

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 841 406**

51 Int. Cl.:

A61K 6/00 (2010.01)

A61K 6/62 (2010.01)

A61K 6/887 (2010.01)

C08F 20/10 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2016** **E 16187716 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2020** **EP 3293215**

54 Título: **Composiciones polimerizables con fotoiniciadores de acilestano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.07.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MOZNER, NORBERT;
FISCHER, URS KARL;
BURTSCHER, PETER;
LISKA, ROBERT;
KNAACK, PATRICK y
MITTERBAUER, MORITZ

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 841 406 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones polimerizables con fotoiniciadores de acilestaño

- 5 La presente invención se refiere a composiciones polimerizables que contienen un compuesto de acilestaño como iniciador de la polimerización. Las composiciones sirven especialmente para la producción de adhesivos, recubrimientos, cementos, materiales compuestos, piezas moldeadas como varillas, placas, lunas o lentes y en particular de materiales dentales y materiales para la producción estereolitográfica de piezas moldeadas.
- 10 Para el curado de resinas fotopolirreactivas el fotoiniciador utilizado desempeña un papel decisivo. Cuando se irradia con luz UV o visible, absorbe esa luz y forma las especies que desencadenan la polimerización. En el caso de la polimerización por radicales se trata de radicales libres. Basándose en el mecanismo químico de la formación de radicales los fotoiniciadores se clasifican en dos clases.
- 15 Los fotoiniciadores Norrish tipo I forman radicales libres cuando se irradian a través de una ruptura de enlaces unimolecular. Los fotoiniciadores Norrish tipo II realizan mediante la irradiación una reacción bimolecular, en la que el fotoiniciador en estado excitado reacciona con una segunda molécula, el coiniador, y se forman mediante la transferencia de electrones y protones los radicales que desencadenan la polimerización. Para el endurecimiento por luz UV se utilizan fotoiniciadores de tipo I y tipo II, los fotoiniciadores de tipo II se han utilizado hasta ahora casi
- 20 exclusivamente para el intervalo de luz visible, excepto los compuestos de bisacildialquilgermanio.
- El endurecimiento por luz UV destaca por una alta velocidad de reacción y se utiliza frecuentemente para los recubrimientos de diferentes sustratos como, por ejemplo, madera, metal o vidrio. Por ejemplo, en el documento EP 1 247 843 A2 se describe un material de recubrimiento endurecido por luz UV, en el que se utilizan
- 25 fotoiniciadores de tipo I como dietoxifenilacetofenona u óxido de acilfosfina o bisacilfosfina.
- El documento WO 01/51533 A1 describe un material de recubrimiento de madera endurecido por luz UV, en el que se aplican igualmente óxido de acilfosfina, a-hidroxiálquilfenona o a-dialcoxiacetofenona como fotoiniciadores. Debido a la longitud de onda corta de la luz UV, con el endurecimiento por luz UV pueden realizarse sobre todo
- 30 recubrimientos transparentes con un grosor de capa reducido. Con coloración o pigmentación fuerte, en sistemas rellenos y con mayores grosores de capa se alcanzan los límites del endurecimiento por luz UV. Tales resinas aptas para la fotopolirreacción con transparencia significativamente reducida se curan sólo de manera incompleta con luz UV.
- 35 Si se necesitaran mayores profundidades de endurecimiento completo, como, por ejemplo, en el curado de materiales de empastes dentales endurecidos por luz, se irradian con luz visible. El sistema de fotoiniciadores utilizado más frecuentemente para esto es una combinación de una a-dicetona con un coiniador de amina, como se describe, por ejemplo, en el documento GB 1 408 265.
- 40 Composiciones dentales en las que se utiliza este sistema de fotoiniciadores, se divulgan, por ejemplo, en los documentos US 4.457.818 o US 4.525.256, en las que se utiliza preferentemente alcanforquinona como a-dicetona. La alcanforquinona tiene un máximo de absorción a una longitud de onda de 468 nm. De esta manera la alcanforquinona muestra una fuerte tinción amarilla, con la desventaja de que los materiales iniciados con
- 45 alcanforquinona/amina presentan frecuentemente después del curado una mancha amarilla porque el sistema de iniciadores no blanquea completamente (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 blanqueo es sobre todo muy desventajoso en los tonos de color blanco claro del material polimerizado. Además, los sistemas de alcanforquinona-amina tienen la desventaja, en la aplicación de adhesivos ácidos, de que el componente de amina que forma radicales se protona
- 50 y de esta manera está parcialmente desactivado para la formación de radicales.
- Se conoce la utilización de compuestos de germanio como fotoiniciadores. Sobre todo, los compuestos de bisacildialquilgermanio son fotoiniciadores Norrish tipo I eficientes para el curado en el intervalo de luz azul (B. Ganster, U. K. Fischer, N. Moszner, R. Liska, New photocleavable structures, Diacylgerman-based 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
- 60 Los documentos EP 1 905 413 A1 y EP 1 905 415 A1 divulgan compuestos de monoacilgermanio, bisacilgermanio y trisacilgermanio que sirven como fotoiniciadores para el endurecimiento de materiales dentales con luz visible. Su síntesis es costosa y tiene lugar partiendo de costosos halogenuros de dialquilgermanio aprovechando la técnica de grupos de protección ditiano y purificación de cromatografía en columna.
- 65 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 una bis(germil)cetona de fórmula $R^1R^2R^3Ge(CO)GeR^4R^5R^6$ y el procedimiento para su producción. Esta bis(germil)cetona debe servir igualmente como fotoiniciadores para materiales dentales.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar composiciones polimerizables que puedan endurecerse con luz en el intervalo visible, que destaquen por una alta reactividad y buenas características de endurecimiento, así como un buen comportamiento de blanqueamiento y que puedan endurecerse en particular mediante luz visible en el intervalo de onda larga del espectro visible.

Este objetivo se alcanza mediante composiciones polimerizables que contienen

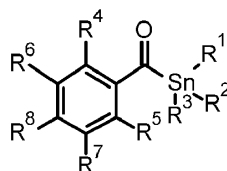
(a) del 0,001 al 5% en peso de compuesto(s) de acilestaño de fórmula general (I) como fotoiniciador,

(b) del 10 al 99,999% en peso de aglutinante polimerizable por radicales,

(c) del 0 al 85% en peso de material de relleno y

(d) del 0 al 70% en peso de aditivo(s), en cada caso referido a la masa total de la composición.

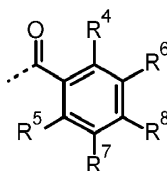
Las composiciones contienen como aglutinante polimerizable por radicales por lo menos un (met)acrilato monofuncional o multifuncional o una mezcla de los mismos y como fotoiniciador por lo menos un compuesto de acilestaño según la fórmula general (I)



Fórmula (I),

en la que

R^1 , R^2 , R^3 son independientemente entre sí en cada caso un grupo de fórmula (II)



Fórmula (II),

un resto C_{6-30} aromático que puede ser sustituido por uno o varios restos alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{1-20} , alcoxilo C_{1-20} , alquiltio C_{1-20} o alquenoxilo C_{1-20} cíclicos, ramificados o preferentemente lineales, en los que los sustituyentes mencionados, por su parte, pueden estar interrumpidos una o más veces por -O-, -S- o -NR⁹- y/o pueden ser sustituidos por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/o restos R^{10} ,

un resto alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{1-20} , alcoxilo C_{1-20} , alquiltio C_{1-20} , alquenoxilo C_{1-20} o aciloxilo C_{1-20} cíclico, ramificado o preferentemente lineal que puede estar interrumpido una o más veces por -O-, -S- o -NR⁹- y/o que puede ser sustituido por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/o restos R^{10} , o un resto benzoiloxilo,

-H, trimetilsililo, -OH, halógeno o -CN,

en la que R^1 y R^2 agrupados también pueden representar un átomo de oxígeno o azufre de doble enlace o, junto con el átomo de Sn al que están unidos, pueden formar un anillo alifático saturado o insaturado, que, además del átomo de Sn, contiene de 2 a 6 átomos de carbono y, dado el caso, uno o varios átomos de oxígeno, en los que uno o varios átomos de carbono pueden ser sustituidos por un átomo de oxígeno de doble enlace y/o el anillo puede estar condensado con un anillo aromático,

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 son independientemente entre sí en cada caso -H, un resto alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{1-20} ,

alquioxilo C_{1-20} o alquenoxilo C_{1-20} cíclico, ramificado o preferentemente lineal que puede estar interrumpido una o más veces por -O-, -S- o -NR⁹- y/o que puede ser sustituido por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/o restos R¹⁰, -OR⁹, halógeno, -SR⁹, -N(R⁹)₂, -CF₃, -CN, -NO₂, -COOR⁹ o -CONHR⁹,

5

R⁹ es -H o un resto alquilo C_{1-20} o alquenoilo C_{1-20} cíclico, ramificado o preferentemente lineal y

R¹⁰ es -OH, -C_xF_{2x+1} con x = de 1 a 20 o -[Si(CH₃)₂]_y-CH₃ con y = de 1 a 20.

- 10 Cuando están presentes varios restos de un tipo, por ejemplo, varios restos R⁴, R⁵, R⁶ etc., estos pueden ser diferentes o preferentemente iguales. Los grupos aptos para la polimerización por radicales preferidos que pueden estar presentes como sustituyentes en los restos son vinilo, estirilo, acrilato (CH₂=CH-CO-O-), metacrilato (CH₂=C(CH₃)-CO-O-), acrilamida (CH₂=CH-CO-NR'- con R' = H o alquilo C_{1-8}), metacrilamida (CH₂=C(CH₃)-CO-NH-), de manera especialmente preferible (met)acrilato, metacrilamida y/o N-alquilacrilamida.
- 15 Preferentemente, los restos tienen de 0 a 3 y en particular de 0 a 1 grupos aptos para la polimerización por radicales. En los restos no cíclicos, los grupos aptos para la polimerización están dispuestos preferentemente en el extremo.

- 20 La fórmula (I) y las otras fórmulas mostradas en el presente documento comprenden todas las formas estereoisoméricas, así como mezclas de diversas formas estereoisoméricas, como, por ejemplo, racematos. Las fórmulas sólo comprenden aquellos compuestos que son compatibles con la teoría química de la valencia.

