

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.800

REQUERENTE: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial,
em 5090 Leverkusen, Bayerwerk - Republica
Federal Alemã

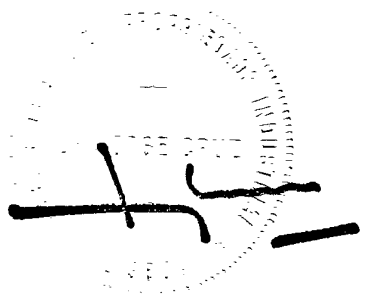
EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAIS
PARA O SECTOR DENTARIO, CONTENDO ESTERES
DE ACIDO (MET)ACRILICO DE 1,2-BIS(FENOXI)
-3,3,4,4,5,5-HEXAFLUORO-1-CICLOPENTENOS
SUBSTITUIDOS"

INVENTORES: MICHAEL MULLER; WOLFGANG PODSZUN;
JENS WINKEL; MICHAEL NEGELE

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Alemanha, em 20 de Fevereiro de 1990, sob o No.P 40 05231.1

96.122



MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

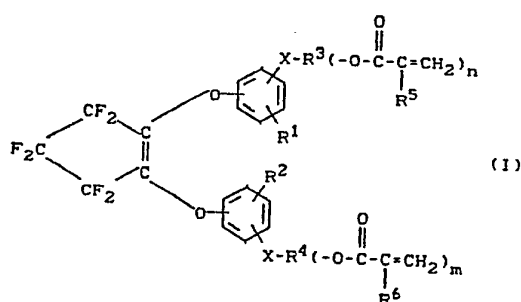
O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de novos acrilatos e metacrilatos de 1,2-bis(fenoxi)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopentenos substituídos, e à sua aplicação como monómeros

=====
BAYER AKTIENGESellschaft

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAIS PARA O SECTOR DENTARIO, CONTENDO ESTERES DE ACIDO (MET)ACRILICO DE 1,2-BIS (FENOXI)-3,3,4,4,5,5-HEXAFLUORO-1-CICLOPENTENOS SUBSTITUIDOS"

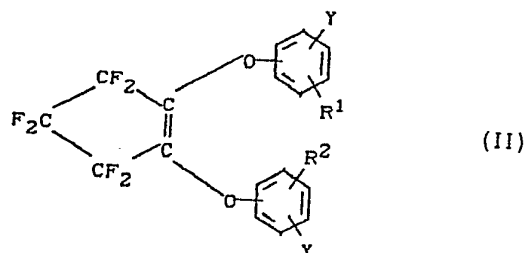
para serem utilizados no sector dentário.

Mais concretamente os referidos compostos apresentam a fórmula (I):

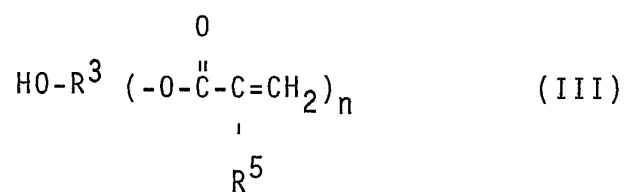


em que R^1 e R^2 são C_1 - a C_4 -alquilo, C_1 - a C_4 -halogenoalquilo, ou hidrogenio; R^3 e R^4 são radicais hidrocarboneto de cadeia linear ou ramificados de valência $(n + 1)$ ou $(m + 1)$, contendo 2 a 15 átomos de carbono, que eventualmente podem conter 1 a 3 pontes de oxigenio; R^5 e R^6 são hidrogenio ou metilo; X é $-NH-C(=O)-O-$ ou $-C(=O)-O-$; e n e m representam numeros inteiros de 1 até 5.

O processo para a sua preparação consiste, por exemplo, em se fazer reagir um compostos de formula (II):



ou um compostos de formula (III):



sob condições adequadas à reacção.

O presente invento diz respeito a novos acrilatos e metacrilatos de 1,2-bis(fenoxi)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopentenos substituídos à sua preparação e à sua aplicação como monómeros, para serem utilizados no sector dentário.

Nas massas tradicionais para enchimento de dentes, nos vernizes para dentes e em colas especiais para aplicações dentárias, a matriz orgânica e composta, entre outros, de 2,2-bis-(4'(3-metacrilóil-2"-hidroxipropoxi)fenil)-7-propano (bis-GMA). Os plásticos preparados a partir daqui, por polimerização, são relativamente e fortemente hidrofílicos e, como consequência da combinação de um esforço físico e químico, sofrem uma degradação na boca do doente.

Em virtude da sua natureza hidrofílica, estes plásticos absorvem água e os produtos químicos e bactérias existentes no "ambiente" húmido oral e que se formam, por exemplo, na boca, durante o processo digestivo. Isto dá origem, durante um espaço de tempo relativamente longo, a uma diminuição da dureza e da resistência destes materiais à abrasão e, além disso, desenvolve o ataque à placa e, como tal, a formação de cáries secundárias.

Conhece-se já a utilização de compostos, contendo fluor, na hidrofobização de materiais dentários. Acrilatos de fenilcarbinol, contendo fluor, tais como 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-fenil-2-acrilóxi-propano são conhecidos através de Org.Coat. Plast.Chem 42 (1980) 204. Esteres de ácido (met)acrilico, sintetizados de

forma semelhante, tais como 1,3-bis-(2-(met)acriloiloxi-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropil-2'-5-perfluoro-alquil-benzeno, e a sua aplicação no sector dentario são descritos em US 4 356 296. Devido aos grupos trifluorometilo, os carbinóis são acidificados e os esteres de carbinol preparados a partir daqui caracterizam-se por uma resistencia reduzida a hidrolise.

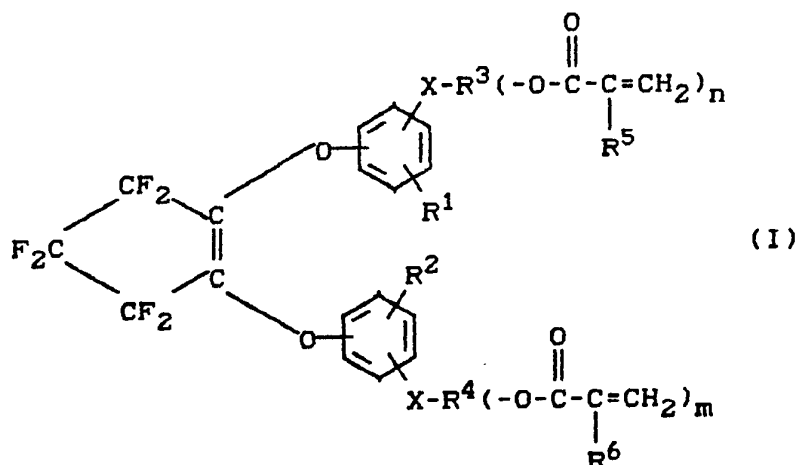
Como consequencia disto, a sua utilidade como monómeros dentarios é restringida.

A utilização de 1,1,5-tri-hidro-octa-fluoro-pentil-metacrilato em massas de enchimento de dentes é ainda descrita em J. Dent. Res. 58 (1979) 1181 (US 4 292 029). Monómeros deste tipo dão origem a materiais dentarios com características mecanicas de baixo nivel e terão de ser apreciados de forma critica quanto ao seu comportamento durante o processamento e por considerações toxicologicas devido à sua elevada pressão do vapor. Os (met)acrilatos contendo grupos trifluorometilo, segundo EP 295 639, são formados por reacção sucessiva de unidades de hexafluoro-2-propanol com epicloro-hidrina carcinogénica, base e ácido (met)acrilico, em que o produto dai resultante contém grupos hidroxipropilo fortemente hidrofílicos.

Em Polym. Mater.Sci. Eng.59 (1988) 388, são descritos metacrilatos polifluorados ("PFMA", US 4 616 073) e metacrilatos de uretano ("PFUMA") que são formados a partir de um poliol polifluorado numa reacção semelhante a um polímero. A integridade da reacção das funções OH do poliol tem, assim, de ser apreciada de uma forma tão critica, como a disponibilidade dos produtos utilizados, tais como o metacrilato de 2-etilisocianato.

Esteres de ácido (met)acrilico com um elemento estrutural central 1,2-difenil-1,1,2,2-tetrafluorocetano são, além disso, conhecidos através de DE-OS 35 16 256 e da DE-OS 35 16 257.

Agora foram descobertos novos esterres de ácido (met)acrilico dos 1,2-bis-(fenoxi)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopentenos substituídos da fórmula (I)



em que, independentemente uns dos outros,

R^1 e R^2 significam C_1 - a C_4 -alquilo,

C_1 - a C_4 -halogeno-alquilo ou hidrogênio.

R^3 e R^4 significam radicais hidrocarbonetos de valência $(n + 1)$ ou $(m + 1)$, de cadeia linear ou ramificados, contendo 2 a 15 átomos de carbono que podem, eventualmente, conter 1 a 3 pontes de oxigênio,

R^5 e R^6 significam hidrogenio ou metilo e

X representa



n e m significam numeros inteiros de 1 a 5.

