

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 237**

51 Int. Cl.:

C08F 2/50 (2006.01)

C08F 4/72 (2006.01)

C07F 7/30 (2006.01)

A61K 6/083 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2015** **E 15187284 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018** **EP 3150641**

54 Título: **Fotoiniciadores de acilgermanio y procedimiento para su preparación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.01.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MOSZNER, NORBERT;
LAMPARTH, IRIS;
FISCHER, URS-KARL;
STÜGER, HARALD;
HAAS, MICHAEL y
GESCHEIDT-DEMNER, GEORG

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 695 237 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

Fotoiniciadores de acilgermanio y procedimiento para su preparación.

- 5 La presente invención se refiere a composiciones polimerizables que contienen un compuesto de acilgermanio como iniciador de la polimerización. Las composiciones son adecuadas, en particular, para la fabricación de adhesivos, recubrimientos, cementos, composites, piezas moldeadas, tales como varillas, placas, discos o lentes, etc., y, en particular, de materiales dentales.
- 10 Para el endurecimiento de resinas que pueden someterse a fotopolirreacciones el fotoiniciador utilizado tiene un papel determinante. En la irradiación con luz UV o visible absorbe esta luz y forma las especies que desencadenan la polimerización. En el caso de la polimerización por vía radicalaria se trata, a este respecto, de radicales libres. En base al mecanismo químico de la formación de radicales, los fotoiniciadores se dividen en dos clases.
- 15 Los fotoiniciadores de tipo I de Norrish forman con irradiación radicales libres mediante la disociación de enlaces unimoleculares. Los fotoiniciadores de tipo II de Norrish experimentan con irradiación una reacción bimolecular, en la que el fotoiniciador en estado excitado reacciona con una segunda molécula, el coiniador, y se forman, mediante transferencia de electrones y protones, los radicales que desencadenan la polimerización. Para el endurecimiento con luz UV se utilizan los fotoiniciadores de tipo I y de tipo II; para el intervalo de luz visible se han utilizado hasta la fecha, aparte de compuestos de bisacildialquilgermanio, casi exclusivamente fotoiniciadores de tipo II.
- 20 El endurecimiento con UV se caracteriza por una velocidad de reacción elevada y se utiliza frecuentemente para los recubrimientos de diversos sustratos tales como, por ejemplo, madera, metal o vidrio. Así, por ejemplo, en el documento EP 1 247 843 A2 se describe un material de recubrimiento que se endurece con UV en el que se utilizan fotoiniciadores de tipo I tales como dietoxifenilacetofenona u óxidos de acil- o bisacilfosfina.
- 25 El documento WO 01/51533 A1 describe un material de recubrimiento de madera que se endurece con UV en el que también se utilizan óxidos de acilfosfina, α -hidroxialquilfenonas o α -dialcoxiacetofenonas como fotoiniciadores. Debido a la reducida longitud de onda de la luz UV, con el endurecimiento con UV pueden realizarse sobre todo recubrimientos transparentes con un espesor de capa reducido. En caso de una coloración o una pigmentación más intensa y espesores de capa superiores, se alcanzan los límites del endurecimiento con UV. Las resinas que se pueden someter a fotopolirreacciones de este tipo con una transparencia claramente
- 30 reducida solo se endurecen con luz UV de una forma incompleta.
- 35 Si se necesitan profundidades de endurecimiento superiores, como por ejemplo en el endurecimiento de materiales de relleno dental fotoendurecibles, se irradia con luz visible. El sistema fotoiniciador utilizado más frecuentemente para ello es una combinación de una α -dicetona con un coiniador de amina, tal como se describe, por ejemplo, en el documento GB 1 408 265.
- 40 En el documento US 4.457.818 o en el documento US 4.525.256, por ejemplo, se divulgan composiciones dentales en las que se utilizan estos sistemas fotoiniciadores, en los que se utiliza preferentemente canforquinona como α -dicetona. La canforquinona presenta un máximo de absorción a una longitud de onda de
- 45 468 nm. Por lo tanto, la canforquinona muestra una coloración amarilla intensa, presentando la desventaja de que los materiales iniciados con canforquinona/amina muestran después del endurecimiento, frecuentemente, un matiz amarillo, dado que el sistema iniciador no se decolora totalmente (N. Moszner, R. Liska, Photoinitiators for direct adhesive restorative materials, en: Basics and Applications of Photopolymerization Reactions, Vol. 1; Fouassier, J.-P., Allonas, X., Eds., Research Signpost, Kerala, 2010, 93-114). Este comportamiento de decoloración es sobre todo muy desventajoso en el caso de un material polimerizado con tonos blancos brillantes. Además, los sistemas de canforquinona-amina, si se utilizan en adhesivos ácidos, poseen la desventaja de que los componentes de amina que forman radicales se protonan y, por lo tanto, se desactivan parcialmente para la formación de radicales.
- 50 La utilización de compuestos de germanio como fotoiniciadores es conocida. Sobre todo, los compuestos de bisacildialquilgermanio son fotoiniciadores de tipo I de Norrish eficaces para el endurecimiento en el intervalo de la luz azul (B. Ganster, U. K. Fischer, N. Moszner, R. Liska, New photocleavable structures, Diacylgermanbased photoinitiators for visible light curing, Macromolecules 41 (2008) 2394-2400; N. Moszner, U.K. Fischer, B. Ganster, R. Liska, V. Rheinberger, Benzoyl germanium derivatives as novel visible light photoinitiators for dental materials Dent. Mater. 24 (2008) 901-907; N. Moszner, F. Zeuner, I. Lamparth, U. K. Fischer, Benzoylgermanium derivatives as novel visible-light photoinitiators for dental composites, Macromol. Mater. Eng. 294 (2009) 877-886).
- 55 El documento EP 1 905 413 A1 y el documento EP 1 905 415 A1 divulgan compuestos de mono-, bis- y triacilgermanio que son adecuados como fotoiniciadores para el endurecimiento de materiales dentales con luz visible. Su síntesis es cara y se realiza partiendo de halogenuros de dialquilgermanio caros utilizando la técnica
- 60

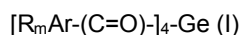
de grupos protectores de ditiano y purificación mediante cromatografía en columna.

Por el documento EP 2 103 297 A1 se conocen como fotoiniciadores compuestos de acilgermanio adecuados que contienen varios átomos de germanio.

El documento WO 2015/067815 A1 divulga bis(germil)cetonas de la fórmula $R^1R^2R^3Ge(CO)GeR^4R^5R^6$ y procedimientos para su preparación. Se indica que estas bis(germil)cetonas son adecuadas también como fotoiniciadores para materiales dentales.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar fotoiniciadores para el intervalo visible que se caracterizan por una reactividad y una característica de endurecimiento mejoradas y que pueden activarse, en particular, con luz visible en el intervalo de onda larga. Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento simplificado para la preparación de acilgermanos.

Este objetivo se alcanza mediante tetra- o tetraquis-acilgermanos que corresponden a la fórmula general (I):



en la que las variables tienen los significados siguientes:

Ar un resto hidrocarburo monocíclico o policíclico con de 6 a 18 átomos de carbono de anillo, que puede ser sustituido m veces por el grupo R y que puede contener uno o varios heteroátomos dispuestos en el anillo, en donde

m es un número entero de 0 a 6 y no puede ser superior a la cantidad de átomos de hidrógeno sustituibles en Ar,

R es halógeno, NR^1_2 , OH, $OSiR^2_3$, $(C=O)R^3$, CN, NO_2 , CF_3 , $COOR^4$, un resto alquilo, alqueniilo, alcoxi o alquenoxi C_1 a C_{20} , que puede ser lineal, ramificado o cíclico, que puede estar interrumpido por uno o varios átomos de O y que puede llevar un grupo polimerizable por vía radicalaria, o $=O$, en donde

R^1 a R^3 independientemente entre sí son respectivamente H o un resto alquilo C_1 a C_{12} lineal o ramificado y

R^4 es H, un resto alquilo C_1 a C_{12} lineal o ramificado o SiR^5_3 , en el que

R^5 es un resto alquilo C_1 a C_{10} lineal o ramificado.

