

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 834 389**

51 Int. Cl.:

C07C 69/86 (2006.01)

C07C 69/92 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

C08F 290/14 (2006.01)

A61C 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2019 E 19172865 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2020 EP 3564206**

54 Título: **Nuevos monómeros polimerizables y su uso como diluyente reactivo en composiciones que pueden curarse**

30 Prioridad:

04.05.2018 US 201862667364 P
05.12.2018 US 201862775762 P
03.05.2019 WO PCT/US2019/030687

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.06.2021

73 Titular/es:

ALIGN TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
2820 Orchard Parkway
San Jose, CA 95134, US

72 Inventor/es:

LISKA, ROBERT;
GORSCHÉ, CHRISTIAN;
KURY, MARKUS;
CHEN, YAN;
LI, CHUNHUA y
KAZA, SRINIVAS

74 Agente/Representante:

MILTENYI , Peter

ES 2 834 389 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

Nuevos monómeros polimerizables y su uso como diluyente reactivo en composiciones que pueden curarse

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

A los procedimientos de fabricación aditiva (por ejemplo fabricación aditiva a base de litografía (L-AM)) pertenecen distintos procedimientos para la producción de objetos, tal como por ejemplo objetos tridimensionales, a partir de materiales fotopolimerizables. Debido a los costes, al manejo sencillo y a distintos otros factores se han usado desde hace tiempo procedimientos de fabricación aditiva para fabricar prototipos y objetos funcionales (por ejemplo mediante "prototipado rápido") y producir objetos en grandes cantidades. Muchos procedimientos de fabricación aditiva comprenden la adición sucesiva de capas de material polimerizable y el curado de estas capas mediante iluminación controlada. Los materiales fotopolimerizables comprenden con frecuencia componentes reactivos, que se curan con luz. A los ejemplos de materiales fotopolimerizables, que son compatibles con la fabricación aditiva, pertenecen acrilatos, que son compatibles por ejemplo con la polimerización por radicales, y epóxidos, que son compatibles por ejemplo con la polimerización catiónica. Las viscosidades a modo de ejemplo de materiales existentes, que se usan para la fabricación aditiva, comprenden viscosidades entre 20 y 40 milipascales por segundo (mPa.s) (véase I. Gibson, D.W. Rosen, B. Stucker et al., "Additive Manufacturing Technologies", volumen 238, Springer Verlag (2010)).

Ha resultado difícil habitualmente, en el caso de numerosos dispositivos médicos, formar éstos mediante procedimientos de fabricación aditiva. Un problema consiste en que los materiales existentes, que se usan para la fabricación aditiva, no sean biocompatibles y sean adecuados aún menos para su uso en la zona intraoral u otra parte del cuerpo humano. Otro problema consiste en que los materiales existentes usados para la fabricación aditiva no sean con frecuencia lo suficientemente viscosos para formar las características precisas y/o individualizables, que son necesarias para muchos dispositivos. Además, muchos de los procedimientos de fabricación aditiva actuales presentan, a partir de consideraciones de seguridad y costes, temperaturas de curado o de reacción relativamente bajas, lo que impide en dispositivos médicos (incluyendo dispositivos odontológicos) que pueda generarse un producto que sea estable a la temperatura del cuerpo humano y/o superior a ésta.

Otro problema consiste en que los materiales existentes que se usan para la fabricación aditiva no presentan las propiedades físicas, químicas y/o termomecánicas (dilatación, distensión en el transcurso del tiempo, módulo, estabilidad, tenacidad etc.) que son deseables para alienadores, otros dispositivos odontológicos, audífonos y/o numerosos otros dispositivos médicos (véase por ejemplo T. Swetly, J. Stampfl, G. Kempf y R.-M. Hücke, "Capabilities of Additive Manufacturing Technologies (AMT) in the validation of the automotive cockpit", RTejournal - Forum for Rapid Technology 2014 (1)). Los materiales existentes que se usan para la fabricación aditiva no presentan numerosas propiedades que son deseables en dispositivos médicos, tal como por ejemplo ejercer fuerzas, momentos de giro, momentos y/u otros movimientos que son precisos y corresponden a un plan de tratamiento.

Un aumento de la viscosidad de los materiales puede facilitar mejores propiedades termomecánicas para numerosas aplicaciones, reduciéndose la reticulación, elevándose las interacciones físicas entre cadenas, elevándose el peso promedio de los monómeros etc. A continuación puede ser posible procesar materiales con propiedades termomecánicas y/o viscosidades deseables mediante fabricación aditiva para dar dispositivos odontológicos y/o médicos, ampliándose los procedimientos mediante procesos de calentamiento. Por ejemplo, los documentos WO 2015/075094, WO 2016/078838 y WO 2018/032022 divulgan en cada caso sistemas de estereolitografía, en los que se calientan capas que van a curarse de material fotopolimerizable para reducir la viscosidad de los materiales. Estos procedimientos pueden permitir procesar materiales con resinas con viscosidades más altas, que lo que sería posible en caso contrario. Muchos de estos procedimientos pueden ampliar también la diversidad de monómeros y/u oligómeros que se usan para la fabricación aditiva y pueden permitir el uso de una mayor variedad de formulaciones de resina. Estos procedimientos también pueden ampliar la diversidad de productos que se obtienen mediante curado de las formulaciones citadas en éstos.

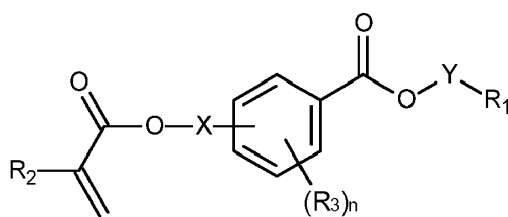
Para conseguir tales propiedades pueden procesarse con frecuencia prepolímeros de alto peso molecular, tal como por ejemplo prepolímeros con un peso molecular de más de 5 kDa, en los procedimientos de fotopolimerización mencionados anteriormente a base de litografía a alta temperatura. Para un procesamiento sin rozamiento de tales resinas es deseable con frecuencia incluso a temperaturas de procesamiento de por ejemplo 90 °C a 120 °C o de por ejemplo más de 120 °C, añadir diluyentes reactivos adecuados, por ejemplo monómeros que pueden curarse que, cuando se mezclan con las resinas, disminuyen la viscosidad de la formulación y pasan a ser parte de los polímeros obtenidos mediante el procedimiento de fotopolimerización. Dado que, sin embargo, los polímeros contienen en ocasiones cantidades considerables de unidades básicas del diluyente reactivo, sería deseable que las unidades básicas del diluyente reactivo no alteraran las propiedades termomecánicas deseadas, sino que más bien fomentaran éstas.

Por el estado de la técnica se conocen algunos monómeros polimerizables a base de ésteres de ácido 2- o bien 4-(met)acriloiloxibenzoico así como derivados y homólogos de los mismos. Así, por ejemplo, el documento JP

- 2001/066777 A divulga además de un gran número de otros monómeros también algunos ésteres de este tipo, entre los cuales 2-(α -cloroacrililoilo)benzoato de ciclohexilo, para su uso en procedimientos de homopolimerización para la producción de homopolímeros, que en combinación con un agente formador de fotoácido deben dar como resultado composiciones fotorresistentes. El documento US 2011/003909 A1 divulga monómeros de (met)acrilato polifuncionales para su uso en aplicaciones de nanoimpresión para la fabricación de nanoestructuras, entre los cuales además de algunos otros también 4-acrililoiloxibenzoato de 2-ciclohexenilo. En el documento JP 2013/100471 A se describe una pluralidad de monómeros polimerizables para la producción de microestructuras mediante resist patterning, entre los cuales también ésteres de ácido 4-(met)acrililoiloxibenzoico tal como 4-acrililoiloxibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-ilo. El documento JP 2013/112631 A describe numerosas formas de realización de monómeros polimerizables a base de compuestos aromáticos halogenados para la producción de cristales líquidos por medio de homopolimerización, entre los cuales entre otros los respectivos ésteres 4-propilciclohexílicos de ácido 3-cloro-4-metacrililoiloxibenzoico, ácido 4-acrililoilo-3-clorobenzoico y ácido 4-acrililoilo-3,5-diclorobenzoico. Igualmente para la producción de cristales líquidos mediante homopolimerización divulga el documento US 5.362.315 A entre otros 4-metacrililoiloxibenzoato de 4-etilfenilo y divulgan los documentos US 5.211.877 A y EP 358.208 A2 igualmente ésteres de ácido 4-metacrililoiloxibenzoico sustituidos en 4, entre los cuales el 4-metacrililoiloxibenzoato de 4-aliloxifenilo y el 4-metacrililoiloxibenzoato de 4-metacrililoilo-3,5-diclorobenzoico. Y finalmente se describe por un grupo de trabajo en varias publicaciones el 4-acrililoilo- y el 4-metacrililoiloxibenzoato de bencilo para la producción de homo- y copolímeros con metacrilato de glicidilo o metilo para su uso como adhesivos; véase C.S. Jone Selvamalar, T. Krithiga, A. Penlidis, S. Nanjundan, "Copolymerization of 4-benzyloxycarbonylphenyl methacrylate with glycidyl methacrylate: synthesis, characterization, reactivity ratios and application as adhesives", *React. Funct. Polym.* 56(2), 89-101 (2003); C.S. Jone Selvamalar, A. Penlidis, S. Nanjundan, "Copolymers of 4-Benzyloxycarbonylphenyl Methacrylate with Methyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, and Reactivity Ratios", *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 40(10), 1019-1033 (2003); C.S. Jone Selvamalar, P.S. Vijayanand, A. Penlidis, S. Nanjundan, "Homopolymer and copolymers of 4-benzyloxycarbonylphenyl acrylate with glycidyl methacrylate: Synthesis, characterization, reactivity ratios, and application as adhesive for leather", *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 3604-3612 (2004); y C.S. Jone Selvamalar, A. Penlidis, S. Nanjundan, "Copolymerization of 4-Benzyloxycarbonylphenyl Acrylate with Methyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, and Determination of Reactivity Ratios", *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 40(2), 125-140 (2003).
- Los documentos WO2010/064726A2 y WO2009/134488A1 divulgan también ésteres de ácido benzoico sustituidos con (met)acrililoilo.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

- La presente invención se refiere a un uso según la reivindicación 1. Formas de realización preferentes del uso se han definido en las reivindicaciones dependientes 2 a 15. Además, la presente invención se refiere a un dispositivo ortodóntico según la reivindicación 16. Una forma de realización preferente se ha definido en la reivindicación dependiente 17. Además, la presente invención se refiere a un éster de ácido benzoico sustituido con (met)acrililoilo según la reivindicación 18.
- En relación a los problemas mencionados en el presente documento, el objetivo de la presente divulgación consiste en la facilitación de nuevos monómeros polimerizables. Estos monómeros polimerizables pueden usarse en distintas aplicaciones, en particular sin embargo como diluyente reactivo en procedimientos de fotopolimerización, tal como por ejemplo procedimientos de fotopolimerización a base de litografía (por ejemplo, procedimientos de alta temperatura a base de litografía que se realizan a temperaturas de más de 70 °C o más de 90 °C). Los nuevos monómeros polimerizables así como otras composiciones explicadas en el presente documento permiten, en particular en caso de uso como diluyente reactivo, una buena procesabilidad en procedimientos de fabricación aditiva y pueden proporcionar productos curados con propiedades termomecánicas que son deseables para distintas aplicaciones, incluyendo el moldeo de dispositivos médicos y/o aquellos objetos que se usan en un entorno intraoral, tal como por ejemplo alineadores, expansores o separadores. Adicionalmente a esto, un objetivo de la presente divulgación consiste en la facilitación de composiciones que pueden curarse y de precursores de las mismas para su uso en procedimientos de fotopolimerización a base de litografía para la fabricación de distintos objetos, tal como por ejemplo los objetos usados como dispositivos médicos y/o los objetos usados en un entorno intraoral, por ejemplo dispositivos intraorales tal como alineadores, expansores o espaciadores. Otro objetivo consiste en la facilitación de un procedimiento para la polimerización de una composición que puede curarse para la obtención de polímeros dado el caso reticulados, donde los monómeros polimerizables se usan como diluyente reactivo, para conseguir propiedades ventajosas en relación a la procesabilidad de las composiciones y las propiedades termomecánicas de los polímeros obtenidos mediante esto.
- En un primer aspecto, la presente divulgación consigue estos y otros objetivos mediante la facilitación del uso de un éster de ácido benzoico sustituido con (met)acrililoilo de fórmula general (III):



(III)

donde

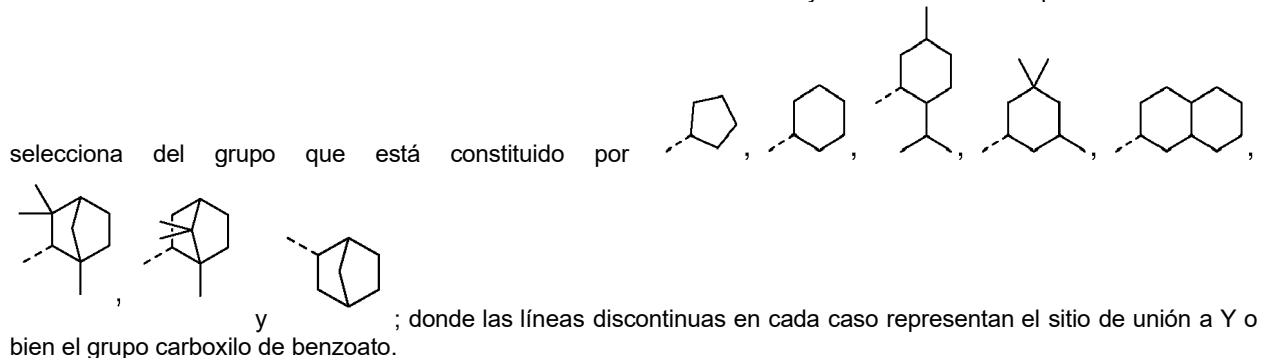
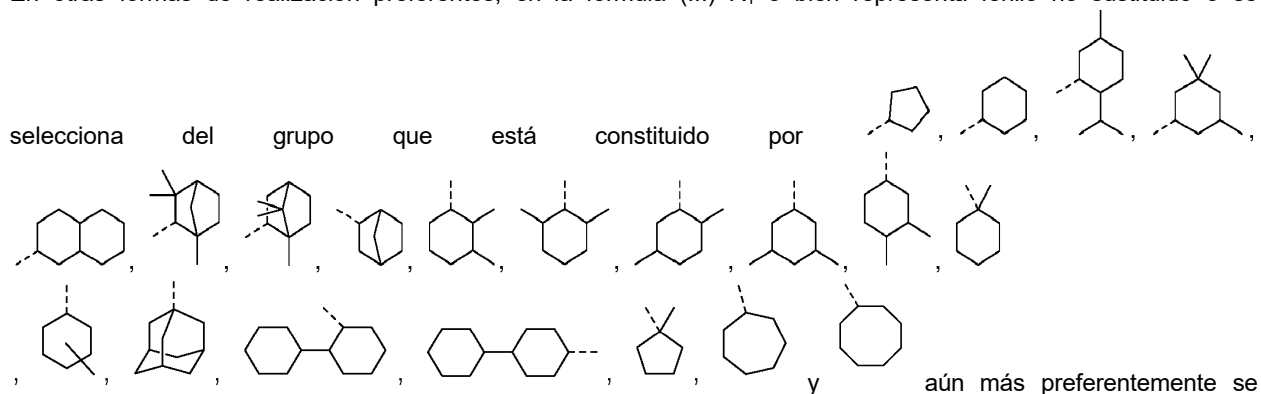
- 5 R_1 representa cicloalquilo C_3-C_{10} o arilo C_6-C_{10} , donde el cicloalquilo C_3-C_{10} y arilo C_6-C_{10} están no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados de alquilo C_1-C_6 y alcoxi C_1-C_6 ;
- R_2 representa H o CH_3 ;
- los R_3 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ;
- n es un número entero de 0 a 4; y
- 10 X e Y en cada caso independientemente faltan o son alquileno C_1-C_3 , con la condición de que cuando R_1 representa arilo C_6-C_{10} , Y es alquileno C_1-C_3 ;
- como diluyente reactivo en un procedimiento para la polimerización de una composición que puede curarse, que comprende al menos un tipo de especies polimerizables, donde el procedimiento comprende las etapas de facilitar la composición que puede curarse, de mezclar la composición que puede curarse con el diluyente reactivo y de polimerizar la mezcla para dar un polímero dado el caso reticulado.

15 En formas de realización preferentes, en la fórmula (III), R_1 representa cicloalquilo C_5-C_{10} dado el caso sustituido o fenilo dado el caso sustituido. Otras formas de realización preferentes prevén que en la fórmula (III) X e Y en cada caso independientemente o bien faltan o son alquileno C_1-C_2 , donde de manera especialmente preferente X puede faltar.

20 Otras formas de realización preferentes están caracterizadas por una o varias de las siguientes características:

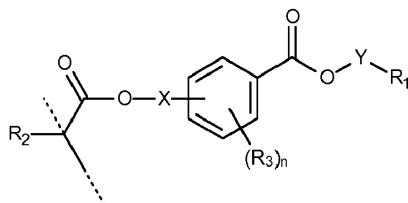
- el cicloalquilo C_3-C_{10} y arilo C_6-C_{10} de R_1 en cada caso están no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados de alquilo C_1-C_3 y alcoxi C_1-C_3 ; y/o
- 25 los R_3 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_3 o alcoxi C_1-C_3 ; y/o
- $n = 0$ o 1.

En otras formas de realización preferentes, en la fórmula (III) R_1 o bien representa fenilo no sustituido o se



La composición que puede curarse comprende, a este respecto, en formas de realización preferentes al menos un monómero polivalente como el al menos un tipo de especies polimerizables y se polimeriza para dar un polímero reticulado que puede presentar propiedades especialmente buenas, entre otras biocompatibilidad.

5 En otro aspecto, la presente invención facilita un polímero reticulado, obtenido mediante el uso de acuerdo con la invención de acuerdo con el primer aspecto, que comprende agrupaciones de la siguiente fórmula (IV) como unidades base derivadas del éster de ácido benzoico sustituido con (met)acrililoixi de fórmula (III):



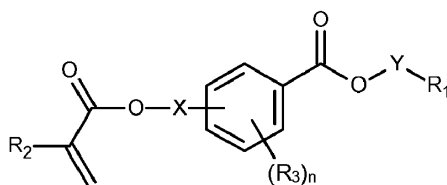
(IV)

10 donde R_1 , R_2 , R_3 , X, Y y n se definen tal como se ha descrito anteriormente; y las líneas discontinuas en cada caso representan un enlace a otro átomo de carbono en la cadena de polímero.

15 El polímero así obtenido es un polímero reticulado y sirve para su uso como dispositivo ortodóntico.

En consecuencia, la presente invención facilita un dispositivo ortodóntico que está caracterizado por que éste comprende un polímero reticulado de este tipo tal como se ha descrito anteriormente, y es preferentemente un alineador, expansor o separador.

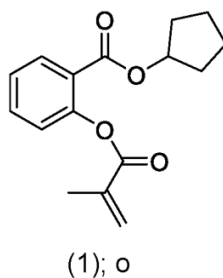
20 Y finalmente, la invención también facilita las sustancias nuevamente sintetizadas por los inventores, que en particular pueden usarse, sin embargo no exclusivamente, como diluyente reactivo. Dicho de manera más exacta ésta facilita por tanto un éster de ácido benzoico sustituido con (met)acrililoixi de fórmula general (III):



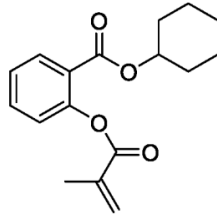
(III)

25 donde R_1 , R_2 , R_3 , X, Y y n se definen tal como se ha descrito anteriormente, que está caracterizado por que R_1 , R_2 , R_3 , X, Y y n en cada caso se seleccionan de modo que den como resultado uno de los siguientes compuestos:

30 2-(metacrililoixi)benzoato de ciclopentilo (1)

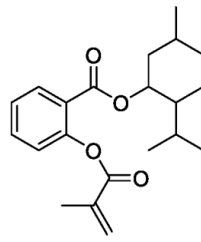


35 2-(metacrililoixi)benzoato de ciclohexilo (2)



(2); 0

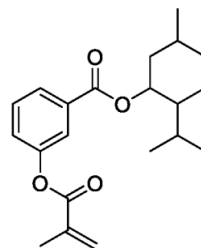
2-(metacrililoiloxi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (3)



(3); 0

5

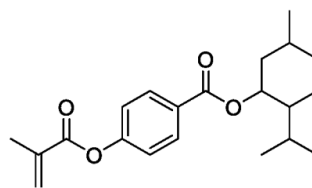
3-(metacrililoiloxi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (4)



(4); 0

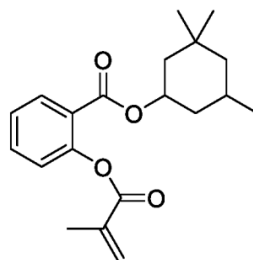
10

4-(metacrililoiloxi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (5)



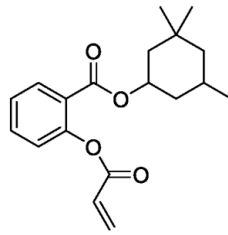
(5); 0

15 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (6)



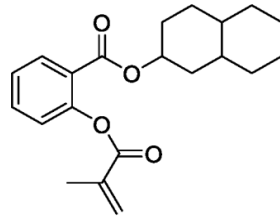
(6); 0

2-(acrililoiloxi)benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (7)



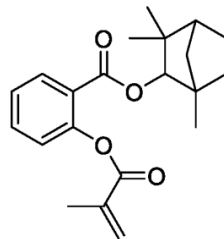
(7); o

5 2-(metacrililoiloxi)benzoato de decahidronaftalen-2-ilo (8)



(8); o

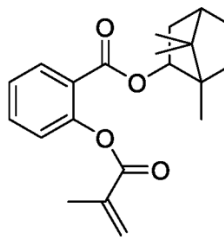
2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1,3,3-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo (9)



(9); o

10

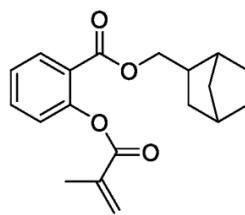
2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1,7,7-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo (10)



(10); o

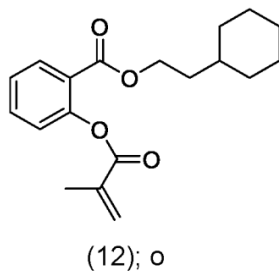
15

2-(metacrililoiloxi)benzoato de biciclo[2.2.1]heptan-2-ilmetilo (11)

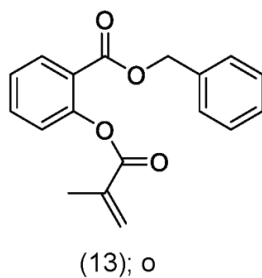


(11); o

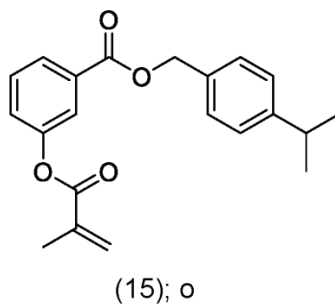
2-(metacrililoxi)benzoato de 2-ciclohexiletilo (12)



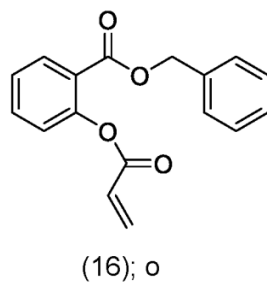
5 2-(metacrililoxi)benzoato de bencilo (13)



10 3-(metacrililoxi)benzoato de 4-isopropilbencilo (15)

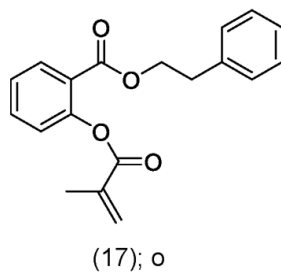


2-(acrililoxi)benzoato de bencilo (16)

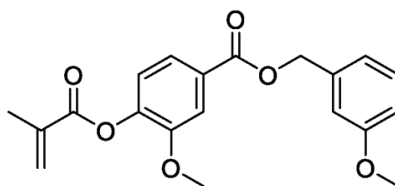


15

2-(metacrililoxi)benzoato de fenetilo (17)



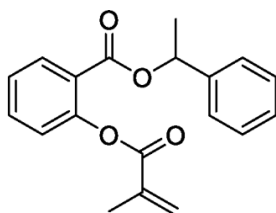
4-(metacrililoiloxi)-3-metoxibenzoato de 3-metoxibencilo (18)



(18); o

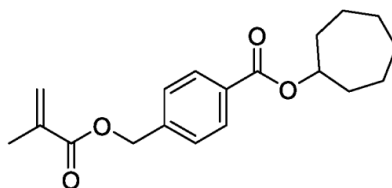
5

2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1-feniletilo (19)



(19); o

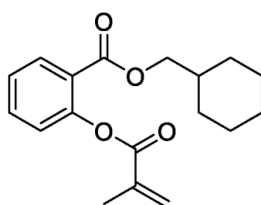
10 4-((metacrililoiloxi)metil)benzoato de cicloheptilo (20)



(20); o

15

2-(metacrililoiloxi)benzoato de ciclohexilmetilo (21)



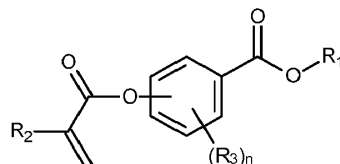
(21).

La presente divulgación comprende, sin embargo, además del grupo definido anteriormente de ésteres de ácido benzoico sustituidos con (met)acrililoiloxi de fórmula general (III) y su uso como diluyentes reactivos también aún otros compuestos de fórmula (III), en los que una o varias agrupaciones, seleccionadas del anillo de benceno del ácido benzoico, el resto (met)acrililoilo, los ligadores de alquilenos X e Y y el sustituyente de éster R₁ presentan adicionalmente uno o varios sustituyentes, siempre que mediante esto no se altere el uso de acuerdo con la invención como diluyente reactivo, o dicho de manera más exacta, siempre que no se altere la compatibilidad del éster de ácido benzoico sustituido con (met)acrililoiloxi usado como diluyente reactivo con el al menos un tipo de especies polimerizables u otros componentes de la composición que puede curarse y el desarrollo de la reacción de polimerización.

Estos otros sustituyentes opcionales se seleccionan preferentemente del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, arilo C₆-C₁₀, alcoxi-C₁-C₆-arilo C₆-C₁₀, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br, aún más preferentemente se seleccionan del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, =O, -F, -Cl y -Br, aún más preferentemente se seleccionan del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, -F, -Cl y -Br. Tal como será evidente para especialistas pertinentes en el campo de la invención,

los sustituyentes de este tipo, relativamente de cadena corta o monoatómicos, en particular sustituyentes de cadena corta con solo de 1 a 6 o de 1 a 3 átomos de carbono o átomos de halógeno, con alta probabilidad no provocarán repercusiones negativas sobre el uso de acuerdo con la invención de tales ésteres de ácido benzoico sustituidos con (met)acrililoixi como diluyente reactivo.