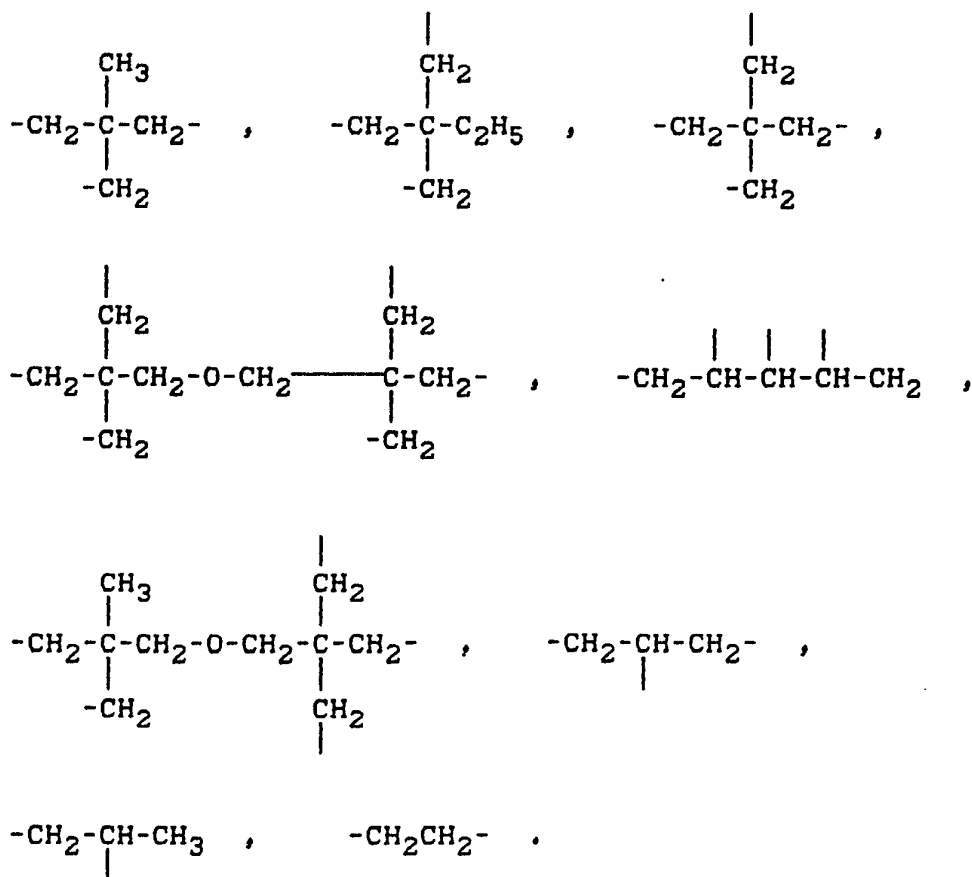
No âmbito do presente invento, os substituintes podem, em geral, ter o seguinte significado:

C_1 - a C_4 -alquilo pode significar um radical hidrocarboneto de cadeia linear ou ramificada, contendo 1 a 4 átomos de carbono. Como por exemplo, podem ser mencionados os seguintes radicais alquilo; metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo. E preferido o radical metilo. O hidrogenio é particularmente preferido para os radicais R^1 e R^2 . No caso dos radicais halogeno-alquilo C_1 - a C_4 , estes podem ser radicais, tendo um ou mais átomos de halogenio, iguais ou diferentes. Átomos de halogenio apropriados são o flúor, cloro, bromo e/ou iodo, sendo preferidos fluor, cloro e/ou bromo e especialmente preferidos fluor e/ou cloro. O átomo de/ou átomos de hidrogenio podem estar localizados numa posição interna ou numa posição final. Um grupo de radicais halogeno-alquilo C_1 - a C_4 -particularmente preferido são os radicais perfluoro-alquilo; muito especialmente preferido e o grupo trifluorometilo. No âmbito dos substituintes R^3 e R^4 , os radicais hidrocarbonetos de valência $(n + 1)$ ou $(m + 1)$ podem ser de cadeia linear ou ramificada e conter 2 a 15, de preferencia de 2 a 10, e, com particular preferencia 2 a 5 átomos de carbono

Estes radicais hidrocarbonetos para R^3 e R^4 podem, eventualmente, conter também 1 a 3 pontes de oxigênio, de preferência 1 ou 2 pontes de oxigênio.

As valências dos substituintes são determinadas por n e m . n e m representam, independentemente um do outro, números inteiros de 1 a 5, de preferência 1 e 2.

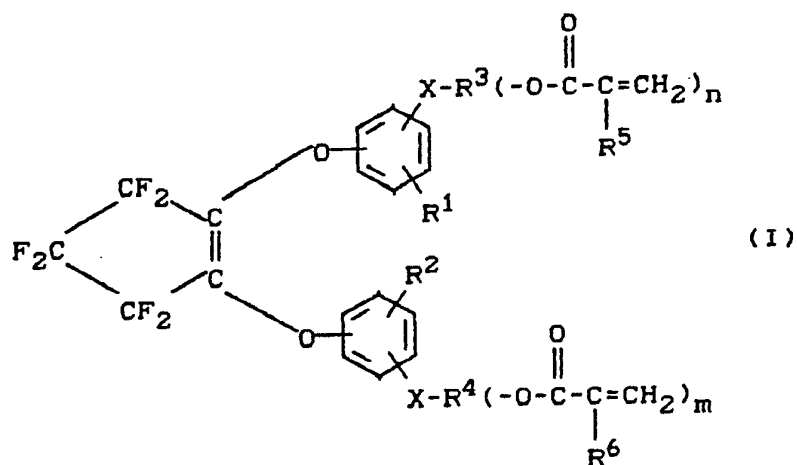
Como, por exemplo, podem ser mencionados os seguintes radicais para os substituintes R^3 e R^4 ;



Os radicais R^5 e R^6 representam hidrogenio ou metilo. No âmbito do presente invento, isto está expresso na designação esteres de acido (met)acrilico, atraves da qual se faz referencia a esteres de acido acrilico ou met(acrilico). Prefere-se o metilo para os radicais R^5 e R^6 .

Os novos esteres de acido (met)acrilico de acordo com o invento são óleos incolores, pouco voláteis, com baixa viscosidade e, a seguir à polimerização, formam plasticos transparentes. No âmbito do presente invento, prefere-se tambem utilizar misturas de diferentes esteres de acido (met)acrilico de acordo com o invento. Eles podem ser bem utilizados, em especial em agentes de vedação, colas e, de preferencia, em materiais dentários, tais como massas de enchimento de dentes e agentes de revestimento. Os materiais obtidos desta maneira caracterizam-se por uma resistencia extraordinariamente grande aos esforços fisicos e quimicos. Em comparação com os materiais habitualmente utilizados para este fim, as caracteristicas mecanicas são melhoradas em larga medida. Devem sublinhar-se, sobretudo, as caracteristicas favoraveis da superficie e a baixa absorção de agua dos polimeros obtidos com os novos esters de acido (met)acrilico.

Os esteres de acido (met)acrilico preferidos de 1,2-bis-(fenoxi)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopentenos substituidos são compostos da formula (I)



em que, sempre independentemente uns dos outros.

R^1 e R^2 significam hidrogenio ou trifluorometilo.

R^3 e R^4 significam radicais hidrocarbonetos de valencia $(n + 1)$ ou $(m + 1)$, de cadeia linear ou ramificados, contendo 2 a 15 átomos de carbono,

R^5 e R^6 significam hidrogenio ou metilo e

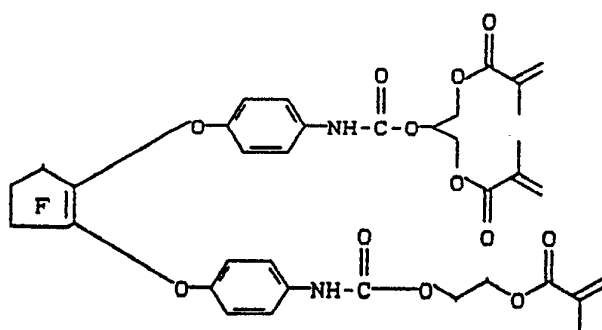
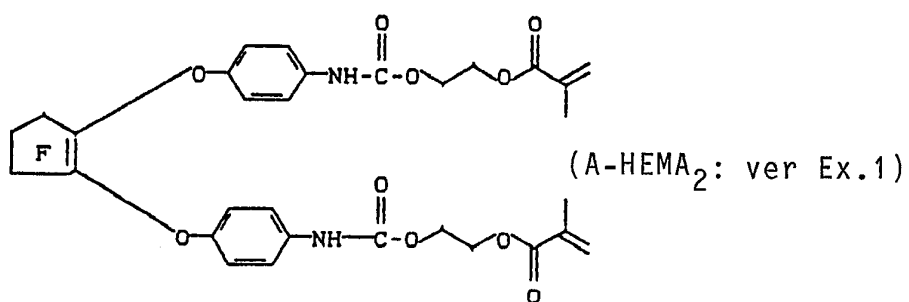
X representa $\text{-NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O}-$ ou $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O}-$ e