Si están presentes varios restos R ($m > 1$), estos pueden ser diferentes o preferentemente iguales. Los grupos polimerizables por vía radicalaria preferidos que pueden estar presentes como sustituyentes en los restos R son vinilo, estirilo, acrilato ($CH_2=CH-CO-O-$), metacrilato ($CH_2=C(CH_3)-CO-O-$), acrilamida ($CH_2=CH-CO-NR^6-$ con $R^6 = H$ o alquilo C_1-C_8), metacrilamida ($CH_2=C(CH_3)-CO-NH-$), siendo particularmente preferidos el (met)acrilato, la metacrilamida y/o la N-alquilacrilamida. Preferentemente, el resto o los restos R portan de 0 a 3, en particular de 0 a 1, grupos polimerizables por vía radicalaria. Los grupos polimerizables están dispuestos en los restos no cíclicos, preferentemente, en posiciones terminales.

Los compuestos en los que Ar es un grupo no sustituido se denominan, según las normas de la nomenclatura química, tetraacilgermanos, mientras que los compuestos en los que Ar está sustituido se deben denominar tetraquis(acil)germanos. Por motivos de sencillez, en el presente documento se utiliza la denominación tetraacilgermanos para ambos grupos de compuestos.

Ar es preferentemente un resto hidrocarburo policíclico que contiene por lo menos un anillo aromático, de forma particularmente preferida un resto hidrocarburo aromático. Los restos hidrocarburo policíclicos preferidos con por lo menos un anillo aromático son antraquinona y naftoquinona. Como restos hidrocarburo aromáticos se prefieren, además del resto benceno, en particular grupos aromáticos condensados tales como los grupos naftaleno, antraceno, fenantreno y naftaceno.

Ar puede contener uno o varios, preferentemente de 1 a 2 heteroátomos de anillo. Los heteroátomos preferidos son O, S y de forma particularmente preferida N. Los restos heteroaromáticos particularmente preferidos son piridina, pirimidina y quinolina.

Con la fórmula (I) y las restantes fórmulas mostradas en el presente documento se abarcan todas las formas estereoisoméricas, así como mezclas de distintas formas estereoisoméricas, tales como, por ejemplo, racematos. Las fórmulas abarcan solo los compuestos que son compatibles con la teoría de valencias químicas. Por ejemplo, m no puede ser mayor que el número de átomos de hidrógeno sustituibles del grupo Ar. Cuando R está unido mediante dos enlaces a Ar, el número máximo de restos R posibles es correspondientemente más reducido.

La indicación de que un resto puede estar interrumpido por un heteroátomo tal como O debe entenderse como que los átomos de O están incorporados en la cadena de carbono o el anillo de carbono del resto, es decir, están delimitados en ambos lados por átomos de carbono. El número de heteroátomos es, por lo tanto, por lo menos inferior en 1 al número de los átomos de carbono y los heteroátomos no pueden ser terminales. En el caso de restos hidrocarburo que contienen átomos de carbono y heteroátomos, el número de los heteroátomos sin considerar sustituyentes es siempre inferior al número de átomos de carbono.

Halógeno (abreviado Hal) representa preferentemente F, Cl, Br o I, en particular F, Cl, de forma muy particularmente preferida Cl.

Son particularmente preferidos tetraacilgermanos que corresponden a la fórmula general (I) en la que las variables tienen los significados siguientes:

Ar un resto C_6 - C_{10} aromático, que puede ser sustituido m veces por R, en donde

m es un número entero de 1 a 3 y

R es Cl, NR_2^1 , $OSiR_3^2$, $(C=O)R^3$, CN, NO_2 , CF_3 , $COOR^4$, o es un resto alquilo, alquenoilo, alcoxi o alquenoilo C_1 a C_{10} , que puede ser lineal, ramificado o cíclico, que puede estar interrumpido por uno o varios átomos de O y que puede contener un grupo polimerizable por vía radicalaria, preferentemente vinilo, metacrilato, (met)acrilamida o N-alquilacrilamida, en el que el grupo polimerizable por vía radicalaria en el caso de restos no cíclicos está presente preferentemente en posición terminal, en donde

R^1 a R^3 independientemente entre sí son respectivamente H o un resto alquilo C_1 a C_8 lineal o ramificado y

R^4 es H, un resto alquilo C_1 a C_8 lineal o ramificado o SiR_3^5 y

R^5 es un resto alquilo C_1 a C_5 lineal o ramificado.

Son aún más preferidos tetraacilgermanos que corresponden a la fórmula general (I) en la que las variables tienen los significados siguientes:

Ar un resto fenilo, un resto piridilo, un resto naftilo, un resto antrilo, un resto antraquinonilo, que pueden ser sustituidos m veces por R, en donde

m es un número entero de 1 a 3 y

R es NR_2^1 , CN, NO_2 , CF_3 , un resto alquilo C_1 a C_3 o un resto alcoxi C_1 a C_3 , que preferentemente es lineal y que puede llevar un grupo polimerizable por vía radicalaria terminal, preferentemente vinilo, acrilato, metacrilato, en el que

R^1 es H o un resto alquilo C_1 a C_3 preferentemente lineal.

Cuando Ar es un resto fenilo y $m = 1$, el resto R se encuentra preferentemente en posición para con respecto a la posición -ilo, cuando $m = 2$ o 3, los restos R se encuentran preferentemente en posición orto y para con respecto a la posición -ilo. Los significados preferidos y particularmente preferidos de las variables individuales pueden elegirse en cada caso de forma independiente entre sí.

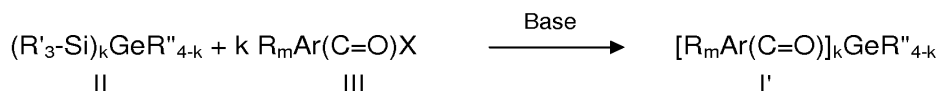
Son muy particularmente preferidos compuestos de la fórmula (I) en la que Ar es un resto fenilo, que está sustituido m veces por R. A este respecto, m es preferentemente 1-3, de forma particularmente preferida 1, y R es preferentemente un grupo donante electrónico, en particular un grupo alcoxi.

Según la invención se prefieren compuestos de la fórmula (I) que presentan un máximo de absorción de 400 nm a 700 nm, de forma particularmente preferida de 400 a 550 nm, tales como, por ejemplo, tetrabenzoilgermano o tetra(4-metoxibenzoil)germano. El espectro de absorción de los compuestos de la fórmula (I) puede ajustarse de forma selectiva mediante la elección del grupo R. Por ejemplo, los sustituyentes NO_2 o CN provocan un desplazamiento batocrómico del espectro de absorción, es decir, que los compuestos en los que uno o varios de los restos R son = CN absorben luz de longitud de onda más larga, de forma que puede desencadenarse la polimerización mediante luz visible en el intervalo de longitud de onda más larga.

Los tetraacilgermanos de la fórmula general (I) no son conocidos por el estado de la técnica y no pueden prepararse utilizando procedimientos convencionales. Estos compuestos destacan por una reactividad elevada, es decir, un efecto desencadenante de la polimerización excelente y una profundidad de endurecimiento buena en caso de irradiación con luz visible. Esto no solo representa una gran ventaja en el caso de materiales dentales

y, en particular, en el caso de composites de relleno dental, sino también en el caso de aplicaciones no dentales.

Sorprendentemente se ha descubierto que pueden prepararse (aril-acil)_k(alquil)_{4-k}germanos de la fórmula I' mediante la reacción de (trialquilsilil)germanos de la fórmula (R'₃Si)_kGeR''_{4-k} (II) en presencia de una base y un halogenuro de arilacilo (III).



en la que:

R' es un grupo alquilo con de 1 a 6, preferentemente de 1 a 4 átomos de C, siendo de forma particularmente preferida CH₃,

R'' es un grupo alquilo con de 1 a 12, preferentemente de 1 a 6, de forma particularmente preferida de 1 a 4 átomos de C, siendo de forma muy particularmente preferida CH₃, C₂H₅ o C₄H₉,

X es F, Cl, Br o I, preferentemente F o Cl,

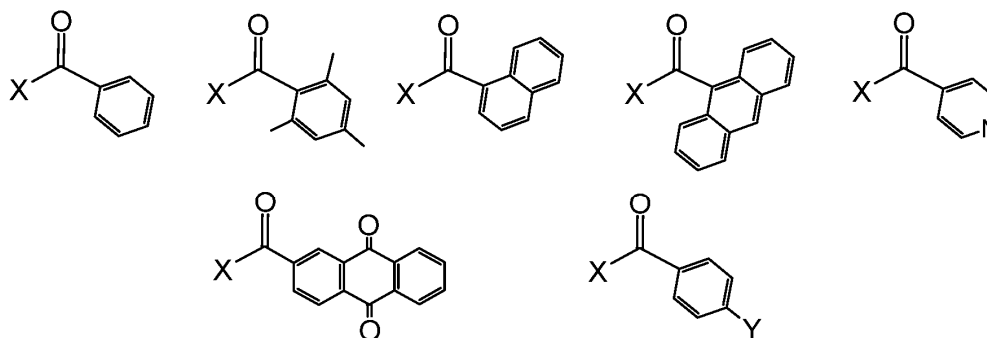
k es un número entero de 1 a 4 y

R tiene el significado proporcionado anteriormente.