5 La presente divulgación comprende en un aspecto nuevos monómeros polimerizables, que en cada caso son un éster de ácido 2-, 3- o 4-(met)acrililoixibenzoico de fórmula (I):



(I)

10 donde R₁ representa un resto C₅-C₂₀ cicloalifático, que se selecciona del grupo que está constituido por restos cicloalquilo C₅-C₇ dado el caso sustituidos;

R₂ representa H o CH₃;

los R₃ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₃; y

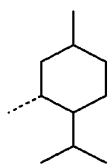
15 n es un número entero de 0 a 4.

Tales ésteres cicloalquílicos dado el caso sustituidos de ácido 2-, 3- o 4-(met)-acrililoixibenzoico o (met)acrilatos de cicloalquil-2-, -3- o -4-hidroxi-benzoatos: (i) o bien son líquidos a temperatura ambiente o presentan puntos de fusión relativamente bajos, por ejemplo puntos de fusión que se encuentran por debajo de las temperaturas de procesamiento habituales de procedimientos de fotopolimerización a alta temperatura a base de litografía, tal como por ejemplo impresión 3D a alta temperatura, preferentemente puntos de fusión de < 90 °C, (ii) producen una reducción considerable de la viscosidad de una formulación, a la que se añaden éstos como diluyente reactivo, (iii) son compatibles incluso con prepolímeros de alto peso molecular, que están contenidos en tales formulaciones, y pueden copolimerizarse fácilmente, (iv) son esencialmente no volátiles a las temperaturas de procesamiento habituales de procedimientos de fotopolimerización a alta temperatura a base de litografía y (v) dan como resultado polímeros que presentan de manera deseada altas temperaturas de transición vítrea y otras propiedades termomecánicas deseables.

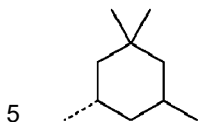
En particular, la aparición conjunta de bajos puntos de fusión y esencialmente ninguna volatilidad a temperaturas elevadas era muy sorprendente, dado que por ejemplo los salicilatos, es decir ésteres de ácido 2-hidroxibenzoico, debido a su olor característico que recuerda a alcanfor se usan ya desde hace tiempo como sustancias de sabor y aromas, lo que significa que los salicilatos presentan ya a temperatura ambiente volatilidad bastante alta. Sin embargo es muy sorprendente que ninguno de los salicilatos (met)acrilados presentaran de acuerdo con la presente divulgación una notable volatilidad, ni a temperatura ambiente ni a temperaturas elevadas de 90 °C, lo que hace que sean especialmente adecuados para el uso como monómeros en procedimientos de polimerización a alta temperatura.

No obstante son sustituyentes opcionales de R₁ preferentemente sustituyentes pequeños que no influyen en el procedimiento de polimerización o no desencadenan reacciones secundarias indeseadas con otros componentes posibles de las formulaciones de resina que pueden curarse, que comprenden los monómeros polimerizables de acuerdo con la presente divulgación, que no elevan de manera indeseada los puntos de fusión y que no alteran la acción de reducción de la viscosidad de los nuevos monómeros. Por este motivo, en algunas formas de realización, los sustituyentes opcionales de los restos cicloalquilo C₅-C₇ de R₁ se seleccionan del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl, -Br y mezclas de los mismos.

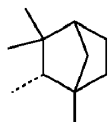
Para mantener relativamente bajo el peso molecular de los monómeros polimerizables de acuerdo con la fórmula (I), es R₁ en algunas formas de realización de la presente divulgación un resto cicloalquilo C₅-C₇ dado el caso sustituido con en total de 5 a 15, aún más preferentemente con en total de 5 a 12, en particular con en total de 5 a 10 átomos de carbono. En algunas formas de realización, R₁ es un resto cicloalquilo C₅-C₇, que o bien está no sustituido o está sustituido con uno o varios grupos alquilo C₁-C₆ no ramificados o ramificados, aún más preferentemente con uno o varios grupos alquilo C₁-C₃, donde dos de los grupos alquilo C₁-C₆ o grupos alquilo C₁-C₃ pueden estar unidos para formar un anillo junto con los átomos de carbono a los que están unidos y dado el caso con uno o varios átomos de carbono adicionales, que se encuentran en medio, del anillo de ciclohexilo, dado que tales monómeros de fórmula (I) o bien son líquidos a temperatura ambiente o presentan puntos de fusión adecuadamente bajos y presentan una acción de reducción de la viscosidad destacada. Por los mismos motivos, R₁ es en algunas formas de realización un resto ciclohexilo sustituido que se selecciona del grupo que está constituido por los siguientes restos:



2-isopropil-5-metilciclohexilo (mentilo);

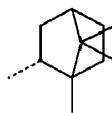


3,3,5-trimetilciclohexilo (homomentilo);



1,3,3-trimetil-2-norbornanilo, 1,3,3-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo (fenquilo); y

10



1,7,7-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo ((iso)bornilo);

15

donde las líneas discontinuas en las fórmulas mencionadas anteriormente en cada caso representan el enlace al átomo de oxígeno de éster. Los monómeros polimerizables de acuerdo con la presente divulgación, que comprenden estos restos ciclohexilo sustituidos como agrupaciones éster, han proporcionado ya buenos resultados, tal como se muestra en la parte experimental, y adicionalmente a esto, los correspondientes alcoholes que se usan para la fabricación de los respectivos ésteres de ácido (met)acrililoibenzoico pueden obtenerse en el comercio habitualmente a costes aceptables.

20

En otras formas de realización se seleccionan los sustituyentes alquilo C_1-C_3 o alcoxi C_1-C_3 en el anillo de benceno en la fórmula (I), R_3 , del grupo que está constituido por metilo, metoxi, etilo y etoxi, y en otras formas de realización es $n = 0$ o 1 , lo que significa que el anillo de benceno en la fórmula (I) está no sustituido o solo presenta un sustituyente R_3 en una posición sustituible discrecional. De manera especialmente preferente es n sin embargo 0 .

25

En algunas formas de realización de la presente divulgación, los monómeros polimerizables presentan puntos de fusión de < 90 °C, con lo que éstos son líquidos y por consiguiente pueden procesarse a las temperaturas que se usan habitualmente en los procedimientos de fabricación aditiva disponibles actualmente. De manera especialmente preferente, éstos presentan puntos de fusión de < 50 °C o < 30 °C y de manera especialmente preferente, éstos son líquidos a temperatura ambiente, lo que proporciona una baja viscosidad de la fusión y con ello una acción de reducción de la viscosidad destacada, cuando se usan como diluyente reactivo.

30

En algunas formas de realización, los monómeros polimerizables de fórmula (I) se seleccionan del grupo que está constituido por los siguientes compuestos:

35

- 2-(metacrililoiloxi)benzoato de ciclopentilo (1);
- 2-(metacrililoiloxi)benzoato de ciclohexilo (2);
- 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (3);
- 3-(metacrililoiloxi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (4);
- 4-(metacrililoiloxi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (5);
- 40 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (6);
- 2-(acrililoiloxi)benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (7);
- 2-(metacrililoiloxi)benzoato de decahidronaftalen-2-ilo (8);
- 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1,3,3-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo (9);
- 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1,7,7-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo (10);
- 45 2-(metacrililoiloxi)benzoato de biciclo[2.2.1]heptan-2-ilmetilo (11);
- 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 2-ciclohexiletilo (12);
- 2-(metacrililoiloxi)benzoato de bencilo (13);
- 4-(metacrililoiloxi)benzoato de bencilo (14);
- 3-(metacrililoiloxi)benzoato de 4-isopropilbencilo (15);
- 50 2-(acrililoiloxi)benzoato de bencilo (16);
- 2-(metacrililoiloxi)benzoato de fenetilo (17);

4-(metacrililoiloxi)-3-metoxibenzoato de 3-metoxibencilo (18);
 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1-feniletilo (19);
 4-((metacrililoiloxi)metil)benzoato de cicloheptilo (20);
 2-(metacrililoiloxi)benzoato de ciclohexilmetilo (21);

5 que han proporcionado resultados buenos o incluso excelentes, tal como se ha descrito posteriormente aún más detalladamente en la parte experimental.

10 En un aspecto facilita la presente divulgación un procedimiento para la polimerización de una composición que puede curarse, que comprende al menos un tipo de una especie polimerizable y dado el caso uno o varios otros componentes, que se seleccionan del grupo que está constituido por iniciadores de la polimerización, inhibidores de la polimerización, disolventes, cargas, agentes antioxidantes, pigmentos, colorantes, modificadores de superficie y mezclas de los mismos, para obtener un polímero dado el caso reticulado, donde el procedimiento comprende las siguientes etapas: la facilitación de la composición que puede curarse; el mezclado de la composición que puede curarse con un diluyente reactivo; y la polimerización de la composición, donde el diluyente reactivo se selecciona de los monómeros polimerizables descritos en el presente documento y mezclas discretionales de los mismos. En una forma de realización se realiza la etapa del mezclado tras el calentamiento de la composición que puede curarse. En una forma de realización se realiza la etapa de polimerización mediante calentamiento y/o irradiación de la composición.

20 En algunas formas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención es éste parte de un procedimiento de fotopolimerización a alta temperatura a base de litografía, donde la composición que puede curarse comprende al menos un iniciador de la fotopolimerización y se calienta antes de que se mezcle ésta con el diluyente reactivo, donde en el caso del procedimiento de fotopolimerización a alta temperatura a base de litografía se trata aún más preferentemente de un procedimiento de fabricación aditiva y en particular de un procedimiento de impresión 3D.

25 Tal como se ha mencionado ya, los monómeros polimerizables de acuerdo con un aspecto de la divulgación son adecuados para su uso como diluyente reactivo, en particular en procedimientos de fotopolimerización a alta temperatura a base de litografía, dado que éstos están caracterizados por puntos de fusión (muy) bajos y en consecuencia bajas viscosidades de sus masas fundidas y al mismo tiempo por esencialmente ninguna volatilidad – incluso a 90 °C. En el presente documento significa “esencialmente ninguna volatilidad” una pérdida de masa de < 1 % en peso a la temperatura correspondiente, preferentemente a 90 °C. Adicionalmente a esto, los nuevos monómeros polimerizables de la presente divulgación no provocan, en el caso de uso como diluyente reactivo, ninguna alteración de las propiedades termomecánicas de los polímeros, parte de los cuales son éstos, sino que más bien ayudan a éstos.

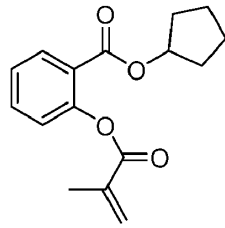
35 En otras formas de realización del procedimiento de acuerdo con un aspecto de la presente divulgación comprende la composición que puede curarse al menos un iniciador de la fotopolimerización y se calienta hasta una temperatura de procedimiento elevada fijada previamente en el intervalo de 50 °C a 120 °C, tal como por ejemplo hasta de 90 °C a 120 °C, antes de que se irradie con luz con una longitud de onda adecuada para la absorción mediante el fotoiniciador, de manera que se provoque una disociación del fotoiniciador, para inducir la polimerización de la composición que puede curarse y obtener el polímero dado el caso reticulado. En otras formas de realización comprende la composición que puede curarse al menos un monómero polivalente y se polimeriza para dar un polímero reticulado.

45 Los polímeros obtenidos de esta manera pueden comprender cantidades considerables de unidades base, por ejemplo cantidades de hasta el 40 % en peso, que proceden de los monómeros polimerizables de la presente divulgación y presentan propiedades termomecánicas excelentes, tal como se muestra en la parte experimental.

50 En un aspecto facilita la presente divulgación aquellos polímeros dado el caso reticulados que se obtienen mediante el procedimiento descrito anteriormente y comprenden unidades base que proceden de los monómeros polimerizables de acuerdo con la divulgación.

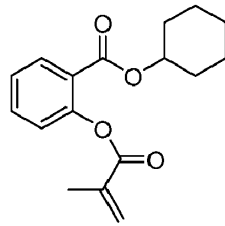
55 De manera especialmente preferente, estos polímeros reticulados son dispositivos ortodónticos, por ejemplo dispositivos alineadores, expansores o separadores ortodónticos. En una forma de realización, el polímero reticulado es biocompatible y/o bioinerte. El procedimiento de acuerdo con un aspecto de la presente divulgación ofrece la posibilidad de la fabricación rápida y sencilla de tales dispositivos ortodónticos mediante fabricación aditiva, tal como por ejemplo mediante impresión 3D, con el uso de monómeros polimerizables como diluyente reactivo.

60 En un aspecto facilita la presente divulgación un grupo de nuevos compuestos, es decir monómeros polimerizables específicos, y concretamente:
 2-(metacrililoiloxi)benzoato de ciclopentilo (1):



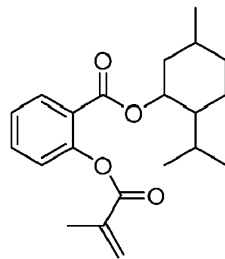
(1)

2-(metacrililoixi)benzoato de ciclohexilo (2):



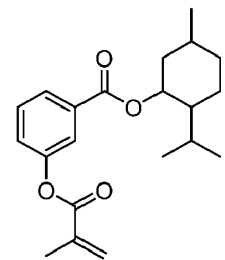
(2)

5 2-(metacrililoixi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (3):



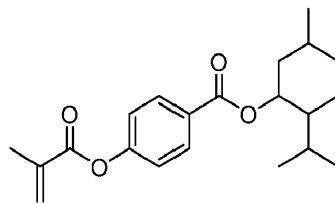
(3)

10 3-(metacrililoixi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (4):



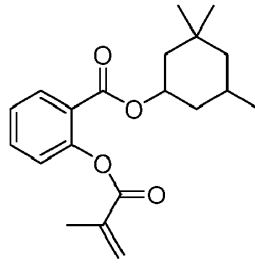
(4)

4-(metacrililoixi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (5):



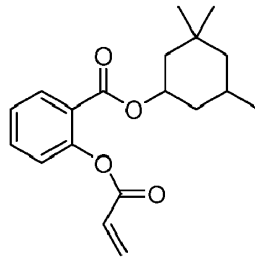
(5)

15 2-(metacrililoixi)benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (6):



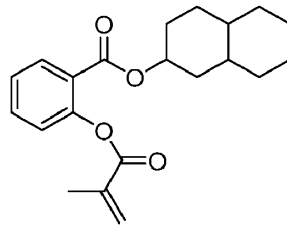
(6)

2-(acrililoxi)benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (7):



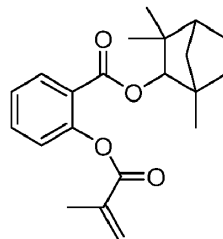
(7)

5 2-(metacrililoxi)benzoato de decahidronaftalen-2-ilo (8):



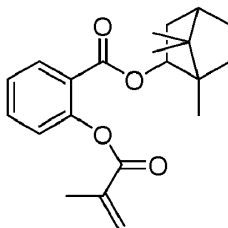
(8)

2-(metacrililoxi)benzoato de 1,3,3-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo (9):



(9)

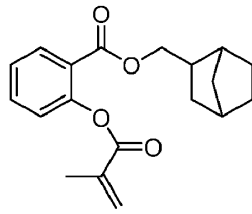
10 2-(metacrililoxi)benzoato de 1,7,7-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo (10):



(10)

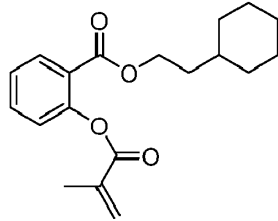
2-(metacrililoxi)benzoato de biciclo[2.2.1]heptan-2-ilmetilo (11):

15



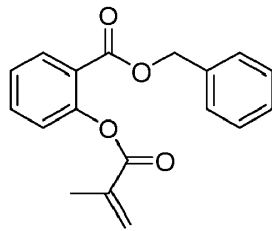
(11)

2-(metacrililoixi)benzoato de 2-ciclohexiletilo (12):



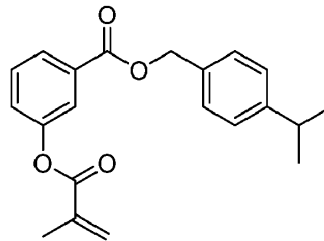
(12)

5 2-(metacrililoixi)benzoato de bencilo (13):



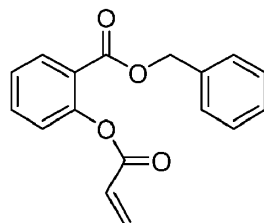
(13)

3-(metacrililoixi)benzoato de 4-isopropilbencilo (15):



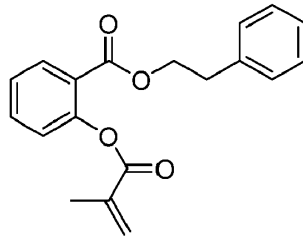
(15)

10 2-(acrililoixi)benzoato de bencilo (16):



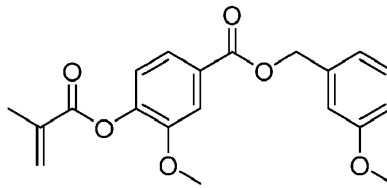
(16)

15 2-(metacrililoixi)benzoato de fenetilo (17):



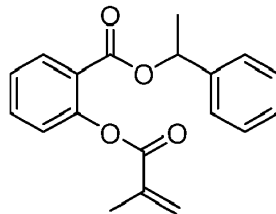
(17)

4-(metacrililoiloxi)-3-metoxibenzoato de 3-metoxibencilo (18):



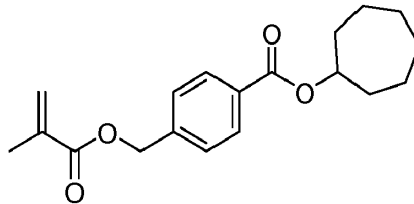
(18)

5 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1-feniletilo (19):



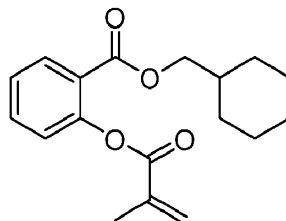
(19)

4-((metacrililoiloxi)metil)benzoato de cicloheptilo (20):



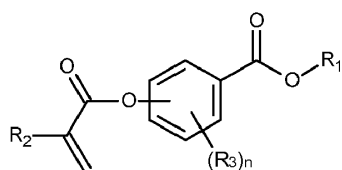
(20)

10 2-(metacrililoiloxi)benzoato de ciclohexilmetilo (21):



(21)

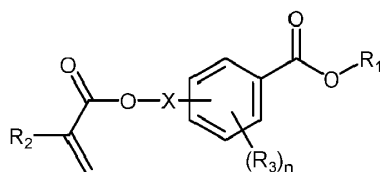
15 En algunos aspectos facilita la presente divulgación un monómero polimerizable que es un éster de ácido 2-, 3- o 4-(met)acrililoilbenzoico de fórmula (I):



(I),

donde:

- 5 R_1 representa cicloalquilo C_3-C_{10} , donde el cicloalquilo C_3-C_{10} está no sustituido; está sustituido con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por $-CH_3$, alcoxi C_1-C_6 , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$; está sustituido con uno o varios $-CH_3$ y dado el caso está sustituido además con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$; o está sustituido con dos o más sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$;
- 10 R_2 representa H o alquilo C_1-C_6 ;
 los R_3 en cada caso independientemente representan halógeno, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$ o $N(R_6)_2$;
- 15 los R_4 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ;
 los R_5 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{10} ;
 los R_6 en cada caso independientemente representan H o alquilo C_1-C_6 ; y
 n es un número entero de 0 a 4.
- 20 En algunos aspectos facilita la presente divulgación un monómero polimerizable que es un éster de ácido benzoico sustituido en 2, 3 o 4 de fórmula (II):

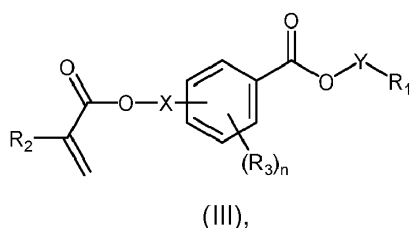


(II),

25 donde:

- R_1 representa cicloalquilo C_3-C_7 o heterocicloalquilo de 3 a 7 miembros, donde el cicloalquilo C_3-C_7 y el heterocicloalquilo de 3 a 7 miembros están no sustituidos; están sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por $-CH_3$, alcoxi C_1-C_6 , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$; están sustituidos con uno o varios $-CH_3$ y dado el caso están sustituidos además con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$; o están sustituidos con dos o más sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$;
- 30 R_2 representa H o alquilo C_1-C_6 ;
- 35 los R_3 en cada caso independientemente representan halógeno, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$ o $N(R_6)_2$;
- los R_4 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ;
- los R_5 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{10} ;
- los R_6 en cada caso independientemente representan H o alquilo C_1-C_6 ;
- 40 X es alquileno C_1-C_3 , heteroalquileno de 1 a 3 miembros o $(CH_2CH_2O)_m$;
- m es un número entero de 1 a 4; y
 n es un número entero de 0 a 4.

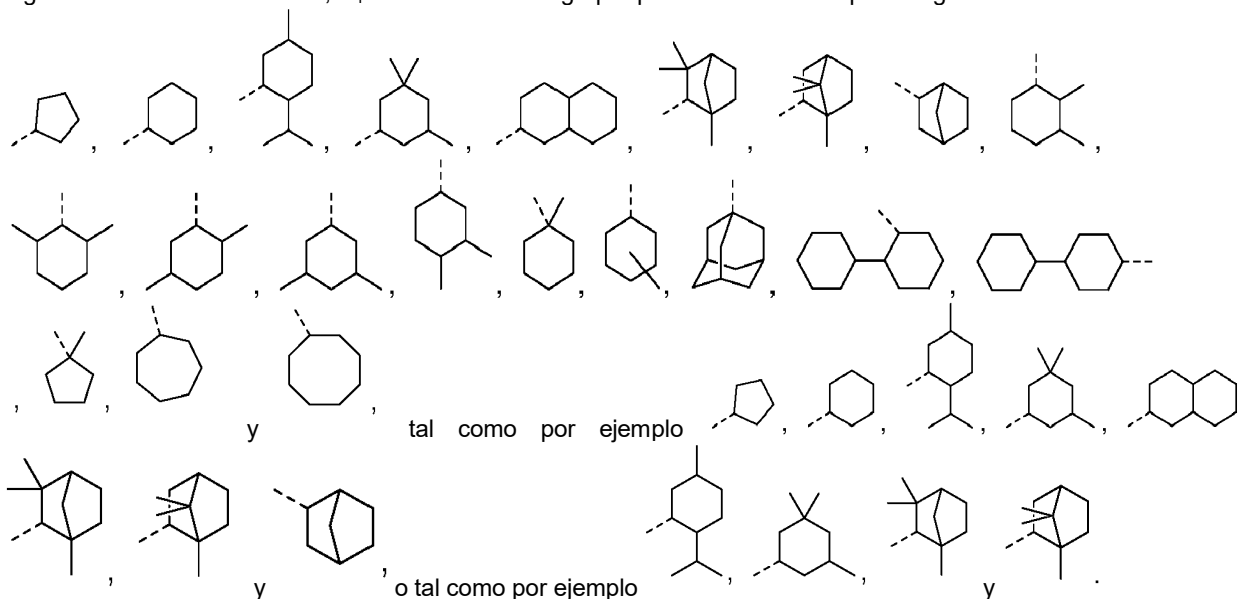
- 45 En algunos aspectos facilita la presente divulgación un monómero polimerizable que es un éster de ácido benzoico sustituido en 2, 3 o 4 de fórmula (III):



donde:

- 5 R_1 representa cicloalquilo C_3-C_7 o arilo C_6-C_{10} , donde el cicloalquilo C_3-C_7 y arilo C_6-C_{10} están no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_7 , arilo C_6-C_{10} , alcoxi C_1-C_6 -arilo C_6-C_{10} , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$, con la condición de que el éster de ácido benzoico de fórmula (III) esté sustituido en 2 o 3, cuando R_1 está no sustituido;
- 10 R_2 representa H o alquilo C_1-C_6 ;
- los R_3 en cada caso independientemente representan halógeno, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$ o $N(R_6)_2$;
- los R_4 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ;
- los R_5 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{10} ;
- 15 los R_6 en cada caso independientemente representan H o alquilo C_1-C_6 ;
- X falta, es alquileno C_1-C_3 , heteroalquileno de 1 a 3 miembros o $(CH_2CH_2O)_m$;
- Y es alquileno C_1-C_6 ;
- m es un número entero de 1 a 4; y
- n es un número entero de 0 a 4.

