ejemplo 3

50 A una suspensión de 10.0 g de sílice pirógena (superficie específica 35-65 m<sup>2</sup>/g, Aerosil® OX50, Evonik) en 100 ml de ciclohexano se añadieron gota a gota lentamente 2.31 g (5.20 mmol) de 2-(tosilmetil)acrilato de 3-(trietoxisilil)-propilo y después 0.332 g (5.61 mmol) de *n*-propilamina. La suspensión se agitó durante 24 h a 20°C y después se centrifugó a 3000 rpm. Después de separar por decantación el ciclohexano, el sedimento se lavó dos veces con ciclohexano y en cada caso se centrifugó. El sólido obtenido se secó en un evaporador rotatorio a 40°C/0.1 mbar durante 48 h y después se tamizó (90  $\mu\text{m}$ ). Se obtuvieron 7.08 g de un polvo blanco que es insoluble en agua (residuo de calcinación: 90,6%, valor del ensayo en blanco OX50: 99,1%).

**Ejemplo 6**Preparación y fotopolimerización de resinas de metacrilato con el condensado del ejemplo 2

5 Se preparó una mezcla del dimetacrilato de uretano RM-3 (producto de adición de 2 moles de metacrilato de 2-hidroxietilo y 1 mol de diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno) y dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA) en una relación en peso de 1:2. A la misma se añadió, como fotoiniciador, el 0.3% en peso de Ivocerin® (bis(4-metoxibenzoil)diethylgermanio, Ivoclar Vivadent AG) y el 5.0% en peso de reactivo AFCT. Como reactivo AFCT se utilizó el condensado del ejemplo 2 y como éster vinilsulfónico de referencia éster etílico de ácido 2-(tolueno-4-sulfonilo)acrilico TSAEE. A partir de las resinas de fotopolimerización se prepararon cuerpos de ensayo correspondientes, que se irradiaron 2 veces 3 minutos con una fuente de luz dental (Spectramat®, Ivoclar Vivadent AG) y, de esta forma, se endurecieron. Según la norma ISO ISO-4049 (Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials), la determinación de la resistencia a la flexión y del módulo E de flexión se llevó a cabo después de 24 h de almacenamiento en agua de los cuerpos de ensayo. A este respecto, con la utilización del reactivo AFCT como condensado se produjo una mejora en las propiedades mecánicas (véase la tabla 1).

Tabla 1: propiedades del fotopolímero

Fotopolímero	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo E de flexión (GPa)
<b>A</b> (sin reactivo AFCT)*	81.0	1.82
<b>B</b> (con condensado del ejemplo 2)	91.5	2.07
<b>C</b> (con TSAEE)*	83.9	1.91
* Ejemplo comparativo		

20 Además, los cuerpos de ensayo se molieron en un mortero y los polímeros en polvo se dispersaron en etanol acuoso (50% en volumen de etanol). Después de agitar durante 72 h, las porciones sólidas se separaron y se analizaron en el residuo líquido por medio de HPLC. A este respecto, se demostró que a partir del polímero de referencia **C** se pueden lixiviar porciones del reactivo AFCT TSAEE, mientras que en el eluato de la muestra **B** no se pudo detectar nada de reactivo AFCT.

**Ejemplo 7**Preparación y fotopolimerización de resinas de metacrilato con el condensado del ejemplo 4

30 Se preparó una mezcla del dimetacrilato de uretano RM-3 y TEGDMA con una relación en peso de 1:2. A la misma se añadieron, como fotoiniciador, el 0.3% en peso de Ivocerin® y el 5% en peso de reactivo AFCT. Como reactivo AFCT se utilizó el condensado del ejemplo 4 y como alilsulfona de referencia éster etílico de ácido 2-(tolueno-4-sulfonilmetil)acrilico TSMAEE. A partir de las resinas de fotopolimerización se prepararon cuerpos de ensayo correspondientes, que se irradiaron 2 veces 3 minutos con una fuente de luz dental (Spectramat®, Ivoclar Vivadent AG) y, de esta forma, se endurecieron. Según la norma ISO ISO-4049 (Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials), la determinación de la resistencia a la flexión y del módulo E de flexión se llevó a cabo después de 24 h de almacenamiento en agua de los cuerpos de ensayo.

Tabla 2: propiedades del fotopolímero

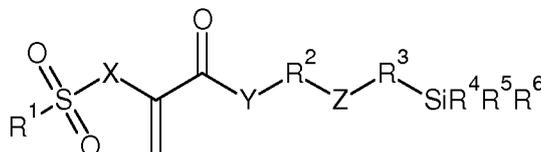
Fotopolímero	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo E de flexión (GPa)
<b>D</b> (sin reactivo AFCT)*	81.0	1.82
<b>E</b> (con condensado del ejemplo 4)	84.7	1.90
<b>F</b> (con TSMAEE)*	73.0	1.68
* Ejemplo comparativo		

También en este caso, con la utilización del reactivo AFCT como condensado se produjo una mejora en las propiedades mecánicas (véase la tabla 2).

45 Además, las muestras de ensayo se molieron en un mortero y los polímeros en polvo se dispersaron en etanol acuoso (50% en volumen de etanol). Después de agitar durante 72 h, las porciones sólidas se separaron y se analizaron en el residuo líquido por HPLC. Se encontró que a partir del polímero de referencia **F** se pueden lixiviar porciones del reactivo AFCT TSAEE mientras que en el eluato de la muestra **E** no se detectó nada de reactivo AFCT.