En el caso de R' y R'' se prefieren en todos los casos grupos alquilo lineales.

Como bases se utilizan preferentemente alcoholatos de metales alcalinos, de forma particularmente preferida terc-butilato de potasio, amidas de metales alcalinos, de forma particularmente preferida diisopropilamida de litio, o compuestos orgánicos de metales alcalinos, de forma particularmente preferida n-butil-litio.

Los halogenuros de arilacilo de la fórmula III preferidos se derivan directamente de las definiciones preferidas y particularmente preferidas de los grupos Ar y R. Ejemplos de compuestos de los mismos son:



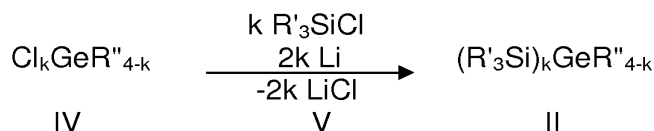
X = Cl, F; Y = CN, NO₂, NMe₂, CF₃, OH, OMe

Preferentemente, el trimetilsililgermano (R'₃Si)_kGeR''_{4-k} (II) se hace reaccionar en primer lugar con la base para dar (R'₃Si)_{k-1}R''_{4-k}GeM, siendo M un ion metálico, preferentemente un ion de metal alcalinotérreo y en particular un ion de metal alcalino, y a continuación, (R'₃Si)_{k-1}R''_{4-k}GeM se transforma con el halogenuro de acilo de la fórmula (III) en un compuesto de la fórmula (R'₃Si)_{k-1}R''_{4-k}Ge(C=O)ArR_m. De esta forma se intercambian los grupos (R'₃Si) de la fórmula (II) sucesivamente por restos -(C=O)ArR_m. Los productos intermedios (R'₃Si)_{k-1}R''_{4-k}GeM, preferentemente, no se aíslan.

Con el procedimiento según la invención pueden prepararse acilgermanos de la fórmula (I') con una gran pureza y con un buen rendimiento. Una ventaja particular es que puede renunciarse a la técnica, cara, de grupos protectores que utiliza grupos protectores que contienen azufre. Las impurezas que contienen azufre solo se pueden eliminar de forma muy complicada de los productos, y pequeñas trazas de residuos que contienen azufre producen ya un olor desagradable en el producto final.

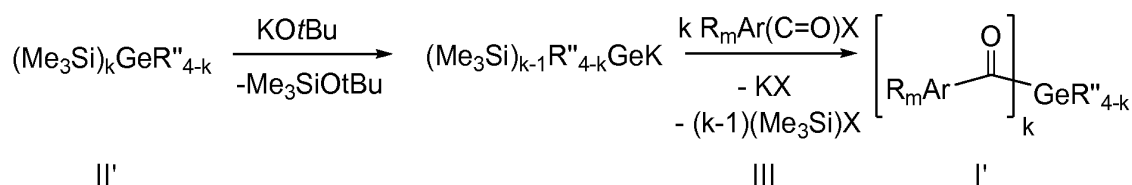
Los materiales de partida (R'₃Si)_kGeR''_{4-k} (II) necesarios para la síntesis de los acilgermanos de la fórmula (I')

pueden prepararse preferentemente haciendo reaccionar los cloruros de germanio $\text{Cl}_k\text{GeR}''_{4-k}$ (IV) correspondientes con un bromuro de trialquilsililo de la fórmula $\text{R}'_3\text{SiBr}$ o preferentemente un cloruro de alquilsililo de la fórmula $\text{R}'_3\text{SiCl}$ (V):



Para ello se mezcla preferentemente una suspensión de Li finamente distribuido (preferentemente 1,7 a 2,2k, de forma particularmente preferida 1,85k equivalentes) en un disolvente adecuado en primer lugar con $\text{R}'_3\text{SiBr}$ o de forma preferida $\text{R}'_3\text{SiCl}$ (preferentemente 0,9 a 1,1k, de forma particularmente preferida 0,99k equivalentes) y a continuación lentamente con una solución del cloruro de germanio (preferentemente 1 equivalente). Como disolvente se utiliza, a este respecto, en cada caso, de forma preferida un éter, de forma particularmente preferida THF. La cantidad de disolvente utilizada es preferentemente de 20 a 40 ml/g de Li, de forma muy particularmente preferida de 30 ml/g de Li, o de 1 a 5 ml/g de GeCl_4 , de forma muy particularmente preferida de 2,5 ml/g de GeCl_4 . La temperatura de reacción es preferentemente de +30 a -100 °C, de forma particularmente preferida de -78 °C. El procesamiento de la mezcla producto se realiza preferentemente mediante filtración, preferentemente a través de tierra de diatomeas (Celite®), hidrólisis ácida, preferentemente con una mezcla de H_2SO_4 /hielo, separación de fases y a continuación eliminación del disolvente, preferentemente mediante destilación. El producto puede aislarse de forma favorable mediante cristalización, sublimación o destilación.

Según una forma de realización particularmente preferida del procedimiento según la invención pueden prepararse acilgermanos de la fórmula (I') mediante la reacción de trimetilsililgermanos $(\text{Me}_3\text{Si})_k\text{GeR}''_{4-k}$ (II') con terc-butilato de potasio (KOtBu) y la reacción subsiguiente con un halogenuro de acilo (III) (X = F o Cl):



Para la formación de $(\text{Me}_3\text{Si})_{k-1}\text{R}''_{4-k}\text{GeK}$ se disuelven preferentemente en primer lugar $(\text{Me}_3\text{Si})_k\text{GeR}''_{4-k}$ (preferentemente 1 equivalente) y KOtBu (preferentemente de 0,9 a 4 equivalentes, de forma particularmente preferida 1,1 equivalentes) en un disolvente adecuado y se agita hasta que se complete totalmente la reacción. Como disolvente se utiliza, a este respecto, de forma preferida un éter, de forma particularmente preferida DME (dimetoxietano). La cantidad de disolvente utilizada es preferentemente de 10 a 60 ml/g de KOtBu, de forma particularmente preferida de 20 ml/g de KOtBu. La temperatura de reacción es preferentemente de +80 a -30 °C, de forma particularmente preferida de +25 °C, el tiempo de reacción es preferentemente de 0,5 a 3 horas, de forma particularmente preferida de 1 hora.

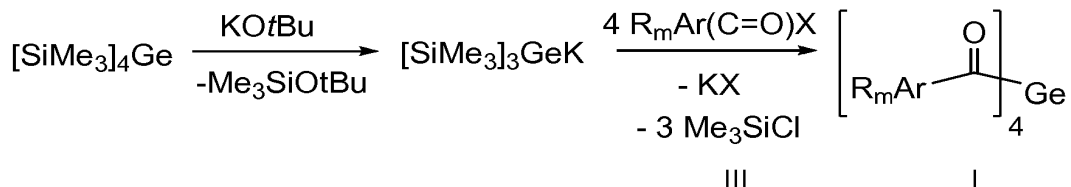
A continuación se añade el halogenuro de acilo (III) (preferentemente de 1,0 a 1,5 equivalentes) y se agita hasta que se complete totalmente la reacción, con el fin de obtener el acilgermano de la fórmula (I'). El halogenuro de acilo (III) puede utilizarse, a este respecto, tanto sin disolvente como también en solución, siendo la cantidad de disolvente preferentemente de 0 a 200 ml, de forma particularmente preferida de 100 ml/mmol de halogenuro de acilo. Como disolvente se utiliza preferentemente un éter, de forma particularmente preferida dietiléter. A este respecto, la temperatura de reacción es preferentemente de +30 a -100 °C, de forma particularmente preferida de -78 °C. El tiempo de reacción es preferentemente de 0,5 a 48 horas, de forma particularmente preferida de 24 horas. El procesamiento de la mezcla producto se realiza de forma preferida mediante hidrólisis ácida, preferentemente con una mezcla de H_2SO_4 /hielo, separación de fases y eliminación del disolvente, por ejemplo mediante destilación. El producto puede aislarse mediante cromatografía en columna y mediante cristalización, de forma preferida solo mediante cristalización.