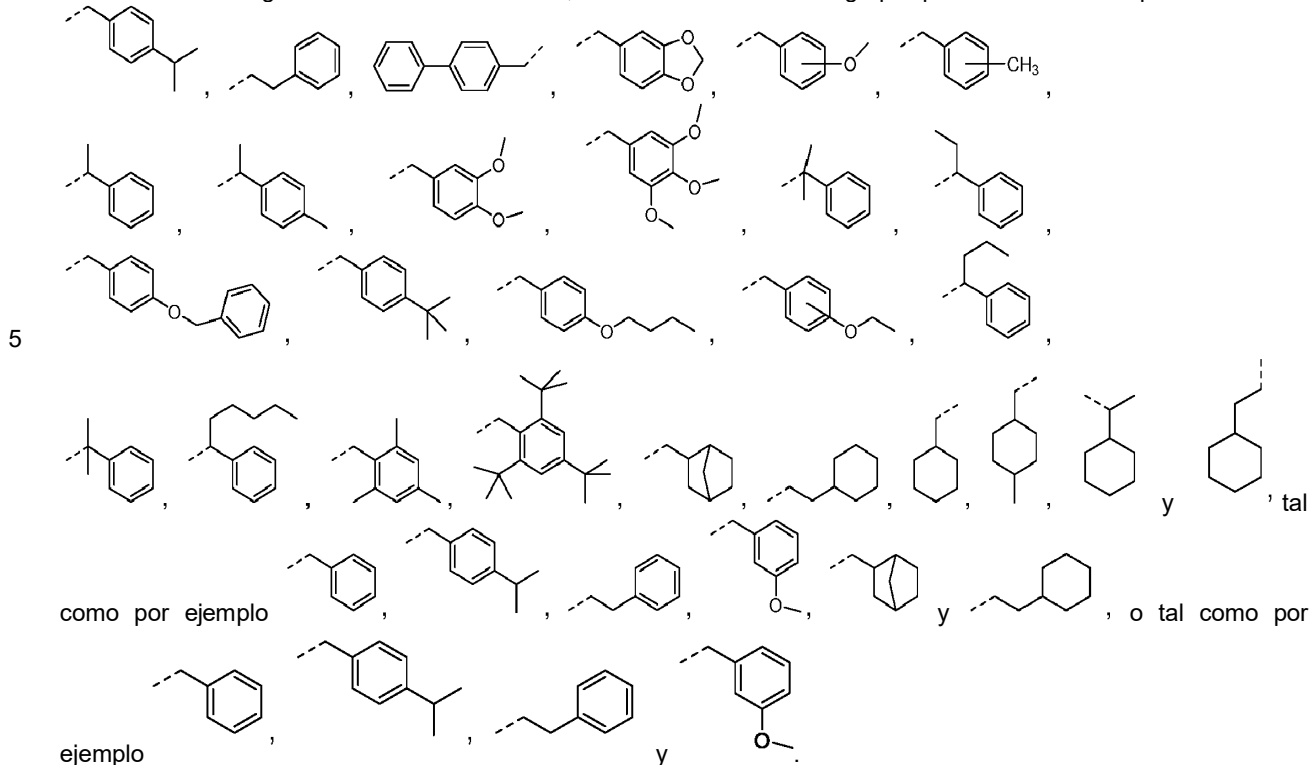
20 En algunas formas de realización, Y para un compuesto de fórmula (III) es alquileno C_1-C_3 . En algunas formas de realización falta X. Para un compuesto de fórmula (II) o (III) puede ser X alquileno C_1-C_3 . En algunas formas de realización, R_1 para un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) es cicloalquilo C_5-C_{10} dado el caso sustituido, tal como por ejemplo cicloalquilo C_5-C_3 dado el caso sustituido. R_1 puede estar sustituido con uno o varios grupos alquilo C_1-C_6 no ramificados o ramificados. En algunas formas de realización, R_1 está sustituido con $-CH_3$ y dado el caso puede estar sustituido además con uno o varios grupos alquilo C_1-C_6 no ramificados o ramificados. En algunas formas de realización, R_1 es un cicloalquilo C_5-C_7 dado el caso sustituido con en total de 5 a 15 o de 5 a 12 o de 5 a 10 átomos de carbono. En algunas formas de realización es ciclohexilo, que está sustituido y dado el caso además con uno o varios grupos alquilo C_1-C_6 no ramificados o ramificados, donde dos de los grupos alquilo C_1-C_6 pueden estar unidos para formar un anillo con los átomos de carbono a los que están unidos y dado el caso uno o varios átomos de carbono que se encuentran en medio adicionales del anillo de ciclohexilo. En algunas formas de realización, R_1 es ciclohexilo que está sustituido con $-CH_3$ y además dado el caso con uno o varios grupos alquilo C_1-C_3 , donde dos de los grupos alquilo C_1-C_3 pueden estar unidos para formar un anillo con el átomo de carbono al que están unidos y dado el caso uno o varios átomos de carbono que se encuentran en medio adicionales del anillo de ciclohexilo. En algunas formas de realización, R_1 se selecciona del grupo que está constituido por lo siguiente:



40 En algunas formas de realización, R_1 para un compuesto de fórmula (III) es fenilo dado el caso sustituido. R_1 puede

estar sustituido con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₄ y

alcoxi C₁-C₄. En algunas formas de realización, -Y-R₁ se selecciona del grupo que está constituido por



10 En algunas formas de realización, R₁ para un compuesto de (I), (II) o (III), R₁ está no sustituido. En algunas formas de realización, el monómero es un éster de ácido benzoico sustituido en 2 o 3. En algunas formas de realización, el monómero es un éster de ácido benzoico sustituido en 4.

15 En algunas formas de realización, R₁ para un compuesto de fórmula (I) representa cicloalquilo C₅-C₇ dado el caso sustituido; R₂ representa H o CH₃; los R₃ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₃; y n es un número entero de 0 a 4.

20 En algunas formas de realización, R₃ para un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) se selecciona del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃, tal como por ejemplo metilo, metoxi, etilo y etoxi. En algunas formas de realización es n = 0 o 1, tal como por ejemplo n = 0. En algunas formas de realización, R₂ es H o CH₃. Preferentemente, un compuesto descrito en el presente documento presenta un punto de fusión < 90 °C.

25 En algunos aspectos facilita la presente divulgación un procedimiento para la polimerización de una composición que puede curarse, que comprende al menos un tipo de una especie polimerizable y dado el caso uno o varios otros componentes, que se seleccionan del grupo que está constituido por iniciadores de la polimerización, inhibidores de la polimerización, disolventes, cargas, agentes antioxidantes, pigmentos, colorantes, modificadores de superficie y mezclas de los mismos, para obtener un polímero dado el caso reticulado, donde el procedimiento comprende las siguientes etapas: la facilitación de la composición que puede curarse; el mezclado de la composición que puede curarse con un diluyente reactivo; y la polimerización de la composición, donde el diluyente reactivo se selecciona de un monómero polimerizable descrito en el presente documento y mezclas discretivas del mismo. El mezclado puede realizarse tras el calentamiento de la composición que puede curarse. La polimerización puede realizarse mediante calentamiento y/o irradiación de la composición. Un procedimiento descrito en el presente documento puede ser parte de un procedimiento de fotopolimerización a alta temperaturas a base de litografía, donde la composición que puede curarse comprenden al menos un iniciador de la fotopolimerización y se calienta antes de que se mezcle ésta con el diluyente reactivo. En algunas formas de realización, el procedimiento es parte de un procedimiento de fabricación aditiva, tal como por ejemplo de un procedimiento de impresión 3D. La composición que puede curarse puede comprender al menos un iniciador de la fotopolimerización y puede calentarse hasta una temperatura de procedimiento elevada fijada previamente en el intervalo de 50 °C a 120 °C, tal como por ejemplo de 90 °C a 120 °C, antes de que se irradie con luz, que presenta una longitud de onda adecuada, para que se absorba por el fotoiniciador, de manera que se produce una disociación del fotoiniciador, para inducir la polimerización de la composición que puede curarse, para obtener el polímero dado el caso reticulado. En algunas formas de realización comprende la composición que puede curarse al menos un monómero polivalente y se polimeriza para dar un

30

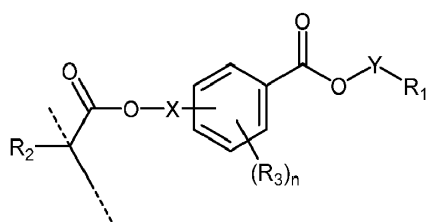
35

40

polímero reticulado.

En algunos aspectos facilita la presente invención un polímero dado el caso reticulado, que se obtiene mediante un procedimiento descrito en el presente documento y comprende agrupaciones de un monómero polimerizable descrito en el presente documento como unidades base. En algunos aspectos facilita la presente divulgación un polímero dado el caso reticulado, que se obtiene mediante un procedimiento descrito en el presente documento. En algunos aspectos facilita la presente divulgación un polímero dado el caso reticulado que comprende un monómero polimerizable descrito en el presente documento. El polímero reticulado es preferentemente biocompatible. En algunos aspectos facilita la presente divulgación un dispositivo ortodóntico, que comprende un polímero reticulado descrito en el presente documento, tal como por ejemplo un polímero reticulado que comprende un monómero polimerizable de la presente divulgación. El dispositivo ortodóntico puede ser un alineador, expansor o separador.

En algunos aspectos facilita la presente divulgación un dispositivo ortodóntico que comprende un polímero, donde el polímero comprende un monómero de fórmula:



donde:

- 20 R_1 representa cicloalquilo C_3-C_{10} , heterocicloalquilo de 3 a 10 miembros o arilo C_3-C_{10} , donde el cicloalquilo C_3-C_{10} , el heterocicloalquilo de 3 a 10 miembros y el arilo C_3-C_{10} están no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_7 , arilo C_6-C_{10} , alcoxi C_1-C_6 -arilo C_6-C_{10} , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$;
- 25 R_2 representa H o alquilo C_1-C_6 ;
- los R_3 en cada caso independientemente representan halógeno, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$ o $N(R_6)_2$;
- los R_4 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ;
- los R_5 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{10} ;
- los R_6 en cada caso independientemente representan H o alquilo C_1-C_6 ;
- 30 X falta, es alquileno C_1-C_3 , heteroalquileno de 1 a 3 miembros o $(CH_2CH_2O)_m$;
- Y falta, es alquileno C_1-C_6 , heteroalquileno de 1 a 3 miembros o $(CH_2CH_2O)_m$;
- las m son en cada caso un número entero de 1 a 4; y
- n es un número entero de 0 a 4;
- 35 donde cada línea discontinua representa un enlace a un átomo de carbono.

En algunas formas de realización es el dispositivo ortodóntico un alineador, un expansor o un separador. El dispositivo ortodóntico puede comprender una multiplicidad de escotaduras que alojan dientes, que están configuradas para reposicionar dientes desde una primera disposición en una segunda posición. En algunas formas de realización, el dispositivo ortodóntico es uno de una multiplicidad de dispositivos ortodónticos que están configurados para reposicionar los dientes desde una disposición de partida en una disposición objetivo, dado el caso de acuerdo con un plan de tratamiento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

45 Las nuevas características de la invención se han expuesto en particular en las siguientes reivindicaciones. Un mejor entendimiento de las características y preferencias de la presente divulgación se consigue mediante referencia a la descripción detallada siguiente, que expone formas de realización ilustrativas, en las que se usan los fundamentos de la invención en la práctica, y los dibujos adjuntos, en los que:

50 la figura 1A ilustra un dispositivo de reposicionamiento de dientes de acuerdo con formas de realización.

La figura 1B ilustra un dispositivo de reposicionamiento de dientes de acuerdo con dispositivos de realización.

La figura 1C ilustra un procedimiento para el tratamiento ortodóntico con el uso de distintos dispositivos de acuerdo con formas de realización.

La figura 2 ilustra un procedimiento para la concepción de un dispositivo ortodóntico de acuerdo con formas de realización.

La figura 3 ilustra un procedimiento para la planificación digital de un tratamiento ortodóntico de acuerdo con formas de realización.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 Todos los términos, denominaciones químicas, expresiones y nombres mantienen su significado habitual que es bien conocido por los especialistas en el campo de la invención. Tal como se usa en el presente documento, los términos “comprender” y “que comprende” han de entenderse como no limitativo, es decir otros componentes distintos a los mencionados de manera expresa pueden estar comprendidos. Los intervalos numéricos han de
10 entenderse como inclusivos, es decir que incluyen el límite superior e inferior.

Tal como se usa en el presente documento, designa el término “polímero” una molécula que está constituida por unidades base que se repiten y se unen mediante enlaces químicos covalentes y que está caracterizada por un número considerable de unidades base (por ejemplo igual o superior a 10 unidades base y con frecuencia igual o superior a 50 unidades base y con frecuencia igual o superior a 100 unidades base) y un peso molecular alto (por ejemplo superior a 5.000 Da, 10.000 Da o 20.000 Da). Los polímeros son normalmente el producto de polimerización de uno o varios precursores de monómeros. El término polímero comprende homopolímeros o polímeros, que están constituidos esencialmente por una subunidad monomérica de repetición. El término polímero comprende también copolímeros que se forman cuando dos o más tipos distintos de monómeros están unidos en el mismo polímero. Los
15 copolímeros pueden comprender dos o más subunidades monoméricas y comprenden copolímeros estadísticos, copolímeros de bloque, copolímeros alternos, copolímeros de segmento, copolímeros de injerto, copolímeros de gradiente y otros copolímeros. “Polímeros reticulados” designa polímeros con uno o varios compuestos entre al menos dos cadenas de polímero, que se producen preferentemente debido a que los monómeros polivalentes forman durante la polimerización sitios de reticulación.

En el presente documento, un “oligómero” designa una molécula que está constituida por unidades base que se repiten y que se unen mediante enlaces químicos covalentes y está caracterizada por un número más bajo de unidades base que el de un polímero (por ejemplo igual o inferior a 10 unidades base) y un peso molecular más bajo que el de un polímero (por ejemplo inferior a 5.000 Da o 2.000 Da). Los oligómeros pueden ser el producto de polimerización de uno o varios precursores de monómero. En una forma de realización, un oligómero o un monómero no pueden considerarse como polímero independiente.

Un “prepolímero” designa un polímero u oligómero, cuyas moléculas pueden experimentar otra polimerización mediante grupos reactivos.

Un “diluyente reactivo” designa, tal como se usa en el presente documento, una sustancia que reduce la viscosidad de otra sustancia, tal como por ejemplo de un monómero o de una resina que puede curarse. Un diluyente reactivo puede volverse parte de otra sustancia, tal como por ejemplo de un polímero obtenido mediante un procedimiento de polimerización. En algunos ejemplos, un diluyente reactivo es un monómero que puede curarse, que durante el
40 mezclado con una resina que puede curarse reduce la viscosidad de la formulación resultante y se incorpora en el polímero que es el resultado de la polimerización de la formulación.

Las mezclas de oligómeros y polímeros pueden caracterizarse por mediciones del peso molecular y de la distribución del peso molecular y pueden diferenciarse de otras mezclas de oligómeros y polímeros.

El peso molecular (M) promedio es el número promedio de las unidades base n multiplicado por el peso molecular o la masa molar (M_i) de la unidad base. El peso molecular promediado en número (M_n) es la medida aritmética que representa el peso total de las moléculas existentes, dividido entre el número total de moléculas.

50 Los fotoiniciadores, que con convenientes de acuerdo con la divulgación, comprenden aquellos que pueden activarse con luz y pueden iniciar la polimerización de los componentes polimerizables. Tal como se usa en el presente documento, puede referirse la designación “fotoiniciador” a un compuesto que puede generar radicales y/o puede fomentar reacciones de radicales durante la exposición frente a radiación (por ejemplo luz UV o visible).

La fotopolimerización se produce cuando formulaciones adecuadas se exponen a radiación (por ejemplo luz UV o visible) que presenta una energía suficiente y una longitud de onda que puede iniciar la polimerización. La longitud de onda y la energía de la radiación, que es adecuada para el inicio de la polimerización, dependen del fotoiniciador usado. La “luz”, tal como se usa en el presente documento, comprende una longitud de onda y energía cualquiera, que pueda iniciar la polimerización. Algunas longitudes de onda de luz comprenden luz ultravioleta (UV) o luz visible. Las fuentes de luz UV comprenden UVA (longitud de onda de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 320 nm), UVB (de aproximadamente 320 nm a aproximadamente 290 nm) o UVC (de aproximadamente 290 nm a aproximadamente 100 nm). Cualquier fuente adecuada puede usarse, incluyendo fuentes de láser. La fuente puede ser de banda ancha o de banda estrecha o una combinación de los mismos. La fuente de luz puede facilitar durante el procedimiento luz continua o pulsada. Tanto la duración temporal a la que está expuesto el sistema a la luz UV, como también la intensidad de la luz UV pueden variarse para determinar las condiciones de reacción ideales.

La fabricación aditiva comprende distintas tecnologías, con las que se fabrican mediante un procedimiento aditivo objetos tridimensionales directamente de modelos digitales. En algunos aspectos se depositan capas de material sucesivas y “se curan localmente”. Distintos procedimientos se conocen en el campo de la fabricación aditiva, incluyendo la sinterización por láser selectiva (SLS), modelado por deposición fundida, Fused Deposition Modeling (FDM) así como aplicación por inyección o extrusión. En muchas formas de realización comprende la sinterización por láser selectiva el uso de un rayo láser para fundir y mezclar por fusión de manera selectiva una capa de material en forma de polvo de acuerdo con una forma de sección transversal deseada, para construir la geometría del objeto. En numerosas formas de realización, el modelado por deposición fundida comprende la fusión y la deposición selectiva a modo de capa de un filamento delgado de un polímero termoplástico para formar un objeto. En otro ejemplo puede usarse la impresión 3D para generar los dispositivos descritos en el presente documento. En numerosas formas de realización, la impresión 3D comprende la aplicación por inyección o extrusión de uno o varios materiales sobre una plataforma de construcción, para formar capas sucesivas de la geometría del objeto. En algunas formas de realización pueden usarse los monómeros polimerizables descritos en el presente documento en aplicaciones de chorro de tinta o de revestimiento.

Los fotopolímeros pueden generarse mediante procedimientos de “cuba”, en los que se usa luz para curar de manera selectiva una cuba o un recipiente llenos de fotopolímero. Cada capa del fotopolímero puede iluminarse de manera selectiva – mediante iluminación individual o conduciéndose un rayo de luz a través de la capa. Procedimientos concretos comprenden estereolitografía (SLA), procesamiento de luz digital, Digital Light Processing (DLP) y fotopolimerización inducida por dos fotones (TPIP).

Se ha informado también de procedimientos de fabricación directa continuos para fotopolímeros. Un procedimiento de fabricación directa puede conseguir, por ejemplo, la construcción continua de la geometría de un objeto mediante movimiento continuo de la plataforma de construcción (por ejemplo en dirección vertical o Z) durante la fase de radiación, de modo que la profundidad de curado del fotopolímero irradiado se controla mediante la velocidad de movimiento. De manera correspondiente a esto puede conseguirse una polimerización continua del material sobre la superficie de construcción. Tales procedimientos se han descrito en la patente estadounidense n.º 7.892.474, cuya divulgación se incluye completamente en el presente documento por referencia. En otro ejemplo, en un procedimiento de fabricación directa continuo se aplica un enfoque de “heliolitografía”, en el que el fotopolímero líquido se cura por medio de radiación focalizada, mientras que se hace girar o se eleva de manera continua la plataforma de construcción. De manera correspondiente a esto, la geometría del objeto puede construirse de manera continua a lo largo de un recorrido de construcción en forma de espiral. Tales procedimientos se han descrito en la publicación de patente estadounidense n.º 2014/ 0265034, cuya divulgación se incluye completamente en el presente documento por referencia. Se ha informado también de producción continua de superficies límite líquidas de objetos 3D (J. Tumbleston et al., Science, 347 (6228), pág. 1349-1352 (2015)), que se incluye en el presente documento para la descripción del procedimiento completamente por referencia. Otro ejemplo de un procedimiento de fabricación directa continuo puede comprender la extrusión de un material compuesto, que está constituido por un material líquido que puede curarse, que rodea un cordón sólido. El material compuesto puede extruirse a lo largo de una trayectoria tridimensional continua para la formación del objeto. Tales procedimientos se han divulgado en la publicación de patente estadounidense n.º 2014/0061974, cuya divulgación se incluye completamente en el presente documento por referencia.

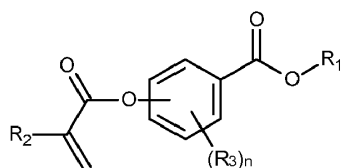
La “litografía a alta temperatura” se refiere, tal como se usa en el presente documento, a un procedimiento de fotopolimerización discrecional a base de litografía, que comprende el calentamiento de material fotopolimerizable/materiales fotopolimerizables. Mediante el calentamiento puede reducirse la viscosidad del material fotopolimerizable/de los materiales fotopolimerizables antes y/o durante el curado. Ejemplos no limitativos de procedimientos de litografía a alta temperatura comprenden aquellos procedimientos que se han descrito en los documentos WO 2015/075094, WO 2016/078838 y WO 2018/032022. En algunas realizaciones puede comprender la litografía a alta temperatura la aplicación de calor sobre un material para la obtención de temperaturas entre 50 °C y 120 °C, tal como por ejemplo de 90 °C a 120 °C, de 100 °C a 120 °C, de 105 °C a 115 °C, de 108 °C a 110 °C etc. El material puede calentarse hasta temperaturas de más de 120 °C. Ha de mencionarse que pueden aplicarse también otros intervalos de temperatura, sin desviarse del alcance de protección y la sustancia del concepto inventivo descrito en el presente documento.

“Biocompatible” se refiere a un material que no provoca ningún rechazo inmunológico o acción perjudicial, que en el presente documento se designa como respuesta inmunitaria desfavorable, cuando se lleva éste a un entorno biológico *in-vivo*. Por ejemplo, en formas de realización, se modifica un marcador biológico que indica una respuesta inmunitaria, en menos del 10 % o menos del 20 % o menos del 25 % o menos del 40 % o menos del 50 % en relación a un valor base, cuando se expone un ser humano o un animal al material biocompatible o se lleva a contacto con éste. Como alternativa a esto puede determinarse de manera histológica la respuesta inmunitaria, donde se evalúa una respuesta inmunitaria local mediante control visual de marcadores, incluyendo células inmunitarias, o marcadores que forman parte de la ruta de señalización de respuesta inmunitaria, en el material y de manera colindante al material. En un aspecto, un material biocompatible o un dispositivo biocompatible no produce ninguna respuesta inmunitaria reconocible, tal como se detecta histológicamente. En algunas formas de realización, la divulgación facilita dispositivos biocompatibles que se han formado para el uso a largo plazo, tal como por ejemplo en el orden de magnitud de semanas a meses, sin que se produzcan respuestas inmunitarias negativas. Una acción

biológica puede evaluarse inicialmente mediante medición de citotoxicidad, sensibilización, irritación y reactividad intracutánea, toxicidad sistémica aguda, pirogenicidad, toxicidad subaguda/subcrónica y/o implante. Los ensayos biológicos para una evaluación complementaria comprenden ensayos en relación a la toxicidad crónica.

5 "Bioinerte" se refiere a un material que no provoca ninguna respuesta inmunitaria en el ser humano o animal, cuando éste se encuentra en un entorno biológico *in-vivo*. Por ejemplo, un marcador biológico, que indica una respuesta inmunitaria, permanece esencialmente constante (más o menos el 5 % en relación al valor base), cuando un ser humano o animal se expone al material bioinerte o se lleva a contacto con éste. En algunas formas de realización, la divulgación facilita dispositivos bioinertes.

10 Tal como se ha mencionado ya, la presente divulgación facilita en un aspecto un grupo de monómeros polimerizables que en cada caso independientemente comprenden un éster de ácido 2-, 3- o 4-(met)acriloilbenzoico de fórmula general (I):



(I)

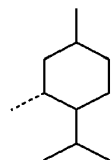
15 donde R₁ representa un resto hidrocarbilo C₅-C₂₀ cicloalifático que se selecciona del grupo que está constituido por restos cicloalquilo C₅-C₇ dado el caso sustituidos;

R₂ representa H o CH₃;

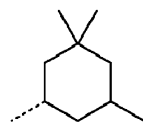
20 los R₃ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₃; y n es un número entero de 0 a 4.

25 Posibles sustituyentes opcionales en restos cicloalquilo C₅-C₇ de R₁ no debían comprender preferentemente funcionalidades que pudieran desencadenar las reacciones secundarias indeseadas con otros componentes de las formulaciones de resina curables, que comprenden los monómeros polimerizables de la presente divulgación. Además, éstos no debían elevar de manera excesiva preferentemente el punto de fusión o no debían alterar la acción de reducción de la viscosidad de los nuevos monómeros. Por este motivo, los sustituyentes opcionales de los restos cicloalquilo C₅-C₇ de R₁ en algunas formas de realización se seleccionan del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl, -Br y mezclas de los mismos, y aún más preferentemente se trata de grupos alquilo C₁-C₆, en particular de grupos alquilo C₁-C₃, donde dos de estos grupos pueden estar unidos para formar un anillo con los átomos de carbono al que están unidos y dado el caso con uno o varios átomos de carbono adicionales, que se encuentran en medio del anillo de ciclohexilo. En otras formas de realización es R₁ un resto cicloalquilo C₅-C₇ dado el caso sustituido con en total de 5 a 15, aún más preferentemente con en total de 5 a 12 y en particular con en total de 5 a 10 átomos de carbono.

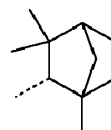
35 En formas de realización especialmente preferentes, R₁ se selecciona del grupo que está constituido por los siguientes restos:



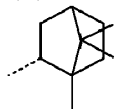
2-isopropil-5-metilciclohexilo (mentilo);



45 3,3,5-trimetilciclohexilo (homomentilo);



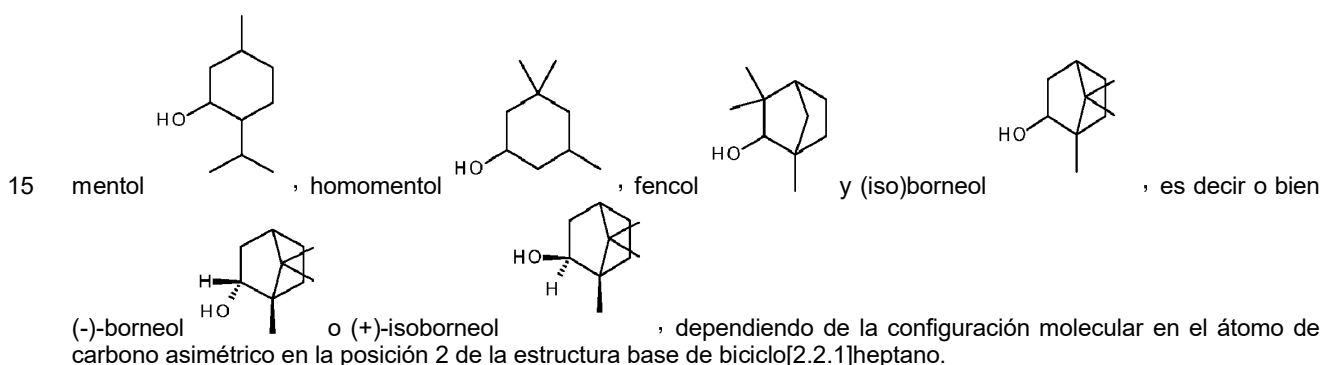
1,3,3-trimetil-2-norbornanilo, 1,3,3-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo (fenquilo); y



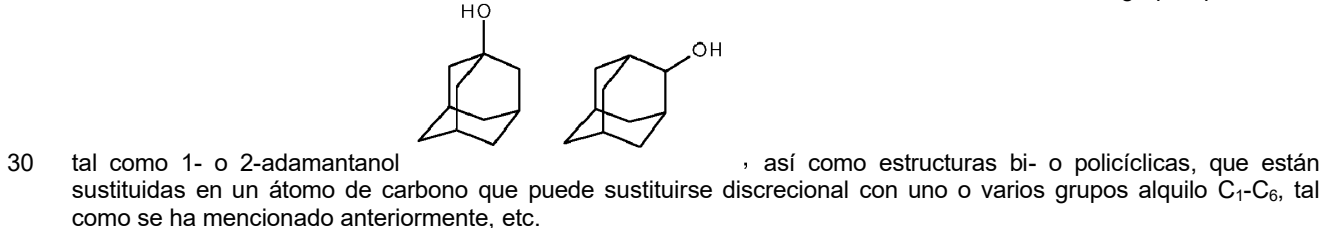
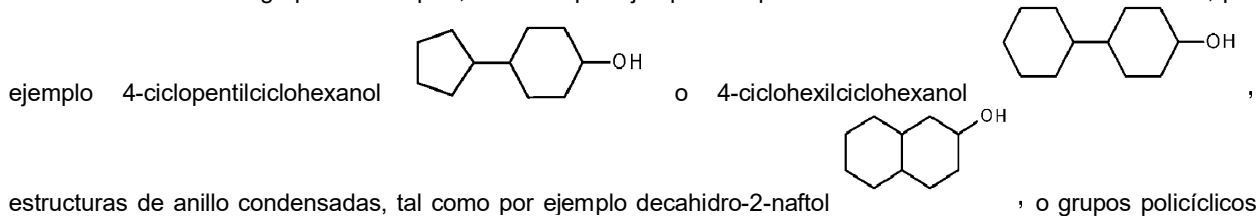
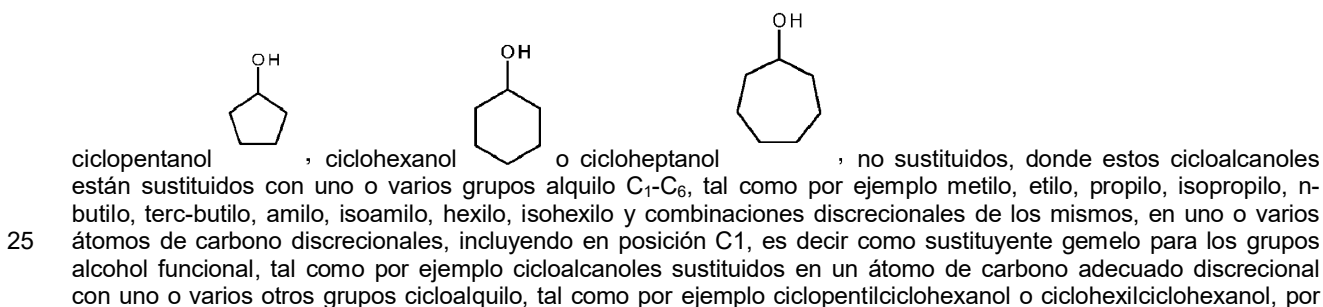
5 1,7,7-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo ((iso)bornilo);

donde las líneas discontinuas indican en las fórmulas mencionadas anteriormente en cada caso el enlace al átomo de oxígeno de éster.