- 25 La indicación de que un resto puede estar interrumpido por un heteroátomo tal como O debe entenderse en el sentido de que los átomos de O se introducen en la cadena de carbonos o en el anillo de carbonos del resto, es decir, se limitan en ambos lados por átomos de carbono. Por tanto, el número de heteroátomos es por lo menos 1 menor que el número de átomos de carbono, y los heteroátomos no pueden estar en los extremos. En el caso de restos hidrocarbonados que contienen átomos de carbono y heteroátomos, el número de heteroátomos es siempre menor que el número de átomos de carbono sin tener en cuenta los sustituyentes.

- 30 Halógeno (abreviado Hal) es sinónimo en particular de F, Cl, Br o I, preferentemente para F, Cl y de manera muy especialmente preferible para Cl.

Preferentemente, los compuestos de acilestaño son en particular según la fórmula general (I), en los que en cada caso independientemente entre sí

35

R¹, R², R³ son independientemente entre sí en cada caso un grupo de fórmula (II), un resto C₆₋₁₅ aromático que puede ser sustituido por uno o varios restos alquilo C_{1-12} o alcoxilo C_{1-12} ramificados o preferentemente lineales, en los que los sustituyentes mencionados, por su parte, pueden estar interrumpidos una o más veces por -O- y/o pueden ser sustituidos por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/u -OH, un resto alquilo C_{1-12} , alquenoilo C_{1-12} , alcoxilo C_{1-12} , alquiltio C_{1-12} o aciloxilo C_{1-12} ramificado o preferentemente lineal que puede estar interrumpido una o más veces por -O- y/o puede ser sustituido por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/u -OH, un resto benzoiloxilo, trimetilsililo, -OH, halógeno o -CN,

40

en los que R¹ y R² agrupados también pueden representar un átomo de oxígeno o azufre de doble enlace o, junto con el átomo de Sn al que están unidos, pueden formar un anillo alifático saturado o insaturado que comprende, además del átomo de Sn, de 2 a 6, en particular 4, átomos de carbono y, dado el caso, uno o varios, en particular 2, átomos de oxígeno, en el que uno o varios, en particular 2, átomos de carbono pueden ser sustituidos por un átomo de oxígeno de doble enlace y/o el anillo puede estar condensado con un anillo aromático, en particular de seis miembros,

50

R⁴, R⁵, R⁸ son independientemente entre sí en cada caso -H, un resto alquilo C_{1-12} , alquenoilo C_{1-12} , alquioxilo C_{1-12} o alquenoxilo C_{1-12} ramificado o preferentemente lineal que puede estar interrumpido una o más veces por -O- y/o que puede ser sustituido por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/u -OH, -OR⁹, halógeno, -SR⁹, -N(R⁹)₂, -CF₃, -CN o -NO₂,

55

R⁶, R⁷ son independientemente entre sí en cada caso -H o -F o un resto alquilo C_{1-12} , alquenoilo C_{1-12} , alquioxilo C_{1-12} o alquenoxilo C_{1-12} ramificado o preferentemente lineal que puede estar interrumpido una o más veces por -O- y/o puede ser sustituido por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/u -OH y

60

R⁹ es -H o metilo.

De manera especialmente preferible, los compuestos de acilestaño son de fórmula (I), en los que en cada caso independientemente entre sí

- 65 R¹, R², R³ son independientemente entre sí en cada caso un grupo de fórmula (II), fenilo, trimetilfenilo, un resto alquilo C_{1-8} , alquiltio C_{1-12} o aciloxilo C_{1-12} ramificado o preferentemente lineal, un resto benzoiloxilo, vinilo o

metacrililoilo, trimetilsililo, -OH, -Cl o -CN,

en los que R^1 y R^2 agrupados también pueden representar un átomo de oxígeno o azufre de doble enlace o, junto con el átomo de Sn al que están unidos, pueden formar un anillo de dioxastannepina, en el que uno o preferentemente dos átomos de carbono del anillo de dioxastannepina pueden ser sustituidos por un átomo de oxígeno de doble enlace y/o el anillo puede estar condensado con un anillo de benceno,

R^4 , R^5 , R^8 son independientemente entre sí en cada caso -H, un resto alquilo C_{1-8} ramificado o preferentemente lineal que puede estar interrumpido por de 1 a 3 átomos de O y/o puede ser sustituido por vinilo, -OR⁹, halógeno, -SR⁹, -N(R⁹)₂, -CF₃, -CN o -NO₂,

R^6 , R^7 son independientemente entre sí en cada caso -H, -F o un resto alquilo C_{1-8} ramificado o preferentemente lineal que puede estar interrumpido por de 1 a 3 átomos de O y/o puede ser sustituido por vinilo, y

R^9 es -H o metilo.

De manera muy especialmente preferida, los compuestos de acilestano son de fórmula (I), en los que en cada caso independientemente entre sí

R^1 , R^2 , R^3 son independientemente entre sí en cada caso un grupo de fórmula (II), fenilo, un resto alquilo C_1-C_8 lineal o trimetilsililo,

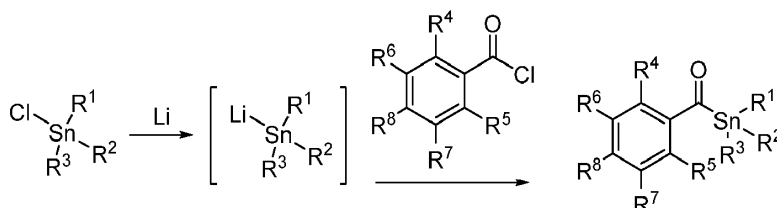
R^4 , R^5 , R^8 son independientemente entre sí en cada caso -H, metilo, -OR⁹ o -F,

R^6 , R^7 son independientemente entre sí en cada caso -H o -F y

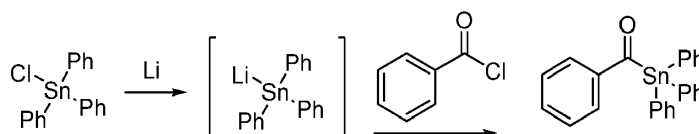
R^9 es -H o metilo.

Se prefieren especialmente los compuestos en los que todas las variables tienen en cada caso uno de los significados preferidos definidos anteriormente.

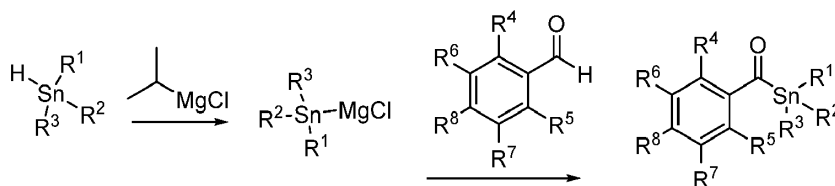
Algunos de los compuestos de acilestano de fórmula general (I) usados según la invención ya se conocen por el estado de la técnica. La síntesis de los monoacilestannanos puede tener lugar, por ejemplo, mediante litación de cloruro de triorganoestaño y reacción posterior con cloruro de ácido (véase G. J. D. Peddle, J. Organometal. Chem. 14 (1968) 139-147):



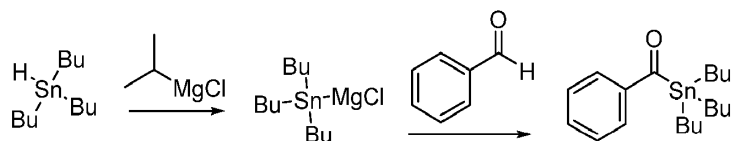
Un ejemplo concreto:



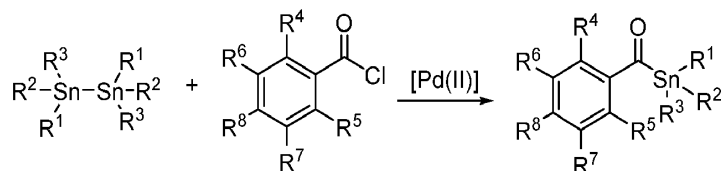
Otra posibilidad para la síntesis de compuestos de acilestano es una variante de síntesis en la que en primer lugar se produce un compuesto de Sn-Grignard y luego se hace reaccionar con un aldehído (véase J. P. Quintard, B. Elissondo, D. Mouko-Mpegna, J. Organomet. Chem. 251 (1983) 175-187):



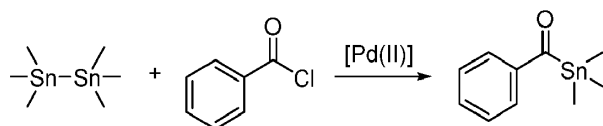
Un ejemplo concreto:



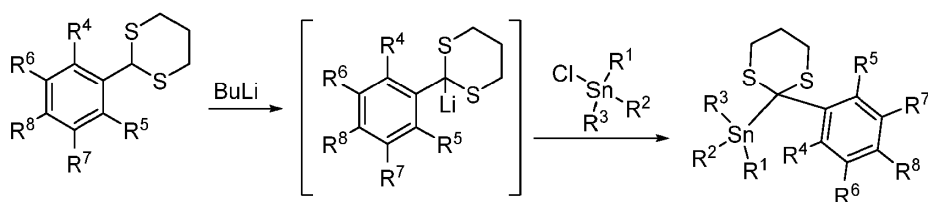
- 5 Otra vía de síntesis parte de un compuesto de hexaorganoestaño (véase T. N. Mitchell, K. Kwetkat, J. Organomet. Chem. 439 (1992) 127-138.):



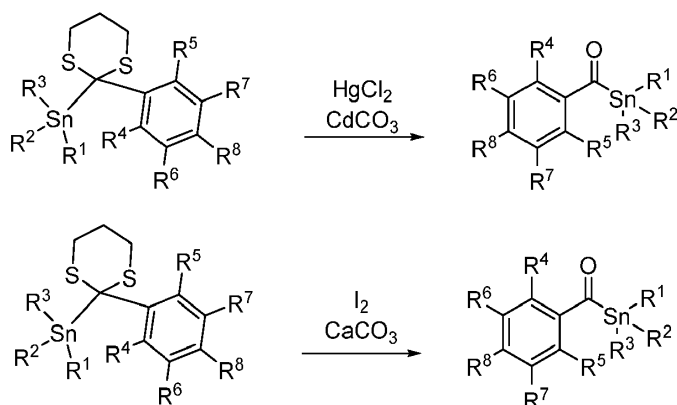
- 10 Un ejemplo concreto:



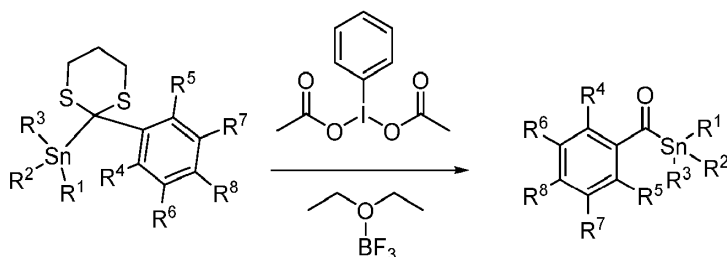
- 15 Además, los compuestos de acilestaño pueden sintetizarse haciendo reaccionar un carbanión, que se obtiene a partir de 1,3-ditianos, con cloruros de estaño (véase A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones, N. R. Davis, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967), 431-434):



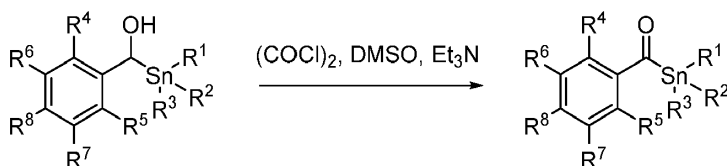
- 20 Los ditianos obtenidos pueden hidrolizarse mediante diferentes métodos (véanse A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones, N. R. Davis, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967), 431-434) y J.-P. Bouillon, C. Portella, Eur. J. Org. Chem. 1999, 1571-1580), que conoce generalmente el experto en la materia, a las correspondientes cetonas:



25

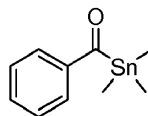
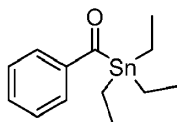


De manera análoga a los correspondientes compuestos de germanio, también pueden obtenerse compuestos de acilestano mediante la oxidación de grupos hidroxilo (véase T. Nakamura, H. Yorimitsu, H. Shinokubo, K. Oshima, Tetrahedron 57 (2001) 9827-9836):

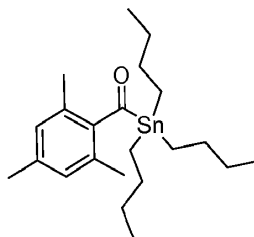
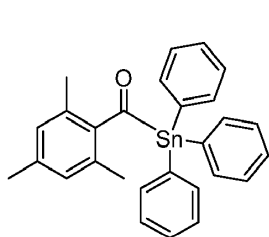


Ejemplos concretos de compuestos especialmente preferidos son:

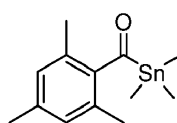
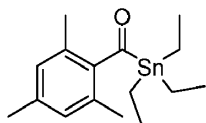
Monoacilestannanos:



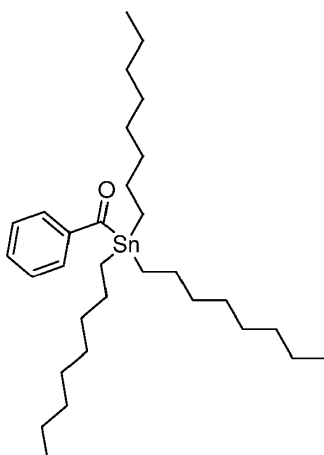
Fenil(trietilestannil)metanona Fenil(trimetilestannil)metanona



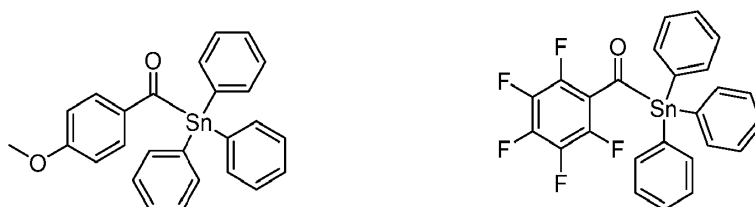
Mesitil(trifenilestannil)metanona Mesitil(tributilestannil)metanona



Mesitil(trietilestannil)metanona Mesitil(trimetilestannil)metanona



Fenil(trioctilestannil)metanona



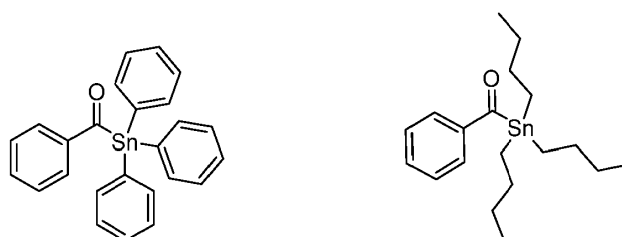
5

4-Metoxifenil(trifenilestannil)metanona Perfluorofenil(trifenilestannil)metanona



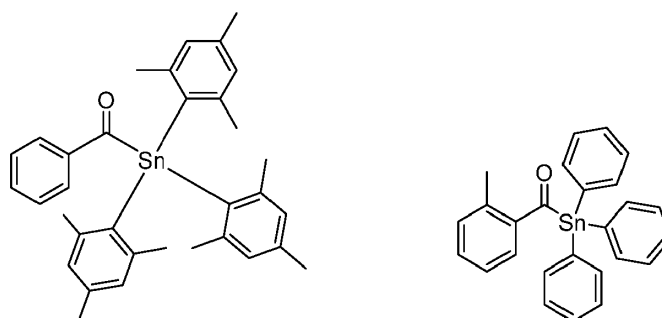
10

Fenil(tris(trimetilsilil)estannil)metanona (Dibutil(hidroxi)estannil)(fenil)metanona

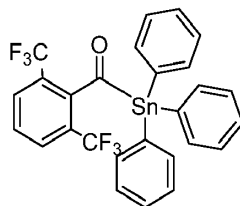


15

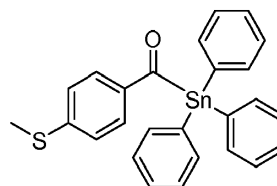
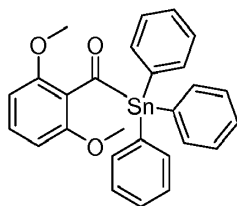
Fenil(trifenilestannil)metanona Fenil(tributilestannil)metanona



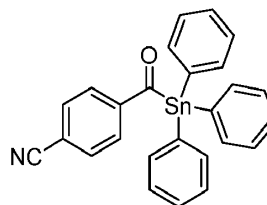
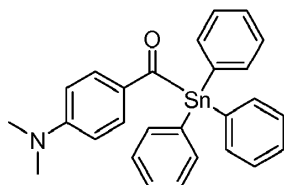
Fenil(trimesitilestannil)metanona o-Tolil(trifenilestannil)metanona



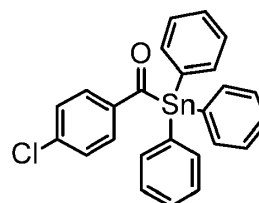
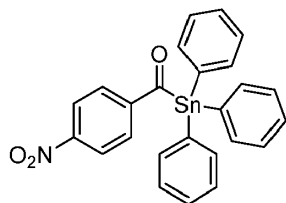
5 2,6-Bis(trifluorometil)fenil(trifenilestannil)metanona



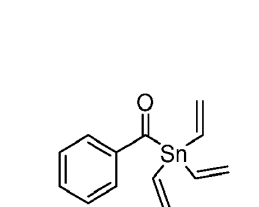
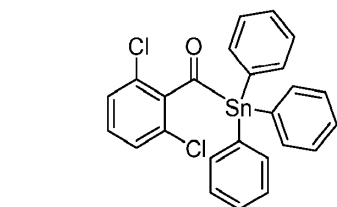
10 2,6-Dimetoxifenil(trifenilestannil)metanona 4-(Metiltio)fenil(trifenilestannil)metanona



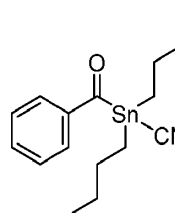
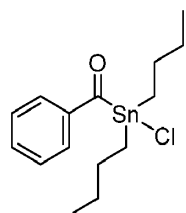
4-(Dimetilamino)fenil(trifenilestannil)metanona 4-((Trifenilestannil)carbonil)benzonitrilo



15 4-Nitrofenil(trifenilestannil)metanona 4-(Clorofenil)(trifenilestannil)metanona

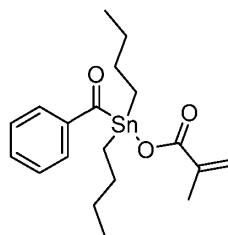
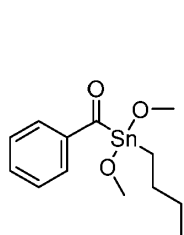


20 2,6-Diclorofenil(trifenilestannil)metanona Fenil(trivinilestannil)metanona



25 (Dibutilcloroestannil)(fenil)metanona Benzoildibutilestannancarbonitrilo

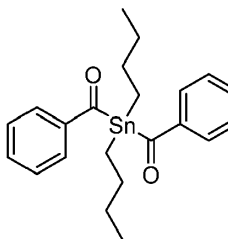
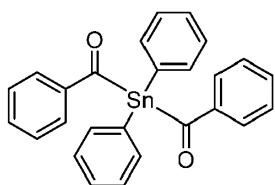




(Butyldimethoxystannyl)(fenil)metanona (Benzoyldibutylstannil)metacrilato

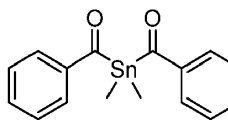
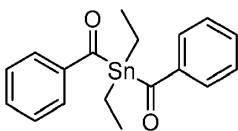
5

Diacilestannanos:



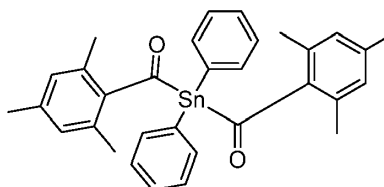
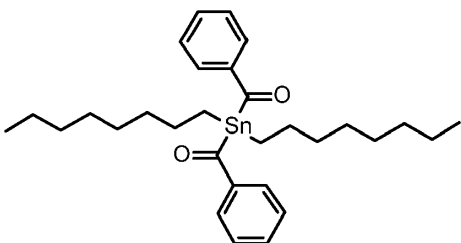
(Difenilestannandiil)bis(fenilmetanona) (Dibutylestannandiil)bis(fenilmetanona)