Haciendo reaccionar mono-, bis-, tri- o tetra-(trialquilsilil)germanos de la fórmula (II) con halogenuros de acilo de la fórmula (III) se pueden preparar de forma análoga monoaciltrialquilgermanos, bisacildialquilgermanos y trisacilmonoalquilgermanos directamente y sin la técnica de grupos protectores.

Los tetraacilgermanos de la fórmula (I') con $k = 4$ se pueden preparar por vez primera mediante este procedimiento. Para ello se hacen reaccionar de la forma descrita anteriormente un trialquilsililgermano de la fórmula $(\text{R}'_3\text{Si})_4\text{Ge}$ en presencia de una base con un halogenuro de arilo aromático de la fórmula (III). El trialquilsililgermano $(\text{R}'_3\text{Si})_4\text{Ge}$ puede prepararse tal como se ha descrito haciendo reaccionar tetracloruro de

germanio con $R'_3\text{SiCl}$ y Li metálico.

De forma particularmente ventajosa pueden producirse tetraacilgermanos de la fórmula (I) tal como se ha descrito anteriormente mediante la reacción de tetraquis(trimetilsilil)germano $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Ge}$ con terc-butilato de potasio (KOtBu) y la reacción subsiguiente con un halogenuro de acilo de la fórmula (III) ($X = \text{F}$ o Cl):



El halogenuro de acilo (III) se añade preferentemente en una cantidad de 1,0 a 5 equivalentes, de forma particularmente preferida de 4,1 equivalentes, y se agita hasta que se complete totalmente la reacción. El halogenuro de acilo puede utilizarse tal como se ha descrito anteriormente tanto sin disolvente como también en solución.

Los tetraacilgermanos de la fórmula general (I) y los $(\text{acil})_k(\text{alquil})_{4-k}$ germanos de la fórmula (I') son adecuados, en particular, como fotoiniciadores para la polimerización, en particular como iniciadores para la polimerización por vía radicalaria, la fotoadición y para la reacción tiol-eno (poliadición). Se ha encontrado que con estos iniciadores, al irradiar con luz, se puede lograr una profundidad de endurecimiento elevada sin que los iniciadores sean causantes de decoloraciones. Esto representa una gran ventaja en muchos materiales técnicos y, en particular, médicos.

Los compuestos de la fórmula general (I) y (I') son adecuados, en particular, para la fabricación de materiales dentales, cementos para huesos y muy particularmente de lentes de contacto, lentes intraoculares u otras piezas moldeadas de uso médico, tales como, por ejemplo, cascos de audición, implantes de cartilago y tejidos artificiales.

La elevada profundidad de endurecimiento mediante el endurecimiento con luz en el intervalo de longitud de onda visible representa también una ventaja considerable en aplicaciones técnicas. Los iniciadores de las fórmulas (I) y (I') también son adecuados, a este respecto, para una pluralidad de aplicaciones no médicas, tales como, por ejemplo, para la fabricación de tintas de impresión o pinturas, barnices, adhesivos, para la fabricación de placas de impresión, circuitos integrados, resinas fotosensibles, máscaras de soldador, tintas para impresoras de color, como materiales para el almacenamiento holográfico de datos, para la fabricación de elementos microelectromecánicos nanodimensionados, fibras ópticas, piezas moldeadas y para la fabricación óptica de soportes de información. Un sector principal de aplicación es su utilización como fotoiniciador en la fabricación estereolitográfica de piezas moldeadas técnicas, por ejemplo de piezas moldeadas de precisión y de cuerpos verdes cerámicos.

Las composiciones según la invención contienen con respecto a la masa total de la composición preferentemente del 0,001 al 5% en peso, de forma particularmente preferida del 0,01 al 1,0% en peso del compuesto de acilgermano de la fórmula (I) o (I'). Además del compuesto de acilgermano de la fórmula (I) o (I') las composiciones contienen preferentemente también un aglutinante polimerizable. Los aglutinantes preferidos son monómeros y/o prepolímeros polimerizables por vía radicalaria y/o por vía catiónica, de forma particularmente preferida monómeros polimerizables por vía radicalaria, prepolímeros polimerizables por vía radicalaria o una mezcla de los mismos.

Como aglutinantes polimerizables por vía radicalaria son adecuados, en particular, (met)acrilatos monofuncionales o multifuncionales o sus mezclas. Por compuestos de (met)acrilato monofuncionales se entiende compuestos con un grupo polimerizable, por (met)acrilatos multifuncionales se entiende compuestos con dos o más, preferentemente de 2 a 3, grupos polimerizables.

Ejemplos de los mismos 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 bisfenol-A-diglicidiléter), UDMA (un producto de adición de metacrilato de 2-hidroxietilo y 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato), di(met)acrilato de di-, tri- o tetra-etilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, así como di- y trimetacrilato de glicerina, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol o di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol. Las composiciones que contienen por lo menos un monómero polimerizable por vía radicalaria con 2 o más, preferentemente 2 a 3, grupos polimerizables por vía radicalaria, son particularmente preferidas. Los monómeros polifuncionales tienen propiedades reticulantes.

Como aglutinantes polimerizables por vía radicalaria pueden utilizarse también monómeros diluyentes estables a la hidrólisis tales como mono-(met)acrilatos estables a la hidrólisis, por ejemplo metacrilato de mesitilo o ácidos 2-(alcoxi-metil)acrílicos, por ejemplo ácido 2-(etoximetil)acrílico, ácido 2-(hidroximetil)acrílico, acrilamidas N-mono- o -di-sustituidas, tales como, por ejemplo, N-etilacrilamida, N,N-dimetacrilamida, N-(2-hidroxietil)acrilamida o N-metil-N-(2-hidroxietil)acrilamida, o metacrilamidas N-monosustituidas, tales como, por ejemplo, N-etilmetacrilamida o N-(2-hidroxietil)metacrilamida, así como también N-vinilpirrolidona o aliléter. Ejemplos preferidos de monómeros reticulantes estables a la hidrólisis son uretanos constituidos a partir de ácido 2-(hidroximetil)acrílico y diisocianatos, tales como 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato o isoforondiisocianato, pirrolidonas reticulantes, tales como, por ejemplo, 1,6-bis(3-vinil-2-pirrolidonil)-hexano, o bisacrilamidas disponibles comercialmente tales como metilen- o etilenbisacrilamida, o bis(met)-acrilamidas, tales como, por ejemplo, N,N'-dietil-1,3-bis(acrilamido)-propano, 1,3-bis(metacrilamido)-propano, 1,4-bis(acrilamido)-butano o 1,4-bis(acrilolil)-piperazina, que pueden sintetizarse mediante reacción a partir de las diaminas correspondientes con cloruro de ácido (met)acrílico.