10 Los correspondientes ésteres de fórmula (I) proporcionaron ya buenos resultados, y los correspondientes alcoholes que se usan para la preparación de estos ésteres, pueden obtenerse en el comercio, de manera que pueden evitarse procedimientos de fabricación potencialmente complejos y caros. En el caso de estos alcoholes se trata de lo siguiente:



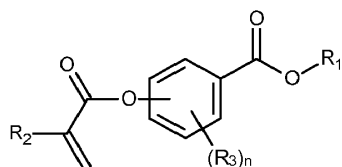
20 En otras formas de realización son, sin embargo, otros restos cicloalquilo R₁, que se consideran mediante la presente divulgación, por ejemplo aquellos que proceden de los siguientes alcoholes:



35 El sustituyente del anillo de benceno, R₃, se selecciona, siempre que esté presente, preferentemente del grupo que está constituido por metilo, metoxi, etilo y etoxi, y n se selecciona preferentemente de 0 o 1. De manera especialmente preferente es n sin embargo 0, es decir el anillo de benceno está no sustituido, de manera que se evita a su vez que los correspondientes ácidos como materiales de partida para la síntesis de los ésteres de fórmula

(I) deben sintetizarse de manera específica mediante transesterificación o esterificación o que éstos deben comprarse cuando pueden obtenerse generalmente, siendo éstos normalmente más caros que los ácidos no sustituidos.

- 5 En algunos aspectos facilita la presente divulgación un monómero polimerizable que es un éster de ácido 2-, 3- o 4-(met)acriloilbenzoico de fórmula (I):



(I),

- 10 donde:

R₁ representa cicloalquilo C₃-C₁₀, donde el cicloalquilo C₃-C₁₀ está no sustituido; con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por -CH₃, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br; está sustituido con uno o varios -CH₃ y dado el caso además con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br; o con dos o más sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br;

- 15 R₂ representa H o alquilo C₁-C₆;

los R₃ en cada caso independientemente representan halógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, Si(R₄)₃, P(O)(OR₅)₂ o N(R₆)₂;

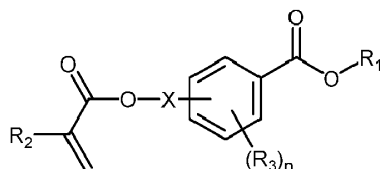
- 20 los R₄ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

los R₅ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₁₀;

los R₆ en cada caso independientemente representan H o alquilo C₁-C₆; y

n es un número entero de 0 a 4.

- 25 En algunos aspectos facilita la presente divulgación un monómero polimerizable que es un éster de ácido benzoico sustituido en 2, 3 o 4 de fórmula (II):



(II),

- 30 donde:

R₁ representa cicloalquilo C₃-C₇ o heterocicloalquilo de 3 a 7 miembros, donde el cicloalquilo C₃-C₇ y el heterocicloalquilo de 3 a 7 miembros están no sustituidos; están sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por -CH₃, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br; están sustituidos con uno o varios -CH₃ y dado el caso están sustituidos además con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br; o están sustituidos con dos o más sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br;

- 40 R₂ representa H o alquilo C₁-C₆;

los R₃ en cada caso independientemente representan halógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, Si(R₄)₃, P(O)(OR₅)₂ o N(R₆)₂;

los R₄ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

los R₅ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₁₀;

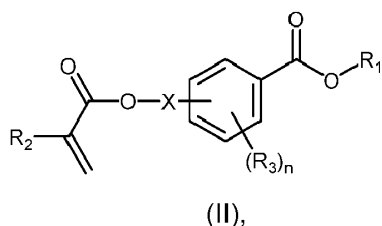
- 45 los R₆ en cada caso independientemente representan H o alquilo C₁-C₆;

X es alquileno C₁-C₃, heteroalquileno de 1 a 3 miembros o (CH₂CH₂O)_m;

m es un número entero de 1 a 4; y

n es un número entero de 0 a 4.

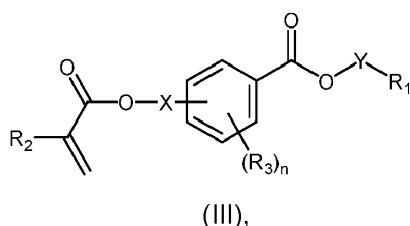
- 50 En algunos aspectos facilita la presente divulgación un monómero polimerizable que es un éster de ácido benzoico sustituido en 2, 3 o 4 de fórmula (II):



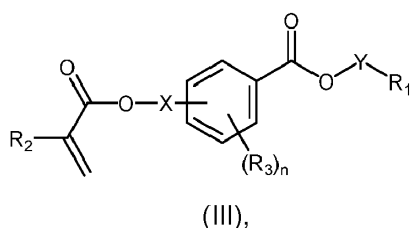
donde:

- 5 R_1 representa cicloalquilo C_3-C_8 o heterocicloalquilo de 3 a 7 miembros, donde el cicloalquilo C_3-C_8 y el heterocicloalquilo de 3 a 7 miembros están no sustituidos; están sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por $-CH_3$, alcoxi C_1-C_6 , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$; están sustituidos con uno o varios $-CH_3$ y dado el caso están sustituidos además con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$;
- 10 R_2 representa H o alquilo C_1-C_6 ;
- los R_3 en cada caso independientemente representan halógeno, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$ o $N(R_6)_2$;
- 15 los R_4 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ;
- los R_5 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{10} ;
- los R_6 en cada caso independientemente representan H o alquilo C_1-C_6 ;
- X es alquileno C_1-C_3 , heteroalquileno de 1 a 3 miembros o $(CH_2CH_2O)_m$;
- 20 m es un número entero de 1 a 4; y
- n es un número entero de 0 a 4.

En algunos aspectos facilita la presente divulgación un monómero polimerizable que es un éster de ácido benzoico sustituido en 2, 3 o 4 de fórmula (III):



- 25
- donde:
- 30 R_1 representa cicloalquilo C_3-C_7 o arilo C_6-C_{10} , donde el cicloalquilo C_3-C_7 y arilo C_6-C_{10} están no sustituidos o están sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_7 , arilo C_6-C_{10} , alcoxi $C_1-C_6-C_6-C_{10}$ -aryl, $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$, con la condición de que el éster de ácido benzoico de fórmula (III) esté sustituido en 2 o 3, cuando R_1 está no sustituido;
- 35 R_2 representa H o alquilo C_1-C_6 ;
- los R_3 en cada caso independientemente representan halógeno, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$ o $N(R_6)_2$;
- los R_4 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ;
- los R_5 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{10} ;
- los R_6 en cada caso independientemente representan H o alquilo C_1-C_6 ;
- 40 X falta, es alquileno C_1-C_3 , heteroalquileno de 1 a 3 miembros o $(CH_2CH_2O)_m$;
- Y es alquileno C_1-C_6 ;
- m es un número entero de 1 a 4; y
- n es un número entero de 0 a 4.
- 45 En algunos aspectos facilita la presente divulgación un monómero polimerizable que es un éster de ácido benzoico sustituido en 2, 3 o 4 de fórmula (III):



donde:

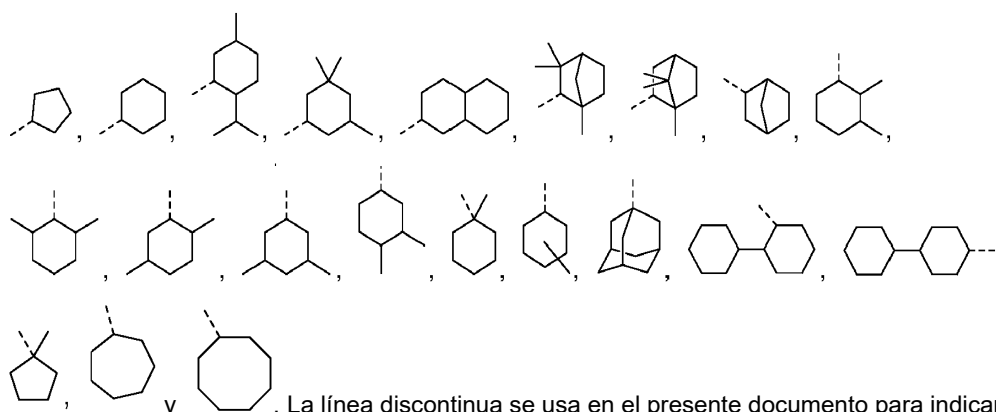
- 5 R_1 representa cicloalquilo C_3-C_8 o arilo C_6-C_{10} , donde el cicloalquilo C_3-C_8 y arilo C_6-C_{10} están no sustituidos o están sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_7 , arilo C_6-C_{10} , alcoxi C_1-C_6 -arilo C_6-C_{10} , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$, con la condición de que el éster de ácido benzoico de fórmula (III) esté sustituido en 2 o 3, cuando R_1 está no sustituido;
- 10 R_2 representa H o alquilo C_1-C_6 ;
los R_3 en cada caso independientemente representan halógeno, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 , $Si(R_4)_3$, $P(O)(OR_5)_2$ o $N(R_6)_2$;
los R_4 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ;
los R_5 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_6 o arilo C_6-C_{10} ;
- 15 los R_6 en cada caso independientemente representan H o alquilo C_1-C_6 ;
X falta, es alquileno C_1-C_3 , heteroalquileno de 1 a 3 miembros o $(CH_2CH_2O)_m$;
Y es alquileno C_1-C_6 ;
m es un número entero de 1 a 4; y
n es un número entero de 0 a 4.

20 En algunas formas de realización, R_1 para un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) es cicloalquilo C_5-C_7 dado el caso sustituido. El cicloalquilo C_5-C_7 dado el caso sustituido puede presentar en total de 5 a 15 átomos de carbono, tal como por ejemplo de 5 a 12 o de 5 a 10 átomos de carbono. En algunas formas de realización, R_1 para un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) es cicloalquilo C_5-C_8 dado el caso sustituido. El cicloalquilo C_5-C_3 dado el caso sustituido puede presentar en total de 5 a 15 átomos de carbono, tal como por ejemplo de 5 a 12 o de 5 a 10 átomos de carbono. Algunas formas de realización, R_1 para un compuesto de fórmula (II) se selecciona de cicloalquilo C_5-C_7 dado el caso sustituido y heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros dado el caso sustituido. En algunas formas de realización, R_1 para un compuesto de fórmula (III) se selecciona de cicloalquilo C_5-C_7 dado el caso sustituido y arilo C_6-C_{10} dado el caso sustituido, tal como por ejemplo de fenilo dado el caso sustituido. Para un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) puede ser R_1 un cicloalquilo monocíclico, tal como por ejemplo ciclohexilo. En algunas formas de realización, R_1 es un cicloalquilo bicíclico, tal como por ejemplo un cicloalquilo puenteado, condensado o espirocíclico. Éste comprende por ejemplo biciclo[2.2.1]heptilo, biciclo[1.1.1]pentilo, espiro[4.4]nonilo y decahidronaftilo, que en cada caso pueden estar dado el caso sustituidos. En algunas formas de realización, R_1 está no sustituido. Como alternativa a esto está sustituido R_1 con al menos un sustituyente.

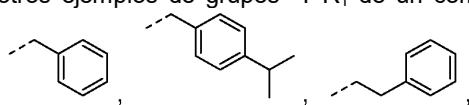
35 A los ejemplos de sustituyentes opcionales de R_1 pertenecen alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_7 , arilo C_6-C_{10} , alcoxi C_1-C_6 -arilo C_6-C_{10} , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$. En algunas formas de realización, R_1 está sustituido con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por $-CH_3$, alcoxi C_1-C_6 , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$. R_1 puede estar sustituido con al menos un $-CH_3$. Por ejemplo, R_1 , en algunas formas de realización, está sustituido con uno o varios $-CH_3$ y dado el caso además con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , $-O(CO)$ -alquilo (C_1-C_6), $-COO$ -alquilo (C_1-C_6), $=O$, $-F$, $-Cl$ y $-Br$. En algunas formas de realización, R_1 está sustituido con uno o varios grupos alquilo C_1-C_6 no ramificados o ramificados, tal como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o terc-butilo. R_1 puede estar sustituido con $-CH_3$ y dado el caso además con uno o varios grupos alquilo C_1-C_6 no ramificados o ramificados. Dos sustituyentes de R_1 , tal como por ejemplo dos grupos alquilo C_1-C_6 , pueden estar unidos para dar un anillo. Por ejemplo, dos sustituyentes en un grupo ciclohexilo pueden formar un puente, tal como por ejemplo un puente de metileno tal como en biciclo[2.2.1]heptilo. En algunas formas de realización, R_1 está sustituido con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C_1-C_4 y alcoxi C_1-C_4 .

55 En algunas formas de realización, R_1 para un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) es ciclohexilo, que está sustituido con $-CH_3$ y dado el caso además con uno o varios grupos alquilo C_1-C_6 no ramificados o ramificados, donde dos de los grupos alquilo C_1-C_6 pueden estar unidos para formar un anillo junto con los átomos de carbono a los que están unidos y dado el caso uno o varios átomos adicionales, que se encuentran en medio del anillo de ciclohexilo.

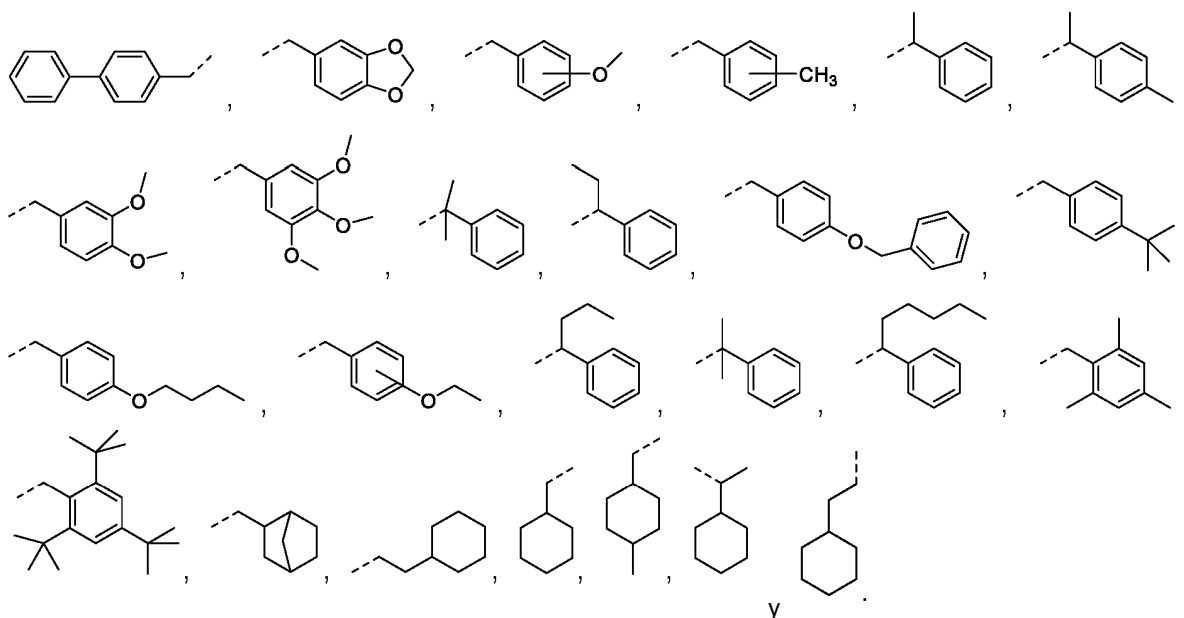
A los ejemplos de grupos R_1 pertenecen los siguientes, sin estar limitados a estos:



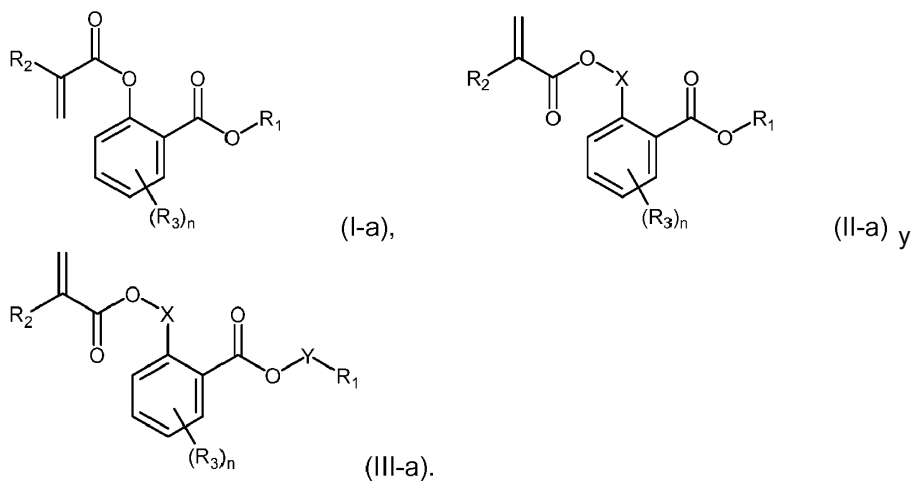
5 La línea discontinua se usa en el presente documento para indicar el enlace al resto de la molécula (por ejemplo el enlace al átomo de oxígeno de éster de las fórmulas (I) y (II) o el enlace al ligador Y de fórmula (III)). A otros ejemplos de grupos -Y-R₁ de un compuesto de fórmula (III) pertenecen los siguientes, sin



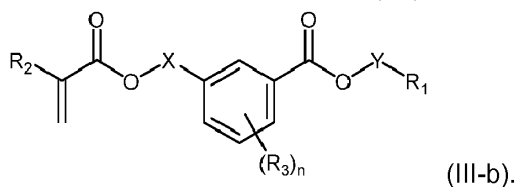
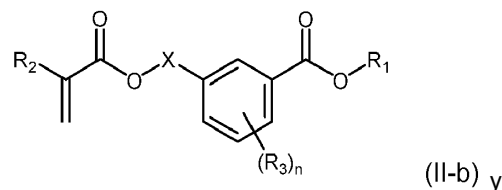
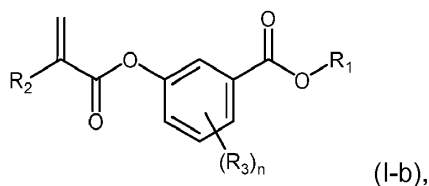
limitarse a éstos:



10 Un monómero polimerizable de fórmula (I), (II) o (III) puede estar sustituido en 2, tal como se representa en las fórmulas (I-a), (II-a) y (III-a):

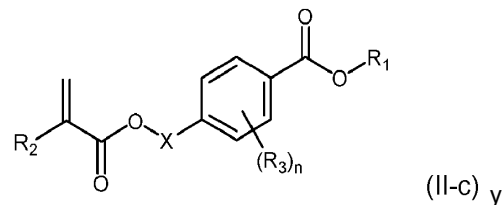
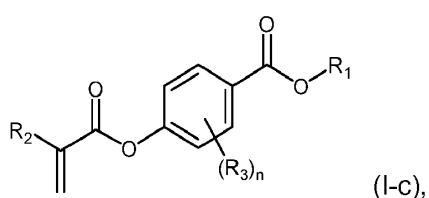


Un monómero polimerizable de fórmula (I), (II) o (III) puede estar sustituido en 3, tal como se representa en las fórmulas (I-b), (II-b) y (III-b):

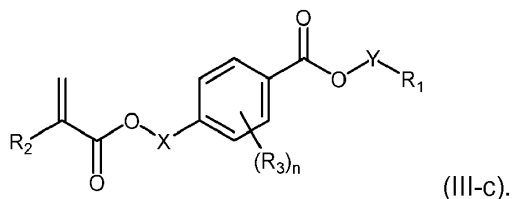


5

Un monómero polimerizable de fórmula (I), (II) o (III) puede estar sustituido en 4, tal como se representa en las fórmulas (I-c), (II-c) y (III-c):



10



15

En algunas formas de realización, R_1 para un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) representa cicloalquilo C_5-C_7 sustituido; R_2 representa H o CH_3 ; los R_3 en cada caso independientemente representan alquilo C_1-C_3 o alcoxi C_1-C_3 ; y n es un número entero de 0 a 4. En algunas formas de realización, R_3 se selecciona del grupo que está constituido por alquilo C_1-C_3 y alcoxi C_1-C_3 , tal como por ejemplo por $-CH_3$ o $-OCH_3$. R_3 puede estar seleccionarse de metilo, metoxi, etilo y etoxi.

20

En algunas formas de realización, n para un compuesto de fórmula (I), (II) o (III) es 0 o 1, tal como por ejemplo $n = 0$. En algunas formas de realización, R_2 es H o CH_3 . Para un compuesto de fórmula (II) o (III) puede ser X alquileno C_1-C_3 , tal como por ejemplo metileno. En algunas formas de realización falta X. En algunas formas de realización para un compuesto de fórmula (III), Y es alquileno C_1-C_3 .

25

Algunas propiedades de los monómeros polimerizables de acuerdo con la presente divulgación en relación con su posible uso como diluyente reactivo, comprenden la presencia de un punto de fusión, que es más bajo que las temperaturas de procedimiento usadas en procedimientos de fotopolimerización actuales a alta temperatura a base de litografía, que se encuentran normalmente en el intervalo de 50 a 120 °C, tal como por ejemplo de 90 a 120 °C. Por este motivo, los monómeros polimerizables que deben usarse como diluyente reactivo debían presentar un punto de fusión de < 120 °C, preferentemente de < 90 °C, aún más preferentemente de < 70 °C y aún más preferentemente de < 50 °C o < 30 °C, de manera que se proporcionaran bajas viscosidades de las masas fundidas y en consecuencia una acción de reducción de la viscosidad claramente más destacada, cuando se usan éstos como diluyente reactivo para resinas que deben curarse mediante polimerización a alta temperatura a base de litografía. De manera especialmente preferente éstos son líquidos a temperatura ambiente, lo que adicionalmente a las ventajas mencionadas anteriormente facilita su manipulación.

35

En formas de realización que van a preferirse en particular de la presente divulgación, el monómero polimerizable se selecciona del grupo que está constituido por los siguientes compuestos: 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo; 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo; 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1,3,3-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo; 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1,7,7-trimetil-2-biciclo[2.2.1]-heptanilo; 3-(metacrililoiloxi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo; 4-(metacrililoiloxi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo y 2-(acrililoiloxi)benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo; donde estos compuestos han proporcionado ya resultados buenos o incluso excelentes, por lo tanto estos siete nuevos compuestos son objeto de un aspecto de la divulgación. En

40

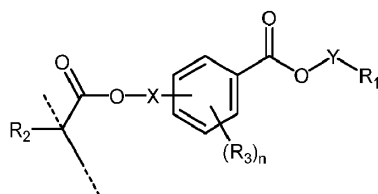
algunas formas de realización, el monómero polimerizable se selecciona de los compuestos 1 a 21 mencionados en la tabla 1.

Un aspecto de la presente divulgación es un procedimiento para la polimerización de una composición que puede curarse, que comprende al menos un tipo de una especie polimerizable y dado el caso uno o varios otros componentes que se seleccionan del grupo que está constituido por iniciadores de la polimerización, disolventes, cargas, agentes antioxidantes, pigmentos, colorantes, modificadores de superficie y mezclas de los mismos, para obtener un polímero dado el caso reticulado, donde el procedimiento comprende una etapa de mezclar la composición que puede curarse, dado el caso después de que se haya calentado, con un diluyente reactivo, antes de que se inicie la polimerización mediante calentamiento y/o irradiación de la composición; donde el diluyente reactivo se selecciona de los monómeros polimerizables de acuerdo con un aspecto de la divulgación y mezclas de los mismos.

Este procedimiento es preferentemente parte de un procedimiento de polimerización a alta temperatura a base de litografía, donde la composición que puede curarse comprende al menos un iniciador de la fotopolimerización y se calienta antes de que se mezcle ésta con el diluyente reactivo, aún más preferentemente parte de un procedimiento de fabricación aditiva, tal como por ejemplo parte de un procedimiento de impresión 3D. En algunas formas de realización del procedimiento, la composición que puede curarse comprende al menos un iniciador de la fotopolimerización y se calienta hasta una temperatura de procedimiento elevada fijada previamente de 50 °C a 120 °C, tal como por ejemplo hasta de 90 °C a 120 °C, antes de que se ilumine con luz con una longitud de onda adecuada, que se observe por el fotoiniciador y debido a ello se produce una disociación del fotoiniciador, para inducir la polimerización de la composición que puede curarse, para obtener un polímero, en el caso del cual puede tratarse de un polímero reticulado, cuando la composición que puede curarse comprende al menos un monómero polivalente que en el transcurso de la polimerización proporciona una cierta medida de reticulación.

Dado que los monómeros polimerizables de la presente divulgación se copolimerizan en el procedimiento de polimerización del procedimiento de la presente divulgación, es el resultado un polímero dado el caso reticulado que comprende agrupaciones del monómero polimerizable como unidades base, lo que es el objeto de un aspecto de la presente divulgación. Preferentemente, un polímero de este tipo es un polímero reticulado, que es lo más adecuado normalmente para el uso como dispositivo ortodóntico.

En algunos aspectos facilita la presente divulgación un dispositivo ortodóntico que comprende un polímero, donde el polímero comprende un monómero de la siguiente fórmula:



donde:

R₁ representa cicloalquilo C₃-C₁₀, heterocicloalquilo de 3 a 10 miembros o arilo C₃-C₁₀, donde el cicloalquilo C₃-C₁₀, el heterocicloalquilo de 3 a 10 miembros y el arilo C₃-C₁₀ están no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, arilo C₆-C₁₀, alcoxi C₁-C₆-arilo C₆-C₁₀, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br;

R₂ representa H o alquilo C₁-C₆;

los R₃ en cada caso independientemente representan halógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, Si(R₄)₃, P(O)(OR₅)₂ o N(R₆)₂;

los R₄ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

los R₅ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₁₀;

los R₆ en cada caso independientemente representan H o alquilo C₁-C₆;

X falta, es alquileno C₁-C₃, heteroalquileno de 1 a 3 miembros o (CH₂CH₂O)_m;

Y falta, es alquileno C₁-C₆, heteroalquileno de 1 a 3 miembros o (CH₂CH₂O)_m;

las m son en cada caso un número entero de 1 a 4; y

n es un número entero de 0 a 4

donde cada línea discontinua representa un enlace a un átomo de carbono.