10

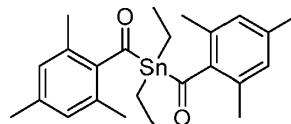
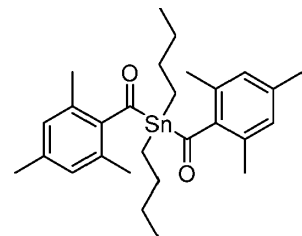


(Dietylestannandiil)bis(fenilmetanona) (Dimetylestannandiil)bis(fenilmetanona)

15

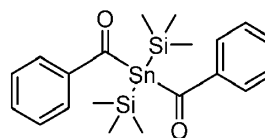
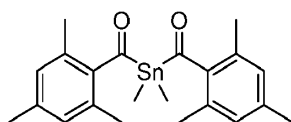


(Dioctylestannandiil)bis(fenilmetanona) (Difenilestannandiil)bis(mesitylmetanona)



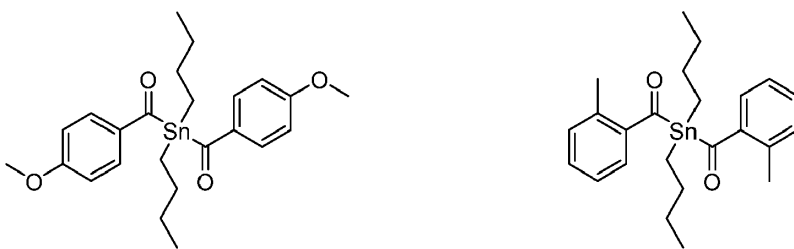
(Dibutylestannandiil)bis(mesitylmetanona) (Dietylestannandiil)bis(mesitylmetanona)

20

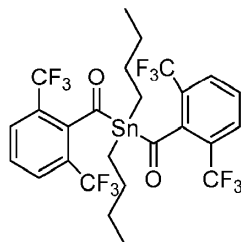


(Dimetylestannandiil)bis(mesitylmetanona) (Bis(trimetilsilil)estannandiil)bis(fenilmetanona)

25

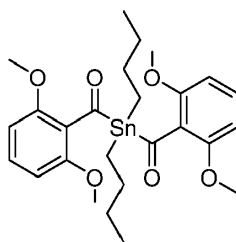


(Dibutylestannadiil)bis((4-metoxifenil)metanona) (Dibutylestannadiil)bis(o-tolilmetanona)



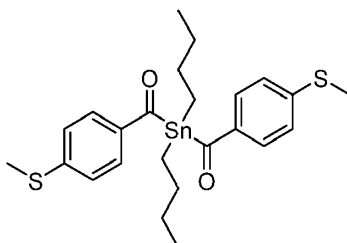
5

(Dibutylestannadiil)bis((2,6-bis(trifluorometil)fenil)metanona)



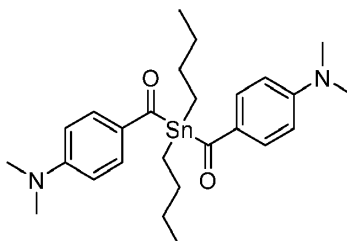
10

(Dibutylestannadiil)bis((2,6-dimetoxifenil)metanona)



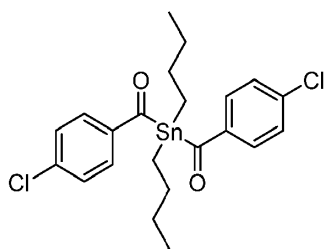
15

(Dibutylestannadiil)bis((4-(metiltio)fenil)metanona)

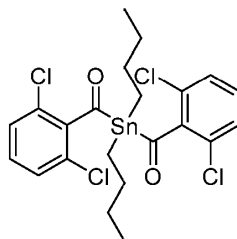


20

(Dibutylestannadiil)bis((4-(dimetilamino)fenil)metanona)

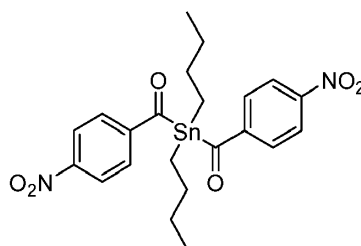
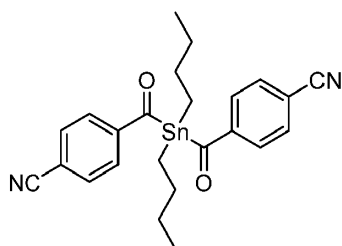


(Dibutylestannadiil)bis((4-clorofenil)metanona)



5

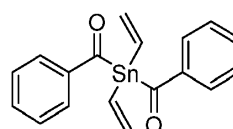
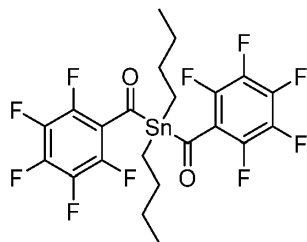
(Dibutylestannadiil)bis((2,6-diclorofenil)metanona)



10

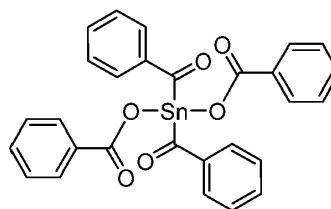
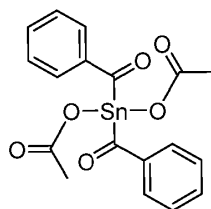
4,4'-((Dibutylestannadiil)bis(carbonil))dibenzonitrilo

(Dibutylestannadiil)bis((4-nitrofenil)metanona)



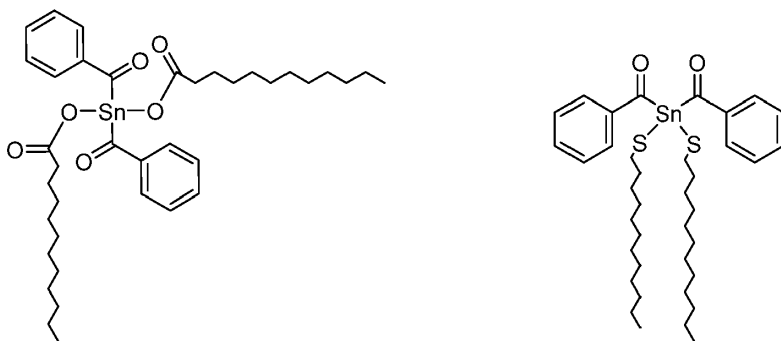
15

(Dibutylestannadiil)bis((perfluorofenil)metanona) (Divinylestannadiil)bis(fenilmetanona)



Dibenzoilestannadiildiacetato Dibenzoilestannadiildibenzoato

20



Dibenzoilestannadiildidodecanoato (Bis(dodeciltio)estannadiil)bis(fenilmetanona)



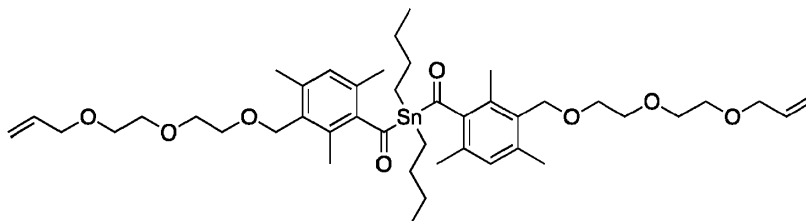
5

3,3-Dibenzoilbenzo[e][1,3,2]dioxastannepina-1,5-diona 2,2-Dibenzoil-1,3,2-dioxastannepina-4,7-diona



10

(Oxoestannadiil)bis(fenilmetanona) (Tioxoestannadiil)bis(fenilmetanona)



15

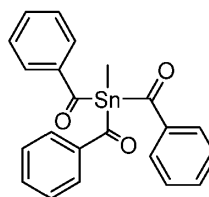
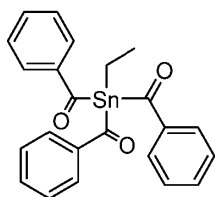
(dibutylestannadiil)bis((3-((2-(2-(aliloxi)etoxi)etoxi)metil)-2,4,6-trimetilfenil)metanona)

Triacilestannanos:

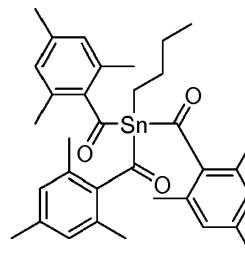
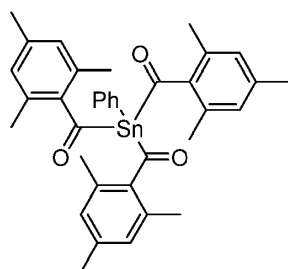


20

(Fenilestannantriil)tris(fenilmetanona) (Butilestannantriil)tris(fenilmetanona)

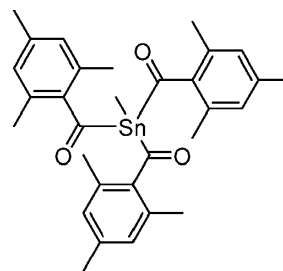
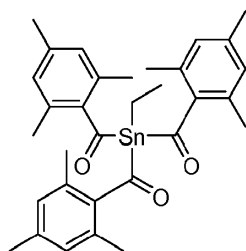


(Etilestannantriil)tris(fenilmetanona) (Metilestannantriil)tris(fenilmetanona)



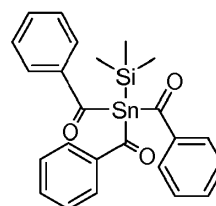
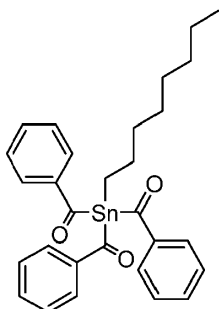
5

(Fenilestannantriil)tris(mesitilmetanona) (Butilestannantriil)tris(mesitilmetanona)



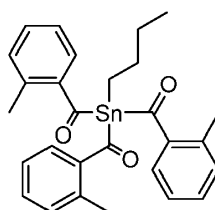
10

(Etilestannantriil)tris(mesitilmetanona) (Metilestannantriil)tris(mesitilmetanona)



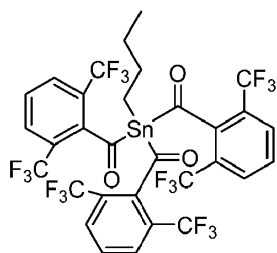
15

(Octilestannantriil)tris(fenilmetanona) ((Trimetilsilil)estannantriil)tris(fenilmetanona)