Además, como aglutinantes polimerizables por vía radicalaria se pueden utilizar también monómeros polimerizables por vía radicalaria mediante polimerización por apertura de anillo de contracción reducida conocidos tales como, por ejemplo, vinilciclopropanos o derivados de ciclopropano bicíclicos (véanse los documentos DE 196 16 183 C2 o EP 1 413 569 A1) o sulfuros de alilo cíclicos (véanse los documentos US 6.043.361 o US 6.344.556), que además pueden utilizarse también en combinación con los reticulantes de di(met)acrilato expuestos anteriormente. Son monómeros polimerizables mediante polimerización por apertura de anillo adecuados dichos vinilciclopropanos, tales como 1,1-di(etoxicarbonil)- o 1,1-di(metoxicarbonil)-2-vinilciclopropano o los ésteres del ácido 1-etoxicarbonil- o 1-metoxicarbonil-2-vinilciclopropano-carboxílico con etilenglicol, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,4-ciclohexanodiol o resorcina. Son derivados de ciclopropano bicíclicos adecuados el éster etílico o metílico del ácido 2-(biciclo[3.1.0]hex-1-il)acrílico o sus productos de disustitución en posición 3 tales como el éster metílico o etílico del ácido (3,3-bis(etoxicarbonil)biciclo[3.1.0]hex-1-il)-acrílico. Son sulfuros de alilo cíclicos adecuados los productos de adición de 2-(hidroximetil)-6-metilen-1,4-ditiepiano o 7-hidroxi-3-metilen-1,5-ditia-ciclooctano con 2,2,4-trimetilhexametilén-1,6-diisocianato o un trímero de hexametilendiisocianato asimétrico (por ejemplo, Desmodur® VP LS 2294 de Bayer AG).

También se prefieren formulaciones a base de ésteres vinílicos, vinilcarbonatos y vinilcarbamatos como monómeros polimerizables por vía radicalaria. Además, como monómeros pueden utilizarse también estireno, derivados de estireno o divinilbenceno, resinas de poliéster insaturadas, así como compuestos de alilo o polisiloxanos polimerizables por vía radicalaria, que pueden prepararse a partir de metacrilosilanos adecuados, tales como, por ejemplo, 3-(metacriloloxi)propiltrimetoxisilano y se describen, por ejemplo, en el documento DE 199 03 177 C2.

Además, como aglutinantes polimerizables por vía radicalaria pueden utilizarse también mezclas de los monómeros mencionados anteriormente con monómeros que contienen grupos ácido polimerizables por vía radicalaria, que también se denominan monómeros adhesivos. Los monómeros que contienen grupos ácido preferidos son ácidos carboxílicos polimerizables, tales como ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-(hidroximetil)acrílico, ácido 4-(met)acrilolioxietiltrimelítico, ácido 10-metacrilolioxidecilmalónico, N-(2-hidroxi-3-metacrilolioxipropil)-N-fenilglicina o ácido 4-vinilbenzoico.

Como monómeros adhesivos son adecuados también monómeros de ácido fosfónico polimerizables por vía radicalaria, en particular ácido vinilfosfónico, ácido 4-vinilfenilfosfónico, ácido 4-vinilbencilfosfónico, ácido 2-metacrilolioxietilfosfónico, ácido 2-metacrilamidetilfosfónico, ácido 4-metacrilamido-4-metil-pentilfosfónico, ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico o éster etílico o 2,4,6-trimetilfenílico del ácido 2-[2-(dihidroxifosforil)-etoximetil]-acrílico.

Además, como monómeros adhesivos son adecuados ésteres de ácido fosfórico polimerizables ácidos, en particular mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacrilolioxipropilo, mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacrilolioxietilo, hidrogenofosfato de 2-metacrilolioxietilfenilo, pentametacrilolioxifosfato de dipentaeritritol, dihidrogenofosfato de 10-metacrilolioxidecilo, pentametacrilolioxifosfato de dipentaeritritol, éster mono-(1-acrilolil-piperidin-4-ílico) del ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de 6-(metacrilamido)hexilo y dihidrogenofosfato de 1,3-bis-(N-acrilolil-N-propil-amino)-propan-2-ilo.

Además, como monómeros adhesivos son adecuados ácidos sulfónicos polimerizables, en particular ácido vinilsulfónico, ácido 4-vinilfenilsulfónico o ácido 3-(metacrilamido)propilsulfónico.

Como aglutinantes endurecibles por poliadición son adecuados, en particular, resinas de tiol-eno que contienen mezclas de compuestos mercapto monofuncionales o multifuncionales y monómeros insaturados difuncionales o multifuncionales, sobre todo compuestos de alilo o de norboneno.

Ejemplos de compuestos mercapto monofuncionales o multifuncionales son o-, m- o p-dimercaptobenceno y el éster del ácido tioglicólico o 3-mercaptopropiónico de etilen-, propilen- o butilenglicol, hexanodiol, glicerina,

trimetilolpropano o pentaeritritol.

Ejemplos de compuestos de alilo di- o multifuncionales son ésteres de alcohol alílico con ácidos di- o tricarboxílicos, tales como ácido malónico, maleico, glutárico, succínico, adípico, sebácico, ftálico, tereftálico o gálico, así como aliléteres mono- o trifuncionales, tales como, por ejemplo dialiléter, α,ω -bis[aliloxi]alcanos, resorcina- o hidroquinonodialiléter, así como pirogaloltrialiléter, u otros compuestos tales como, por ejemplo, 1,3,5-trialil-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona, tetraalilsilano u ortosilicato de tetraalilo.

Ejemplos de compuestos de norboneno di- o multifuncionales son productos de adición de Diels-Alder de ciclopentadieno o furano con (met)acrilatos di- o multifuncionales, así como ésteres o uretanos de 5-norborneno-2-metanol o 5-norborneno-2-ol con ácidos di- o policarboxílicos, tales como, por ejemplo ácido malónico, maleico, glutárico, succínico, adípico, sebácico, ftálico, tereftálico o gálico, con di- o poliisocianatos, tales como hexametilendiisocianato o sus trómeros cíclicos, 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato, toluilendiisocianato o isoforondiisocianato.

Además de compuestos de acilgermanio de la fórmula general (I), las composiciones según la invención también pueden contener adicionalmente, de forma favorable, fotoiniciadores conocidos (véase J.P. Fouassier, J.F. Rabek (editores), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. II, Elsevier Applied Science, Londres y Nueva York 1993) para el intervalo UV o visible, tales como, por ejemplo: benzoinéteres, dialquibencilcetales, dialcoxiacetofenonas, óxidos de acil- o bisacilfosfina, α -dicetonas tales como 10-fenantrenoquinona, diacetilo, furilo, anisilo, 4,4'-diclorobencilo y 4,4'-dialcoxibencilo y canforquinona.

Además, las composiciones según la invención pueden contener, aparte de los tetraacilgermanos de la fórmula general (I) y/o los $(\text{acil})_x(\text{alquil})_{4-x}$ germanos de la fórmula I', para un endurecimiento dual, también compuestos azoicos, tales como 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) o azobis-(ácido 4-cianovaleriánico), o peróxidos, tales como peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, peroctoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo o peróxido de di-(terc-butilo). Para acelerar la iniciación por medio de peróxidos pueden utilizarse también combinaciones con aminas aromáticas. Los sistemas rédox que ya se han mencionados son: combinaciones de peróxido de benzoilo con aminas, tales como N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dihidroxietyl-p-toluidina, éster etílico del ácido p-dimetilaminobenzoico o sistemas relacionados estructuralmente. Además, también son adecuados para el endurecimiento dual sistemas rédox constituidos por peróxidos y dichos reductores, tales como, por ejemplo, ácido ascórbico, barbituratos o ácidos sulfínicos o combinaciones de hidroperóxidos con reductores y iones metálicos catalíticos, tales como, por ejemplo, una mezcla de hidroperóxido de cumol, un derivado de tiourea y acetilacetato de cobre(II).

Según la invención se prefieren composiciones que contienen uno o varios materiales de carga, preferentemente materiales de carga particulados orgánicos o inorgánicos. Los materiales de carga particulados inorgánicos preferidos son materiales de carga nanoparticulados esféricos amorfos a base de óxidos, tales como ácido silícico pirógeno o ácido silícico de precipitación, ZrO_2 y TiO_2 u óxidos mixtos constituidos por SiO_2 , ZrO_2 y/o TiO_2 con un diámetro de partícula promedio de 10 a 200 nm, minimateriales de carga, tales como cuarzo, vitrocerámica o vidrio en polvo con un tamaño de partícula promedio de 0,2 a 5 μm , así como materiales de carga opacos a los rayos X, tales como trifluoruro de iterbio o sulfato de bario u óxido de tántalo (V) nanoparticulado. Además pueden utilizarse también materiales de carga fibrosos tales como nanofibras, fibras de vidrio, fibras de poliamida o fibras de carbono.