En algunas formas de realización,

R₁ representa cicloalquilo C₃-C₁₀, donde el cicloalquilo C₃-C₁₀ está no sustituido; está sustituido con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por -CH₃, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br; está sustituido con uno o varios -CH₃ y dado el caso está sustituido además con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br; o con dos o más sustituyentes, seleccionados del grupo que

está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br;
R₂ representa H o alquilo C₁-C₆;

los R₃ en cada caso independientemente representan halógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, Si(R₄)₃, P(O)(OR₅)₂ o N(R₆)₂;

5 los R₄ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

los R₅ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₁₀;

los R₆ en cada caso independientemente representan H o alquilo C₁-C₆;

X falta;

Y falta; y

10 n es un número entero de 0 a 4.

En algunas formas de realización,

R₁ representa cicloalquilo C₃-C₇ o heterocicloalquilo de 3 a 7 miembros, donde el cicloalquilo C₃-C₇ y el heterocicloalquilo de 3 a 7 miembros están no sustituidos; están sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por -CH₃, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br; están sustituidos con uno o varios -CH₃ y dado el caso además con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br; o están sustituidos con dos o más sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br;

20 R₂ representa H o alquilo C₁-C₆;

los R₃ en cada caso independientemente representan halógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, Si(R₄)₃, P(O)(OR₅)₂ o N(R₆)₂;

los R₄ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

los R₅ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₁₀;

25 los R₆ en cada caso independientemente representan H o alquilo C₁-C₆;

X es alquileno C₁-C₃, heteroalquileno de 1 a 3 miembros o (CH₂CH₂O)_m;

Y falta;

m es un número entero de 1 a 4; y

n es un número entero de 0 a 4.

30

En algunas formas de realización,

R₁ representa cicloalquilo C₃-C₇ o arilo C₆-C₁₀, donde el cicloalquilo C₃-C₇ y el arilo C₆-C₁₀ están no sustituidos o están sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, arilo C₆-C₁₀, alcoxi C₁-C₆-arilo C₆-C₁₀, -O(CO)-alquilo (C₁-C₆), -COO-alquilo (C₁-C₆), =O, -F, -Cl y -Br, con la condición de que el éster de ácido benzoico de fórmula (III) esté sustituido en 2 o 3, cuando R₁ está no sustituido;

R₂ representa H o alquilo C₁-C₆;

los R₃ en cada caso independientemente representan halógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃, Si(R₄)₃, P(O)(OR₅)₂ o N(R₆)₂;

40 los R₄ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

los R₅ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₁₀;

los R₆ en cada caso independientemente representan H o alquilo C₁-C₆;

X falta o es alquileno C₁-C₃, heteroalquileno de 1 a 3 miembros o (CH₂CH₂O)_m;

Y es alquileno C₁-C₆;

45 m es un número entero de 1 a 4; y

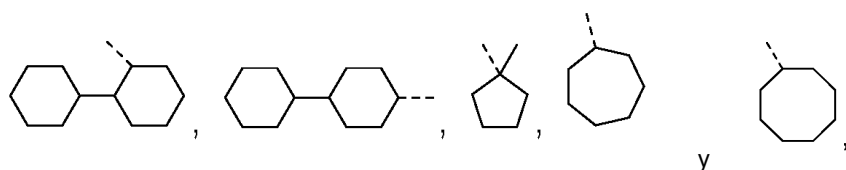
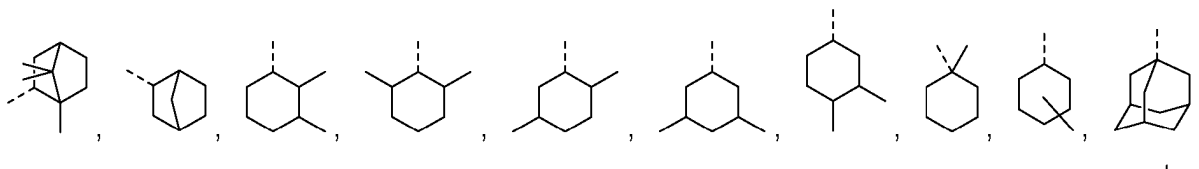
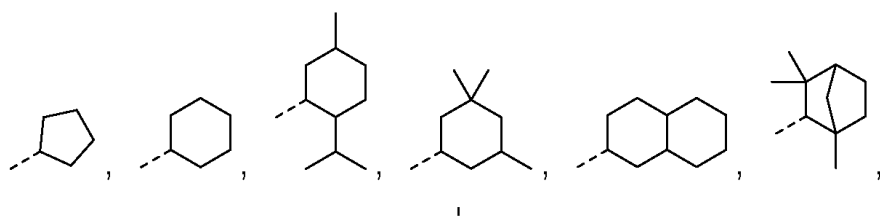
n es un número entero de 0 a 4.

En algunas formas de realización, Y es alquileno C₁-C₃. En algunas formas de realización, X falta. En algunas formas de realización, X es alquileno C₁-C₃.

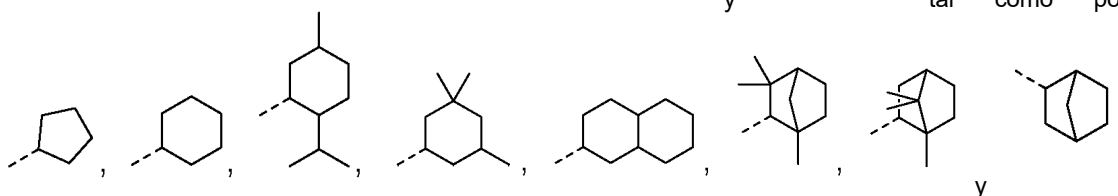
50

R₁ puede ser cicloalquilo C₅-C₁₀ dado el caso sustituido, tal como por ejemplo cicloalquilo C₅-C₇ dado el caso sustituido. En algunas formas de realización, R₁ está sustituido con uno o varios grupos alquilo C₁-C₆ no ramificados o ramificados. Por ejemplo, R₁ puede estar sustituido con -CH₃ y dado el caso además con uno o varios grupos alquilo C₁-C₆ no ramificados o ramificados. En algunas formas de realización, R₁ es cicloalquilo C₅-C₇ dado el caso sustituido con en total de 5 a 15 o de 5 a 12 o de 5 a 10 átomos de carbono. En algunas formas de realización, R₁ es ciclohexilo, que está sustituido con -CH₃ y dado el caso además con uno o varios grupos alquilo C₁-C₆ no ramificados o ramificados, donde dos de los grupos alquilo C₁-C₆ pueden estar unidos para formar un anillo junto con los átomos de carbono a los que están unidos y dado el caso uno o varios átomos de carbono adicionales, que se encuentran en medio del anillo de ciclohexilo. En algunas formas de realización, R₁ es ciclohexilo que está sustituido con -CH₃ y dado el caso además es uno o varios grupos alquilo C₁-C₃, donde dos de los grupos alquilo C₁-C₃ pueden estar unidos para formar un anillo junto con los átomos de carbono a los que están unidos y dado el caso uno o varios átomos de carbono adicionales, que se encuentran en medio del anillo de ciclohexilo. En algunas formas de realización, R₁ se selecciona del grupo que está constituido por lo siguiente:

60



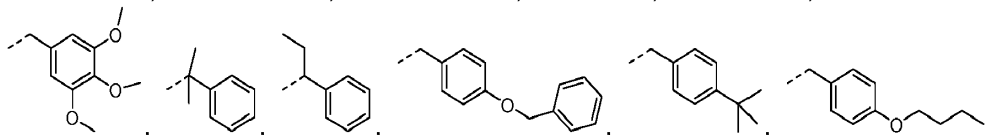
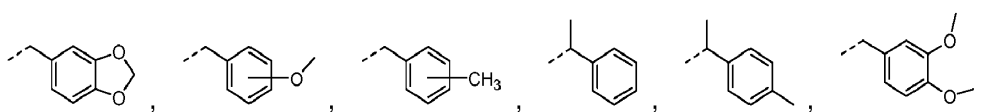
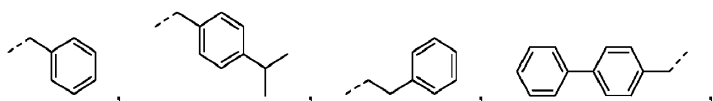
y tal como por ejemplo



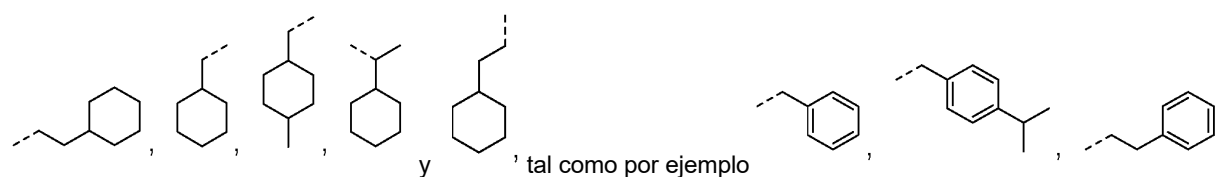
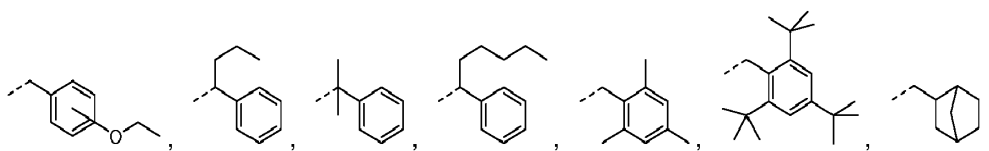
y o tal como

5 por ejemplo y . En algunas formas de realización, R₁ es fenilo dado el caso sustituido. En algunas formas de realización, R₁ está sustituido con uno o varios sustituyentes, seleccionados del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄.

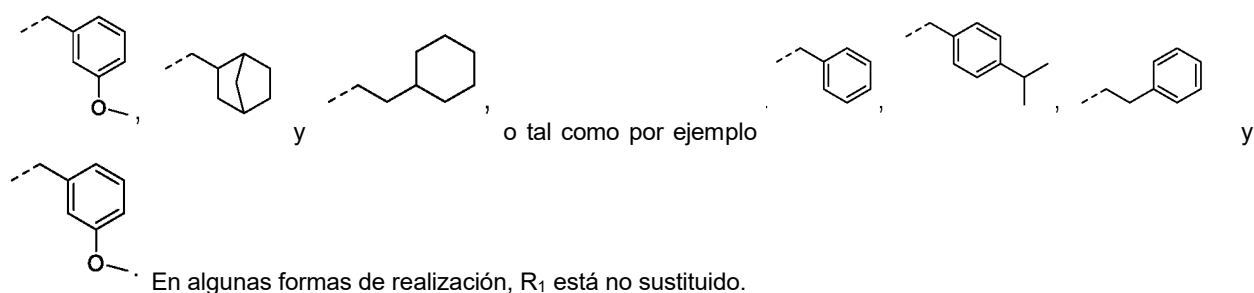
10 En algunas formas de realización, -Y-R₁ se selecciona del grupo que está constituido por lo siguiente:



15



y tal como por ejemplo



5 En algunas formas de realización, el monómero es un éster de ácido benzoico sustituido en 2 o 3. En algunas formas de realización, el monómero es un éster de ácido benzoico sustituido en 4.

10 En algunas formas de realización, R₁ representa cicloalquilo C₅-C₇ dado el caso sustituido; R₂ representa H o CH₃; los R₃ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₃; y n es un número entero de 0 a 4. En algunas formas de realización, R₃ se selecciona del grupo que está constituido por alquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃, tal como por ejemplo metilo, metoxi, etilo y etoxi. En algunas formas de realización es n = 0 o 1, por ejemplo es n = 0. En algunas formas de realización, R₂ es H o CH₃.

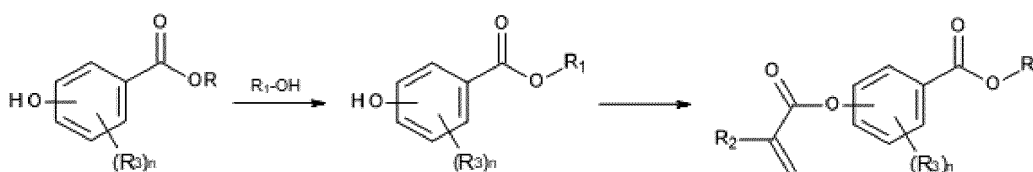
15 Tal como se ha mencionado anteriormente, los monómeros polimerizables de acuerdo con un aspecto de la presente divulgación pueden sintetizarse mediante esterificación o transesterificación de los correspondientes ácidos 2-, 3- o 4-hidroxibenzoicos o ésteres de ácidos 2-, 3- o 4-hidroxibenzoicos que pueden obtenerse en el comercio y posterior (met)acrilación, preferentemente con el uso de anhídrido (met)acrílico o cloruro de (met)acrililo, o mediante una reacción de esterificación o transesterificación de los correspondientes ácidos 2-, 3- o 4-(met)acriloilbenzoicos o ésteres de ácidos 2-, 3- o 4-(met)acriloilbenzoicos, que pueden obtenerse en el comercio o pueden sintetizarse en una primera etapa mediante una reacción de esterificación de los correspondientes ácidos 2-, 3- o 4-hidroxibenzoicos o ésteres de ácidos 2-, 3- o 4-hidroxibenzoicos, de nuevo preferentemente con anhídrido (met)acrílico o cloruro de (met)acrililo.

25 Preferentemente se realizan estas reacciones de esterificación o transesterificación en presencia de una base adecuada, tal como por ejemplo trietilamina, piridina, dimetilaminopiridina o sodio metálico, y/o disolvente adecuado, tal como por ejemplo CH₂Cl₂ u otro disolvente discrecional para los reactivos, que sea preferentemente aprótico y presente un bajo punto de ebullición. Puede ser ventajoso dado el caso calentar o enfriar los reactivos. Por ejemplo, para la esterificación o transesterificación de los correspondientes ácidos (o ésteres de ácidos) 2-, 3- o 4-hidroxibenzoico puede preferirse calentar la mezcla de reacción hasta temperatura elevadas, tal como por ejemplo 100 °C o más, tal como por ejemplo 120 °C o 130 °C, y para las posteriores reacciones de esterificación con el uso de anhídrido (met)acrílico puede ser ventajoso igualmente el calentamiento. Sin embargo si se usa cloruro de (met)acrililo para la esterificación del grupo OH del éster de ácido hidroxibenzoico, puede ser recomendable enfriar las mezclas de reacción, por ejemplo hasta una temperatura de < 0 °C o < -10 °C, para evitar una posible disociación de los correspondientes ésteres de ácido benzoico. Los especialistas en el campo de la síntesis orgánica conocen el mejor modo de realización de tales reacciones de esterificación o transesterificación.

35 Cuando se realiza una reacción de transesterificación para obtener un éster de ácido 2-, 3- o 4-(met)acriloilbenzoico deseado, se usa preferentemente el correspondiente éster metílico o etílico como material de partida, pudiéndose separar por destilación de manera bastante fácil el metanol o etanol formado como producto secundario.

40 Ejemplos de procedimientos para la síntesis de los monómeros polimerizables de la presente divulgación se han mencionado en los esquemas de reacción posteriores. En una primera vía de síntesis se usa o bien el correspondiente ácido 2-, 3- o 4-hidroxibenzoico o el correspondiente 2-, -3- o -4-hidroxibenzoato de metilo como material de partida, que se esterifica o se transesterifica con el alcohol adecuado R₁-OH, dado el caso mientras que el MeOH formado como producto secundario se separa por destilación para obtener el éster R₁ de ácido 2-, 3- o 4-hidroxibenzoico deseado que finalmente se (met)acriliza con el uso de anhídrido (met)acrílico o cloruro de (met)acrililo, tal como se menciona en el posterior esquema de reacción.

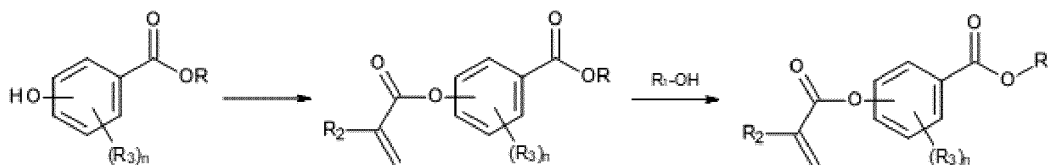
Esquema 1



50 R: H o -CH₃

5 Como alternativa a esto puede usarse el correspondiente ácido 2-, 3- o 4-hidroxibenzoico o el correspondiente 2-, -3- o -4-hidroxibenzoato de metilo como material de partida, que en primer lugar se (met)acriila, haciéndose reaccionar con anhídrido (met)acrílico o cloruro de (met)acrililo, para dar como resultado el correspondiente ácido 2-, 3- o 4- ((met)acrililoxi)benzoico o su éster metílico, que se esterifica o se transesterifica para obtener de acuerdo con el siguiente esquema 2 el monómero deseado de fórmula (I).

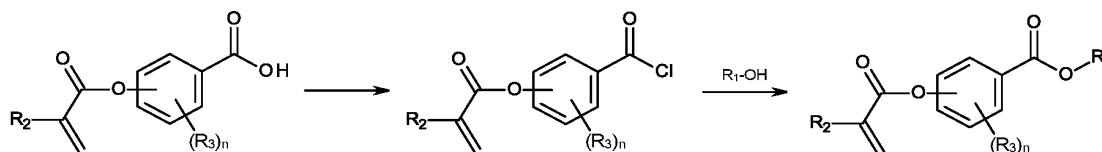
Esquema 2



R: H o -CH₃

10 Cuando el correspondiente ácido 2-, 3- o 4-hidroxibenzoico se usa como material de partida, puede realizarse la segunda reacción de esterificación en primer lugar mediante conversión del ácido benzoico (met)acrililado obtenido como producto intermedio en el correspondiente cloruro de benzoílo usando un agente de cloración adecuado, tal como por ejemplo cloruro de tionilo, y posterior reacción cloruro de benzoílo obtenido como producto intermedio con el correspondiente alcohol R₁-OH, para dar como resultado el producto final, tal como se representa en el siguiente esquema de reacción.

Esquema 3



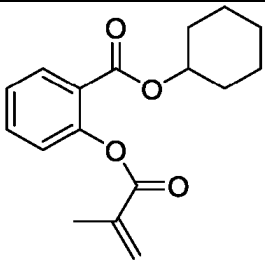
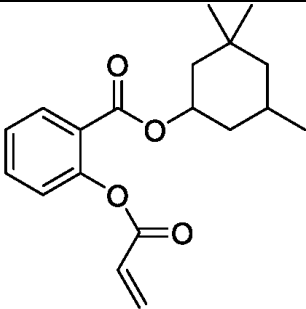
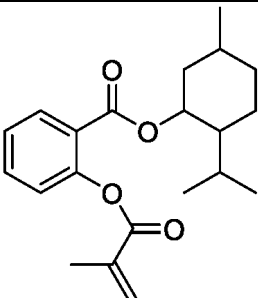
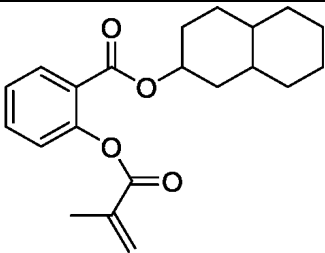
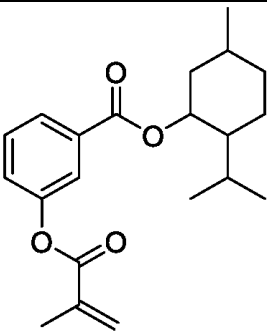
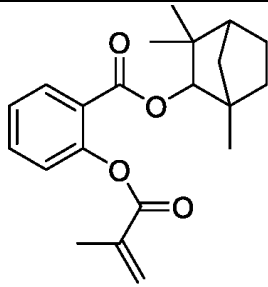
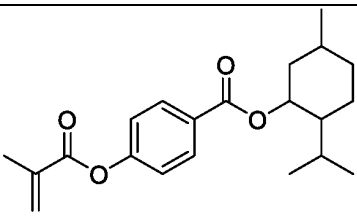
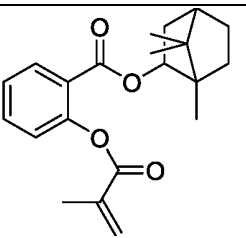
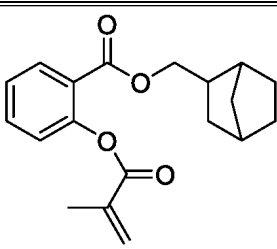
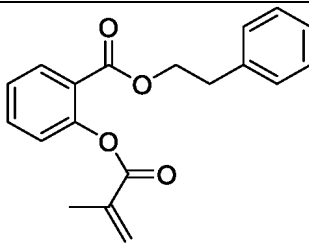
20 Tales procedimientos de preparación pertenecen a la práctica general en el intervalo de la síntesis orgánica y los especialistas en el campo de la invención pueden seleccionar el mejor procedimiento para la preparación de los respectivos monómeros polimerizables de acuerdo con la presente divulgación.

25 Un monómero polimerizable de la presente divulgación, tal como por ejemplo un compuesto mencionado en la **tabla 1**, puede sintetizarse de acuerdo con una de las vías representadas en los **esquemas 1 a 3** o en los **ejemplos 1 a 21** o mediante procedimientos conocidos en general en el campo de la invención.

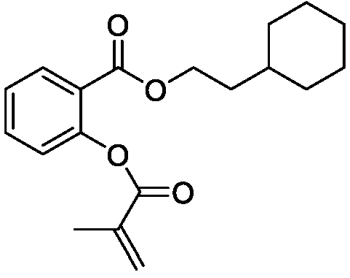
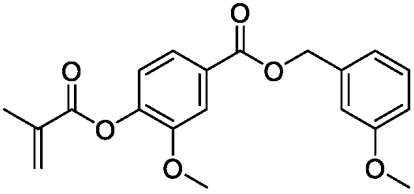
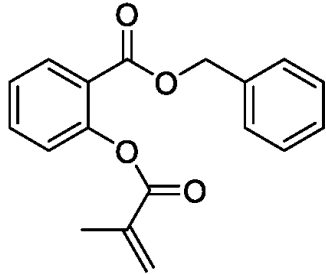
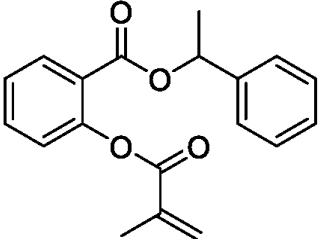
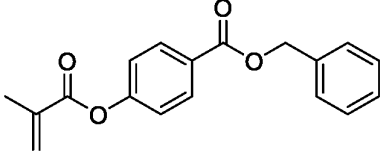
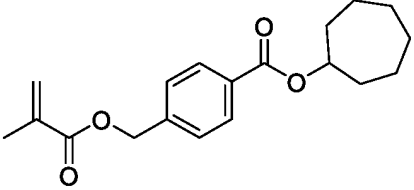
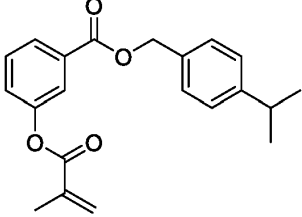
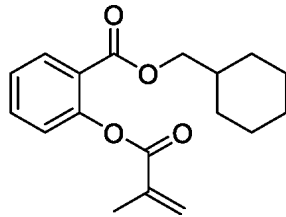
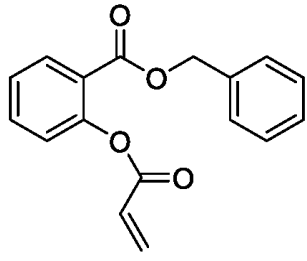
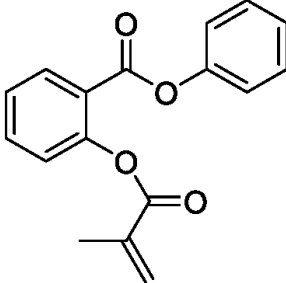
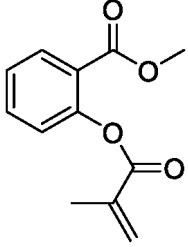
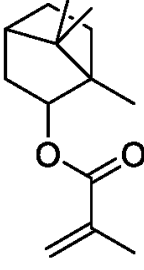
30 **Tabla 1**

N.º	Estructura	N.º	Estructura
1		6	

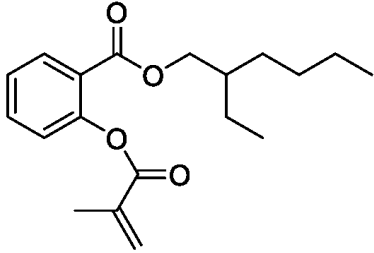
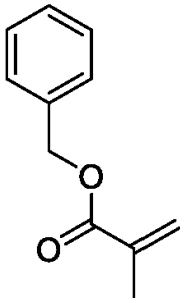
(continuación)

N.º	Estructura	N.º	Estructura
2		7	
3		8	
4		9	
5		10	
11		17	

(continuación)

N.º	Estructura	N.º	Estructura
12		18	
13		19	
14		20	
15		21	
16		Ref1	
Ref2		Ref4	

(continuación)

N.º	Estructura	N.º	Estructura
Ref3		Ref5	

El procedimiento de acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, es decir el procedimiento para la polimerización de una composición que puede curarse, que comprende al menos un tipo de una especie polimerizable, para obtener un polímero dado el caso reticulado, mezclándose la composición que puede curarse, dado el caso después de que se haya calentado, con un diluyente reactivo, tras lo cual se induce la polimerización, calentándose y/o irradiándose la composición, donde el diluyente reactivo es al menos un monómero polimerizable de acuerdo con la presente divulgación, no está sujeto a ninguna limitación especial. Esto significa que los monómeros o prepolímeros polimerizables discretos, que pueden copolimerizarse con los monómeros polimerizables de la divulgación, pueden usarse como especies polimerizables.

En algunas formas de realización, este procedimiento es parte de un procedimiento de fotolitografía a alta temperatura a base de litografía, donde la composición que puede curarse comprende al menos un iniciador de la fotopolimerización, que se disocia con la radiación con luz con una longitud de onda adecuada, para que se absorba ésta, lo que da como resultado productos de disociación de los que al menos uno puede inducir la polimerización de la composición que puede curarse, donde la reacción de polimerización es preferentemente parte de un procedimiento de fabricación aditiva, aún más preferente de un procedimiento de impresión 3D. En consecuencia debía el fotoiniciador ser compatible con la al menos una especie polimerizable y el diluyente reactivo, es decir los monómeros polimerizables de la divulgación. Como parte de un procedimiento de fotopolimerización a alta temperatura, algunas formas de realización del procedimiento comprenden una etapa de calentamiento de la formulación que puede curarse, que contiene el monómero polimerizable/los monómeros polimerizables de la divulgación como diluyente reactivo, hasta una temperatura de procedimiento elevada fijada previamente en el intervalo de 50 °C a 120 °C, tal como por ejemplo de 90 °C a 120 °C, antes de que ésta se irradie para inducir la polimerización que da como resultado polímeros dado el caso reticulados.