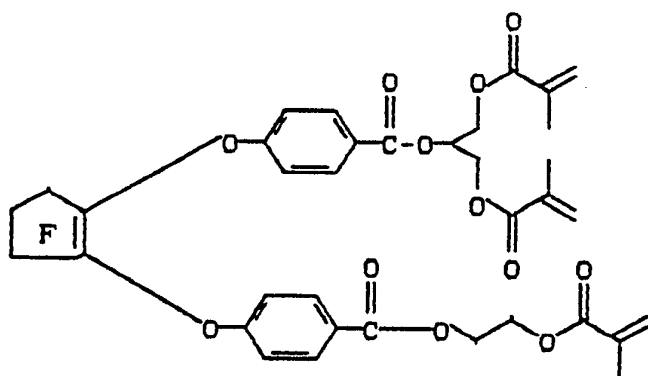
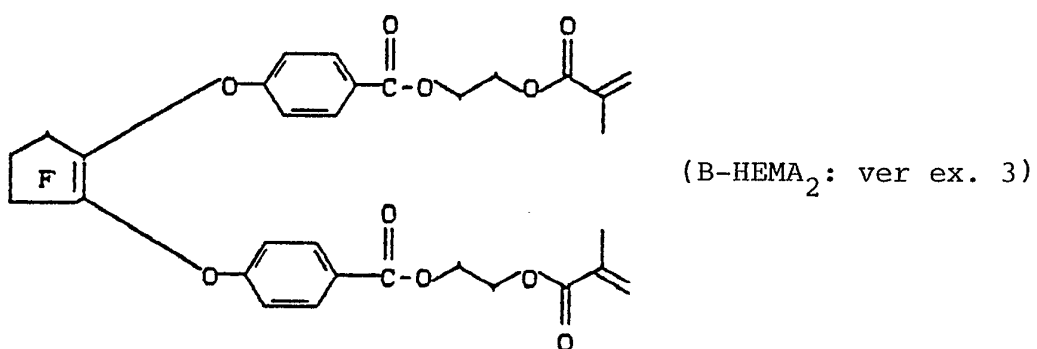
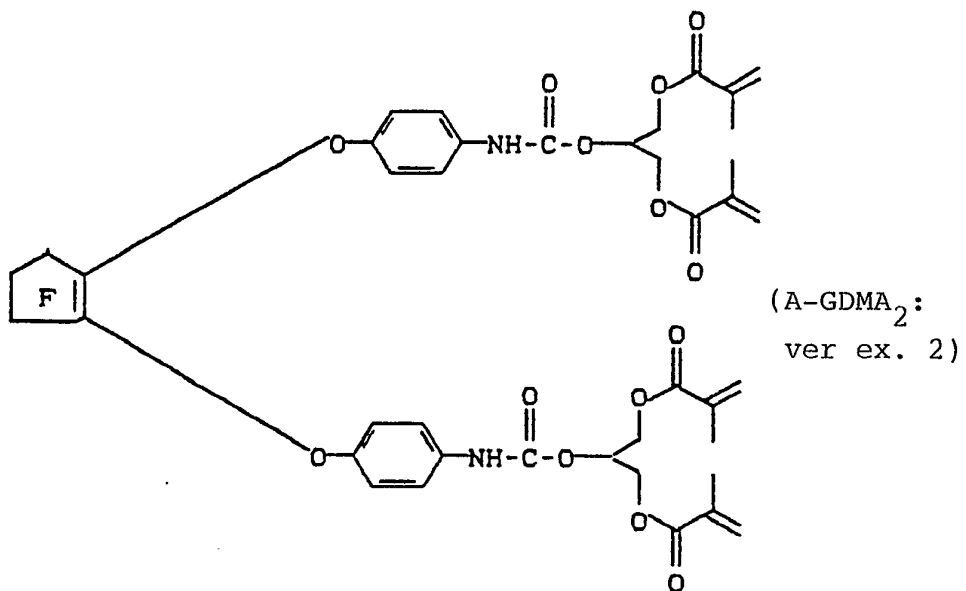
n e m significam 1 ou 2.

Como exemplos, podem ser mencionados os seguintes esteres de ácido (met)acrilico de acordo com o invento, sendo escolhido o símbolo



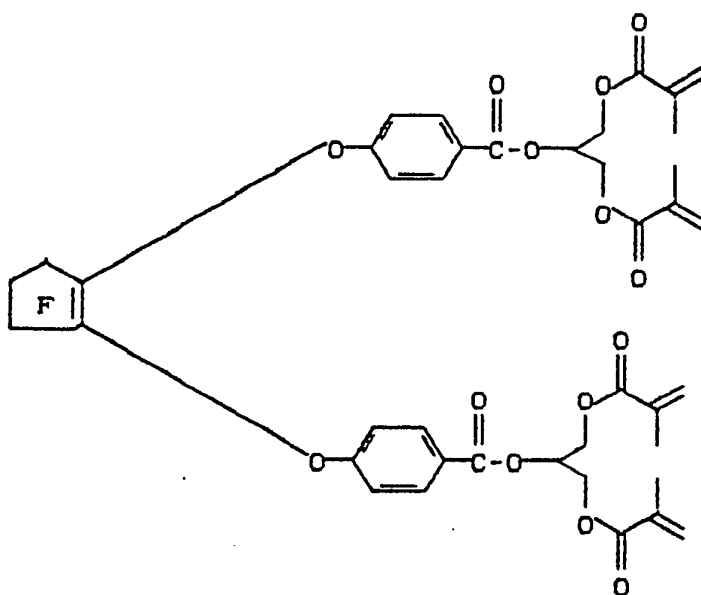
para o anel 3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopenteno.



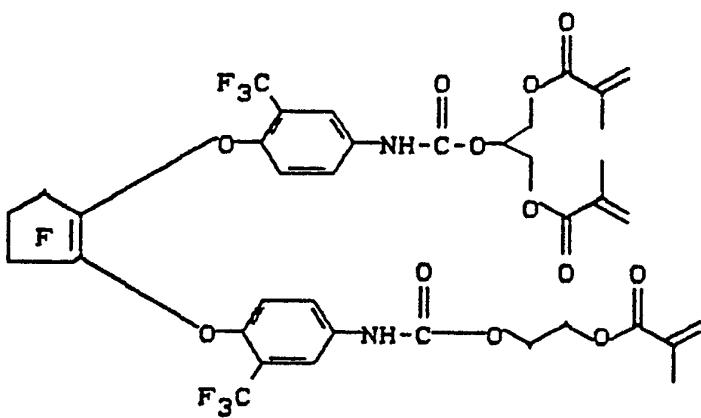
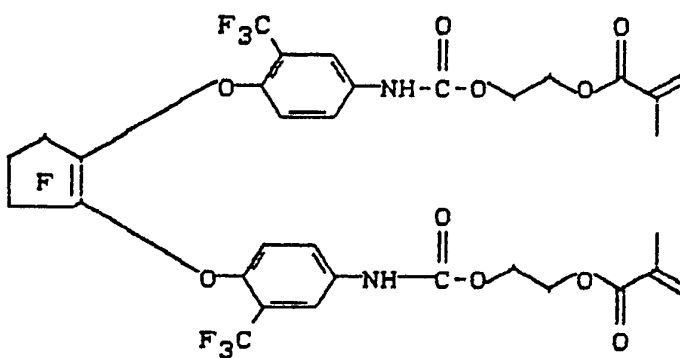


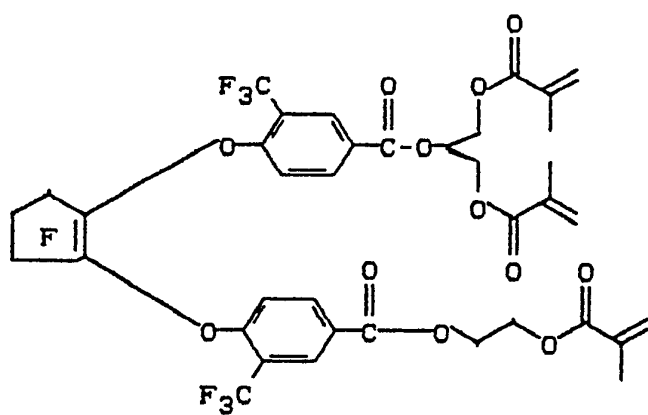
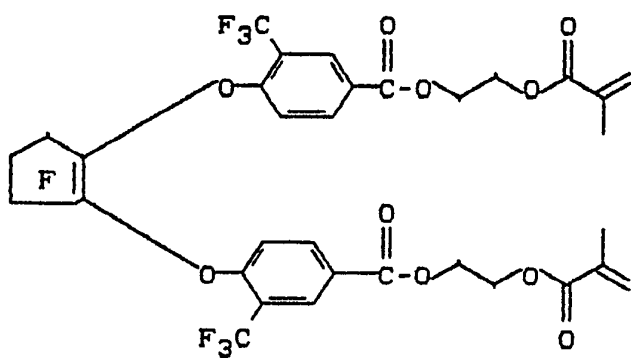
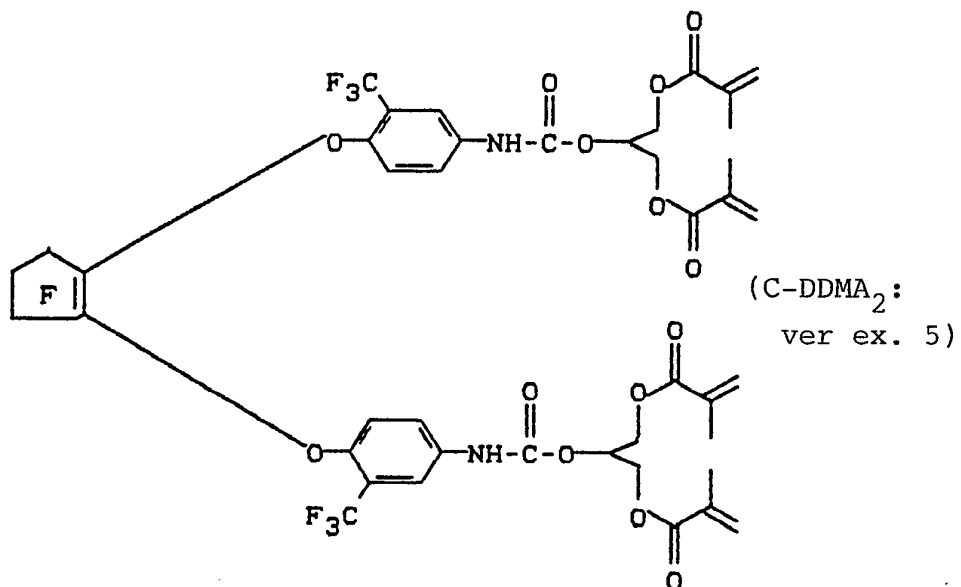
~~SECRET~~