Para aplicaciones no dentales se consideran, además de los materiales mencionados anteriormente, también homo- y/o copolímeros, preferentemente poli((met)acrilato)s, polímeros vinílicos, preferentemente poliestireno o poli(acetato de vinilo), o polímeros de condensación, preferentemente poliésteres, como materiales de carga. Estos materiales de carga se utilizan preferentemente en forma de polvo con un tamaño de partícula promedio de entre 0,5 y 100 μm . Son parcialmente solubles en el monómero.

Además, las composiciones según la invención pueden contener, si se precisan, otros aditivos, tales como, por ejemplo, estabilizantes, absorbentes UV, colorantes o pigmentos, así como disolventes, tales como, por ejemplo, agua, etanol, acetona o acetato de etilo, o deslizantes.

Los materiales según la invención contienen de forma preferida:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de tetraacilgermano(s) de la fórmula general (I),
- (b) del 10 al 99,9% en peso de aglutinante polimerizable por vía radicalaria,
- (c) del 0 al 85% en peso de material de carga y, dado el caso,
- (d) del 0 al 70% en peso de aditivo(s).

Todos los datos de porcentajes se refieren, si no se indica lo contrario, a la masa total del material.

Los materiales que son adecuados como cementos dentales contienen de forma preferida:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de tetraacilgermano(s) de la fórmula general (I),
- (b) del 10 al 50% en peso de aglutinante polimerizable por vía radicalaria,
- (c) del 40 al 70% en peso de material de carga y
- (d) del 0 al 5% en peso de aditivo.

5

Los materiales que son adecuados como composites dentales contienen de forma preferida:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de tetraacilgermano(s) de la fórmula general (I),
- (b) del 10 al 40% en peso de aglutinante polimerizable por vía radicalaria,
- (c) del 50 al 70% en peso de material de carga y
- (d) del 0 al 5% en peso de aditivo(s).

10

Los materiales que son adecuados como materiales de recubrimiento dentales contienen de forma preferida:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de tetraacilgermano(s) de la fórmula general (I),
- (b) del 20 al 99,9% en peso de aglutinante polimerizable por vía radicalaria,
- (c) del 0 al 20% en peso de materiales de carga nanoparticulados y
- (d) del 0,01 al 2% en peso de aditivo(s),
- (e) del 0 al 70% en peso de disolvente.

15

20

Los materiales que son adecuados como adhesivos dentales contienen de forma preferida:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de tetraacilgermano(s) de la fórmula general (I),
- (b) del 20 al 98,99% en peso de aglutinante polimerizable por vía radicalaria,
- (c) del 0 al 20% en peso de materiales de carga nanoparticulados,
- (d) del 0,01 al 2% en peso de aditivo,
- (e) del 0 al 50% en peso de disolvente y
- (f) del 1 al 20% en peso de monómero adhesivo polimerizable por vía radicalaria.

25

30

Los materiales para prótesis dentales o cuerpos moldeados quirúrgicos contienen de forma preferida:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de tetraacilgermano(s) de la fórmula general (I),
- (b) del 30 al 99,9% en peso de aglutinante polimerizable por vía radicalaria,
- (c) del 0 al 60% en peso de material(es) de carga y, dado el caso,
- (d) del 0 al 30% en peso de aditivo(s).

35

Los materiales para piezas moldeados de plástico contienen de forma preferida:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de tetraacilgermano(s) de la fórmula general (I),
- (b) del 30 al 99,9% en peso de aglutinante polimerizable por vía radicalaria,
- (c) del 0 al 60% en peso de material de carga y, dado el caso,
- (d) del 0 al 15% en peso de aditivo(s).

40

Los materiales para cuerpos verdes cerámicos contienen de forma preferida:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de tetraacilgermano(s) de la fórmula general (I),
- (b) del 0 al 40% en peso de aglutinante polimerizable por vía radicalaria,
- (c) del 40 al 90% en peso de material de carga y, dado el caso,
- (d) del 0 al 20% en peso de aditivo(s).

45

50

Los materiales según la invención que contienen tetraacilgermanos de la fórmula general (I) como fotoiniciador pueden utilizarse para la fabricación de materiales fotopolimerizados, composites, cementos, materiales de recubrimiento, imprimadores o adhesivos. Son particularmente adecuados para aplicaciones en el sector de la medicina, sobre todo para la fabricación de materiales dentales, tales como composites de relleno, cementos de fijación, adhesivos, materiales para prótesis, materiales de revestimiento, coronas o incrustaciones intracoronarias o de recubrimientos.

55

Los materiales dentales son adecuados principalmente para su aplicación intraoral por parte del dentista para la restauración de dientes dañados, es decir, para su aplicación terapéutica, por ejemplo como cementos dentales, composites de relleno y materiales de revestimiento. Pero también pueden utilizarse de forma extraoral, por ejemplo para la fabricación o la reparación de restauraciones dentales, tales como prótesis, dientes artificiales, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas y puentes.

60

Además, los materiales según la invención son adecuados para aplicaciones médicas en cirugía, por ejemplo en la regeneración de tejidos, para la fabricación de aparatos de ayuda para la audición o en oftalmología para la fabricación de lentes intraoculares o lentes de contacto.

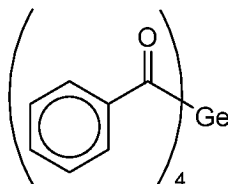
65

En aplicaciones técnicas los tetraacilgermanos de la fórmula general (I) pueden utilizarse como fotoiniciadores en la estereolitografía o en impresión 3D para la fabricación de cuerpos moldeados, prototipos o cuerpos verdes, en el sector de los recubrimientos o en microelectrónica, por ejemplo en la tecnología de sustancias fotosensibles.

La invención se explicará a continuación en detalle por medio de ejemplos.

Ejemplo 1:

Síntesis de tetrabenzoilgermano (TBGe)



a) Síntesis de tetraquis(trimetilsilil)germano [(Me₃Si)₄Ge]

Se dispusieron 10,00 g (1,4 mol) de litio en un matraz provisto de embudo de goteo y ecualizador de presión y se añadieron 300 ml de THF seco. A -78 °C se añadió gota a gota rápidamente trimetilclorosilano (95 ml, 0,75 mol) y se agitó durante 10 min. A continuación se añadió gota a gota a -78 °C tetracloruro de germanio (21 ml, 0,19 mol, diluido 1:5 en THF) muy lentamente (aproximadamente 2 h). Tras finalizar la adición se calentó la solución de reacción a temperatura ambiente y se agitó durante 12 horas adicionales. Para el procesamiento la mezcla de reacción se filtró en primer lugar a través de Celite y a continuación se agitó en H₂SO₄ 1 M/hielo. Después de la separación de fases en el embudo de goteo se extrajo la fase acuosa 3 veces con dietiléter, las fases orgánicas reunidas se secaron sobre Na₂SO₄ exento de agua, se filtró y el disolvente se eliminó en el evaporador rotatorio. Para la purificación, el producto bruto se sublimó (p < 5 mbar; T > 150 °C). El rendimiento después de la sublimación fue de 26,8 g de (Me₃Si)₄Ge (42%).

Espectroscopia RMN: ¹H (CDCl₃): δ [ppm] = 0,24 (s, Si(CH₃)₃). ²⁹Si (CDCl₃): δ [ppm] = -5,33 (SiMe₃).

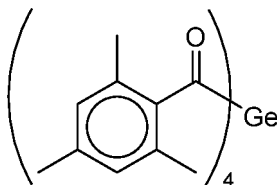
b) Síntesis de tetrabenzoilgermano (TBGe)

Se pesaron 3,00 g (8,21 mmol; 1,00 eq.) de tetraquismetilsililgermano y 1,01 g de KOtBu (9,03 mmol; 1,1 eq.) en un matraz de Schlenk y se disolvieron en 20 ml de etilenglicoldimetiléter (DME). La reacción se finalizó cuando la solución de reacción presentó un color de amarillo claro a naranja. Después de aproximadamente una hora se añadieron 4,18 g (33,66 mmol, 4,1 eq.) de fluoruro de benzoilo mediante una jeringa. La solución de reacción se tornó negra y tras completar la adición, naranja. A continuación la solución de reacción se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche. Después de un procesamiento acuoso con H₂SO₄ al 3% las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo 3 veces con dietiléter. Las fases orgánicas reunidas se secaron sobre sulfato de sodio exento de agua y los componentes volátiles se eliminaron en el evaporador rotatorio. El producto bruto obtenido se recristalizó a partir de acetona y se obtuvieron 1,70 g de tetrabenzoilgermano puro (42%) como un sólido amarillo (punto de fusión: 82,5-83,0 °C).