## REIVINDICACIONES

1. Silano polimerizable por radicales según la fórmula general I



Fórmula I

en la que

R<sup>1</sup> es un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> alifático lineal o ramificado, un resto fenilo o fenilo alquilado,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> independientemente uno del otro están, respectivamente, ausentes o son un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alifático lineal o ramificado que puede estar interrumpido por átomos de S u O,

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> independientemente unos de otros son, respectivamente, -Cl, -O-CH<sub>3</sub>, -O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>3</sub> o -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

X es CH<sub>2</sub> u O,

Y está ausente o es O o NR', en el que R' es H o un resto alquilo C<sub>1-5</sub>, y

Z está ausente o es O, NR'', -CO-O-, -CO-NR'', -O-CO-O-, -O-CO-NR''- o -NR''-CO-NR''-, en los que R'' es H o un resto alquilo C<sub>1-5</sub>,

y en la que los restos R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> no pueden estar ausentes simultáneamente y Z está ausente si R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> están ausentes.

2. Silano polimerizable por radicales según la reivindicación 1, en el que

R<sup>1</sup> es -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, fenilo o toliolo,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> independientemente uno del otro están, respectivamente, ausentes o son un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alifático lineal que puede estar interrumpido por átomos de O,

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> independientemente unos de otros son -O-CH<sub>3</sub> u -O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

X es CH<sub>2</sub> u O,

Y está ausente o es O, y

Z está ausente o es O, -CO-O-, -CO-NH-, -O-CO-O- o -O-CO-NH-.

3. Silano polimerizable por radicales según la reivindicación 1, en el que

R<sup>1</sup> es -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, fenilo o toliolo,

R<sup>2</sup> es un resto alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> alifático lineal que puede estar interrumpido por átomos de O,

R<sup>3</sup> está ausente o es un resto alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alifático lineal,

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> independientemente unos de otros son -O-CH<sub>3</sub> o -O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

X es CH<sub>2</sub> u O,

Y es O, y

Z está ausente o es -CO-NH- u -O-CO-NH-.

4. Procedimiento para la preparación de condensados de polisiloxano, en el que se añade a por lo menos un silano según una de las reivindicaciones 1 a 3 una cantidad estequiométrica o un exceso de agua y a continuación, se deja reaccionar la mezcla.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el silano se disuelve en primer lugar en un disolvente orgánico, a continuación, a la solución se añade agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico, a continuación, la mezcla se deja reaccionar a una temperatura en el intervalo comprendido entre 0°C y 140°C y posteriormente, se eliminan el disolvente y los componentes volátiles.

6. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, en el que a la mezcla se añade adicionalmente un catalizador,

preferentemente un ácido, por ejemplo ácido acético o ácido clorhídrico, una base, por ejemplo amoniaco, aminas, NaOH, metilimidazol o fluoruro de amonio.

5 7. Procedimiento para la preparación de un material de carga modificado en superficie, en el que un material de carga es dispersado en un disolvente orgánico, a la dispersión se añade por lo menos un silano según una de las reivindicaciones 1 a 3, agua y preferentemente un catalizador y se agita, y posteriormente, el material de carga se separa del disolvente.

10 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que como material de carga se utiliza un material de carga particulado inorgánico, tal como polvo de cuarzo, polvo de vidrio de aluminosilicato de bario o de estroncio, un material de carga opaco a los rayos X, tal como trifluoruro de iterbio, un material de carga esférico amorfo a base de óxido, tal como sílice pirógena, sílice precipitada,  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$  o un óxido mixto de  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  y/o  $TiO_2$ , óxido de tántalo (V) particulado, sulfato de bario o un óxido mixto de  $SiO_2$  con óxido de iterbio (III) u óxido de tántalo (V), un material de carga fibroso, tales como nanofibras, fibras de vidrio, fibras de poliamida o fibras de carbono.

15 9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que la mezcla se agita a una temperatura en el intervalo comprendido entre 0 y 100°C durante 1 a 20 horas.

20 10. Condensado de polisiloxano, que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6.

11. Material de carga modificado en superficie que puede obtenerse de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9.

25 12. Material dental, caracterizado por que contiene un silano según una de las reivindicaciones 1 a 4, un condensado de polisiloxano según la reivindicación 10 y/o un material de carga modificado en superficie según la reivindicación 11.

30 13. Material dental según la reivindicación 12, que contiene

(a) del 1 al 50% en peso, preferentemente del 2 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 3 al 30% en peso de por lo menos un silano de la fórmula I; por lo menos un condensado de polisiloxano según la reivindicación 10 y/o por lo menos un material de carga modificado en superficie según la reivindicación 11,

35 (b) del 0,01 al 5% en peso, preferentemente del 0,1 al 5% en peso, y de forma particularmente preferida del 1,0 al 3,0% en peso de por lo menos un iniciador para la polimerización por radicales y

40 (c) del 5 a 80% en peso, preferentemente del 10 a 60% en peso y de forma particularmente preferida del 10 a 50% en peso de por lo menos un monómero polimerizable por radicales, respectivamente, con respecto a la masa total del material.

14. Material dental según la reivindicación 13, que contiene asimismo

45 (d) del 1 al 80% en peso, preferentemente del 10 al 70% en peso o del 50 al 80% en peso de material de carga.

50 15. Utilización de un silano según una de las reivindicaciones 1 a 3, un condensado de polisiloxano según la reivindicación 10 o un material de carga modificado en superficie según la reivindicación 11 para la preparación de un material dental.