-14-

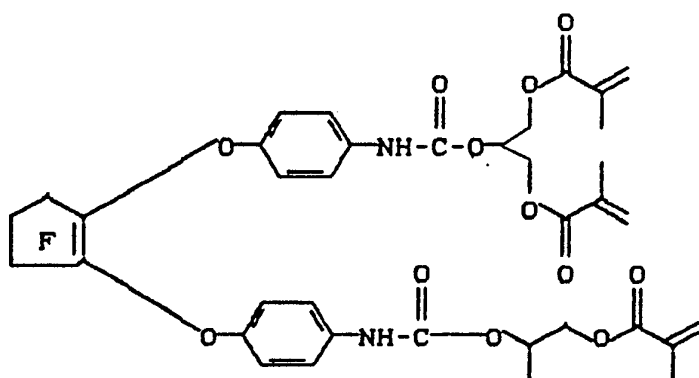
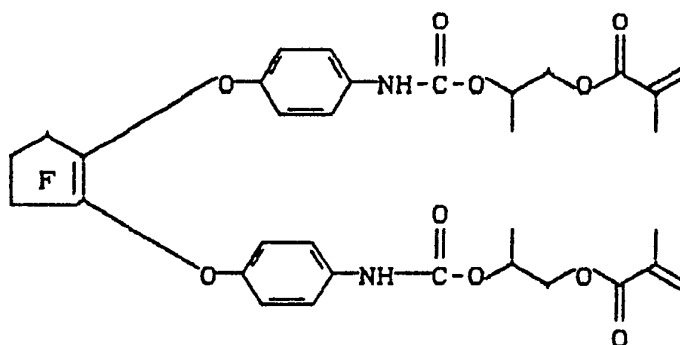
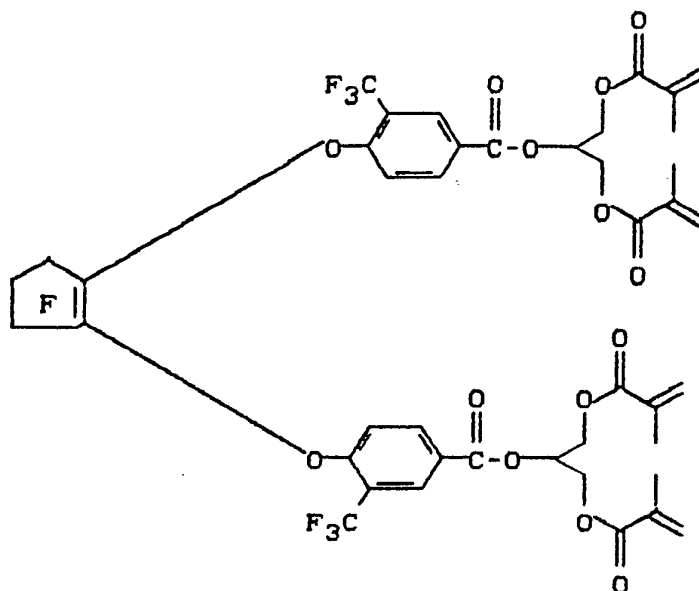


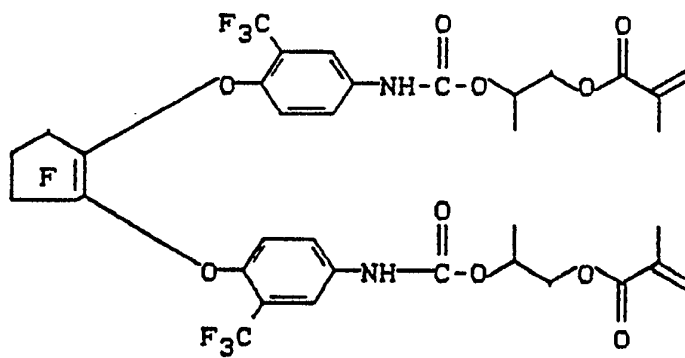
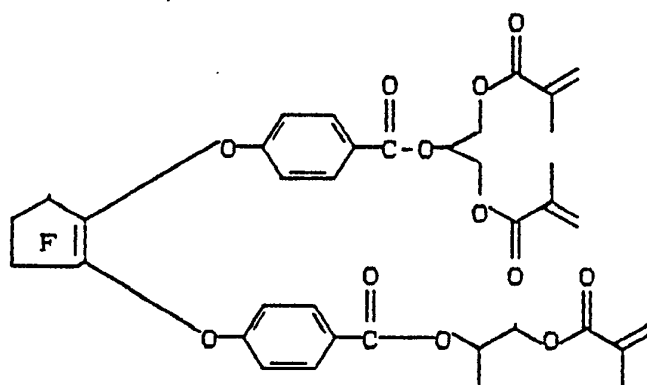
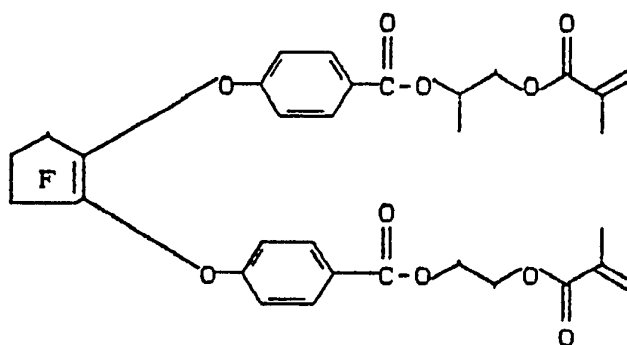
(B-GDMA₂:
ver ex. 4)





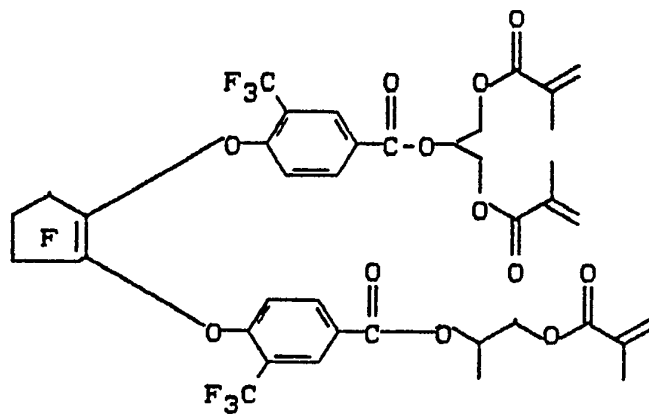
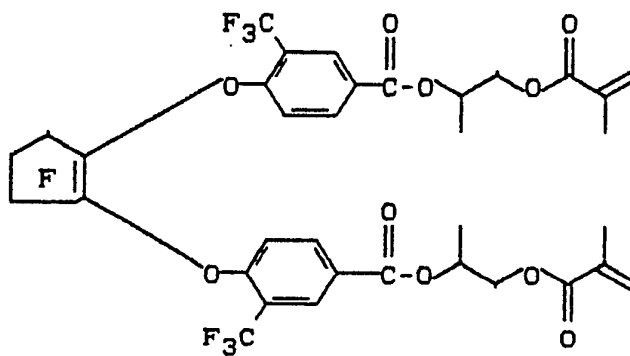
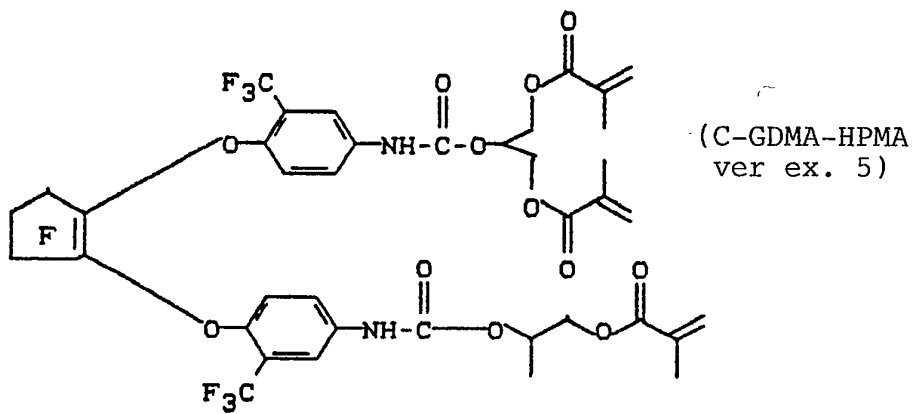
~~SECRET~~



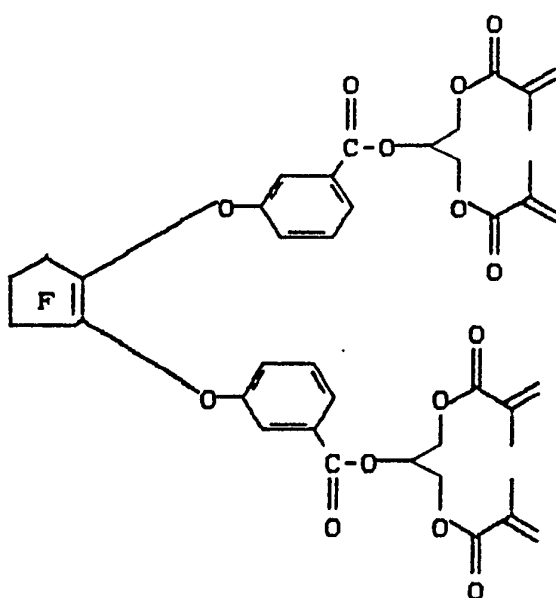
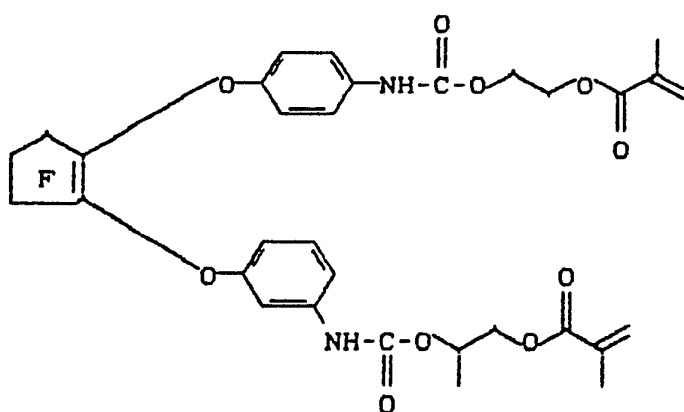
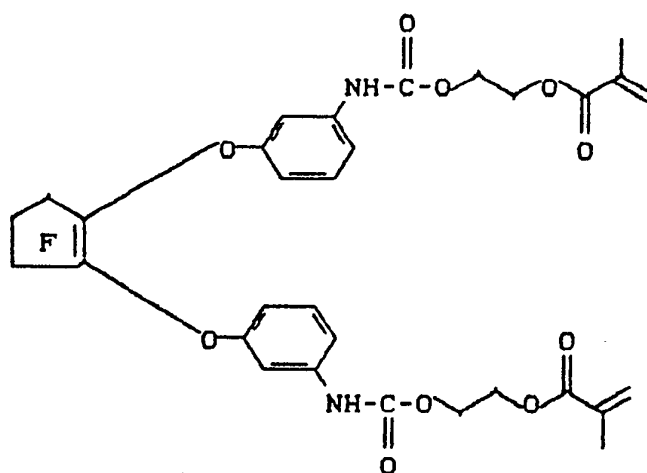