Espectroscopia RMN: ¹H (CDCl₃): δ [ppm] = 7,99-7,96 (m, 2H, arilo-H), 6,84-6,82 (m, 3H, arilo-H). ¹³C (CDCl₃): δ [ppm] = 222,01 (GeCOPh), 140,57 (arilo-C1), 133,81 (arilo-C2), 129,15 (arilo-C3) 128,77 (arilo-C4).

Espectroscopia UV-VIS: λ [nm] (ε [L mol⁻¹ cm⁻¹]) = 403 (1240), 419 sh (1050).

Espectroscopia IR: ν [cm⁻¹] = 1639, 1617 (m, νC=O); 1590, 1574, 1444 (m, νC=C); 880,762, 673 (s, δC-H).

Ejemplo 2:Síntesis de tetraquis(2,4,6-trimetilbenzoil)germano (TMGe)

5

Se pesaron 2,77 g (7,66 mmol; 1,00 eq.) de $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Ge}$ y 0,94 g de KOtBu (8,4 mmol; 1,1 eq.) en un matraz de Schlenk y se disolvieron en 15 ml de DME. La reacción finalizó cuando la solución de reacción presentó un color de amarillo claro a naranja. Después de aproximadamente una hora se añadió gota a gota lentamente la solución obtenida a una solución enfriada a -78°C de 1,66 g (0,91 mmol, 1,2 eq.) de cloruro de 2,4,6-trimetilbenzoilo en 80 ml de dietiléter y la mezcla obtenida se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente. Después de un procesamiento acuoso con H_2SO_4 al 3% las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo 3 veces con dietiléter. Las fases orgánicas reunidas se secaron sobre sulfato de sodio exento de agua y los componentes volátiles se eliminaron en el evaporador rotatorio. El producto bruto formado con una masa de 3,85 g contenía el 36% de compuesto de tetraacilgermano y el 64% de compuesto de monoacilgermano y se separó mediante cromatografía en columna a través de gel de sílice (gradiente: heptano, tolueno). A continuación se recrystalizó a partir de acetona y se obtuvieron 1,58 g (24%) de tetraquis(2,4,6-trimetilbenzoil)germano como un sólido cristalino amarillo (punto de fusión: $198\text{--}199^\circ\text{C}$).

10

15

20

Espectroscopia RMN: ^1H (CDCl_3): δ [ppm] = 6,57 (s, 2H, arilo-H), 2,24 (s, 3H, para- CH_3), 2,06 (s, 6H, orto- CH_3). ^{13}C (CDCl_3): δ [ppm] = 233,40 (GeCOMes), 141,60 (arilo-C1), 139,26 (arilo-C2), 132,88 (arilo-C3) 128,53 (arilo-C4), 21,15 (para- CH_3), 19,13 (orto- CH_3).

25

Espectroscopia UV-VIS: λ [nm] (ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 288 (17428), 376 (1475).

25

Espectroscopia IR: ν [cm^{-1}] = 2917 (w, ν_{asCH_3); 1639, 1608 (m, $\nu\text{C=O}$); 1202 (m, δ_{asCH_3}); 833, 609 (m, ρCH_3).

Ejemplo 3:

30

Fabricación de resinas fotoendurecibles utilizando tetrabenzoilgermano (TBGe) o tetraquis(2,4,6-trimetilbenzoil)germano (TMGe) de los ejemplos 1 y 2

A partir de una mezcla (datos en % en masa) de los dimetacrilatos bis-GMA (producto de adición de ácido metacrílico y bisfenol-A-diglicidiléter), UDMA (producto de adición de metacrilato de 2-hidroxietilo y 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato) y D₃MA (decanodiol-1,10-dimetacrilato) y los iniciadores de Ge tetrabenzoilgermano (TBGe), tetraquis(2,4,6-trimetilbenzoil)germano (TMGe) y dibenzoildietilgermano (DBEGe, como referencia) (tabla 1) se fabricaron distintos sistemas de resina fotoendurecibles. A este respecto, los sistemas de resina **R1** y **R4** (0,29 mmol/100 g) o **R2**, **R3** y **R5** (0,59 mmol/100 g) contienen la misma cantidad molar de fotoiniciador.

40

Tabla 1: Composición de las resinas R1 a R5

Componente/resina	R1	R2	R3	R4*	R5*
TBGe	0,14	0,29	-	-	-
TMGe	-	-	0,39	-	-
DBEGe	-	-	-	0,10	0,20
Bis-GMA	42,10	42,10	42,10	42,10	42,10
UDMA	37,46	37,31	37,21	37,50	37,40
D ₃ MA	20,30	20,30	20,30	20,30	20,30
Ejemplo comparativo					

45

A partir de los materiales se prepararon cuerpos de ensayo, 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) se realizó la determinación de la resistencia a la flexión y del módulo E de flexión después de 24 h de almacenamiento del cuerpo de ensayo a temperatura ambiente (TA) o después de 24 h de almacenamiento en agua a 37°C (AA) (Tabla 2).

Tabla 2: Resistencia a la flexión (RF, MPa) y módulo E de flexión (MF, GPa) de las resinas polimerizadas R1 a R5

	R1	R2	R3	R4*	R5*
RF, TA	72,7±3,5	81,7±9,5	81,5±5,5	58,5±2,3	79,7±7,5
RF, AA	98,2±8,7	115,2±11,2	101,8±6,1	75,3±3,0	96,4±8,1
MF, TA	1,59±0,12	2,25±0,22	1,89±0,21	1,15±0,07	1,76±0,19
MF, AA	1,15±0,20	2,48±0,10	2,37±0,12	1,54±0,11	2,19±0,20
Ejemplo comparativo					

- 5 Los resultados de la tabla 2 confirman que con las resinas **R1** y **R3** con el tetra(benzoil)germano TBGe según la invención como fotoiniciador, en comparación con las resinas de referencia **R4** y **R5** a base del di(benzoil)germano DBEGe conocido a la misma concentración molar de los fotoiniciadores (compárese **R1** con **R4** o **R2** con **R5**), se preparan materiales fotopolimerizados con una resistencia mejorada y un módulo E más elevado.

10 Ejemplo 4:

Fabricación de resinas fotoendurecibles utilizando tetrabenzoilgermano (TBGe) o tetraquis(2,4,6-trimetilbenzoil)germano (TMGe) de los ejemplos 1 y 2

- 15 A partir de las resinas **R1** a **R5** del ejemplo 3 se prepararon las pastas de composite **K1** a **K5** por medio de un molino de rodillo (modelo "Exakt", Exakt Apparatebau, Norderstedt). A este respecto, se rellenaron en cada caso el 36,44% en peso de las resinas **R1** a **R5** con el 52,22% en peso de relleno de vidrio silanizado GM 27884 (1,0 µm, Schott), el 4,02% en peso de relleno de vidrio silanizado GM G018-056 (1,0 µm, Schott), el 4,02% en peso del óxido mixto de SiO₂-ZrO₂ silanizado Esferosil (Transparent Materials, Estados Unidos), el 0,80% en peso de ácido silícico pirógeno silanizado OX-50 (Degussa) y el 2,50% en peso de trifluoruro de iterbio YbF₃ (Sukgyung, Corea del Sur). A partir de las pastas se prepararon cuerpos moldeados de forma análoga al ejemplo 3, se endurecieron y se determinó la resistencia a la flexión y el módulo E (tabla 3).