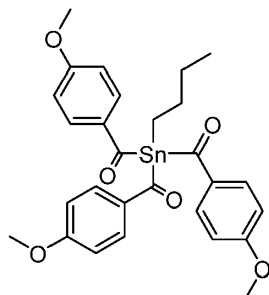


20

(Butilestannantriil)tris(o-tolilmetanona)

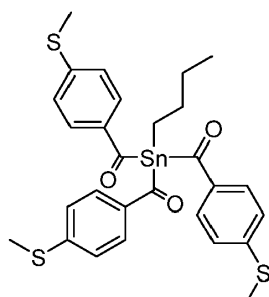


(Butilestannantriil)tris((2,6-bis(trifluorometil)fenil)metanona)



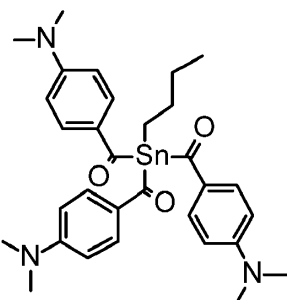
5

(Butilestannantriil)tris((4-metoxifenil)metanona)



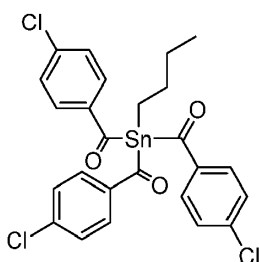
10

(Butilestannantriil)tris((4-(metiltio)fenil)metanona)

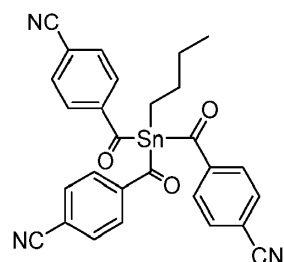


15

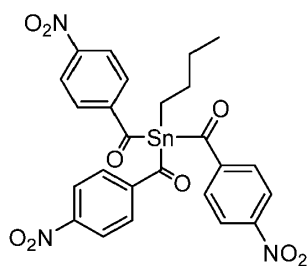
(Butilestannantriil)tris((4-(dimetilamino)fenil)metanona)



(Butilestannantriil)tris((4-clorofenil)metanona)



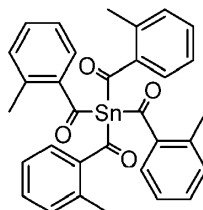
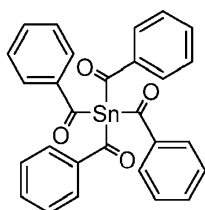
4,4',4''-((Butilestannantriil)tris(carbonil))tribenzonitrilo



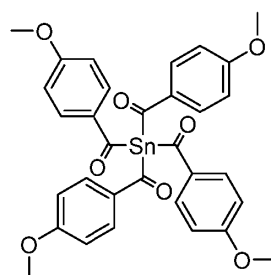
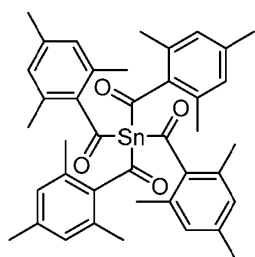
(Butilestannantriil)tris((4-nitrofenil)metanona)

5

Tetraacilestannanos:

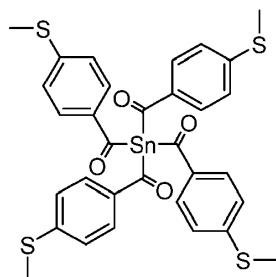


10 Estannantetrailtetrakis(fenilmetanona) Estannantetrailtetrakis(o-tolilmetanona)

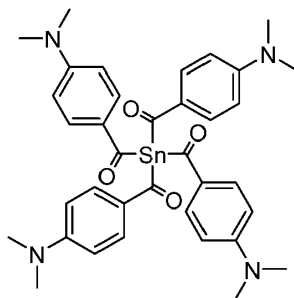


Estannantetrailtetrakis(mesitilmetanona) Estannantetrailtetrakis((4-metoxifenil)metanona)

15

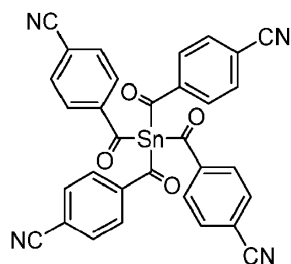


Estannantetrailtetrakis((4-(metiltio)fenil)metanona)



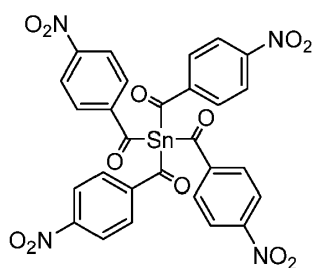
20

Estannantetrailtetrakis((4-(dimetilamino)fenil)metanona)

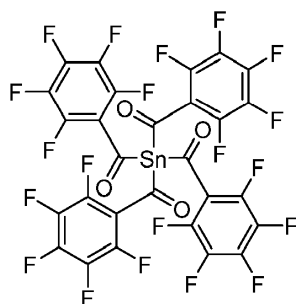


4,4',4'',4'''-(Estannantetrailtetrakis(carbonil))tetrabenzonitrilo

5

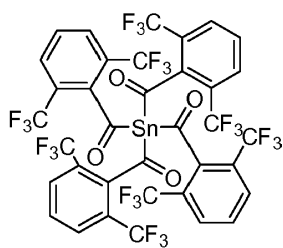


Estannantetrailtetrakis((4-nitrofenil)metanona)



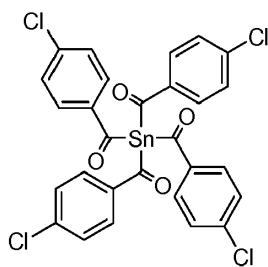
10

Estannantetrailtetrakis((perfluorofenil)metanona)



15

Estannantetrailtetrakis((2,6-bis(trifluorometil)fenil)metanona)



20

Estannantetrailtetrakis((4-clorofenil)metanona)

Sorprendentemente, se ha descubierto que los compuestos de fórmula (I) sirven de manera extraordinaria como

fotoiniciadores para la polimerización y en particular para la polimerización por radicales, especialmente para iniciar composiciones basadas en los monómeros definidos a continuación. Los compuestos de fórmula (I) están disponibles de manera relativamente fácil y muestran un muy buen efecto que desencadena la polimerización y un excelente comportamiento de blanqueamiento. Además, sirven como fotoiniciadores para otras polirreacciones como, por ejemplo, la poliadición.

Los compuestos de fórmula (I) sirven especialmente para aplicaciones médicas, por ejemplo, para la producción de cementos óseos y de lentes de contacto, lentes intraoculares u otras piezas moldeadas médicas, como, por ejemplo, de cascos de audición, implantes de cartílago y componentes tisulares artificiales, y muy especialmente para la producción de materiales dentales como adhesivos, recubrimientos, cementos y materiales compuestos. Además, los compuestos de acilestaño de fórmula (I) también sirven para la producción de materiales para la producción de piezas moldeadas mediante un procedimiento estereolitográfico.

Además los iniciadores de fórmula (I) sirven para un gran número de fines de aplicación no médicos, como, por ejemplo, para la producción de piezas moldeadas, por ejemplo de varillas, placas, lunas o lentes etc., tintas de impresión o pinturas, lacas, adhesivos, para la producción de planchas de impresión, circuitos integrados, agentes fotorresistentes, máscaras de soldadura, tintas para impresoras a color, como materiales para el almacenamiento de datos holográfico, para la producción de elementos microelectromecánicos nanodimensionados, fibras ópticas, piezas moldeadas y para la producción óptica de soportes de datos. Un campo de aplicación importante es la utilización como fotoiniciador en la producción estereolitográfica de piezas moldeadas técnicas, por ejemplo, de piezas moldeadas de precisión y de cuerpos verdes cerámicos.

Las composiciones según la invención contienen, referido a la masa total de la composición, preferentemente del 0,01 al 1,0% en peso del compuesto de acilestaño de fórmula (I).

Además del compuesto de acilestaño de fórmula (I), las composiciones contienen, como aglutinante polimerizable por radicales, (met)acrilatos monofuncionales o multifuncionales o sus mezclas. Por compuestos (met)acrílicos monofuncionales se entienden compuestos con un grupo polimerizable, y por compuestos (met)acrílicos polifuncionales se entienden compuestos con dos o más, preferentemente de 2 a 3, grupos polimerizables.

A este respecto, son ejemplos (met)acrilato de metilo, de etilo, de hidroxietilo, de butilo, de benzilo, de tetrahidrofurfurilo o de isobornilo, di(met)acrilato de bisfenol A, Bis-GMA (un producto de adición de ácido metacrílico y diglicidil éter de bisfenol A), UDMA (un producto de adición de metacrilato de 2-hidroxietilo y diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno), di(met)acrilato de dietilenglicol, de trietilenglicol o de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol así como dimetacrilato 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. Se prefieren especialmente las composiciones que contienen por lo menos un monómero polimerizable por radicales con 2 o más, preferentemente de 2 a 3, grupos polimerizables por radicales. Los monómeros multifuncionales tienen propiedades de reticulación.

Como aglutinantes polimerizables por radicales libres también pueden utilizarse monómeros diluyentes estables a la hidrólisis tales como mono(met)acrilatos estables a la hidrólisis, por ejemplo, metacrilato de mesitilo o ácidos 2-(alcoximetil)acrílicos, por ejemplo, ácido 2-(etoximetil)acrílico, ácido 2-(hidroximetil)acrílico, acrilamidas N-monosustituidas o disustituidas, por ejemplo, N-etilacrilamida, N,N-dimetacrilamida, N-(2-hidroxietil)acrilamida o N-metil-N-(2-hidroxietil)acrilamida, o metacrilamidas N-monosustituidas, como, por ejemplo, N-etilmetacrilamida o N-(2-hidroxietil)metacrilamida, así como además N-vinilpirrolidona o alil éter. Ejemplos preferidos de monómeros reticulables estables a la hidrólisis son uretanos preparados a partir de ácido 2-(hidroximetil)acrílico y diisocianatos, como diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno o diisocianato de isoforona, pirrolidonas reticulables, como por ejemplo 1,6-bis(3-vinil-2-pirrolidonil)-hexano, o bisacrilamidas disponibles comercialmente como metilenabisacrilamida o etilenbisacrilamida, o bis(met)acrilamidas, 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(acrilóilo)-piperazina, que pueden sintetizarse mediante la reacción de las diaminas correspondientes con cloruro de ácido (met)acrílico.