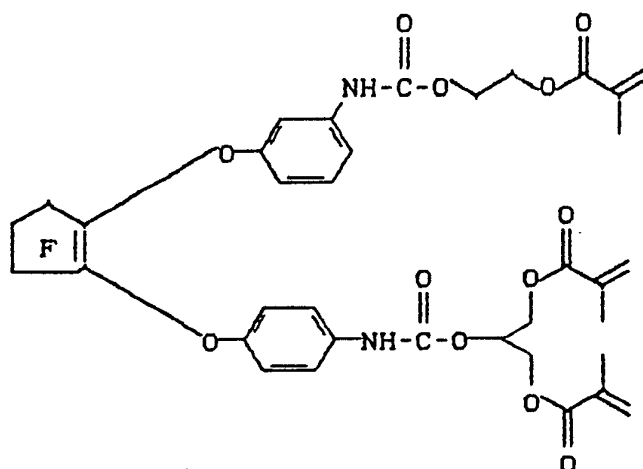
(C-HPMA₂:
ver ex. 5)

~~Handwritten signature~~

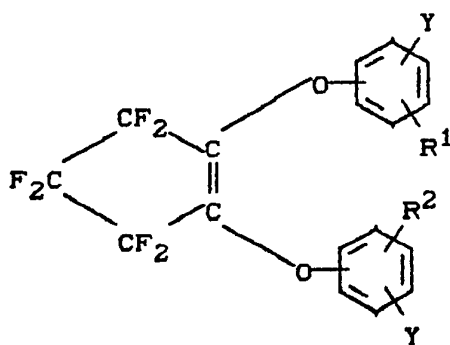


~~Handwritten signature~~





Foi ainda descoberto um processo para a preparação de ésteres de ácido (met)acrilico da formula (I), caracterizado pelo facto de se fazerem reagir 1,2-bis(fenoxi)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopentenos substituidos da formula



(III)

na qual

R^1 e R^2 independentemente um do outro, significam

C_1 - a C_4 -alquilo

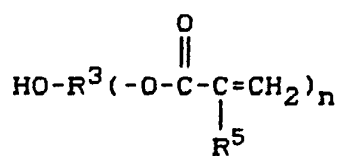
C_1 - a C_4 -halogenoalquilo ou

hidrogenio e

Y representa isocianato (-NCO) ou

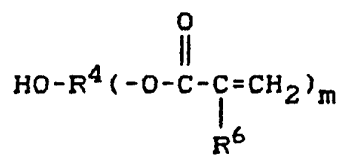
clorocarbonilo (-COCl),

com pelo menos, um derivado de acido (met)acrilico com função OH das formulas



(IV)

oder



(V)

em que, independentemente uns dos outros.

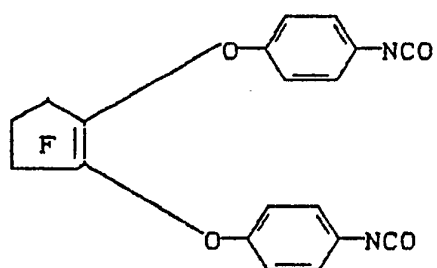
R^3 e R^4 significam radicais hidrocarbonetos, de cadeia linear ou ramificados, de valencia (n+1) ou (m+1), contendo 2 a 15 átomos de carbono, que podem eventualmente conter 1 a 3 pontes de oxigenio,

R^5 e R significam hidrogenio ou metilo e

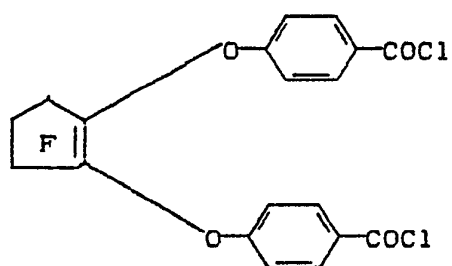
n e m significam numeros inteiros de 1 a 5

num solvente inerte, na gama de temperaturas entre -40 e +100°C, eventualmente na presença de um catalisador e/ou de uma base, assim como eventualmente na presença de um inibidor de polimerização.

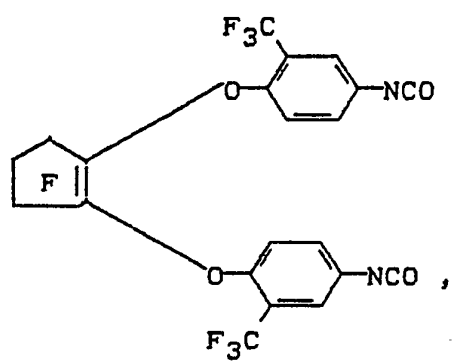
A preparação dos 1,2-bis(fenoxi)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopentenos substituidos da formula (III) para o processo de acordo com o invento é conhecida atraves de DE-OS 3 817 626. Compostos apropriados da formula (III), que podem ser mencionados, são:



(A; ver exemplos 1 e 2)

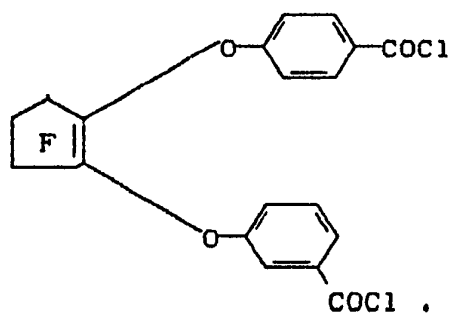
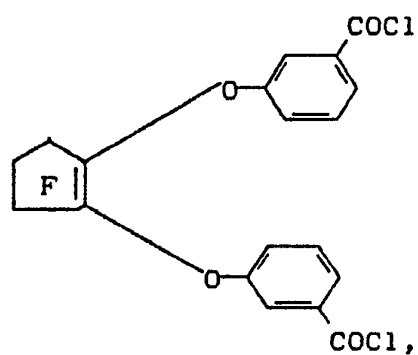
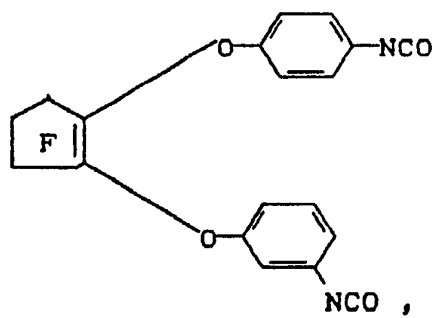
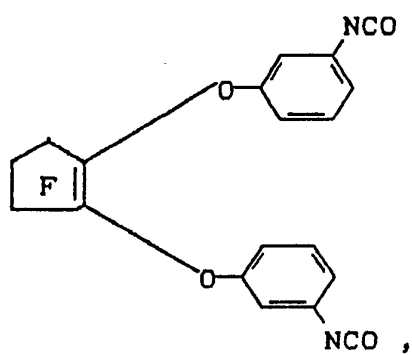
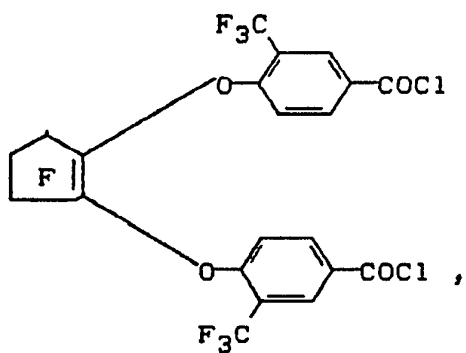


(B; ver exemplos 3 e 4)

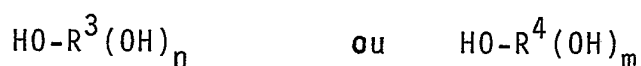


(C; ver exemplo 5)

~~SECRET~~



Derivados de ácido(met)acrilico das formulas (IV) e (V), com função OH, são correntes e podem ser preparados, de uma maneira conhecida, por esterificação parcial dos respectivos polióis



Derivados apropriados de ácido (met)acrilico, com função OH, que podem ser mencionados, são:

mono(met)acrilato de dodecanodiol, mono(met)acrilato de decanodiol, mono(met)acrilato de nonanodiol, mono(met)acrilato de octanodiol, mono(met)acrilato de heptanodiol, mono(met)acrilatos de polietileno-glicol, tendo mais que quatro unidades etoxi, mono(met)acrilatos de polipropileno-glicol com mais do que quatro unidades propoxi, tri(met)acrilato de pentaeritritol e penta(met)acrilato de di-pentaeritritol.

Como derivados de ácido (met)acrilico, preferidos, com função OH, das formulas (IV) e (V), podem mencionar-se mono(met)acrilato de hexanodiol, mono(met)acrilato de pentanodiol, mono(met)acrilato de butanodiol, mono(met)acrilato de tetraetileno-glicol, mono(met)acrilato de tetrapropileno-glicol e di(met)acrilato de trimetilolpropano.

Derivados de ácido (met)acrílico com função OH, especialmente preferidos, são o (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo mono(met)acrilato de trietileno-glicol e de dietileno-glicol mono(met)acrilato de tripopileno-glicol e de dipropileno-glicol e di(met)acrilato de glicerina.

Se existem isómeros dos chamados derivados de ácido (met)acrílico, com função OH, das fórmulas (IV) e (V), relativamente à posição do grupo (met)acrilóil ou relativamente ao esqueleto hidrocarboneto central (ramificado ou não ramificado), prefere-se a utilização de misturas isómeras.