En otras formas de realización el procedimiento comprende la polimerización de una composición que puede curarse, que comprende al menos un monómero polivalente y se polimeriza para proporcionar un polímero reticulado que comprende como unidades base agrupaciones que proceden del o de los monómeros polimerizables de la presente divulgación.

Aquellos polímeros dado el caso reticulados que comprenden unidades base que proceden del o de los monómeros polimerizables de la divulgación, son objeto de un aspecto de la presente divulgación, donde las formas de realización reticuladas de estos polímeros son especialmente adecuados para su uso como dispositivos ortodónticos, tal como por ejemplo como espaciadores.

Para la obtención de polímeros reticulados que son especialmente adecuados como dispositivos ortodónticos debía seleccionarse la al menos una especie polimerizable, que se usa en el procedimiento de acuerdo con la presente divulgación, con respecto a varias propiedades termomecánicas de los polímeros resultantes. En primer lugar debía incluirse al menos uno, preferentemente sin embargo más de una especie polivalente polimerizable. En segundo lugar debían adaptarse bien las cantidades de la especie polimerizable y del diluyente reactivo, es decir del o de los monómeros polimerizables de la presente divulgación. En tercer lugar debían seleccionarse el o los monómeros polimerizables de la presente divulgación de modo que éstos contribuyeran a las propiedades termomecánicas de los polímeros.

Tal como se muestra en los ejemplos posteriores, los monómeros polimerizables de acuerdo con la presente divulgación son muy adecuados como diluyente reactivo para resinas que pueden curarse de alta viscosidad y dan como resultado polímeros dado el caso reticulados con propiedades termomecánicas favorables para el uso como dispositivos ortodónticos.

En algunas formas de realización, los polímeros reticulados están caracterizados por un diagrama de tensión a la tracción-alargamiento, que indica un límite de fluencia tras el cual aumenta adicionalmente la longitud de la probeta, sin embargo no existe ningún aumento adicional de la tensión. Un comportamiento de límite de fluencia de este tipo

aparece normalmente "próximo" a la temperatura de transición vítrea, donde se encuentra el material entre un estado vítreo y a modo de goma y puede caracterizarse como que presenta comportamiento viscoelástico. En algunas formas de realización se observa comportamiento viscoelástico en el intervalo de temperatura de 20 °C a 40 °C. La tensión de fluencia se determina en el límite de fluencia. En algunas formas de realización se determina el módulo de la curva de inicio del diagrama de tensión-alargamiento o como módulo de secante con el 1 % de alargamiento (por ejemplo cuando no se indica ninguna sección lineal del diagrama de tensión-alargamiento). El alargamiento del límite de fluencia se determina a partir del alargamiento en el límite de fluencia. Si el límite de fluencia se produce en una medida máxima de tensión, es la resistencia a la tracción definitiva más baja que la tensión de fluencia. Para una probeta de tracción está definida la deformación mediante $\ln(l/l_0)$, lo que puede aproximarse con bajas deformaciones mediante $(l-l_0)/l_0$ (por ejemplo menos de aproximadamente el 10 %), y el alargamiento es l/l_0 , donde l es la longitud de medición tras la aparición de una cierta deformación y l_0 es la longitud de medición inicial. La temperatura de ensayo puede encontrarse por debajo de la temperatura de uso esperada para un dispositivo odontológico, tal como de aproximadamente 35 °C a 40 °C. En algunas formas de realización asciende la temperatura de ensayo a 23 ± 2 °C.

En algunas formas de realización puede medirse la relajación de tensión mediante control de la tensión dependiente del tiempo como consecuencia de una deformación/carga continua. La dimensión de la relajación de tensión puede depender también de la temperatura, de la humedad relativa y otras condiciones imperantes (por ejemplo la presencia de agua). En algunas formas de realización son las condiciones de ensayo para la relajación de tensión una temperatura de 37 ± 2 °C con un 100 % de humedad relativa o una temperatura de 37 ± 2 °C en agua.

La viscosidad dinámica de un fluido indica su resistencia frente a corrientes de cizallamiento. La unidad del SI para la viscosidad dinámica es el Poiseuille (Pa·s). La viscosidad dinámica se indica habitualmente en unidades de centipoise, donde 1 centipoise (cP) corresponde a 1 mPa·s. La viscosidad cinemática es la relación de la viscosidad dinámica con respecto a la densidad del fluido; la unidad del SI es m²/s. Los aparatos para la medición de la viscosidad comprenden viscosímetros y reómetros.

Tal como se usa en el presente documento, los términos "rigidez" e "inflexibilidad" son intercambiables, al igual que los correspondientes términos "rígido" e "inflexible".

Tal como se usan en el presente documento, una "multiplicidad de dientes" comprende dos o más dientes.

En numerosas formas de realización, uno o varios dientes posteriores comprenden uno o varios de un molar, un premolar y un colmillo, y uno o varios dientes anteriores comprenden uno o más de un diente incisivo central, un diente incisivo lateral, un colmillo, un primer diente premolar y un segundo diente premolar.

Los monómeros polimerizables de acuerdo con la presente divulgación son adecuados como diluyentes reactivos para resinas que pueden curarse de alta viscosidad y dan como resultado polímeros dado el caso reticulados con propiedades termomecánicas favorables para su uso como dispositivos ortodónticos, por ejemplo para el movimiento de uno o varios dientes.

Las formas de realización divulgadas en el presente documento pueden usarse para unir entre sí grupos de uno o varios dientes. Los grupos de uno o varios dientes pueden comprender un primer grupo de uno o varios dientes anteriores y un segundo grupo de uno o varios dientes posteriores. El primer grupo de dientes puede unirse con los dispositivos de cubierta de polímero divulgados en el presente documento con el segundo grupo de dientes.

Las formas de realización divulgadas en el presente documento son muy adecuadas para mover uno o varios dientes del primer grupo compuesto de uno o varios dientes o para mover uno o varios dientes del segundo grupo compuesto de uno o varios dientes así como combinaciones de los mismos.

Las formas de realización divulgadas en el presente documento son muy adecuadas para una combinación con uno o varios componentes de movimiento de dientes que pueden obtenerse en el comercio, conocidos, tal como por ejemplo piezas adicionales o dispositivos de cubierta de polímero. En numerosas formas de realización están configurados el dispositivo y una o varias piezas adicionales para mover uno o varios dientes a lo largo de un vector de movimiento de diente que comprende seis grados de libertad, donde tres grados de libertad son grados de libertad de rotación y tres grados de libertad son grados de libertad de traslación.

La presente divulgación facilita sistemas ortodónticos y procedimientos relacionados para la concepción y facilitación de sistemas de movimiento de dientes mejorados o más eficaces, para provocar un movimiento de dientes deseado y/o reposicionamiento de dientes en una disposición deseada.

Aunque se remite a un dispositivo que comprende un dispositivo de cubierta de polímero, son adecuadas las formas de realización divulgadas en el presente documento para el uso con numerosos dispositivos de alojamiento de dientes, por ejemplo dispositivos sin uno o varios polímeros o cubiertas. El dispositivo puede estar fabricado de uno o varios de numerosos materiales, tal como por ejemplo metal, vidrio, fibras de refuerzo, fibras de carbono, materiales compuestos, materiales compuestos reforzados, aluminio, materiales biológicos y combinaciones de los

5 mismos. En algunos casos, los materiales compuestos reforzados pueden comprender por ejemplo una matriz de polímero reforzada con cerámica o partículas de metal. El dispositivo puede moldearse de muchas maneras, tal como por ejemplo mediante termomoldeo o fabricación directa, tal como se describe en el presente documento. Como alternativa o en combinación con esto puede generarse el dispositivo mediante mecanizado mecánico, donde se fabrica un dispositivo con control numérico asistido por ordenador de un bloque de material. Preferentemente se fabrica el dispositivo usando un monómero polimerizable de acuerdo con la presente divulgación, tal como por ejemplo usando monómeros como diluyentes reactivos para resinas que pueden curarse.

10 Haciendo referencia ahora a los dibujos en los que los mismos números en los distintos dibujos designan los mismos elementos, ilustra la **figura 1A** un dispositivo de reposicionamiento de dientes a modo de ejemplo o alineador 100, que puede llevar un paciente, para conseguir un reposicionamiento incremental de dientes individuales 102 en la mandíbula. El dispositivo puede comprender una cubierta (por ejemplo, una cubierta de polímero continua o una cubierta segmentada), que presentan escotaduras de alojamiento de dientes, que alojan los dientes y los reposicionan de manera elástica. Un dispositivo o una sección/secciones del mismo puede fabricarse indirectamente usando un modelo de diente físico. Por ejemplo puede formarse un dispositivo (por ejemplo dispositivo de polímero) con el uso de un modelo de diente físico y de un arco de capas adecuadas de material de polímero. En algunas formas de realización se fabrica un dispositivo físico directamente, por ejemplo con el uso de procedimientos de fabricación de prototipado rápido, a partir de un modelo digital de un dispositivo. Un dispositivo puede pasar sobre todos los dientes existentes en una mandíbula superior o inferior o sobre menos de todos los dientes. El dispositivo puede estar configurado de modo que se adapte a los dientes del paciente (por ejemplo la topografía de las escotaduras de alojamiento de dientes se ajusta a la topografía de los dientes del paciente), y puede fabricarse basándose en modelos de los dientes del paciente positivos o negativos generados mediante una impresión, escaneado y similares. Como alternativa a esto puede ser el dispositivo un dispositivo general que está configurado para el alojamiento de los dientes, sin embargo no necesariamente está moldeado para la topografía de los dientes del paciente. En algunos casos se reposicionan por el dispositivo solo ciertos dientes alojados por un dispositivo, mientras que otros dientes facilitan una base o una región de anclaje para sujetar el dispositivo en posición, mientras que éste ejerce fuerza contra el diente o los dientes al que/a los que va dirigido la reposición. En algunos casos se reposicionan algunos, la mayoría o incluso todos los dientes en un cierto momento durante el tratamiento. Los dientes, que se mueven, pueden servir también como base o anclaje para sujetar el dispositivo mientras que el paciente lo lleva. Normalmente no se facilitan alambres u otros medios para sujetar en posición un dispositivo sobre los dientes. En algunos casos puede ser, sin embargo, deseable o necesario facilitar piezas adicionales individuales u otros elementos de anclaje 104 sobre los dientes 102 con correspondientes captadores o aberturas 106 en el dispositivo 100, de modo que el dispositivo pueda ejercer una fuerza seleccionada sobre el diente. Dispositivos a modo de ejemplo, incluyendo los usados en el sistema Invisalign®, se han descrito en numerosas patentes y solicitudes de patente que se adjudican a Align Technology, Inc., por ejemplo en las patentes estadounidenses n.º 6.450.807 y 5.975.893, así como en la página web de empresa a la que puede accederse a través de la World Wide Web (véase por ejemplo "invisalign.com"). Ejemplos de piezas adicionales colocadas en el diente, que son adecuadas para el uso con dispositivos ortodónticos, se han descritos igualmente en patentes y solicitudes de patente de Align Technology, Inc., incluyendo por ejemplo la patente estadounidense n.º 6.309.215 y 6.830.450.

40 La **figura 1B** ilustra un sistema de reposicionamiento de dientes 110, que comprende una multiplicidad de dispositivos 112, 114, 116. Cada uno de los dispositivos descritos en el presente documento puede estar concebido y facilitado como parte de un juego de una multiplicidad de dispositivos que se usan en un sistema de reposicionamiento de dientes. Cada dispositivo puede estar configurado de modo que su escotadura de alojamiento de dientes presente una geometría que se corresponde con una disposición de dientes intermedia o final prevista para el dispositivo. Los dientes del paciente pueden reposicionarse partiendo de una disposición de dientes de partida sucesivamente- en una disposición de dientes objetivo, colocándose una serie de dispositivos de adaptación de posición incrementales sobre los dientes del paciente. Por ejemplo, el sistema de reposicionamiento de dientes 110 puede comprender un primer dispositivo 112, que se corresponde con una disposición de dientes inicial, uno o varios dispositivos intermedios, que se corresponden con una o varias disposiciones intermedias, y un dispositivo final 116, que se corresponde con una disposición objetivo. Una disposición de dientes Una disposición de dientes objetivo puede ser una disposición de dientes final planeada, que se ha seleccionado para los dientes del paciente al final de todo el tratamiento ortodóntico. Como alternativa a esto, una disposición objetivo puede ser una de varias disposiciones intermedias que se ha seleccionado para los dientes del paciente durante el desarrollo de un tratamiento ortodóntico, que puede comprender varios escenarios de tratamiento distintos, incluyendo, sin limitarse a esto, casos en los que se recomienda una intervención quirúrgica, en la que es conveniente una reducción interproximal (IPR), en la que se planea un control de desarrollo, donde debían colocarse los anclajes, donde es deseable una expansión del paladar, donde está implicada la odontología restaurativa (por ejemplo incrustaciones inlay, incrustaciones onlay, coronas, puentes, implantes, carillas y similares) etc. Por consiguiente se entiende que una disposición de dientes objetivo es una disposición consecuente planeada discrecional para los dientes de un paciente, que sigue a una o varias etapas de reposicionamiento incrementales. Igualmente puede ser una disposición de dientes inicial una disposición inicial cualquiera para los dientes de un paciente, a la que siguen una o varias etapas de reposicionamiento incrementales.

65 La **figura 1C** ilustra un procedimiento 150 de un tratamiento ortodóntico con el uso de una multiplicidad de dispositivos de acuerdo con formas de realización. El procedimiento 150 puede realizarse con el uso de cada uno de

los dispositivos o juegos de dispositivos descritos en el presente documento. En la etapa 160 se coloca un primer dispositivo ortodóntico en los dientes de un paciente para reposicionar los dientes partiendo de una primera disposición de dientes en una segunda disposición de dientes. En la etapa 170 se coloca un segundo dispositivo ortodóntico en los dientes de un paciente para reposicionar los dientes partiendo de la segunda disposición de
5 dientes en una tercera disposición de dientes. El procedimiento 150 puede repetirse dado el caso con el uso de un número y combinación adecuados de dispositivos secuenciales para reposicionar los dientes del paciente partiendo de una disposición inicial en una disposición objetivo de manera incremental. Los dispositivos pueden generarse todos en la misma etapa o en juegos o cargas (por ejemplo en el inicio de una etapa de tratamiento) o los dispositivos pueden fabricarse individualmente y el paciente puede llevar cualquier dispositivo hasta que la presión
10 de cada uno de los dispositivos sobre los dientes no pueda detectarse durante más tiempo o hasta que se haya conseguido la medida máxima de movimiento del diente para las respectivas etapas. Una multiplicidad de distintos dispositivos (por ejemplo un juego) puede diseñarse e incluso fabricarse antes de que el paciente lleve un dispositivo de la multiplicidad. Después de que se haya llevado un dispositivo durante un periodo de tiempo apropiado, el paciente puede sustituir el dispositivo actual por el siguiente dispositivo en la serie, hasta que no queden otros dispositivos. Los dispositivos, en general, no están fijados a los dientes y el paciente puede retirar los dispositivos y volver a colocarlos en cualquier momento durante el procedimiento (por ejemplo dispositivos que pueden retirarse por el paciente). El dispositivo final o varios dispositivos en la serie presentan una geometría o geometrías, que se han seleccionado para la sobrecorrección de la disposición de dientes. Por ejemplo, uno o varios dispositivos pueden presentar una geometría que movería (cuando se consigue completamente) dientes individuales más allá de
20 la disposición de dientes seleccionada como "final". Una sobrecorrección de este tipo puede desearse para prevenir un retroceso posible tras finalizar el procedimiento de reposición (por ejemplo permitir movimiento de dientes individuales de nuevo a su posición antes de la corrección). Una sobrecorrección puede ser también útil para acelerar la velocidad de la corrección (por ejemplo un dispositivo con una geometría que está posicionada más allá de una posición intermedia o final deseada, puede desplazar los dientes individuales más rápidamente hacia la posición). En tales casos puede finalizarse el uso de un dispositivo antes de que los dientes alcancen las posiciones definidas por el dispositivo. Además puede usarse una sobrecorrección de manera intencionada, para compensar posibles imprecisiones o limitaciones del dispositivo.

Las distintas formas de realización de los dispositivos ortodónticos presentados en el presente documento pueden fabricarse de numerosas maneras distintas. En algunas formas de realización pueden fabricarse los dispositivos ortodónticos en el presente documento (o partes de los mismos) con el uso de fabricación directa, tal como por ejemplo procedimiento de fabricación aditiva (en este caso designado también como "impresión 3D" o procedimiento de fabricación subtractivo (por ejemplo fresado). En algunas formas de realización comprende la fabricación directa la formación de un objeto (por ejemplo de un dispositivo ortodóntico o de una parte del mismo), sin usar una muestra física (por ejemplo forma, máscara, etc.) para la definición de la geometría del objeto. Los procedimientos de fabricación aditiva pueden categorizarse tal como sigue: (1) fotopolimerización en tina (por ejemplo estereolitografía), en la que se construye un objeto de manera estratificada a partir de una tina con resina de fotopolímero líquida; (2) "inyección de material", un procedimiento en el que se inyecta material mediante el uso de o bien un planteamiento continuo o Drop-on-Demand (DOD) en una plataforma de construcción; (3) "inyección de aglutinante", un procedimiento en el que se depositan capas alternas de un material de construcción (por ejemplo un material a base de polvo) y de un material aglutinante (por ejemplo de un aglutinante líquido) mediante una cabeza de impresión; (4) "modelado por deposición fundida (FDM)", un procedimiento en el que se estira, se calienta y se deposita en capas el material mediante una boquilla; (5) fusión de lecho de polvo, incluyendo, sin limitarse a esto, la sinterización en caliente selectiva (SHS), fusión por láser selectiva (SLM) y sinterización por láser selectiva (SLS); (6) laminación en láminas, incluyendo, sin limitarse a esto, "fabricación de objetos laminados (LOM)" y fabricación aditiva por ultrasonido (UAM); y (7) "deposición de energía directa (DED)", incluyendo, sin limitarse a esto, "Laser Engineering Net Shaping (LENS)", "Direct Metal Deposition" y 3D-Laser-Cladding. Por ejemplo puede usarse estereolitografía para fabricarse directamente en el presente documento uno o varios de los dispositivos. En algunas formas de realización, la estereolitografía comprende la polimerización selectiva de una resina sensible a la luz (por ejemplo de un fotopolímero) por medio de luz (por ejemplo luz ultravioleta) de acuerdo con una forma de sección transversal deseada. La geometría del objeto puede construirse en capas mediante polimerización secuencial de una multiplicidad de secciones transversales del objeto. Como ejemplo adicional pueden fabricarse directamente los dispositivos en el presente documento por medio de sinterización por láser selectiva. En algunas formas de realización, la sinterización por láser selectiva comprende el uso de un rayo láser, para fundir y mezclar mediante fusión una capa de material en forma de polvo de acuerdo con una forma de sección transversal deseada de manera selectiva, para construir la geometría del objeto. Como aún otro ejemplo pueden fabricarse directamente los dispositivos mediante "modelado de deposición fundida". En algunas formas de realización, el modelado de deposición fundida comprende la fusión en capas y la deposición selectiva de un filamento delgado de un polímero termoplástico para formar un objeto. En aún otro ejemplo puede usarse la "inyección de material", para fabricar directamente los dispositivos en el presente documento. En algunas formas de realización, la inyección de material comprende la aplicación por inyección o extrusión de uno o varios materiales sobre una plataforma de construcción, para formar capas sucesivas de la geometría del objeto. En otro ejemplo pueden generarse los dispositivos en el presente documento directamente mediante modelado de deposición fundida. En algunas formas de realización, el modelado de deposición fundida comprende la fusión y deposición en capas selectiva de un filamento delgado de polímero termoplástico para la formación de un objeto. En otro ejemplo puede aplicarse inyección de material para fabricar los dispositivos en el presente documento. En algunas formas de realización, la inyección de material

comprende la aplicación por inyección o extrusión de uno o varios materiales para la construcción de una superficie, para formar capas sucesivas de la geometría del objeto.

5 Como alternativa a esto o en combinación con esto pueden fabricarse formas de realización de los dispositivos en el presente documento (o partes de los mismos) con aplicación de procedimientos de fabricación indirectos, tal como por ejemplo termoconformado por medio de molde positivo o negativo. La fabricación indirecta de un dispositivo ortodóntico puede comprender la fabricación indirecta de un molde positivo o negativo de la estructura de dientes del paciente en la disposición objetivo (por ejemplo mediante prototipado rápido, fresado, etc.) y el termoconformado de una o varias pistas de material sobre el molde para la fabricación de una envoltura del dispositivo.

10 En algunas formas de realización, mediante los procedimientos de fabricación directos facilitados en el presente documento se construye en capas la geometría del objeto, donde se forman capas sucesivas en etapas de construcción propias. Como alternativa a esto o en combinación con esto pueden aplicarse los procedimientos de fabricación directos que permiten la construcción continua de una geometría del objeto y se designan en el presente documento como "fabricación directa continua". Pueden aplicarse distintos tipos de procedimiento de fabricación directa continuos. Por ejemplo, en algunas formas de realización, se fabrican los dispositivos en el presente documento con aplicación de "presión de interfase líquida continua", donde se construye de manera continua un objeto a partir de un recipiente con resina fotopolimerizable mediante formación de un gradiente de resina parcialmente curada entre la superficie de construcción del objeto y una "zona muerta" con polimerización impedida. En algunas formas de realización se usa una membrana semipermeable, para controlar el transporte de un inhibidor de la fotopolimerización (por ejemplo oxígeno) en la zona muerta para formar el gradiente de polimerización. La presión de interfase líquida continua puede conseguir velocidades de fabricación que son de 25 a 1000 veces más rápidas que otros procedimientos de fabricación directos y pueden conseguirse velocidades aumentadas hasta aproximadamente 1000 veces mediante la incorporación de sistemas de refrigeración. La presión de interfase líquida continua se ha descrito en la publicación de patente estadounidense n.º 2015/ 0097315, 2015/0097316 y 2015/0102532.

30 Como otro ejemplo, un procedimiento de fabricación directa continuo puede conseguir la construcción continua de una geometría del objeto mediante movimiento continuo de la plataforma de construcción (por ejemplo en dirección vertical o Z) durante la fase de radiación, de modo que se controla la profundidad de curado del fotopolímero irradiado mediante la velocidad de movimiento. De manera correspondiente a esto puede conseguirse una polimerización continua del material sobre la superficie de construcción. Tales procedimientos se han descrito en la patente estadounidense n.º 7.892.474.

35 En otro ejemplo, un procedimiento de fabricación directa continuo puede comprender la extrusión de un material compuesto que está constituido por un material líquido que puede curarse, que rodea un cordón sólido. El material compuesto puede extruirse a lo largo de una trayectoria tridimensional continua para formar el objeto. Tales procedimientos se han descrito en la publicación de patente estadounidense n.º 2014/ 0061974.

40 En otro ejemplo, en un procedimiento de fabricación directa continuo se usa un planteamiento de "heliolitografía", en el que el fotopolímero líquido se cura con radiación focalizada, mientras que se hace girar y se eleva la plataforma de construcción de manera continua. De manera correspondiente a esto puede construirse de manera continua la geometría del objeto a lo largo de una trayectoria de construcción en forma de espiral. Tales procedimientos se han descrito en la publicación de patente estadounidense n.º 2014/0265034.

45 Los planteamientos de fabricación directa facilitados en el presente documento son compatibles con una amplia paleta de materiales, incluyendo, sin embargo no exclusivamente uno o varios de los siguientes materiales: un poliéster, un copoliéster, un policarbonato, un poliuretano termoplástico, un polipropileno, un polietileno, un polipropileno y copolímero de polietileno, un acrílico, un copolímero de bloque cíclico, una polietercetona, una poliamida, un poli(tereftalato de etileno), un poli(tereftalato de butileno), una polieterimida, una polietersulfona, un poli(tereftalato de trimetileno), un copolímero de bloque de estireno (SBC), un caucho de silicona, una aleación de elastómero, un elastómero termoplástico (TPE), un elastómero de vulcanizado termoplástico (TPV), un elastómero de poliuretano, un elastómero de copolímero de bloque, un elastómero de mezcla de poliolefinas, un elastómero de copoliéster termoplástico, un elastómero de poliamida termoplástico, un material duroplástico o combinaciones de los mismos. Los materiales usados para la fabricación directa pueden facilitarse en una forma no curada (por ejemplo como líquido, resina, polvo, etc.) y pueden curarse (por ejemplo mediante fotopolimerización, curado con luz, curado con gas, curado con láser, reticulación etc.), para formar un dispositivo ortodóntico o una parte del mismo. Las propiedades del material antes del curado pueden diferenciarse de las propiedades del material tras el curado. Tras el curado pueden presentar los materiales en el presente documento suficiente resistencia, rigidez, durabilidad, biocompatibilidad etc. para un uso en dispositivos ortodónticos. Las propiedades de los materiales usados tras el curado pueden seleccionarse dependiendo de las propiedades deseadas para las respectivas partes del dispositivo.

65 En algunas formas de realización pueden formarse secciones rígidas relativas del dispositivo ortodóntico mediante fabricación directa con el uso de uno o varios de los siguientes materiales: de un poliéster, de un copoliéster, de un policarbonato, de un poliuretano termoplástico, de un polipropileno, de un polietileno, de un copolímero de

polipropileno-polietileno, de un acrílico, de un copolímero de bloque cíclico, de una polietercetona, de una poliamida, de un poli(tereftalato de etileno), de un poli(tereftalato de butileno), de una polieterimida, de una polietersulfona y/o de un poli(tereftalato de trimetileno).

- 5 En algunas formas de realización pueden configurarse secciones elásticas relativas del dispositivo ortodóntico mediante fabricación directa con el uso de uno o varios de los siguientes materiales: de un copolímero de bloque de estireno (SBC), de un caucho de silicona, de una aleación de elastómero, de un elastómero termoplástico (TPE), de un elastómero de vulcanizado termoplástico (TPV), de un elastómero de poliuretano, de un elastómero de copolímero de bloque, de un elastómero de mezcla de poliolefinas, de un elastómero de copoliéster termoplástico
10 y/o de un elastómero de poliamida termoplástico.

Los parámetros mecánicos pueden comprender parámetros de curado. Para sistemas de curado que se basan en Digital Light Processing (DLP), los parámetros de curado pueden comprender potencia, duración del curado y/o escala de grises de la imagen. Para sistemas de curado a base de láser, los parámetros de curado pueden comprender potencia, velocidad, tamaño de rayo, forma del rayo y/o distribución de potencia del rayo. Para sistemas de impresión, los parámetros de curado pueden comprender tamaño de gota de material, viscosidad y/o potencia de curado. Estos parámetros mecánicos pueden monitorizarse como parte del control del procedimiento de la máquina de fabricación y pueden ajustarse regularmente (por ejemplo algunos parámetros cada 1-x capas y algunos parámetros tras cada construcción). El control de procedimiento puede conseguirse mediante la incorporación de un detector en la máquina, que mide la potencia y otras propiedades de rayo para cada capa o cada par de segundos y ésta se adapta automáticamente mediante un bucle de retroalimentación. Para máquinas DLP pueden medirse y calibrarse escalas de grises antes, durante y/o al final de cada construcción y/o en intervalos temporales predeterminados (por ejemplo en cualquier n-ésima construcción, una vez por hora, una vez por día, una vez por semana, etc.) dependiendo de la estabilidad del sistema. Adicionalmente a esto pueden facilitarse propiedades de material y/o foto-propiedades en relación a la máquina de fabricación, y un módulo de control de procedimiento de máquina puede usar estos parámetros para adaptar los parámetros de máquina (por ejemplo potencia, escala de grises, etc.), para compensar la variabilidad de las propiedades de material. Mediante el cambio del control de procedimiento para la máquina de fabricación puede conseguirse una variabilidad más baja en relación a la precisión de carga y tensión propia.