Además, el aglutinante polimerizable por radicales también puede contener monómeros polimerizables conocidos de baja contracción y apertura de anillo por radicales, como por ejemplo vinilciclopropanos monofuncionales o multifuncionales 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 pueden usarse en combinación con los agentes reticulantes de di(met)acrilato enumerados anteriormente. Monómeros polimerizables de apertura de anillo adecuados son vinilciclopropanos tales como ácido 1,1-di(etoxicarbonil)-2-vinilciclopropano o 1,1-di(metoxicarbonil)-2-vinilciclopropano o los ésteres de ácido 1-etoxicarbonil-2-vinilciclopropanocarboxílico o 1-metoxicarbonil-2-vinilciclopropanocarboxílico con etilenglicol, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,4-ciclohexanodiol o resorcinol. Derivados de ciclopropano bicíclicos adecuados son éster metílico o etílico del ácido 2-(bíciclo[3.1.0]hex-1-il)acrílico o sus productos de disustitución en la posición 3, como el éster metílico o etílico del ácido (3,3-bis(etoxicarbonil)bíciclo[3.1.0]hex-1-il)acrílico. Sulfuros de alilo cíclicos adecuados son los productos de adición de 2-(hidroximetil)-6-metilen-1,4-ditiepano o 7-hidroxi-3-metilen-1,5-ditiacilooctano con 1,6-diisocianato de

2,2,4-trimetilhexametileno o un trímero de diisocianato de hexametileno asimétrico (por ejemplo, Desmodur® VP LS 2294 de Bayer AG).

También son adecuados como monómeros polimerizables por radicales formulaciones que contienen ésteres vinílicos, carbonatos de vinilo o carbamatos de vinilo. Además, también pueden utilizarse como monómeros estireno, derivados de estireno o divinilbenceno, resinas de poliéster insaturadas así como compuestos alílicos o polisiloxanos polimerizables por radicales, que pueden producirse a partir de silanos metacrílicos adecuados, como por ejemplo, 3-(metacrililoiloxi)propiltrimetoxisilano y, por ejemplo, se describen en el documento DE 199 03 177 C2.

Además, mezclas de los monómeros mencionados anteriormente con monómeros que contienen grupos ácidos polimerizables por radicales, que también se denominan monómeros adhesivos, también pueden utilizarse como aglutinantes polimerizables por radicales. Monómeros que contienen grupos ácidos preferidos son ácidos carboxílicos aptos para la polimerización, como ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-(hidroximetil)acrílico, anhídrido 4-(met)acrililoioxietiltrimelítico, ácido 10-metacrililoiloxidecilmalónico, N-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropileno)-N-fenilglicina o ácido vinilbenzoico.

También sirven como monómeros de adhesión monómeros de ácido fosfónico polimerizables por radicales, en particular ácido vinilfosfónico, ácido 4-vinilfenilfosfónico, ácido 4-vinilbencilfosfónico, ácido 2-metacrililoiloxietilfosfónico, ácido 2-metacrilamidoetilfosfónico, ácido 4-metacrilamido-4-metil-pentil-fosfónico, ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico o éster etílico del ácido 2-[2-dihidroxifosforil]-etoximetil]-acrílico o éster 2,4,6-trimetilfenílico.

Además, sirven como monómeros de adhesión ésteres de ácido fosfórico aptos para la polimerización ácidos, en particular monohidrogenofosfato o dihidrogenofosfato de 2-metacrililoiloxipropilo, monohidrogenofosfato o dihidrogenofosfato de 2-metacrililoiloxietilo, hidrogenofosfato de 2-metacrililoiloxietilfenilo, pentametacrililoiloxifosfato de dipentaeritritol, dihidrogenofosfato de 10-metacrililoiloxidecilo, pentametacrililoiloxifosfato de dipentaeritritol, éster mono(1-acrililoil-piperidina-4-ílico) del ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de 6-(metacrilamido)hexilo y dihidrogenofosfato de 1,3-bis-(N-acrililoil-N-propilamino)-propan-2-ilo.

Además, sirven como monómeros de adhesión ácidos sulfónicos aptos para polimerización, en particular ácido vinilsulfónico, ácido 4-vinilfenilsulfónico o ácido 3-(metacrilamido)propilsulfónico.

Además de los compuestos de acilestaño de fórmula general (I), las composiciones según la invención pueden contener adicionalmente de manera ventajosa también fotoiniciadores conocidos (véanse J. P. Fouassier, J. F. Rabek (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, vol. II, Elsevier Applied Science, Londres y Nueva York 1993) para el intervalo UV o visible, como por ejemplo éter de benzoína, dialquilbencilcetal, dialcoxiacetofenona, óxido de acilfosfina o bisacilfosfina, α -dicetonas como 9,10-fenantrenquinona, diacetilo, furilo, anisilo, 4,4'-diclorbencilo y 4,4'-dialcoxi-bencilo y alcanforquinona. Son muy adecuadas las combinaciones con fotoiniciadores Norrish tipo I, sobre todo óxido de acilfosfina o bisacilfosfina, como por ejemplo los compuestos que pueden adquirirse comercialmente óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, y son especialmente adecuados los compuestos de monoaciltrialquilgermanio, diacildialquilgermanio, triacilalquilgermanio, así como tetraacilgermanio, como por ejemplo benzoiltrimetilgermanio, dibenzoildietilgermanio o bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio así como tetrabenzoilgermanio. A este respecto, también pueden utilizarse mezclas de diferentes fotoiniciadores. También pueden utilizarse combinaciones de iniciadores de los compuestos de acilestaño de fórmula general (I) que contienen adicionalmente sales aromáticas de diariliodonio o triarilsulfonio, por ejemplo, los compuestos que pueden adquirirse comercialmente iodonohexafluoroantimonato de 4-octiloxifenil-fenilo o iodoniotetrakis(pentafluorofenil)borato de isopropilfenilmetilfenilo.

Además de los compuestos de acilestaño de fórmula general (I) para curado dual, las composiciones según la invención también pueden contener compuestos azoicos tales como 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) o azobis(ácido 4-cianoalélico), o peróxidos tales como peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, peroctoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo o peróxido de di-(terc-butilo). También pueden utilizarse combinaciones con aminas aromáticas para acelerar la iniciación por medio de peróxidos. Los sistemas redox que ya han sido eficaces son: combinaciones de peróxido de benzoilo con aminas, como N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dihidroxietil-p-toluidina, éster etílico del ácido p-dimetilaminobenzoico o sistemas relacionados estructuralmente. Además, sistemas redox que están compuestos por peróxidos y agentes reductores de este tipo como por ejemplo ácido ascórbico, barbitúricos o ácidos sulfónicos o combinaciones de hidroperóxidos con agentes reductores e iones metálicos catalíticos, como por ejemplo una mezcla de hidroperóxido de cumeno, un derivado de tiourea y acetilacetato de cobre (II), son adecuados para el curado dual.

Según la invención, se prefieren composiciones que contienen uno o varios materiales de relleno, preferentemente materiales de relleno particulados orgánicos o inorgánicos. Preferentemente, se utilizan como materiales de relleno materiales particulados con un tamaño de partícula promedio de 1 nm a 10 nm, preferentemente de 5 nm a 5 nm. El término "tamaño de partícula promedio" se refiere en el presente documento en cada caso a la media de

volumen.

Materiales de relleno particulados inorgánicos preferidos, en particular para el sector dental, son materiales de relleno nanoparticulados esféricos amorfos a base de óxidos, como el ácido silícico pirogénico o el ácido silícico precipitado, ZrO_2 y TiO_2 u óxidos mixtos de SiO_2 , ZrO_2 y/o TiO_2 con un tamaño de partícula promedio de 10 a 200 nm, productos de minirrelleno como cuarzo, vidrio cerámico o polvo de vidrio con un tamaño de partícula promedio de 0,2 a 5 mm así como materiales de relleno opacos a los rayos X como trifluoruro de iterbio o sulfato de bario u óxido de tántalo (V) nanoparticulado. Además, también pueden utilizarse materiales de relleno con forma de fibra como nanofibras, fibras de vidrio, poliamida o fibras de carbono.

Además de los materiales mencionados anteriormente, también tienen cabida como materiales de relleno para aplicaciones no dentales homopolímeros y/o copolímeros, preferentemente poli((met)acrilato)(s), polímeros vinílicos, preferentemente poliestireno o poli(acetato de vinilo), o polímeros de condensación, preferentemente poliésteres. Estos materiales de relleno se utilizan preferentemente como polvo con un tamaño de partícula promedio de entre 0,5 y 100 nm. Son en parte solubles en el monómero. Además, también pueden utilizarse para aplicaciones no dentales materiales de relleno inorgánicos como por ejemplo $CaCO_3$, talco, TiO_2 , $CaSO_4$, silicatos, vidrio, polvo o fibras de carbono o polvo metálico a base de Al, Zn, Cu o Ni.

Además, si es necesario, las composiciones según la invención pueden contener aditivos adicionales, como por ejemplo estabilizadores, absorbentes de UV, tintes o pigmentos, así como disolventes, como por ejemplo agua, etanol, acetona o acetato de etilo, o lubricantes.

Los materiales según la invención contienen preferentemente:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de compuesto(s) de acilestaño de fórmula general (I),
- (b) del 10 al 99,999% en peso de aglutinante polimerizable por radicales,
- (c) del 0 al 85% en peso de material de relleno y
- (d) del 0 al 70% en peso de aditivo(s).

Cuando no se indique lo contrario, todos los porcentajes se refieren a la masa total del material.

Los materiales que sirven especialmente como cementos dentales contienen preferentemente:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de compuesto(s) de acilestaño de fórmula general (I),
- (b) del 10 al 50% en peso de aglutinante polimerizable por radicales,
- (c) del 40 al 70% en peso de material de relleno y
- (d) del 0 al 5% en peso de aditivo(s).

Los materiales que sirven especialmente como materiales compuestos dentales contienen preferentemente:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de compuesto(s) de acilestaño de fórmula general (I),
- (b) del 10 al 40% en peso de aglutinante polimerizable por radicales,
- (c) del 50 al 85% en peso de material de relleno y
- (d) del 0 al 5% en peso de aditivo(s).

Los materiales que sirven especialmente como materiales de recubrimiento dentales contienen preferentemente:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de compuesto(s) de acilestaño de fórmula general (I),
- (b) del 10 al 99,989% en peso de aglutinante polimerizable por radicales,
- (c) del 0 al 20% en peso de materiales de relleno nanoparticulados,
- (d) del 0,01 al 2% en peso de aditivo(s) y
- (e) del 0 al 70% en peso de disolvente.