A reacção dos diisocianatos e dos cloretos de ácido, de acordo com a fórmula (III), para dar os ésteres de ácido (met)acrílico (I) de acordo com o invento processa-se, de preferência, num solvente inerte, com exclusão de água. Exemplos de solventes apropriados são: cloroformio, tetra-hidrofurano, dioxano, cloreto de metileno, tolueno, acetónitrilo e frigénios. Os solventes preferidos são cloroformio, tetra-hidrofurano, frigenio 113, acetónitrilo e cloreto de metileno.

O processo de acordo com o invento pode, nomeadamente, ser também efectuado num comómero de baixa viscosidade, como solvente, o qual contém, em si próprio, grupos(met)acrilatos e, por esta razão, não tem que ser removido a seguir à reacção, pois é copolimerisável com os compostos de acordo com o invento. A mistura de monómeros obtida é, assim, directamente apropriada para a preparação de materiais dentários. Diluentes reactivos

apropriados são di(met)acrilatos de álcoois bivalentes, tais como alcanodíois ou etilenoglicóis e propileno-glicóis com dois a doze átomos de carbono. O dimetacrilato de hexanodiol e o dimetacrilato de trietileno-glicol são especialmente apropriados.

A reacção é geralmente, efectuada na gama de temperaturas de -40 a $+100^{\circ}\text{C}$, de preferencia de -35 a $+70^{\circ}\text{C}$.

Para acelerar a reacção dos diisocianatos, de acordo com a formula (III), são eventualmente utilizados catalisadores, contendo estanho, tais como dilaurato de estanho dibutilico ou octoato de estanho (II). Outros catalisadores apropriados são compostos com grupos terc-aminos e compostos de titânio. Em geral, o catalisador é utilizado numa quantidade de 0,01 a 2,5% em peso, de preferência de 0,1 a 1,5% em peso, relativamente à quantidade total dos reagentes.

A reacção dos cloretos de acido de acordo com a formula (III) pode, eventualmente ser efectuada na presença de bases. Bases apropriadas são hidroxido de sodio, hidroxido de potassio, carbonato de sodio ou carbonato de potassio, hidrogenocarbonato de sodio ou hidrogenocarbonato de potassio e também aminas terciarias tais como trietilamina, piridina, N-metilpiperidina, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ena ou 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ena.

Geralmente, há vantagem em efectuar o processo de acordo com o invento à pressão normal, na presença de 0,01 a 0,2% em peso de um inibidor de polimerização, relativamente à quantidade total de reagentes. No entanto, também é possível efectuar o processo de acordo com o invento a uma pressão reduzida ou elevada.

Um inibidor apropriado, é, por exemplo 2,6-di-terc.-butil-p-cresol. Igualmente apropriado é também o ar que é introduzido na mistura de reacção. O processo de acordo com o invento pode, por exemplo, ser efectuado da forma seguinte:

Os reagentes são dissolvidos no solvente e, eventualmente sob agitação, são adicionados ao catalisador e/ou à base. O avanço temporal da reacção pode ser acompanhado de perto, por exemplo, através da medição dos espectros IR. A seguir à reacção completa dos grupos isocianatos ou cloretos ácidos. Os produtos da reacção são isolados, afastando o solvente, após filtração dos sólidos existentes. Uma purificação previa pode ser feita com a ajuda de absorventes, por exemplo, carvão activo, terra descorante, gel de sílica ou alumina.

Para a utilização como monómeros, para massas de enchimento de dentes polímeros ou agentes de revestimento (vernizes para dentes) no sector dentário, os ésteres de ácido (met)acrílico da fórmula (I), de acordo com o invento, podem ser misturados com monómeros conhecidos de persi, a fim de, por exemplo, ajustar a viscosidade à utilização pretendida. Neste caso, pretendem-se viscosidades na gama de 60 a 20.000 mPa.s. Isto pode ser conseguido,

adicionando eventualmente um comonomero de baixa viscosidade aos monomeros de acordo com o invento. Os compostos de acordo com o invento são utilizados na mistura com comonomeros numa proporção de cerca de 10 a 90% em peso, sendo particularmente preferida uma percentagem de 20 a 80% em peso.

Tambem é possivel utilizar misturas de monomeros que contém varios comonomeros.

Como exemplos, podem ser mencionados os seguintes comonomeros: dimetacrilato de trietileno-glicol, dimetacrilato de tetraetileno-glicol, dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de trietilenoglicol e de dietileno-glicol, bis-GMA, 2,2-bis[p-(2'-metacriloiloxietoxi)fenil]propano. Comonomeros com grupos uretanos, por exemplo, os conhecidos produtos de reacção de 1 mol de um diisocianato, por exemplo diisocianato de hexametileno, diisocianato de trimetilhexametileno ou diisocianato de isoforono, com 2 moles de um metacrilato de hidroxilalquilo, por exemplo, dimetacrilato de glicerina acrilato de 2-hidroxipropilo, etc., sao também vantajosos.

Outros exemplos de comonomeros são:

tri(met)acrilato de trimetilolpropano, bis-(met)acriloiloxietoimetil-triciclo[5.2.1.0.^{2.6}7] decano (de acordo com DE-A 2 931 925 e 2 931 929), 1,3-di[m-(met)acriloiloxiproil]-1,1,3,3-tetrametil-di-siloxano, 1,3-bis[m-(met)acriloiloxietilcarbamoiloxi-propil]-1,1,3,3-tetrametil-

-disiloxano. São especialmente preferidos os comonomeros que a 13 mbar possuem um ponto de fusão superior a 100°C.

Os esteres de acido (met)acrilico (I) de acordo com o invento podem ser, eventualmente, utilizados, em mistura com os monomeros mencionados, para a preparação de materiais polimericos. A polimerização produz polimeros, que, em comparação com os polimeros tradicionais, apresentam uma elevada densidade de reticulação e uma redução dos componentes polares da tensão da superficie. Os derivados de acido (met)acrilico (I) de acordo com o invento podem ser especialmente utilizados como monomeros para materiais para o sector dentario. Como materiais para o sector dentario podem ser mencionados, por exemplo, materiais de enchimento para dentes, materiais de revestimento para dentes e componentes para a produção de dentaduras. Os materiais para o sector dentario podem conter outros auxiliares, consoante a área de aplicação.

Os ésteres de acido (met)acrilico (I) de acordo com o invento podem ser endurecidos, eventualmente em mistura com os monomeros mencionados, para os metodos conhecidos de per si, darem origem a polimeros reticulados (G. M. Brauer, H. Argentar, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 212 pags. 359 a 371 (1983). Para a chamada polimerização redox e apropriado um sistema constituido por um composto peroxido e por um agente redutor, baseado, por exemplo, em aminas aromaticas terciarias.

Exemplos de peróxidos são:

peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de di-4-clorobenzeno e peroxidicarbonato de diciclo-hexilo.

Como aminas aromáticas terciárias, podem ser mencionadas por exemplo N,N-dimetil-p-toluidina, bis-(2-hidroxietil)-p-toluidina, bis-(2-hidroxietil)-3,5-dimetilanilina e a N-metil-N-(2-metilcarbamoiloxipropil)-3,5-dimetilanilina descrita na DE-PS 2 759 239.

As concentrações do peróxido de/ou da amina são escolhidas de forma vantajosa, de modo que, relativamente à mistura de monômeros, elas são de 0,1 a 5% em peso, de preferência 0,5 a 3% em peso. As misturas de monômeros contendo peróxido ou aminas, são armazenadas separadamente até serem utilizadas.

Os monômeros de acordo com o invento podem também ser polimerizados por irradiação com luz UV ou com luz visível (por exemplo, na zona de comprimento de onda de 230 a 650 nm). Iniciadores apropriados para a polimerização foto-iniciada são, por exemplo, benzilo, benzildimetilacetil, éter mono-alquíil de benzoina, benzofenona, p-metoxibenzofenona, fluorenona, tioxantona, fenantreno-quinona e 2,3-bornanodiona (canforquinona), eventualmente na presença de foto-ativadores, actuando sinergisticamente tais como metacrilato de N,N-dimetilaminoetil, trietanolamina bis-alilamida de ácido 4-N,N-dimetilaminobenzeno-sulfônico. A execução do processo de fotopolimerização é descrita, por exemplo na DE-PS 3 135 115.

Além dos iniciadores acima descritos aos esteres de acido (met)acrilico, de acordo com o invento, podem ser adicionados agentes de protecção da luz e inibidores de polimerização, conhecidos de per si para este fim. Em geral, o agente de protecção da luz e o inibidor de polimerização são utilizados numa quantidade de 0,01 a 0,50 partes em peso, relativamente a 100 partes em peso da mistura de monomeros.

As misturas de monomeros podem ser utilizadas como materiais de revestimento para dentes (vernizes para dentes) sem adição de materiais de enchimento. A seguir à polimerização, o substracto fica com um revestimento resistente aos arranhões.

Em geral, quando são utilizados como massas de enchimento de dentes, os materiais de enchimento são adicionados às misturas de monomeros obtidos. Para se poder obter um elevado grau de enchimento, são particularmente vantajosas as misturas de monomeros que possuem uma viscosidade na gama de 60 a 20.000 mPa.s. Os materiais de enchimento inorganicas que contem os compostos da formula (I) de acordo com o invento. Como exemplos, podem ser mencionadas as ceramicas de vidro, contendo cristal de rocha, quartzite, cristobalite, vidro de quartzo, acido silicico bem disperso, alumina e ceramicas de vidro, por exemplo, lantânio e zirconio (DE-A 2 347 591).

A fim de melhorar a ligação à matriz de polimerização do polimetracilato, os materiais de enchimento inorgânicos são, de preferência, pre-tratados com um activador de adesão. A activação de adesão pode, por exemplo, ser conseguida através de um tratamento com compostos de organo-silício [E.P. Plueddemann, Progress in Organic Coatings, 11, 297 a 308 (1983)]. É utilizado de preferência, 3-metacrilóiloxipropiltrimetoxisilano.