Dado el caso, los procedimientos de fabricación directa descritos en el presente documento permiten la fabricación de un dispositivo que comprende varios materiales, lo que se designa en el presente documento como "fabricación directa de multimaterial". En algunas formas de realización, un procedimiento de fabricación directa de multimaterial comprende el moldeado simultáneo de un objeto a partir de varios materiales en una única etapa de fabricación. Por ejemplo puede usarse un dispositivo de extrusión con varias boquillas, para suministrar de manera selectiva varios tipos de material de fuentes de suministro de material separadas, para fabricar un objeto a partir de una multiplicidad de distintos materiales. Tales procedimientos se describen en la patente estadounidense n.º 6.749.414. Como alternativa a esto o en combinación con esto, un procedimiento de fabricación directa de multimaterial puede comprender la formación de un objeto a partir de varios materiales en una multiplicidad de etapas de fabricación sucesivas. Por ejemplo puede formarse en el presente documento una primera sección del objeto a partir de un primer material de acuerdo con uno de los procedimientos de fabricación directa, tras lo cual puede formarse una segunda sección del objeto a partir de un segundo material de acuerdo con el procedimiento descrito en el presente documento etc., hasta que se haya formado el objeto completo.

La fabricación directa puede ofrecer distintas ventajas en comparación con otros procedimientos de fabricación. Por ejemplo, la fabricación directa permite a diferencia de la fabricación indirecta la producción de un dispositivo ortodóntico sin el uso de moldes o plantillas para la conformación del dispositivo, de manera que se reduce el número de etapas de fabricación y se mejora la resolución y precisión de la geometría definitiva del dispositivo. Adicionalmente a esto, la fabricación directa permite un control preciso de la geometría tridimensional del dispositivo, tal como por ejemplo el espesor del dispositivo. Estructuras complejas y/o componentes auxiliares pueden formarse en una sola pieza con la envoltura del dispositivo en una única etapa de fabricación separada, en lugar de añadirse en una etapa de fabricación separada a la envoltura. En algunas formas de realización se aplica la fabricación directa para generar geometrías de dispositivo que pudieran fabricarse con dificultad con aplicación de procedimientos de fabricación alternativos, tal como por ejemplo dispositivos con características muy pequeñas o finas, formas geométricas complejas, incisiones traseras, estructuras interproximales, envolturas con espesor variable y/o estructuras internas (por ejemplo para la mejora de la resistencia con peso y consumo de material reducidos). En algunas formas de realización los planteamientos de fabricación directa permiten en el presente documento por ejemplo la fabricación de un dispositivo ortodóntico con características en el orden de magnitud de aproximadamente 5 µm o inferior o en un intervalo de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 50 µm o en un intervalo de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 50 µm.

Las técnicas de fabricación directa, que se han descrito en el presente documento, pueden aplicarse para fabricar dispositivos con propiedades de material esencialmente isotrópicas, tal como por ejemplo con resistencias que esencialmente son iguales o similares en todas las direcciones. En algunas formas de realización, los planteamientos de fabricación directa permiten en el presente documento la fabricación de un dispositivo ortodóntico con una resistencia que varía en todas las direcciones en no más de aproximadamente el 25 %, aproximadamente el

20 %, aproximadamente el 15 %, aproximadamente el 10 %, aproximadamente el 5 %, aproximadamente el 1 % o aproximadamente el 0,5 %. Adicionalmente a esto pueden aplicarse los planteamientos de fabricación directa en el presente documento para fabricar de manera más rápida dispositivos ortodónticos en comparación con otras técnicas de fabricación. En algunas formas de realización, los planteamientos de fabricación directa permiten en el presente documento la producción de un dispositivo ortodóntico en un intervalo temporal de aproximadamente 1 h, aproximadamente 30 min, aproximadamente 25 min, aproximadamente 20 min, aproximadamente 15 min, aproximadamente 10 min, aproximadamente 5 min, aproximadamente 4 min, aproximadamente 3 min, aproximadamente 2 min, aproximadamente 1 min o aproximadamente 30 s o menos. Tales velocidades de fabricación permiten una fabricación rápida de dispositivos adaptados individualmente “en el asiento de tratamiento”, por ejemplo durante una cita rutinaria o un control.

En algunas formas de realización, en los procedimientos de fabricación directa descritos en el presente documento se cambian controles de procedimiento para distintos parámetros de máquina de un sistema de fabricación directa o de un dispositivo de fabricación directa, para garantizar que los dispositivos resultantes se fabriquen con la más alta precisión. Una precisión de este tipo puede ser ventajosa para garantizar que el sistema de fuerzas deseado se ejerza de manera precisa sobre los dientes, para producir de manera eficaz movimientos de dientes. El control de procedimiento puede cambiarse para satisfacer la variabilidad del procedimiento debido a varios factores, tal como por ejemplo propiedades de material, parámetros de máquina, variables ambientales y/o parámetros de mecanizado posterior.

Las propiedades de material pueden variar dependiendo de las propiedades de los materiales brutos y/o las variables de procedimiento durante el mezclado de los materiales brutos. En numerosas formas de realización debían prepararse resinas u otros materiales para la fabricación directa bajo control de procedimiento riguroso, para garantizar baja variabilidad en relación a las fotopropiedades, propiedades del material (por ejemplo viscosidad, tensión superficial), propiedades físicas (por ejemplo módulo, resistencia, alargamiento) y/o propiedades térmicas (por ejemplo temperatura de transición vítrea, temperatura de estabilidad dimensional). El control de procedimiento para procedimientos de fabricación de material puede conseguirse mediante cribado de los materiales brutos en relación a sus propiedades físicas y/o control de la temperatura, resistencia y/u otros parámetros de procedimiento durante el procedimiento de mezclado. Mediante cambio de control de procedimiento para el procedimiento de fabricación del material pueden conseguirse una variabilidad más baja de los parámetros de procedimiento y propiedades de material unitarias para cada carga de material. Una variabilidad residual de las propiedades de material puede conseguirse mediante el control de procedimiento en la máquina, tal como se explica en más detalle en el presente documento.

Los parámetros de máquina pueden comprender parámetros de curado. Para sistemas de curado a base de Digital Light Processing (DLP), los parámetros de curado pueden comprender la potencia, duración de curado y/o escalas de grises de la imagen. Para sistemas de curado a base de láser, los parámetros de curado pueden comprender la potencia, velocidad, tamaño de rayo, forma del rayo y/o distribución de potencia del rayo. Para sistemas de impresión, los parámetros de curado pueden comprender tamaño de gota de material, viscosidad y/o potencia de curado. Estos parámetros de máquina pueden monitorizarse como parte del control del procedimiento de la máquina de fabricación y pueden ajustarse regularmente (por ejemplo algunos parámetros cada 1-x capas y algunos parámetros tras cada construcción). El control de procedimiento puede conseguirse mediante la incorporación de un detector en la máquina, que mide la potencia y otras propiedades de rayo para cada capa o cada par de segundos y ésta se adapta automáticamente mediante un bucle de retroalimentación. Para máquinas DLP pueden medirse y calibrarse escalas de grises al final de cada construcción. Adicionalmente a esto pueden facilitarse propiedades de material y/o foto-propiedades en relación a la máquina de fabricación, y un módulo de control de procedimiento de máquina puede usar estos parámetros para adaptar los parámetros de máquina (por ejemplo potencia, escala de grises, etc.), para compensar la variabilidad de las propiedades de material. Mediante el cambio del control de procedimiento para la máquina de fabricación puede conseguirse una variabilidad más baja en relación a la precisión de carga y tensión propia.

En numerosas formas de realización se mantienen las variables ambientales (por ejemplo temperatura, resistencia, luz solar o exposición frente a otras fuentes de energía/curado) en un intervalo estrecho para reducir la variabilidad en relación a espesor del dispositivo y/u otras propiedades. Dado el caso pueden ajustarse los parámetros de máquina para compensar variables ambientales.

En numerosas formas de realización, el mecanizado posterior de dispositivos comprende procedimientos de limpieza, curado posterior y/o separación de soportes. Los parámetros de mecanizado posterior relevantes pueden comprender pureza del agente de limpieza, presión y/o temperatura de limpieza, duración de limpieza, energía y/o duración de curado posterior y/o tipo del procedimiento de separación de soportes. Estos parámetros pueden medirse y ajustarse como parte de un esquema de control de procedimiento. Adicionalmente a esto pueden variarse las propiedades físicas del dispositivo mediante modificación de los parámetros de mecanizado posterior. La adaptación de parámetros de máquina de mecanizado posterior puede facilitar otra posibilidad para la compensación de la variabilidad en relación a propiedades de material y/o propiedades de máquina.

La configuración de los dispositivos ortodónticos en el presente documento puede determinarse de acuerdo con un

plan de tratamiento para un paciente, por ejemplo de acuerdo con un plan de tratamiento que comprende el tratamiento sucesivo con una multiplicidad de dispositivos, que posicionan de nuevo los dientes gradualmente. La planificación de tratamiento y/o procedimientos de fabricación de dispositivo basados en ordenador pueden aplicarse para facilitar la configuración y fabricación de dispositivos. Por ejemplo puede configurarse uno o pueden configurarse varios de los componentes de dispositivo, que se describen en el presente documento, digitalmente y pueden fabricarse con el uso de dispositivos de fabricación controlados por ordenador (por ejemplo fresadoras de Computer-Numerical-Control (CNC), prototipado rápido controlado por ordenador, tal como por ejemplo impresión 3D, etc.). Los procedimientos basados en ordenador, que se presentan en el presente documento, pueden mejorar la precisión, flexibilidad y comodidad de la fabricación de los dispositivos.

La **figura 2** muestra un procedimiento 200 para la configuración de un dispositivo ortodóntico que va a fabricarse mediante fabricación directa de acuerdo con las formas de realización. El procedimiento 200 puede aplicarse a cualquier forma de realización discrecional de los dispositivos ortodónticos descritos en el presente documento. Algunas o todas las etapas del procedimiento 200 pueden realizarse mediante un sistema de procesamiento de datos adecuado discrecional o un dispositivo de procesamiento de datos adecuado discrecional, por ejemplo uno o varios procesadores que se han configurado mediante comandos adecuados.

En la etapa 210 se determina una trayectoria de movimiento para el movimiento de uno o varios dientes desde una disposición de partida hacia una disposición objetivo. La disposición de partida puede determinarse por medio de una impresión o de un escaneado de los dientes o del tejido bucal del paciente, por ejemplo con el uso de mordidas de cera, escaneado de contacto directo, obtención de imágenes de rayos X, obtención de imágenes tomográficas, obtención de imágenes sonográficas y otros procedimientos para la obtención de información con respecto a la posición y estructura de los dientes, mandíbula, encía y otros tejidos relevantes desde el punto de vista ortodóntico. Por medio de los datos registrados puede deducirse un conjunto de datos digitales, que representa la disposición de partida de los dientes y otros tejidos del paciente (por ejemplo antes del tratamiento). Dado el caso, el conjunto de datos de partida se procesa para separar uno de otro los componentes de tejido. Por ejemplo pueden generarse estructuras de datos que representan digitalmente coronas de dientes individuales. Ventajosamente pueden crearse modelos digitales de todos los dientes, incluyendo superficies y estructuras de raíz ocultas medidas o extrapoladas, así como las estructuras circundantes de tejido óseo y blando.

La disposición objetivo de los dientes (por ejemplo un resultado deseado y pretendido del tratamiento ortodóntico) puede adquirirse por el médico de tratamiento en forma de una prescripción, puede calcularse por medio de principios fundamentales de la ortodoncia y/o puede extrapolarse por medio de ordenador por medio de una prescripción clínica. Con una descripción de las posiciones finales deseadas de los dientes y una representación digital de los propios dientes pueden indicarse la posición final y la geometría de superficie de cada diente para crear un modelo completo de la disposición de dientes en el momento del final deseado del tratamiento.

Si existe para cada diente una posición de partida y una posición objetivo, puede definirse una trayectoria de movimiento para el movimiento de cada diente. En algunas formas de realización están configuradas las trayectorias de movimiento para mover los dientes a ser posible rápidamente con los menos desvíos posibles para llevar éstos desde sus posiciones de partida hacia las posiciones finales deseadas. Las trayectorias de dientes pueden dividirse dado el caso y los segmentos individuales pueden calcularse de modo que el movimiento de cada diente dentro de un segmento permanezca dentro de los valores límite del desplazamiento lineal y de giro. De esta manera pueden representar los puntos finales de cada segmento de trayectoria un nuevo posicionamiento clínicamente realizable y la suma de los puntos finales de segmentos puede representar una sucesión clínicamente realizable de posiciones de dientes, de modo que el movimiento de un punto hacia el siguiente en la sucesión no provoque ninguna colisión de los dientes.

En la etapa 220 se determina un sistema de fuerza para producir el movimiento de un diente o de varios dientes a lo largo de la trayectoria de movimiento. Un sistema de fuerza puede comprender una o varias fuerzas y/o uno o varios momentos de giro. Distintos sistemas de fuerza pueden producir distintos tipos de movimientos del diente, tal como por ejemplo vuelco, desplazamiento, giro, desplazamiento hacia fuera, desplazamiento hacia dentro, movimiento de raíz etc. Pueden aplicarse principios biomecánicos, procedimientos de creación de modelos, procedimientos de cálculo/medición de fuerzas y similares, incluyendo el conocimiento y los planteamientos que se usan en el campo de la ortodoncia habitualmente, para determinar el sistema de fuerza adecuado que puede aplicarse sobre los dientes para conseguir el movimiento del diente. En la determinación del sistema de fuerza que va a aplicarse pueden considerarse fuentes incluyendo la bibliografía, sistemas de fuerza determinados mediante experimentos o creación de modelos virtual, creación de modelos basada en ordenador, experiencia clínica, la minimización de fuerzas indeseadas, etc.

La determinación del sistema de fuerza puede comprender limitaciones en relación a las fuerzas permitidas, tal como por ejemplo direcciones y órdenes de magnitud permitidas, así como movimientos deseados que deben producirse mediante las fuerzas ejercidas. Por ejemplo, en la fabricación de expansores de paladar pueden ser deseables distintas estrategias de movimiento para distintos pacientes. La magnitud de fuerza que es necesaria para ensanchar el paladar puede depender, por ejemplo, de la edad del paciente, dado que los pacientes muy jóvenes tienen posiblemente la sutura palatina aún no formada completamente. Según esto, en el caso de pacientes jóvenes

y aquellos con sutura palatina no cerrada completamente puede conseguirse el ensanchamiento del paladar con órdenes de magnitud de fuerza más bajos. Un movimiento más lento del paladar puede ayudar a este respecto a que crezca el hueso que llena la sutura que se ensancha. En otros pacientes puede ser deseable un ensanchamiento más rápido, lo que puede conseguirse mediante la aplicación de fuerzas mayores. Estos requerimientos pueden considerarse según la necesidad para seleccionar la estructura y materiales para dispositivos; por ejemplo mediante la elección de expansores de paladar que pueden ejercer fuertes fuerzas, para abrir la sutura palatina y/o para producir un rápido ensanchamiento del paladar. Las etapas del dispositivo posteriores pueden configurarse de modo que éstas ejerzan distintas magnitudes de fuerza, donde por ejemplo se aplica en primer lugar una gran fuerza para abrir la sutura y entonces se aplican fuerzas más pequeñas para mantener abierta la sutura o ensanchar el paladar y/o el arco palatino de manera graduada.

La determinación del sistema de fuerza puede comprender una creación de modelo de las estructuras faciales del paciente, tal como por ejemplo de la estructura esquelética de la mandíbula y paladar. Los datos de escaneo del paladar y del arco, tal como por ejemplo datos de rayos X o datos de escaneo 3D óptico, pueden usarse para determinar parámetros del sistema esquelético y muscular de la boca del paciente, para determinar fuerzas que sean suficientes para proporcionar una expansión deseada del paladar y/o arco. En algunas formas de realización puede medirse el espesor y/o densidad de la sutura en el centro del paladar o puede dictarse por un médico de tratamiento. En otras formas de realización, el médico de tratamiento puede determinar un tratamiento adecuado basándose en las propiedades fisiológicas del paciente. Por ejemplo pueden estimarse las propiedades del paladar también debido a factores tal como la edad del paciente; por ejemplo los pacientes juveniles jóvenes necesitan normalmente fuerzas más bajas para ensanchar la sutura que los pacientes mayores, dado que la sutura en los pacientes más jóvenes aún no está formada completamente.

En la etapa 230 se determina la configuración de un expansor de arco o de paladar para un dispositivo ortodóntico, que está configurado para generar el sistema de fuerza. La determinación de la configuración del expansor de arco o de paladar, la geometría del dispositivo, la composición y/o propiedades del material puede realizarse con la aplicación de un entorno de simulación de tratamiento o de aplicación de fuerza. Un entorno de simulación puede comprender, por ejemplo, sistemas de creación de modelo por ordenador, sistemas biomecánicos o dispositivos y similares. Dado el caso pueden generarse modelos digitales del dispositivo y/o de los dientes, tal como por ejemplo modelos de elementos finitos. Los modelos de elementos finitos pueden crearse con el uso de un software de aplicación de programa informático, que pueden adquirirse por distintos proveedores. Para la creación de modelos geométricos sólidos pueden usarse programas de ingeniería asistidos por ordenador (CAE) o de diseño asistidos por ordenador (CAD), tal como por ejemplo el producto de software Auto-CAD® de Autodesk, Inc., de San Rafael, CA. Para la creación de modelos de elementos finitos y sus análisis pueden usarse productos de programa de distintos proveedores, incluyendo el paquete de análisis de elementos finitos de ANSYS, Inc., de Canonsburg, PA, y productos de software de SIMULIA (Abaqus) de Dassault Systemes de Waltham, MA.

Dado el caso pueden seleccionarse uno o varios diseños de expansores de arco o paladar para ensayos o creación de modelos de fuerza. Tal como se ha mencionado anteriormente, un movimiento de diente deseado así como un sistema de fuerza necesario o deseado para la producción del movimiento de diente deseado pueden identificarse. Con el uso del entorno de simulación puede analizarse un diseño candidato de expansor de arco o de paladar, o puede crearse un correspondiente modelo para determinar un sistema de fuerza real que resulte del uso del dispositivo candidato. Dado el caso pueden realizarse una o varias modificaciones de un dispositivo candidato y puede analizarse una creación de modelo de fuerza adicionalmente tal como se ha descrito, por ejemplo para determinar gradualmente la configuración del dispositivo que genera el sistema de fuerza deseado.

En la etapa 240 se crean comandos para la fabricación del dispositivo ortodóntico, que comprende el diseño de expansor de arco o de paladar. Los comandos pueden estar configurados de modo que se controle un sistema de fabricación o un dispositivo de fabricación de modo que se genere el dispositivo ortodóntico con el diseño determinado de expansor de arco o de paladar. En algunas formas de realización están configurados los comandos de modo que el dispositivo ortodóntico se genera mediante fabricación directa (por ejemplo estereolitografía, sinterización por láser selectiva, modelado por deposición fundida, impresión 3D, fabricación directa continua, fabricación directa a partir de varios materiales etc.) de acuerdo con los distintos procedimientos presentados en el presente documento. En formas de realización alternativas pueden estar configurados los comandos para la fabricación indirecta del dispositivo, por ejemplo mediante termoconformado.

El procedimiento 200 puede comprender las etapas adicionales: 1) el arco superior y paladar del paciente se escanea por vía intraoral, para registrar datos tridimensionales del paladar y del arco superior. 2) El perfil de forma tridimensional del dispositivo se determina para facilitar estructuras de distancia y engrane de dientes tal como se describe en el presente documento.

Aunque las etapas anteriormente descritas ilustran un procedimiento 200 para la configuración de un dispositivo ortodóntico de acuerdo con algunas formas de realización, son evidentes algunas variaciones para los expertos en el campo de la invención basándose en la enseñanza descrita en el presente documento. Algunas de las etapas pueden comprender etapas subordinadas. Algunas de las etapas pueden repetirse con frecuencia de manera discrecional. Una o varias etapas del procedimiento 200 pueden realizarse con un sistema de fabricación

discrecional o un dispositivo de fabricación discrecional, tal como por ejemplo con las formas de realización descritas en el presente documento. Algunas de las etapas pueden ser opcionales y el orden de las etapas puede variar según se desee.

5 La **figura 3** muestra un procedimiento 300 para la planificación digital de un tratamiento ortodóntico y/o para la configuración o fabricación de un dispositivo de acuerdo con las formas de realización. El procedimiento 300 puede aplicarse en un procedimiento de tratamiento discrecional de los procedimientos de tratamiento descritos en el presente documento y puede realizarse mediante un sistema de procesamiento de datos adecuado discrecional.

10 En la etapa 310 se obtiene una representación digital de los dientes de un paciente. La representación digital puede comprender datos de topografía de superficie para la cavidad bucal del paciente (incluyendo dientes, encía, etc.). Los datos de topografía de superficie pueden registrarse mediante escaneado directo de las cavidades bucales, por medio de un modelo físico (positivo o negativo) de las cavidades bucales o mediante una impresión de las cavidades bucales con el uso de un dispositivo de escaneado adecuado (por ejemplo de un escáner manual, de un escáner de sobremesa, etc.).

15 En la etapa 320 se crean una o varias etapas de tratamiento basándose en la representación digital de los dientes. Las etapas de tratamiento pueden ser etapas de reposicionamiento graduales de un procedimiento de tratamiento ortodóntico, que está configurado de modo que uno o varios de los dientes del paciente se muevan desde una disposición de partida hacia una disposición objetivo. Por ejemplo pueden determinarse las etapas de tratamiento mediante la determinación de la disposición de dientes de partida, que se ha indicado por la representación digital, la determinación de una disposición de dientes objetivo y la determinación de trayectorias de movimiento de uno o varios dientes en la disposición de partida, que es necesaria para conseguir la disposición objetivo de los dientes. La trayectoria de movimiento puede optimizarse basándose en la minimización de la distancia total del movimiento, evitándose colisiones entre dientes, evitándose movimientos de dientes que son difíciles de realizar o aplicándose otros criterios adecuados.

20 En la etapa 330 se fabrica al menos un dispositivo ortodóntico basándose en las etapas de tratamiento determinadas. Por ejemplo puede fabricarse un conjunto de dispositivos, que se corresponden en cada caso de acuerdo con una disposición de dientes determinada mediante las etapas de tratamiento, de modo que los dispositivos pueden llevarse por el paciente uno tras otro, para posicionar de nuevo gradualmente los dientes desde la disposición de partida hacia la disposición objetivo. El conjunto de dispositivos puede comprender uno o varios de los dispositivos ortodónticos descritos en el presente documento. La fabricación del dispositivo puede comprender la configuración de un modelo digital del dispositivo, que se usa como entrada para un sistema de fabricación controlado por ordenador. El dispositivo puede fabricarse con aplicación de procedimientos de fabricación directa, procedimientos de fabricación indirecta o combinaciones de los mismos según se desee.

25 En algunos casos puede ser que no sea necesario realizar varias disposiciones o etapas de tratamiento para configurar y/o fabricar un dispositivo. Tal como se representa mediante la línea discontinua en la **figura 3**, pueden comprender la configuración y/o fabricación de un dispositivo ortodóntico y posiblemente un tratamiento ortodóntico determinado el uso de una representación de los dientes del paciente (por ejemplo la recepción de una representación digital de los dientes del paciente 310), seguido de la configuración y/o fabricación de un dispositivo ortodóntico basándose en una representación de los dientes del paciente en la disposición representada mediante la representación recibida.

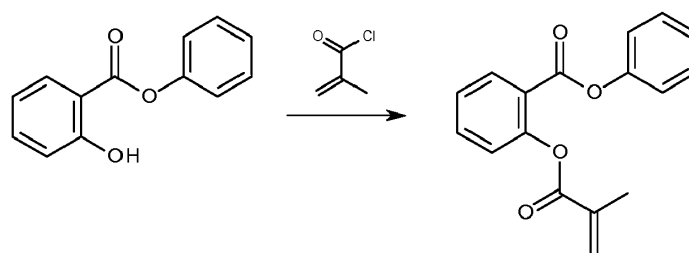
45 EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se indican con el fin de la ilustración de distintas formas de realización de la invención y no deben limitar la presente divulgación de ninguna manera. Los presentes ejemplos junto con los procedimientos descritos en el presente documento en la forma dada son representativos para algunas formas de realización, son a modo de ejemplo y no han de entenderse como limitaciones del alcance de protección de la invención. Modificaciones de esto y otros usos, que están comprendidos en el espíritu de la invención, tal como se define mediante el alcance de protección de las reivindicaciones, se revelan por expertos en el campo de la invención.

55 Todos los productos químicos se adquirieron de fuentes comerciales y se usaron sin purificación, si no se indica lo contrario.

Los espectros de RMN-¹H y RMN-¹³C se registraron en un espectrómetro de TF-RMN BRUKER-AC-E-200 o un espectrómetro de TF-RMN BRUKER-Avance-DRX-400. Los desplazamientos químicos están indicados en ppm (s: singulete, d: doblete, t: triplete, q: cuarteto, m: multiplete). Los disolventes usados eran cloroformo deuterado (CDCl₃, 99,5 % de deuterización) y DMSO deuterado (d₆-DMSO, 99,8 % de deuterización).

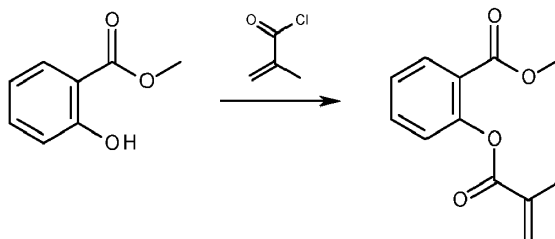
Ejemplo de referencia 1: síntesis de 2-(metacriloiloxi)benzoato de fenilo (Ref1).