Los materiales que sirven especialmente como recubrimientos contienen preferentemente:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de compuesto(s) de acilestaño de fórmula general (I),
- (b) del 20 al 99% en peso de aglutinante polimerizable por radicales,
- (c) del 0 al 20% en peso de tinte(s) y/o pigmento(s) y
- (d) del 0 al 10% en peso de otro(s) aditivo(s).

Los materiales que sirven especialmente como tintas de impresión contienen preferentemente:

- (a) del 0,001 al 5% en peso de compuesto(s) de acilestaño de fórmula general (I),
- (b) del 20 al 95% en peso de aglutinante polimerizable por radicales,
- (c) del 1 al 20% en peso de tinte(s) y/o pigmento(s) y
- (d) del 0 al 10% en peso de otro(s) aditivo(s).

Las composiciones según la invención sirven para la producción de fotopolímeros y como materiales compuestos, cementos, materiales de recubrimiento, imprimaciones o adhesivos. Sirven especialmente para aplicaciones en el campo médico, sobre todo como materiales dentales, como materiales compuestos de relleno, cementos de fijación, adhesivos, materiales de prótesis, materiales de revestimiento, así como para la producción de coronas, incrustaciones intracoronarias (del inglés, *inlay*) o de recubrimientos.

Los materiales dentales sirven para aplicación intraoral por parte del dentista para la restauración de dientes dañados, es decir, para aplicación terapéutica, por ejemplo, como cementos dentales, materiales compuestos de relleno y materiales de revestimiento. No obstante, también pueden utilizarse extraoralmente, por ejemplo, en la producción o reparación de restauraciones dentales, como prótesis, dientes artificiales, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias (del inglés, *onlay*), coronas y puentes.

Además, los materiales según la invención sirven para aplicación médica en cirugía, por ejemplo, en regeneración de tejidos, para la producción de ayudas para la audición o en oftalmología para la producción de lentes intraoculares o lentes de contacto.

En aplicaciones técnicas, las composiciones según la invención pueden utilizarse en estereolitografía o en impresión en tres dimensiones para la producción de cuerpos moldeados, prototipos o cuerpos verdes, en el campo de los recubrimientos o también en microelectrónica, por ejemplo, en tecnología fotorresistente o litografía de nanoimpresión. Una aplicación particularmente preferida de los materiales según la invención es en el campo de la impresión en tres dimensiones de polvos cerámicos o metálicos mediante procedimientos basados en litografía. A este respecto, el fotopolímero producido según la invención representa la estructura de sacrificio durante el proceso de sinterización. Debido al máximo de absorción de onda relativamente larga de los compuestos de fórmula (I) según la invención, a este respecto también pueden imprimirse cerámicas, como por ejemplo óxidos, carburos y nitruros de circonio, por ejemplo, a base de silicio, e incluso polvo metálico, por ejemplo acero inoxidable o aceros para herramientas.

Además, las composiciones según la invención y los polímeros producidos a partir de las mismas también sirven como lacas o recubrimientos en diversas superficies, por ejemplo, como recubrimientos decorativos y capas protectoras sobre madera, papel, cartón y en particular plástico, cerámica o metal. A este respecto, el máximo de absorción de onda relativamente larga de los compuestos de fórmula (I) según la invención ofrece ventajas especiales, en particular para la profundidad de endurecimiento completo de sistemas pigmentados o rellenos, por ejemplo, en el campo de los procesos por chorro de tinta. Además, las composiciones según la invención y los polímeros producidos a partir de las mismas también pueden servir como pegamentos para unir una amplia variedad de materiales o también para la producción de cuerpos moldeados mediante colada, compresión, creación de prototipos rápida o impresión en tres dimensiones.

La invención se explica con más detalle a continuación mediante ejemplos.

Ejemplo 1:

Síntesis de benzoiltrifenilestaño (BtPhSn)

Con la ayuda de una cámara sellada con guantes, se pesaron 1 eq. (1,69 g) de cloruro de trifenilestaño y 3 eq. (0,09 g) de lámina de litio en matraces Schlenk separados y luego se añadieron 10 ml de THF anhidro a cada uno de estos matraces. Se conectaron los recipientes de reacción a una regleta de grifos de gas inerte en el laboratorio con luz naranja y luego se añadieron 0,05 eq. (0,03 g) de naftaleno (como catalizador) a la suspensión de litio. Se colocó la suspensión en un baño ultrasónico durante 20 minutos a temperatura ambiente (TA) y luego se agitó intensamente durante 30 minutos más, después de lo cual la suspensión se oscureció rápidamente. Luego se añadió gota a gota la disolución de cloruro de trifenilestaño a la suspensión de litio a TA por medio de una jeringa y un septo durante un período de 20 minutos, como resultado de lo cual la mezcla de reacción se decoloró de nuevo brevemente. Se agitó durante 4 h a TA y se preparó otro matraz Schlenk con 10 ml de una disolución de 1,06 eq. (0,54 ml) de cloruro de benzoilo preparado en THF seco. Ambas disoluciones se enfriaron por medio de una mezcla de acetona/N₂ a -78°C y luego se añadió gota a gota la primera mezcla de reacción a la disolución de cloruro de benzoilo durante un período de 20 minutos. Una vez finalizada la adición, se retiró el baño de enfriamiento y la mezcla se agitó a TA en ausencia de luz durante 18 h. El disolvente se eliminó a vacío fino. Se recogió la mezcla de sustancias restantes en 20 ml de n-pentano anhidro y luego se filtró en condiciones inertes. Luego se lavó dos veces con 10 ml de n-pentano anhidro cada vez y luego se eliminó el disolvente del filtrado en ausencia de luz. Luego se secaron en alto vacío los cristales de color amarillo intenso obtenidos y se almacenaron en el frigorífico (4°C) en ausencia de luz y bajo argón. El producto obtenido (1,25 g, 63% del teórico, punto de fusión: 58°C) presenta una muy buena pureza incluso sin una etapa de purificación, lo que pudo confirmarse mediante CG-EM, HPLC y espectroscopía RMN.

CG-EM (CH₂Cl₂): m/z (rel.): 455 (M, 4%), 379 (6%), 351 (100%), 197 (44%), 120 (10%), 77 (10%).

^1H -RMN: d_{H} (400 MHz, CDCl_3): 7,82-7,28 (20H, m, Ar-H).

^{13}C -RMN: d_{C} (100 MHz, CDCl_3): 161,35 (C=O); 141,56; 137,24; 136,14; 135,11; 132,64; 128,31; 128,04; 127,82; 127,73 (C_{arom}). ^{119}Sn -RMN: d_{Sn} (CDCl_3): -217,74.

En la figura 1 se representa el espectro de absorción de una disolución de acetonitrilo de BtPhSn con una concentración de 1,0 mmol/l en comparación con el benzoiltrimetilgermanio. El máximo de absorción de BtPhSn es de 430 nm (benzoiltrimetilgermanio: 411 nm) y el coeficiente de extinción es de 309 l/cm·mol (benzoiltrimetilgermanio: 146 l/cm·mol). Además, en el caso del BtPhSn no se observa una absorción significativa hasta longitudes de onda por encima de 500 nm, mientras que en el caso del benzoiltrimetilgermanio esto ya ocurre desde alrededor de 465 nm. La comparación muestra que el cromóforo de benzoílo del compuesto de Sn absorbe más fuertemente y en una longitud de onda más larga en comparación con el compuesto de Ge, lo que es ventajoso para su aplicación como fotoiniciador.

Ejemplo 2:

Fotólisis de una disolución de BtPhSn

Una disolución de acetonitrilo de BtPhSn del ejemplo 1 con una concentración de 1,0 mmol/l y una concentración de MMA de 0,5 mol/l se irradió en una cubeta de 1 cm con Polywave LED Bluephase 20 i (Ivoclar Vivadent AG) con un espectro de banda ancha similar a los halógenos de 385-515 nm y el espectro de absorción se recogió en función del tiempo de irradiación. En la figura 2 se representan los resultados en comparación con benzoiltrimetilgermanio (BtMGe). Los resultados muestran que el fotoiniciador de Sn BtPhSn se blanquea mucho más rápido con la irradiación que un fotoiniciador de Ge BtMGe análogo.

Ejemplo 3:

Producción de materiales compuestos fotoendurecibles mediante la utilización de benzoiltrifenilestaño (BtPhSn) del ejemplo 1

A partir de una mezcla (datos en % en masa) de los dimetacrilatos UDMA (producto de adición de metacrilato de 2-hidroxietilo y diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno) o TEGDMA (trietilenglicol) o Bis-GMA (producto de adición de ácido metacrílico y diglicidil éter de bisfenol A) y el fotoiniciador de Sn BtPhSn del ejemplo 1 así como materiales de relleno: OX-50, sil. (ácido silícico pirogénico silanizado, Degussa), YbF_3 (trifluoruro de iterbio, Sukgyung, Corea del Sur), óxido mixto de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, sil. (óxido mixto de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ silanizado, Transparent Materials, EE. UU.) y relleno de vidrio GM 27884, sil. (relleno de vidrio GM 27884 silanizado, 1,0 mm, Schott) (tabla 1), se produjeron los materiales compuestos fotoendurecibles C1 (consistencia similar al cemento) y C2 (material compuesto de relleno) por medio de un molino de cilindros "Exakt" (Exakt Apparatebau, Norderstedt).

Tabla 1: Composición de los materiales compuestos C1 y C2

Componente/resina [% en peso]	C1	C2
BtPhSn	0,82	0,10
UDMA	31,34	7,49
TEGDMA	7,86	4,05
Bis-GMA	-	8,46
OX-50, sil.	41,21	1,02
YbF_3	18,77	17,21
Óxido mixto de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, sil.	-	10,12
Relleno de vidrio GM 27884, sil.	-	51,55

A partir de los materiales se prepararon probetas correspondientes que se irradiaron dos veces durante 3 minutos con una fuente de luz dental (Spectramat®, Ivoclar Vivadent AG) y así se curaron. De acuerdo con la norma ISO 4049 (*Dentistry – Polymer-based filling, restorative and luting materials*, Odontología. Materiales de restauración a base de polímeros), tuvo lugar la determinación de la resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad a la flexión después del almacenamiento de las probetas a temperatura ambiente (TA) durante 24 horas o del almacenamiento en agua durante 24 horas a 37°C (WL) (tabla 2).