Os materiais de enchimento para as massas de enchimento de dentes, de acordo com o invento têm, em geral, um diâmetro médio das partículas de 0,01 a 100 µm, de preferência de 0,05 a 50 µm de e, com particular preferência, de 0,05 a 5 µm. Podem também ser vantajoso empregar vários materiais de enchimento que tenham entre si, diferentes diâmetros de partículas e diferentes graus de silanização.

A proporção do material de enchimento de dentes é, em geral, de 5 a 85% em peso de preferência de 50 a 80% em peso.

Para a produção das massas de enchimento de dentes, os componentes são tratados em máquinas de amassar correntes.

A proporção dos derivados de ácido (met)acrilico de acordo com o invento, nas massas de enchimento é, em geral, de 5 a 90% em peso, de preferência 10 a 60% em peso, relativamente à massa de enchimento. O endure

cimento das massas de enchimento de dentes, para dar um elemento moldado, é efectuado na cavidade do dente, utilizando os metodos acima mencionados. Os derivados de ácido (met)acrilico de acordo com o invento, podem tambem ser utilizados como componentes na produção de dentaduras.

Neste caso, os monomeros de acordo com o invento são combiandos com os componentes habitualmente utilizados, conhecidos de per si. De preferencia, os monomeros são utilizados numa mistura com metacrilatos de alquilo, tais como metacrilato de metilo. Adicionalmente, podem juntar-se tambem polimeros em forma de perolas, conhecidos de per si. Com vista ao ajustamento da cor dos dentes, podem ser adicionados pigmentos corantes, inorgânicos e organicos, conhecidos, assim como agentes causadores de opacidade. Também é possivel, utilizar estabilizadores e agentes de protecção da luz.

Os dentes artificiais são produzidos por polimerização radical das massas dentarias sujeitas a moldagem. O processamento é possivel quer por processos de injeção, quer por processos de estampagem, e, em geral, é efectuado segundo os habituais métodos de produção de dentes, à base de poli(metacrilatos de metilo), por exemplo por polimerização termica, utilizando iniciadores de polimerização conhecidos de per si, por exemplo à base de peroxidos e compostos azoicos, tais como peroxido de dibenzoilo, peroxido de dilauroilo, percarbonato de ciclo-hexilo e azo-isobutirodinitrilo. Misturas de iniciadores de polimerização, tendo diferentes periodos de semi-desintegração no que se diz respeito à sua decomposição, são tambem muito apropriados.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Reacção do 1,2-bis-(4'-isocianatofenoxi)-3,3,4,4,5,5,-hexafluoro-1-ciclopenteno (A) com dimetacrilato de glicerina (GDMA)

91,75 g (0,402 mol) de GDMA são adicionados, gota a gota, sob agitação, a uma solução de 88,90g (0,201 mol) de isocianato A em 170 g de cloroformio seco, verificando-se uma subida da temperatura para 61°C. A mistura continuou a ser agitada, durante onze horas, à temperatura ambiente; adicionaram-se 0,60 g de 2,6-di-terc.-butil-p-cresol e 0,60 g de éter monometílico de hidroquinona e a mistura foi concentrada para dar 178,24 g (98% do valor teórico) de um óleo claro e viscoso do produto "A-GDMA₂" (ver acima).

IV (Filme): $\nu = 3300, 2900, 1720, 1632, 1608, 1522, 1500, 1351, 1283, 1185, 1150, 1000, 973, 940, 754 \text{ cm}^{-1}$.

^1H - (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 1.97$ (bs, 12 H, CH₃), 4.30 (m, 10 H, CH₂-CH-CH₂), 5.62, 6.15 (2 m, cada 4 H, H vinílico), 6.71, 7.20 (2 m, cada 4 H, H ar), 6.95 (bs, 2 H, NH) ppm.

HPLC/MS (activação NH₃): $m/z = 898$ (M⁺), 670 (M-GDMA)

MS (70 eV admissão directa: $m/z = 584$ (M-GDMA-)

484 (M-GDMA-)

442 (M-2 GDMA), 69 ().

Exemplo 2

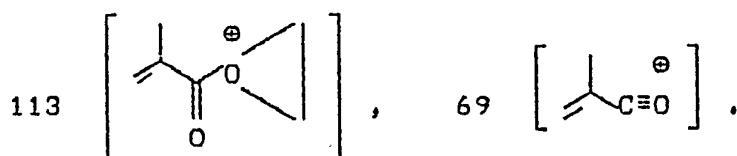
Reacção do 1,2-bis-(4'-isocianatofenoxi)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopenteno (A) com metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA)

117,65 g (904 mmol) de HEMA são adicionados, gota a gota, à temperatura ambiente, sob agitação, a uma solução de 200.00 g (452 mmol) de isocianato A em 375,00 g de cloroformio seco e a mistura foi aquecida a 50°C, durante cinco horas.

Após adição de 1,71 g de 2,6-di-terc.-butil-p-cresol e 1,71 g de éter monoetilico de hidroquinona, a mistura foi concentrada para dar 316,76 g (99% do valor teórico) de um óleo claro do produto "A-HEMA₂" (ver acima).

IV (Filme): $\nu = 3280, 2900, 1701, 1620, 1600, 1520, 1500, 1360, 1280, 1208, 1180, 1151, 1067, 992, 963 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 1.97$ (bs, 6 H, CH₃), 4.42 (bs, 8 H, CH₂), 5.61, 6.17 (2 m, cada 2 H, H vinilo), 6.67, 7.16 (2 m, cada 4 H, H ar), 6.71 (bs, 2 H, NH) ppm.



Exemplo 3

Reacção do 1,2-bis-[-4'-(clorocarbonil)fenoxi]-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopenteno (B) com metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA)

65,20 g (500 mmol) de HEMA, 60,80g (600 mmol) de trietilamina seca e 50 mg de 2,6-di-terc.-butil-cresol foram inicialmente introduzidos, em conjunto, em 250 ml de cloreto de metileno seco e uma solução de 121,30 g (250 mmol) de cloreto de ácido B em 200 ml de cloreto de metileno foi adicionada a -30°C. A mistura foi agitada, durante duas horas, a -30°C, o precipitado depositado foi filtrado por sucção e o filtrado obtido foi extraído com água. 50 mg de éter monometílico de hidroquinona foram adicionados à fase orgânica seca e a mistura foi concentrada para dar 157,20 g (93% do valor teórico) de um óleo claro do produto "B-HEMA₂" (ver acima).

IV (Filme): $\nu = 2940, 1720, 1618, 1602, 1500, 1445, 1270, 1150, 1002, 978, 940, 845, 809, 760 \text{ cm}^{-1}$.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.96$ (bs, 6 H, CH_3), 4.50 (m, 8 H, CH_2), 5.61, 6.13 (2 m, cada 2 H, H vinilo), 6.78, 7.82 (2 m, cada 4 H, H ar) ppm.

Exemplo 4

Reacção do 1,2-bis-[-4'-(clorocarbonil)fenoxi]-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopenteno (B) com dimetacrilato de glicerina (GDMA)

114,00 g (500 mmol) de dimetacrilato de glicerina, 60,80 g (600 mmol) de trietilamina seca e 50 mg de 2,6-di-terc.-butil-p-cresol foram inicialmente introduzidos, em conjunto, em 250 ml de cloreto de metileno seco, e uma solução de 121,30 g (250 mmol) de cloreto ácido

B em 250 ml de cloreto de metileno foi adicionado a -30°C .
Procedeu-se então, como no exemplo 3 e obtiveram-se
205,56 g (94% do valor teórico) de um óleo claro do produto
"B-GDMA₂". (ver acima).

IV (Filme): $\nu = 2960, 1730, 1640, 1605, 1500, 1350, 1321,$
 $1295, 1267, 1205, 1157, 1110, 1005, 979,$
 $942, 847, 810, 759, 730 \text{ cm}^{-1}.$

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.93$ (bs, 12 H, CH_3), 4.40
(m, 10 H, $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$),
5.61, 6.11 (2 m, cada 4 H,
H vinilo), 6.77, 7.86 (2 m,
cada 4 H, H ar) ppm.

Exemplo 5

Reacção do 1,2-bis-4'-(isocianato-2'-trifluorometil-fenoxi)-3,3-4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopenteno (C) com metacrilato de 2-hidroxipropilo (HPMA) e dimetacrilato de glicerina (GDMA)

Uma solução de 14,42 g (100 ml) de HPMA e 22,82 g (100 ml) de GDMA em 10 ml de cloroformio seco foi adicionada, gota a gota, à temperatura ambiente, sob agitação, a uma solução de isocianato C em 120 ml de cloroformio seco. A mistura foi aquecida a 40°C, durante quatro horas e, em seguida, concentrada, para dar 91,10 g (96% do valor teórico) de um óleo amarelado, compostos de três produtos de reacção "C-GDMA-HPMA", "C-HPMA₂" e "C-GDMA₂" (ver acima).

IV (Filme): ν = 3300, 2940, 1710, 1620, 1540, 1492, 1420, 1320, 1200, 1130, 1044, 1000, 973, 940, 752 cm⁻¹.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.3 (OCH-CH₃), 1.98 (=CCH₃), 3.6-4.6 (OCH₂, OCH), 5.6, 6.15 (=CH₂), 6.8-7.7 (ar.-H, NH) ppm.