Tabla 3: Resistencia a la flexión (RF, MPa) y módulo E de flexión (MF, GPa) de las pastas de composite polimerizadas K1 a K5

	K1	K2	K3	K4*	K5*
RF, TA	96,5±9,2	125,4±7,7	114,8±4,6	92,4±6,4	112±6,9
RF, AA	117,4±8,7	129,7±9,9	133,8±4,8	101,9±9,0	123,3±3,5
MF, TA	5,51±0,33	7,13±0,40	6,73±0,37	4,99±0,39	6,20±0,32
MF, AA	6,16±0,46	7,68±0,87	7,36±0,62	5,45±0,64	6,59±0,34

* Ejemplo comparativo

- 30 Los resultados de la tabla 3 confirman que con las pastas de composite **K1** y **K3** con el tetra(benzoil)germano TBGe según la invención como fotoiniciador, en comparación con las pastas de referencia **K4** o **K5** a base del di(benzoil)germano DBEGe conocido a la misma concentración molar de los fotoiniciadores (compárese **K1** con **K4** o **K2** con **K5**) después del endurecimiento se preparan composites con una resistencia mejorada y un módulo E más elevado.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de acilgermanio según la fórmula general (I),



en la que las variables tienen los siguientes significados:

- 10 Ar un resto hidrocarburo monocíclico o policíclico con de 6 a 18 átomos de carbono de anillo, que puede ser sustituido m veces por el grupo R y que puede contener uno o varios heteroátomos dispuestos en el anillo, en donde
- 15 m es un número entero de 0 a 6 y no puede ser superior a la cantidad de átomos de hidrógeno sustituibles en Ar,
- 20 R es halógeno, NR^1_2 , $OSiR^2_3$, $(C=O)R^3$, CN, NO_2 , CF_3 , $COOR^4$, o es un resto alquilo, alquenilo, alcoxi o alquenoxi C_1 a C_{20} , que puede ser lineal, ramificado o cíclico, que puede estar interrumpido por uno o varios átomos de O y que puede contener un grupo polimerizable por vía radicalaria, o =O, en donde
- R^1-R^3 independientemente entre sí son cada uno H o un resto alquilo C_1 a C_{12} lineal o ramificado y
- R^4 es H, un resto alquilo C_1 a C_{12} lineal o ramificado o SiR^5_3 , en el que
- 25 R^5 es un resto alquilo C_1 a C_{10} lineal o ramificado.

2. Compuesto de acilgermanio según la reivindicación 1, en el que las variables tienen los significados siguientes:

- 30 Ar un resto C_6-C_{10} aromático, que puede ser sustituido m veces por R, en donde
- m es un número entero de 1 a 3 y
- 35 R es Cl, NR^1_2 , $OSiR^2_3$, $(C=O)R^3$, CN, NO_2 , CF_3 , $COOR^4$, o es un resto alquilo, alquenilo, alcoxi o alquenoxi C_1 a C_{10} , que puede ser lineal, ramificado o cíclico, que puede estar interrumpido por uno o varios átomos de O, y que puede contener un grupo polimerizable por vía radicalaria, preferentemente vinilo, metacrilato, (met)acrilamida o N-alquilacrilamida, en el que el grupo polimerizable por vía radicalaria, en el caso de compuestos no cíclicos, es preferentemente terminal, en el que
- 40 R^1-R^3 independientemente entre sí son cada uno H o un resto alquilo C_1 a C_8 lineal o ramificado y
- R^4 es H, un resto alquilo C_1 a C_8 lineal o ramificado o SiR^5_3 y
- 45 R^5 es un resto alquilo C_1 a C_5 lineal o ramificado.

3. Compuesto de acilgermanio según la reivindicación 1 o 2, en el que las variables tienen los significados siguientes:

- 50 Ar un resto fenilo, un resto piridilo, un resto naftilo, un resto antrilo, un resto antraquinonilo, que pueden ser sustituidos m veces por R, en donde
- m es un número entero de 1 a 3 y
- 55 R es NR^1_2 , CN, NO_2 , CF_3 , un resto alquilo C_1 a C_3 o un resto alcoxi C_1 a C_3 , que es preferentemente lineal y que puede llevar un grupo polimerizable por vía radicalaria terminal, preferentemente vinilo, acrilato, metacrilato, en el que
- R^1 es H o un resto alquilo C_1 a C_3 , preferentemente lineal.

60 4. Composición que, con respecto a su masa total, contiene del 0,001 al 5% en peso de un compuesto de acilgermanio de la fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 a 3, y por lo menos un aglutinante polimerizable.

65 5. Composición según la reivindicación 4, que como aglutinante polimerizable contiene por lo menos un monómero y/o prepolímero polimerizable por vía radicalaria.

6. Composición según la reivindicación 5, que contiene por lo menos un (met)acrilato monofuncional o multifuncional o una mezcla de los mismos como aglutinante.

7. Composición según una de las reivindicaciones 4 a 6, que contiene el 0,001 - 5% en peso de compuesto de acilgermano de la fórmula (I),

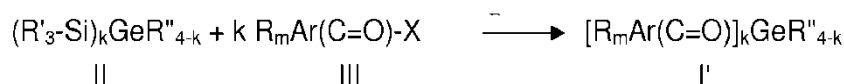
el 10 - 99,9% en peso de aglutinante polimerizable,

el 0 - 85% en peso de material de carga,

en cada caso, con respecto a la masa total de la composición.

8. Utilización de un acilgermano según la fórmula (I) como iniciador para la polimerización por vía radicalaria.

9. Procedimiento de preparación de (arilacil)_k(alquil)_{4-k}germanos de fórmula I' (k = 1 a 4), en el que se hace reaccionar un (trialquilsilil)germano de fórmula (R'₃Si)_kGeR''_{4-k} (II) en presencia de una base con un halogenuro de arilacilo (III) para dar I',



en donde:

R' es un grupo alquilo con de 1 a 6 átomos de C,

R'' es un grupo alquilo con de 1 a 12 átomos de C,

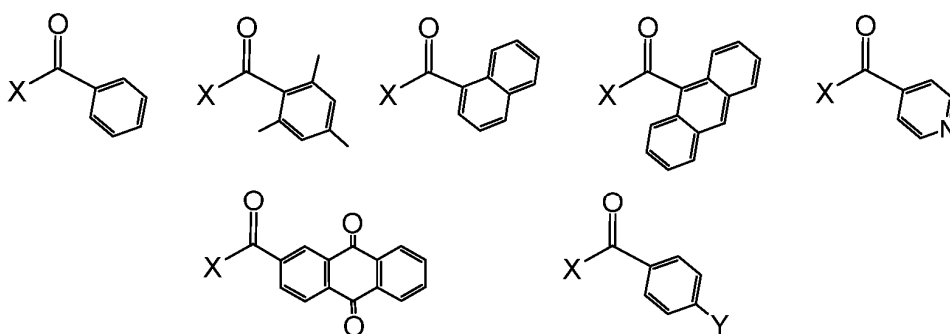
X es F, Cl, Br o I,

k es un número entero de 1 a 4 y

R tiene el significado proporcionado en la reivindicación 1, 2 o 3.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que un alcoholato de metal alcalino, una amida de metal alcalino o un compuesto orgánico de metal alcalino se utiliza como base.

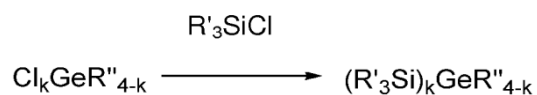
11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en el que como halogenuro de arilacilo de la fórmula III se utiliza uno de los compuestos siguientes:



X = Cl, F; Y = CN, NO₂, NMe₂, CF₃, OH, OMe

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el trimetilsililgermano (R'₃Si)_kGeR''_{4-k} (II), en primer lugar, se hace reaccionar con la base para dar (R'₃Si)_{k-1}R''_{4-k}GeM, siendo M un ion metálico y (R'₃Si)_{k-1}R''_{4-k}GeM, a continuación, se transforma con el halogenuro de acilo de la fórmula (III) en un compuesto de la fórmula (I).

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el compuesto de la fórmula (II) se prepara haciendo reaccionar un cloruro de germanio de la fórmula Cl_kGeR''_{4-k} (IV) con un cloruro de trialquilsililo de la fórmula R'₃SiCl (V):



5

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, en el que un trimetilsililgermano de la fórmula $(\text{Me}_3\text{Si})_k\text{GeR}''_{4-k}$ (II') en primer lugar, se hace reaccionar con terc-butilato de potasio (KOtBu) y a continuación, con un halogenuro de acilo de la fórmula (III) ($\text{X} = \text{F}$ o Cl).

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 14, en el que un tetra(trialquilsilil)germano de la fórmula $(\text{R}'_3\text{Si})_4\text{Ge}$ se hace reaccionar en presencia de una base con un halogenuro de acilo de la fórmula (III), con el fin de obtener un compuesto de la fórmula (I).