Tabla 2: Resistencia a la flexión y módulo de elasticidad a la flexión de los materiales compuestos polimerizados C1 y C2

Parámetro	C1	C2
$\text{BF}^{(1)}$, TA	99,8±8,0	66,1±3,4
$\text{BF}^{(1)}$, WL	116,7±7,6	72,7±6,6
$\text{BM}^{(2)}$, TA	4,60±0,18	3,71±0,15

ES 2 841 406 T3

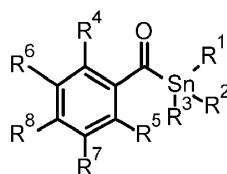
BM ²⁾ , WL	5,03±0,20	3,92±0,30
1) Resistencia a la flexión (BF) en MPa		
2) Módulo de elasticidad a la flexión (BM), GPa		

REIVINDICACIONES

1. Composición polimerizable, que contiene

- 5 (a) del 0,001 al 5% en peso de compuesto(s) de acilestaño de fórmula general (I) como fotoiniciador,
 (b) del 10 al 99,999% en peso de aglutinante polimerizable por radicales,
 (c) del 0 al 85% en peso de material de relleno y
 (d) del 0 al 70% en peso de aditivo(s),

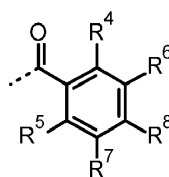
10 en cada caso, referido a la masa total de la composición, en la que la composición contiene, como aglutinante polimerizable por radicales, por lo menos un (met)acrilato monofuncional o multifuncional o una mezcla de los mismos y como fotoiniciador por lo menos un compuesto de acilestaño según la fórmula general (I),



Fórmula (I),

en la que

20 R^1 , R^2 , R^3 son independientemente entre sí en cada caso un grupo de fórmula (II)



Fórmula (II),

25 un resto C_{6-30} aromático que puede ser sustituido por uno o varios restos alquilo C_{1-20} , alquenoilo C_{1-20} , alcoxilo C_{1-20} , alquiltio C_{1-20} o alquenoilo C_{1-20} cíclicos, ramificados o preferentemente lineales, en los que los sustituyentes mencionados, por su parte, pueden estar interrumpidos una o más veces por -O-, -S- o -NR⁹- y/o pueden ser sustituidos por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/o restos R^{10} ,

30 un resto alquilo C_{1-20} , alquenoilo C_{1-20} , alcoxilo C_{1-20} , alquiltio C_{1-20} , alquenoilo C_{1-20} o aciloxilo C_{1-20} cíclico, ramificado o preferentemente lineal, que puede estar interrumpido una o más veces por -O-, -S- o -NR⁹- y/o puede ser sustituido por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/o restos R^{10} , o un resto benzoiloxilo,

35 -H, trimetilsililo, -OH, halógeno o -CN,

40 en la que R^1 y R^2 agrupados también pueden representar un átomo de oxígeno o azufre de doble enlace o, junto con el átomo de Sn al que están unidos, pueden formar un anillo alifático saturado o insaturado que, además del átomo de Sn, contiene de 2 a 6 átomos de carbono y, dado el caso, uno o varios átomos de oxígeno, en los que uno o varios átomos de carbono pueden ser sustituidos por un átomo de oxígeno de doble enlace y/o el anillo puede estar condensado con un anillo aromático,

45 R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 son independientemente entre sí, en cada caso -H, un resto alquilo C_{1-20} , alquenoilo C_{1-20} , alquiltio C_{1-20} o alquenoilo C_{1-20} cíclico, ramificado o preferentemente lineal que puede estar interrumpido una o más veces por -O-, -S-, o -NR⁹- y/o puede ser sustituido por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/o restos R^{10} , -OR⁹, halógeno, -SR⁹, -N(R⁹)₂, -CF₃, -CN, -NO₂, -COOR⁹ o -CONHR⁹,

50 R^9 es -H o un resto alquilo C_{1-20} o alquenoilo C_{1-20} cíclico, ramificado o preferentemente lineal y

R^{10} es -OH, -C_xF_{2x+1} con x = de 1 a 20 o -[Si(CH₃)₂]_y-CH₃ con y = de 1 a 20.

2. Composición polimerizable según la reivindicación 1, en la que, en cada caso, independientemente entre sí

R¹, R², R³ son independientemente entre sí, en cada caso, un grupo de fórmula (II), un resto C₆₋₁₅ aromático que puede ser sustituido por uno o varios restos alquilo C₁₋₁₂ o alcoxilo C₁₋₁₂ ramificados o preferentemente lineales, en los que los sustituyentes mencionados, por su parte, pueden estar interrumpidos una o más veces por -O- y/o pueden ser sustituidos por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/u -OH, un resto alquilo C₁₋₁₂, alquenilo C₁₋₁₂, alcoxilo C₁₋₁₂, alquiltio C₁₋₁₂ o aciloxilo C₁₋₁₂ ramificado o preferentemente lineal que puede estar interrumpido una o más veces por -O- y/o puede ser sustituido por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/u -OH, un resto benzoiloxilo, trimetilsililo, -OH, halógeno o -CN,

en la que R¹ y R² agrupados también pueden representar un átomo de oxígeno o azufre de doble enlace o, junto con el átomo de Sn al que están unidos, pueden formar un anillo alifático saturado o insaturado que, junto con el átomo de Sn, contiene de 2 a 6, en particular 4, átomos de carbono y, dado el caso, uno o varios, en particular 2, átomos de oxígeno, en los que uno o varios, en particular 2, átomos de carbono pueden ser sustituidos por un átomo de oxígeno de doble enlace y/o el anillo puede estar condensado con un anillo aromático, en particular de seis miembros,

R⁴, R⁵, R⁸ son independientemente entre sí en cada caso -H, un resto alquilo C₁₋₁₂, alquenilo C₁₋₁₂, alquinoxilo C₁₋₁₂ o alquinoxilo C₁₋₁₂ ramificado o preferentemente lineal que puede estar interrumpido una o más veces por -O- y/o puede ser sustituido por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/u -OH, -OR⁹, halógeno, -SR⁹, -N(R⁹)₂, -CF₃, -CN o -NO₂,

R⁶, R⁷ son independientemente entre sí en cada caso -H o -F o un resto alquilo C₁₋₁₂, alquenilo C₁₋₁₂, alquinoxilo C₁₋₁₂ o alquinoxilo C₁₋₁₂ ramificado o preferentemente lineal que puede estar interrumpido una o más veces por -O- y/o puede ser sustituido por uno o varios grupos aptos para la polimerización por radicales y/u -OH, y

R⁹ es -H o metilo.

3. Composición polimerizable según la reivindicación 1 o 2, en la que en cada caso independientemente entre sí

R¹, R², R³ son independientemente entre sí en cada caso un grupo de fórmula (II), fenilo, trimetilfenilo, un resto alquilo C₁₋₈, alquiltio C₁₋₁₂ o aciloxilo C₁₋₁₂ ramificado o preferentemente lineal, un resto benzoiloxilo, vinilo o metacrililo, trimetilsililo, -OH, -Cl o -CN,

en la que R¹ y R² agrupados también pueden representar un átomo de oxígeno o azufre de doble enlace o, junto con el átomo de Sn al que están unidos, pueden formar un anillo de dioxastannepina, en los que uno o preferentemente dos átomos de carbono del anillo de dioxastannepina pueden ser sustituidos por un átomo de oxígeno de doble enlace y/o el anillo puede estar condensado con un anillo de benceno,

R⁴, R⁵, R⁸ son independientemente entre sí en cada caso -H, un resto alquilo C₁₋₈ ramificado o preferentemente lineal que puede estar interrumpido por de 1 a 3 átomos de O y/o puede ser sustituido por vinilo, -OR⁹, halógeno, -SR⁹, -N(R⁹)₂, -CF₃, -CN o -NO₂,

R⁶, R⁷ son independientemente entre sí en cada caso -H, -F o un resto alquilo C₁₋₈ ramificado o preferentemente lineal que puede estar interrumpido por de 1 a 3 átomos de O y/o puede ser sustituido por vinilo, y

R⁹ es -H o metilo.

4. Composición polimerizable según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que en cada caso independientemente entre sí

R¹, R², R³ son independientemente entre sí, en cada caso, un grupo de fórmula (II), fenilo, un resto alquilo C_{1-C₈} lineal o trimetilsililo,

R⁴, R⁵, R⁸ son independientemente entre sí en cada caso -H, metilo, -OR⁹ o -F,

R⁶, R⁷ son independientemente entre sí en cada caso -H o -F y

R⁹ es -H o metilo.

5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene

- (a) del 0,001 al 5% en peso de compuesto(s) de acilestaño de fórmula general (I),
- (b) del 10 al 50% en peso de aglutinante polimerizable por radicales,
- (c) del 40 al 70% en peso de material de relleno y
- (d) del 0 al 5% en peso de aditivo(s),

en cada caso referido a la masa total de la composición.

6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene
- (a) del 0,001 al 5% en peso de compuesto(s) de acilestaño de fórmula general (I),
 - (b) del 10 al 40% en peso de aglutinante polimerizable por radicales,
 - (c) del 50 al 85% en peso de material de relleno y
 - (d) del 0 al 5% en peso de aditivo(s),
- en cada caso, referido a la masa total de la composición.
7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene
- (a) del 0,001 al 5% en peso de compuesto(s) de acilestaño de fórmula general (I),
 - (b) del 10 al 99,989% en peso de aglutinante polimerizable por radicales,
 - (c) del 0 al 20% en peso de material de relleno nanoparticulado,
 - (d) del 0,01 al 2% en peso de aditivo(s) y
 - (e) del 0 al 70% en peso de disolvente,
- en cada caso, referido a la masa total de la composición.
8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, para su utilización como material dental.
9. Composición según la reivindicación 8, para aplicación intraoral como cemento, material compuesto de relleno o material de revestimiento.
10. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, para la producción o reparación extraoral de restauraciones dentales, prótesis, dientes artificiales, incrustaciones intercoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas o puentes.
11. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, para la producción de un cuerpo moldeado mediante un procedimiento generativo.
12. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, para la producción de ayudas para la audición, lentes intraoculares, lentes de contacto, cuerpos moldeados, prototipos, cuerpos verdes, recubrimientos, lacas, pegamentos o agentes fotorresistentes.