Exemplo 6

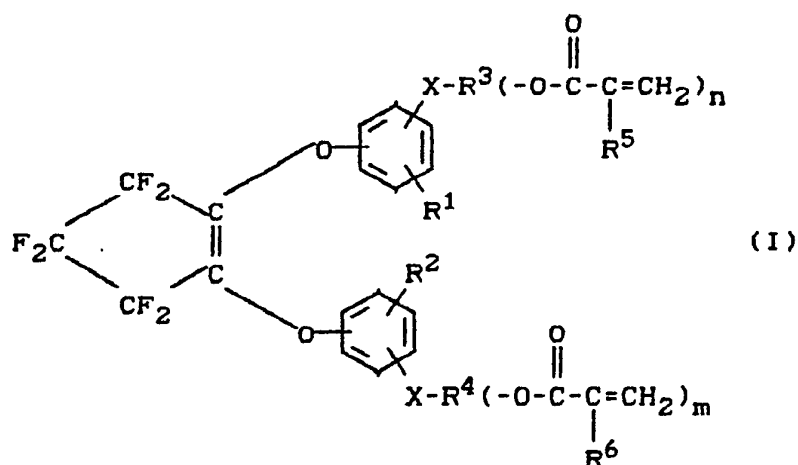
0,2 % em peso de canforquinona e 0,5% em peso de bisalilamida de ácido 4-N,N-dimetilamino-benzenossulfônico são adicionados a 3 partes do éster de ácido (met)acrilico, de acordo com o invento, do exemplo 1, e a parte de dimetacrilato de trietileno-glicol, sendo a mistura processada com exclusão de luz, para dar uma mistura activada de monómeros (D).

Esta é endurecida por luz visível durante um período de exposição à luz de 60 s, para dar um plástico de elevada estabilidade mecânica e pode ser utilizado como material de vedação no sector dentário ("sealer" "linear", verniz para dentes).

Para preparar uma massa de enchimento de dentes, 29 partes em peso da mistura activada e não polimerizada de monómeros e 71 partes em peso de uma mistura de ácido silícico pirogénico de vidro de quartzo moído, silanizada com 3-metacrilóiloxipropiltrimetoxissilano, são processadas, à temperatura ambiente, numa máquina de amassar corrente, para dar uma pasta. Uma amostra, endurecida, segundo DIN 13 922, com uma lâmpada dentária corrente (Translux^R), que foi preparada a partir desta pasta, apresentava a uma boa resistência à abrasão, além de uma elevada resistência à flexão e baixa absorção de água.

REIVINDICAÇÕES

1ª.- Processo para a preparação de (met)acrilatos de 1,2-bis(fenoxi)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopentenos substituídos da fórmula

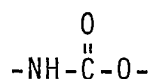


na qual, independentemente uns dos outros

R^1 e R^2 significam C_1 - a C_4 -alquilo C_1 - a C_4 halogeno-alquilo ou hidrogénio,

R^3 e R^4 significam radicais hidrocarboneto, de cadeia linear ou ramificados, de valência $(n + 1)$ ou $(m + 1)$, contendo 2 a 15 átomos de carbono, que eventualmente podem conter 1 a 3 pontes de oxigénio,

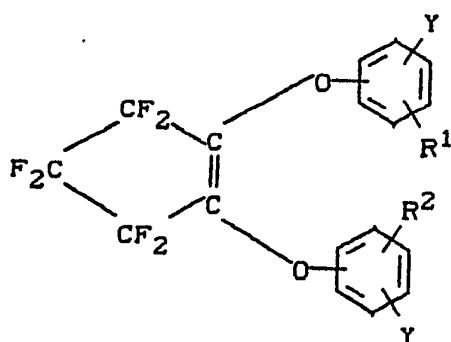
R^5 e R^6 significam hidrogénio ou metilo e representa



ou



e n e m significam numeros inteiros de 1 a 5; caracterizado pelo facto de se fazerem reagir 1,2-bis(fenoxi)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopentenos substituídos da fórmula



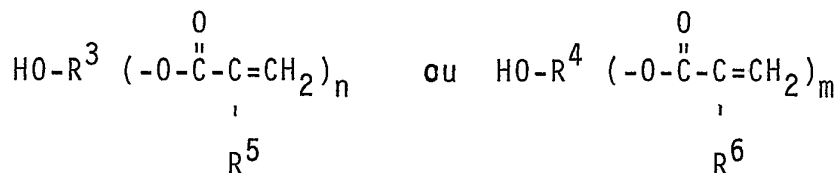
(II)

em que

R^1 e R^2 independentemente uns dos outros, significam C_1 - a C_4 -alquilo C_1 - a C_4 halogeno-alquilo ou hidrogenio, e

Y representa isocianato ($-NCO$) ou clorocarbonilo ($-COCl$),

com um pelo menos derivado de acido (met)acrilico com função OH das fórmulas



(III)

(IV)

em que, independentemente uns dos outros

R^3 e R^4 significam radicais hidrocarbonetos, de cadeia linear ou ramificados, de valência ($n + 1$) ou ($m + 1$), contendo 2 a 15 átomos de carbono, que podem eventualmente conter 1 a 3 pontes de oxigênio.

R^5 e R^6 significam hidrogênio ou metilo e

n e m significam números inteiros de 1 a 5

num solvente inerte, na gama de temperaturas entre -40 e $+100^\circ\text{C}$, eventualmente na presença de um catalisador e/ou de uma base, assim como eventualmente na presença de um inibidor de polimerização.



2ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se prepararem (met)acrilatos de 1,2-bis(fenoxi)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopentenos substituídos onde, independentemente uns dos outros,

R¹ e R² significam hidrogênio ou trifluorometila.

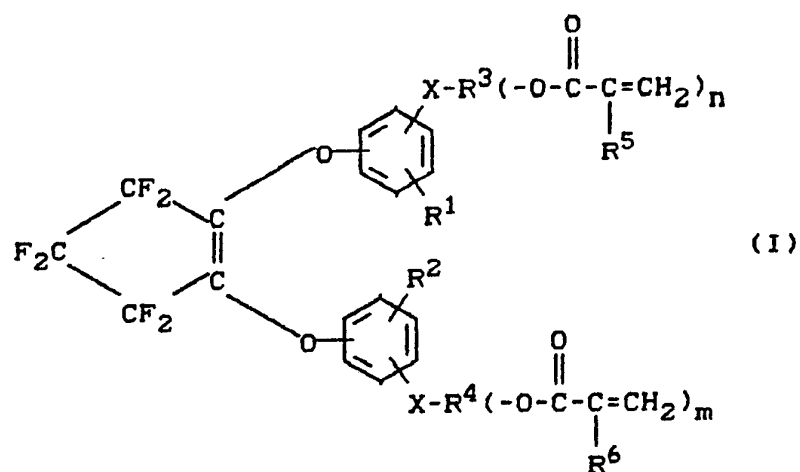
R³ e R⁴ significam radicais hidrocarbonetos, de cadeia linear ou ramificados de valência (n + 1) ou (m + 1), com 2 a 15 átomos de carbono,

R⁵ e R⁶ significam hidrogênio ou metila e representa



n e m significam 1 ou 2.

3ª.- Processo para a preparação de um polímero caracterizado por ser preparado a partir de monômeros, contendo (met)acrilatos de 1,2-bis(fenoxi)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-ciclopenteno substituídos da fórmula

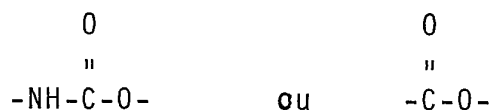


na qual, independentemente uns dos outros,

R^1 e R^2 independentemente uns dos outros, significam C_1 - a C_4 -alquilo C_1 - a C_4 halogeno-alquilo ou hidrogenio,

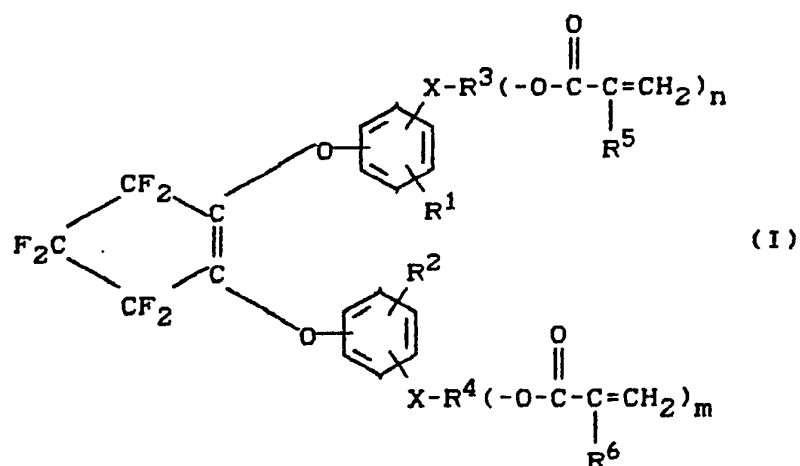
R^3 e R^4 significam radicais hidrocarbonetos, de cadeia linear ou ramificados de valência $(n + 1)$ ou $(m + 1)$ com 2 a 15 átomos de carbono, que podem eventualmente conter 1 a 3 pontes de oxigenio,

R^5 e R^6 significam hidrogenio ou metilo e representa



n e m significam numeros inteiros de 1 a 5.

4ª.- Processo para a preparação de materiais dentarios endureciveis utilizáveis no sector dentario, nomeadamente em massas de enchimento de dentes, em agentes de revestimento para dentes e na preparação de dentes artificiais, caracterizado pelo facto de se incluir nos referidos materiais dentarios (met)acrilato de 1,2-bis(fenoxi)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-diclopentenos substituídos da formula

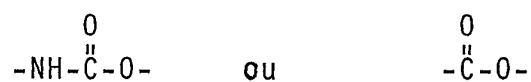


na qual, independentemente uns dos outros.

R¹ e R² significam C₁- a C₄-alquilo C₁- a C₄ halogeno-alquilo ou hidrogénio,

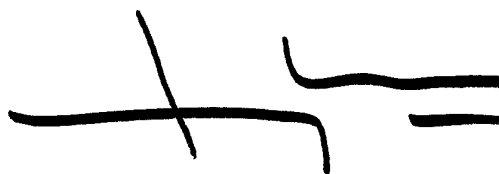
R^3 e R^4 significam radicais hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificados, de valência $(n + 1)$ ou $(m+1)$, com 2 a 15 átomos de carbono, que podem eventualmente conter 1 a 3 pontes de oxigenio,

R^5 e R^6 significam hidrogenio ou metilo e representa



n e m significam numeros inteiros de 1 a 5.

Lisboa, 18 de Fevereiro de 1991



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10 - A 3.^a
1200 LISBOA

96779