Ref1

- Se disolvieron 4,28 g (20 mmol) de salicilato de fenilo y 3,34 g (33 mmol) de trietilamina en 50 ml de CH₂Cl₂ seco en un matraz redondo de tres cuellos de 100 ml, se lavaron de manera exhaustiva con Ar y se enfriaron hasta -15 °C. Mientras tanto se disolvieron 2,30 g (22 mmol) de cloruro de metacrililo recién destilado en 20 ml de CH₂Cl₂ seco, también se lavaron con Ar y entonces se gotearon en el intervalo de 1 h a la mezcla de reacción, sin sobrepasar una temperatura de 0 °C. Después de que se hubiera finalizado la adición, se agitó la mezcla de reacción durante 1 hora a una temperatura por debajo de 0 °C y entonces se calentó lentamente hasta temperatura ambiente y se agitó durante 18 h, tras lo que se había formado un precipitado que se separó por filtración. El filtrado se lavó dos veces con agua, tres veces con HCl al 10 % acuoso y dos veces con solución de cloruro de sodio. Entonces se secó la fase orgánica en Na₂SO₄, se filtró a través de un lecho de sílice y se estabilizó con 250 ppm de BHT y entonces se separó por evaporación el disolvente. Los cristales blancos resultantes se recrystalizaron en dietiléter para obtener 5,10 g (90 %) de **Ref1**. P.f.: 99-100 °C; ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃; δ, ppm): 8,22 (d, 1H; Ar-H), 7,63 (t, 1H; Ar-H), 7,37 (m, 3H; Ar-H), 7,27-7,11 (m, 4H; Ar-H), 6,36 (s, 1H; =CH₂), 5,70 (m, 1H; =CH₂), 2,03 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃); APT-¹³C-RMN (50,3 MHz, CDCl₃; δ, ppm): 166,0 (C4), 163,2 (C4), 151,3 (C4), 150,7 (C4), 135,6 (C4), 134,5 (C3), 132,4 (C3), 129,6 (C3), 127,9 (C2), 126,2 (C3), 126,1 (C1), 124,2 (C3), 123,1 (C4), 121,8 (C3), 18,5 (C1).

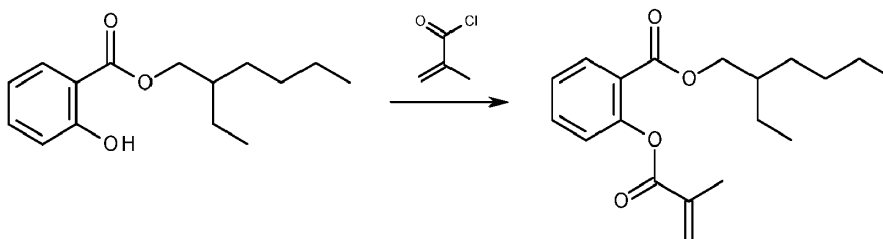
Ejemplo de referencia 2: síntesis de 2-(metacrililoiloxy)benzoato de metilo (Ref2).



Ref2

- La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 3,04 g (20 mmol) de salicilato de metilo, con excepción de la purificación del producto bruto tras la evaporación del disolvente, que se realizó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), para obtener 3,72 g (84 %) de **Ref2** como líquido transparente. ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃; δ, ppm): 8,03 (d, 1H; Ar-H), 7,55 (t, 1H; Ar-H), 7,30 (t, 1H; Ar-H), 7,15 (d, 1H; Ar-H), 6,37 (s, 1H; =CH₂), 5,77 (m, 1H; =CH₂), 3,82 (s, 3H; COO-CH₃), 2,09 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃); APT-¹³C-RMN (50,3 MHz, CDCl₃; δ, ppm): 166,0 (C4), 165,0 (C4), 150,9 (C4), 135,8 (C4), 133,8 (C3), 131,8 (C3), 127,4 (C2), 126,0 (C3), 123,9 (C3), 123,4 (C4), 52,2 (C3), 18,4 (C1).

Ejemplo de referencia 3: síntesis de 2-(metacrililoiloxy)benzoato de 2-etilhexilo (Ref3).



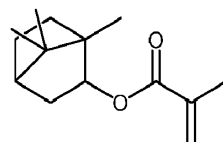
Ref3

- La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 5,02 g (20 mmol) de salicilato de 2-etilhexilo, incluyendo la purificación del producto bruto tras la evaporación del disolvente por medio de cromatografía en sílice

(eluyente PE:EE = 6:1), para obtener 5,29 g (83 %) de **Ref3** como líquido transparente. $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,01 (d, 1H; Ar-H), 7,50 (t, 1H; Ar-H), 7,28 (t, 1H; Ar-H), 7,11 (d, 1H; Ar-H), 6,37 (d, 1H; $=\text{CH}_2$), 5,75 (d, 1H; $=\text{CH}_2$), 4,16 (d, 2H; COO-CH_2), 2,07 (s, 3H; $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,64 (m, 1H, $\text{COO-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2)_2$), 1,42-1,25 (m, 8H), 0,88 (t, 6H; $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$); $\text{APT-}^{13}\text{C-RMN}$ (50,3 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 165,9 (C4), 164,7 (C4, CO), 150,9 (C4, CO), 135,8 (C4), 133,6 (C1), 131,7 (C1), 129, (C4), 127,5 (C2), 125,9 (C1), 123,9 (C1), 67,6 (C2), 38,8 (C3), 30,4 (C2), 29,0 (C2), 23,8 (C2), 23,0 (C3), 14,1 (C1), 11,0 (C1).

Ejemplo de referencia 4: metacrilato de isobornilo (Ref4).

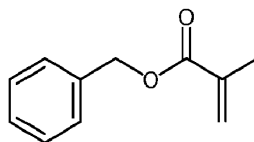
10 Como ejemplo de referencia 4 se adquirió metacrilato de isobornilo (**Ref4**) que puede obtenerse de Sigma Aldrich.



Ref4

Ejemplo de referencia 5: metacrilato de bencilo (Ref5).

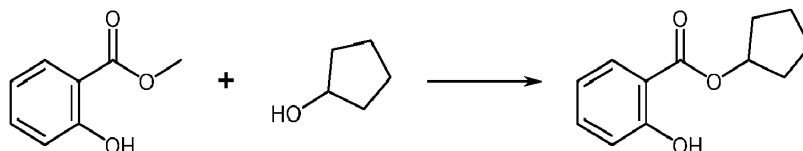
15 Como ejemplo de referencia 5 se adquirió metacrilato de bencilo (**Ref5**) de TCI.



Ref5

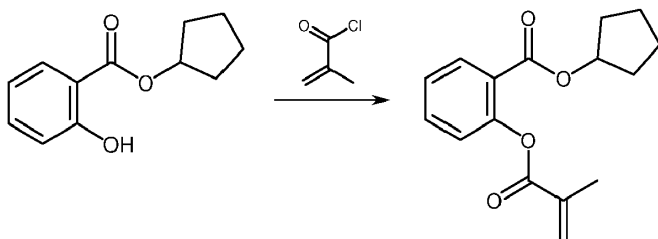
20 **Ejemplo 1: síntesis de 2-(metacrililoixi)benzoato de ciclopentilo (metacrilato de salicilato de ciclopentilo) (1).**

Etapla 1: Preparación de salicilato de ciclopentilo.



25 Se calentaron 3,45 g (40 mmol) de pentanol y 1,15 g (50 mmol) de sodio metálico con agitación hasta 130 °C, hasta que se haya conseguido una homogeneidad de la masa fundida. Entonces se añadieron 4,57 g (30 mmol) de salicilato de metilo. Metanol, que se había formado como producto secundario, se separó por destilación. Tras finalizar la destilación se dejó enfriar la reacción hasta temperatura ambiente. El sólido marrón rojizo, amorfo
30 resultante se disolvió en CH_2Cl_2 y los componentes insolubles se separaron por filtración tras 4 h. El disolvente se evaporó, para obtener 6,24 g de un producto bruto marrón rojizo que se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), lo que dio como resultado 1,92 g (30 %) de salicilato de ciclopentilo como líquido transparente. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 10,92 (s, 1H; Ar-OH) 7,81 (d, 1H; Ar-H), 7,43 (t, 1H; Ar-H), 6,97 (d, 1H; Ar-H), 6,86 (t, 1H; Ar-H), 5,43 (m, 1H; COO-CH), 2,01-1,57 (m, 8H); $\text{APT-}^{13}\text{C-RMN}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , δ , ppm):
35 170,1 (C4, CO), 161,8 (C4, CO), 135,5 (C3), 130,0 (C3), 119,1 (C3), 117,6 (C3), 113,1 (C4), 78,5 (C3), 48,7 (C4), 32,8 (C2), 23,9 (C2).

Etapla 2: Preparación de metacrilato de salicilato de ciclopentilo (1).



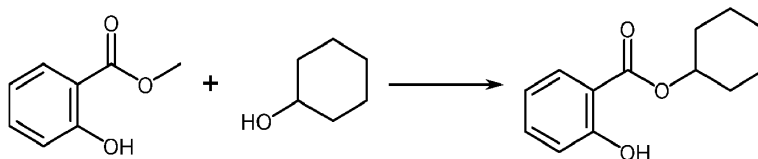
(1)

40

La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 1,84 g (9 mmol) de salicilato de ciclopentilo y el producto bruto se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), lo que dio como resultado 2,15 g (87 %) del compuesto del título (1) como líquido transparente, que se había estabilizado antes de la evaporación de los disolventes mediante adición de 250 ppm de BHT. ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,00 (d, 1H; Ar-H), 7,53 (t, 1H; Ar-H), 7,29 (t, 1H; Ar-H), 7,12 (d, 1H; Ar-H), 6,39 (s, 1H; =CH₂), 5,78 (s, 1H; =CH₂), 5,33 (s, 1H; COO-CH-), 2,08 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 1,94-1,50 (m, 8H).

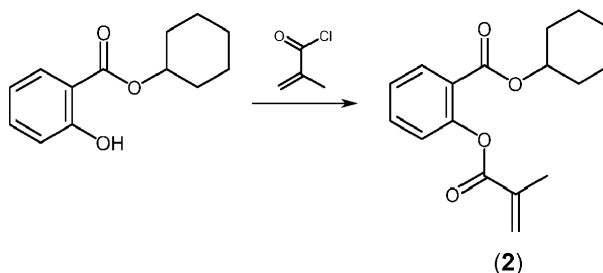
Ejemplo 2: síntesis de 2-(metacrililoixi)benzoato de ciclohexilo (metacrilato de salicilato de ciclohexilo) (2).

Etapa 1: Preparación de salicilato de ciclohexilo.



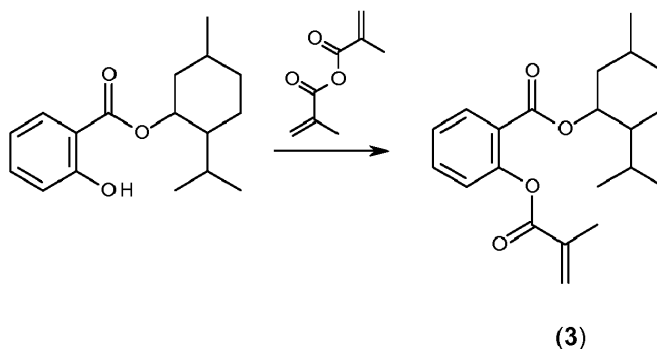
Salicilato de ciclohexilo se preparó de acuerdo con las instrucciones de síntesis del ejemplo (1) (etapa 1) mediante reacción de 4,00 g (40 mmol) de ciclohexanol, 1,15 g (50 mmol) de sodio metálico y 6,85 g (45 mmol) de salicilato de metilo. El producto bruto marrón se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), lo que dio como resultado 3,80 g (33 %) de salicilato de ciclohexilo como líquido transparente. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 10,94 (s, 1H; Ar-OH) 7,87 (d, 1H; Ar-H), 7,44 (t, 1H; Ar-H), 6,98 (d, 1H; Ar-H), 6,87 (t, 1H; Ar-H), 5,07 (sept, 1H; COO-CH-), 1,98-1,93 (m, 2H), 1,84-1,78 (m, 2H), 1,66-1,33 (m, 6H); APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 169,8 (C4, CO), 161,8 (C4, CO), 135,6 (C3), 130,0 (C3), 119,1 (C3), 117,6 (C3), 113,2 (C4), 73,9 (C3), 31,6 (C2), 25,5 (C2), 23,7 (C2).

Etapa 2: Preparación de metacrilato de salicilato de ciclohexilo (2).



La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 3,30 g (15 mmol) de salicilato de ciclohexilo, 16 mmol de cloruro de metacrililo y 22 mmol de trietilamina. La purificación del producto bruto se realizó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), lo que dio como resultado 3,45 g (80 %) del compuesto del título (2) como líquido transparente, que se había estabilizado antes de la evaporación de los disolventes mediante adición de 250 ppm de BHT. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,03 (d, 1H; Ar-H), 7,55 (t, 1H; Ar-H), 7,32 (t, 1H; Ar-H), 7,13 (d, 1H; Ar-H), 6,40 (s, 1H; =CH₂), 5,80 (s, 1H; =CH₂), 4,95 (sept, 1H; COO-CH-), 2,10 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 1,95-1,91 (m, 2H), 1,78-1,75 (m, 2H), 1,62-1,24 (m, 6H); APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 165,9 (C4, CO), 164,2 (C4, CO), 150,7 (C4), 135,9 (C4), 133,5 (C3), 131,9 (C3), 127,7 (C2), 126,0 (C3), 124,5 (C4), 123,8 (C3), 73,7 (C3), 31,7 (C2), 25,5 (C2), 24,0 (C2), 18,5 (C1).

Ejemplo 3: síntesis de 2-(metacrililoixi)-benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (metacrilato de salicilato de mentilo) (3).

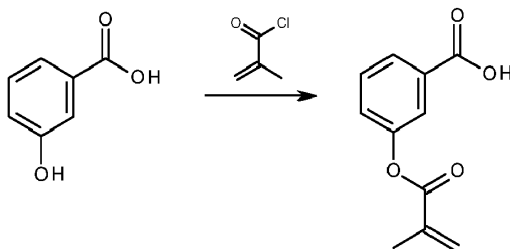


Se introdujeron 5,55 g de salicilato de mentilo (20 mmol), 5,27 g de anhídrido de ácido metacrílico (34 mmol) y 0,12 g de dimetilaminopiridina (1 mmol, DMAP) en un matraz redondo de 50 ml. El matraz se lavó con Ar, se calentó hasta 120 °C (temperatura de baño de aceite) y se agitó durante 24 h. La reacción se monitorizó por medio de DC.

5 Con conversión completa se separaron por destilación el anhídrido de ácido metacrílico en exceso y productos secundarios a vacío. El producto bruto se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), para obtener 5,67 g (83 %) del compuesto del título (**3**) como líquido transparente, que se estabilizó con el uso de 250 ppm de BHT. ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,01 (d, 1H; Ar-H), 7,52 (t, 1H; Ar-H), 7,29 (t, 1H; Ar-H), 7,29 (d, 1H; Ar-H), 6,39 (d, 1H; =CH₂), 5,78 (d, 1H; =CH₂), 4,87 (q, 1H; COO-CH-(CH₂)₂), 2,08 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 1,93-1,00 (m, 9H) 0,84 (d, 6H; (CH₂)₂-CH-(CH₃)₂), 0,75 (d, 3H; (CH₂)₂-CH-CH₃); APT-¹³C-RMN (50,3 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 165,7 (C4, CO), 164,2 (C4, CO), 150,6 (C4), 135,7 (C4), 133,4 (C3), 131,7 (C3), 128,9 (C4), 127,4 (C2), 125,9 (C3), 123,8 (C3), 74,9 (C3), 47,1 (C3), 40,8 (C2), 34,3 (C2), 31,4 (C3), 26,1 (C3), 23,3 (C2), 22,0 (C1), 20,8 (C1), 18,4 (C1), 16,1 (C1).

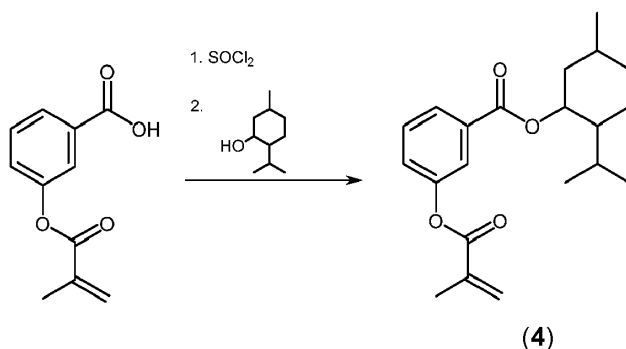
15 **Ejemplo 4:** síntesis de 3-(metacrililoiloxi)-benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (3-(metacrililoiloxi)benzoato de mentilo) (**4**).

Etapa 1: Preparación de ácido 3-(metacrililoiloxi)benzoico.



20 En primer lugar se preparó una solución básica de 2,40 g (60 mmol) de hidróxido de sodio en 50 ml de agua desionizada, donde se disolvieron 4,15 g (30 mmol) de ácido benzoico. A esta solución se añadió gota a gota una solución de 3,46 g (33 mmol) de cloruro de metacrililoilo recién destilado en 20 ml de dioxano seco con agitación vigorosa de 30 minutos. Después de que se hubiera finalizado la adición, se agitó la reacción a temperatura ambiente durante 5 h y se acidificó con ácido clorhídrico (10 %), precipitándose un sólido blanco, que se separó por filtración, se lavó con ácido clorhídrico (10 %, 1 x 50 ml) y agua desionizada caliente (3 x 50 ml) y finalmente se recristalizó en etanol para obtener ,21 g (68 %) del compuesto del título como sólido blanco. ¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 13,00 (s, 1H; -COOH), 7,98 (d, 1H; Ar-H), 7,77 (t, 1H; Ar-H), 7,46 (t, 1H; Ar-H), 7,28 (m, 1H; Ar-H), 6,38 (s, 1H; =CH₂), 5,77 (t, 1H; =CH₂), 2,07 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃); APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 166,5 (C4, CO), 165,2 (C4, CO), 150,6 (C4), 135,1 (C4), 132,4 (C3), 129,9 (C3), 128,0 (C2), 126,7 (C3), 126,4 (C4), 122,6 (C3), 18,0 (C1).

35 Etapa 2: Preparación de 3-(metacrililoiloxi)benzoato de mentilo (**4**).

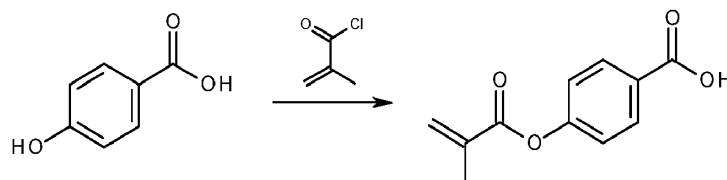


40 Se disolvió ácido 3-(metacrililoiloxi)benzoico (2,49 g, 12 mmol) en 20 ml de cloruro de tionilo y se añadió una gota de DMF. Esta solución se calentó a reflujo durante 3 h, con lo cual se separó por destilación el cloruro de tionilo en exceso. El cloruro de 3-(metacrililoiloxi)benzoilo así obtenido se disolvió en diclorometano seco (20 ml) y se añadió gota a gota a una solución de 3,3,5-trimetilciclohexanol (3,13 g, 20 mmol) y piridina (3,2 g, 40 mmol) en 50 ml de diclorometano seco a 0 °C. Tras la adición se calentó la reacción hasta temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Un precipitado blanco que se había formado se separó por filtración y el filtrado se lavó con ácido clorhídrico (10 %, 3 x 30 ml), agua desionizada (1 x 30 ml) y solución de cloruro de sodio (2 x 30 ml). La fase orgánica se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y se concentró hasta sequedad. El producto bruto se purificó por medio de cromatografía en columna (SiO₂, PE:EE = 6:1), para obtener 2,02 g (49 %) de (**4**) como líquido transparente. ¹H-RMN (400 MHz,

CDCl₃, δ, ppm): 7,95 (d, 1H; Ar-H), 7,77 (t, 1H; Ar-H), 7,46 (t, 1H; Ar-H), 7,30 (m, 1H; Ar-H), 6,37 (s, 1H; =CH₂), 6,58 (t, 1H; =CH₂), 4,96 (m, 1H; COO-CH-), 2,06 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 2,00-0,77 (m, 18H); APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 165,7 (C4, CO), 165,2 (C4, CO), 151,0 (C4), 135,7 (C4), 132,5 (C4), 129,4 (C3), 127,7 (C2), 127,0 (C3), 126,3 (C3), 122,9 (C3), 75,2 (C3), 47,3 (C3), 41,1 (C2), 34,4 (C2), 31,5 (C3), 26,5 (C3), 23,6 (C2), 22,1 (C1), 20,9 (C1), 18,4 (C1), 16,6 (C1).

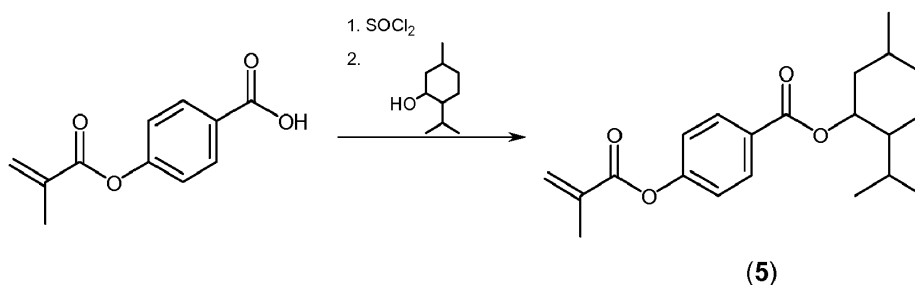
Ejemplo 5: síntesis de 4-(metacrililoixi)-benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (4-(metacrililoixi)benzoato de mentilo) (5).

10 Etapa 1: Preparación de ácido 4-(metacrililoixi)benzoico.



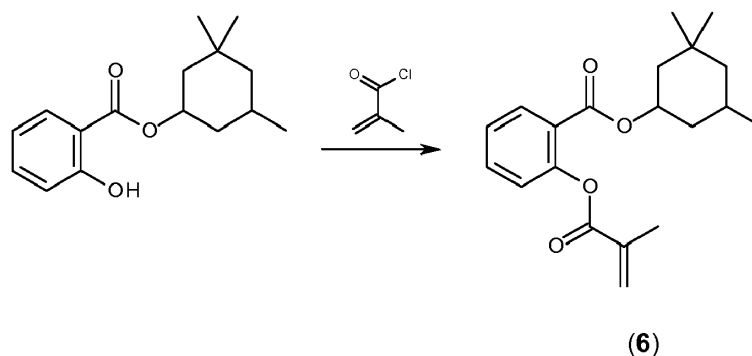
15 La preparación era similar al ejemplo 4 (etapa 1), donde se usaron 4,14 g (30 mmol) de ácido 4-hidroxibenzoico y el producto bruto se purificó mediante recristalización en etanol, lo que dio como resultado 4,01 g (65 %) del compuesto del título como sólido blanco. ¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 13,04 (s, 1H; -COOH), 8,03 (d, 2H; Ar-H), 7,33 (d, 2H; Ar-H), 6,30 (s, 1H; =CH₂), 5,93 (t, 1H; =CH₂), 2,10 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃); APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 166,6 (C4, CO), 164,9 (C4, CO), 154,1 (C4), 135,7 (C4), 130,9 (C3), 128,4 (C2), 128,2 (C4), 122,0 (C3), 18,0 (C1).

20 Etapa 2: Preparación de 4-(metacrililoixi)benzoato de homomentilo (5).



25 La preparación era similar al ejemplo 4 (etapa 2), donde se usaron 2,51 g (12 mmol) de ácido 4-(metacrililoixi)benzoico y el producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, PE:EE = 6:1), lo que dio como resultado 2,71 g (66 %) de (5) como líquido transparente incoloro. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,12 (d, 2H; Ar-H), 7,22 (d, 2H; Ar-H), 6,37 (s, 1H; =CH₂), 5,79 (t, 1H; =CH₂), 4,95 (m, 1H; COO-CH-), 2,07 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 2,00-0,78 (m, 18H); APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 165,4 (C4, 2xCO*), 154,5 (C4), 135,7 (C4), 131,2 (C3), 128,4 (C2), 127,8 (C4), 121,7 (C3), 75,1 (C3), 47,4 (C3), 41,1 (C2), 34,4 (C2), 31,5 (C3), 26,6 (C3), 23,7 (C2), 22,1 (C1), 20,9 (C1), 18,4 (C1), 16,6 (C1). (*solapamiento de 2 picos de CO se confirmó por medio de HMQC-RMN.).

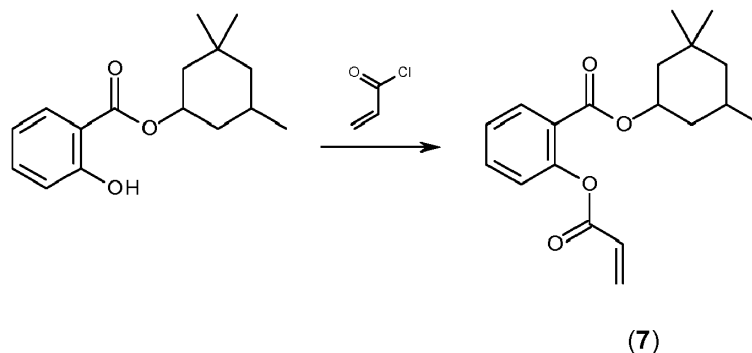
35 **Ejemplo 6:** síntesis de 2-(metacrililoixi)-benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (metacrilato de salicilato de homomentilo) (6).



La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 7,89 g (30 mmol) de salicilato de

homomentilo (salicilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo; mezcla de isómeros cis y trans) y el producto bruto se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), para obtener 8,00 g (81 %) del compuesto del título (**6**) como líquido transparente, que se estabilizó con el uso de 250 ppm de BHT. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,00 (d, 1H; Ar-H), 7,54 (t, 1H; Ar-H), 7,30 (t, 1H; Ar-H), 7,10 (d, 1H; Ar-H), 6,40 (d, 1H; =CH₂), 5,80 (d, 1H; =CH₂), 5,30-5,05 (m, 1H; COO-CH-(CH₂)₂), 2,10 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 1,76-1,00 (m, 7H) 0,96 (d, 6H; (CH₂)₂-CH-(CH₃)₂), 0,90 (d, 3H; (CH₂)₂-CH-CH₃); APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 165,7 (C4, CO), 164,3 (C4, CO), 150,6 (C4), 135,8 (C4), 133,4 (C3), 131,9 (C3), 127,6 (C2), 125,9 (C3), 124,5 (C4), 123,8 (C3), 72,0 (C3), 47,6 (C2), 43,9 (C2), 40,4 (C2), 33,1 (C3), 32,3 (C4), 27,1 (C3), 22,3 (C1), 18,5 (C1).

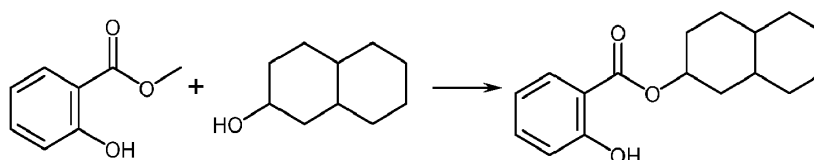
10 **Ejemplo 7: síntesis de 2-(acriloiloxi)benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (acrilato de salicilato de homomentilo) (7).**



15 La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 5,25 g (30 mmol) de salicilato de homomentilo (salicilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo; mezcla de isómeros cis y trans) y 3,09 g (34 mmol) de cloruro de acrililo recién destilado y el producto bruto se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), para obtener 3,90 g (62 %) del compuesto del título (**7**) como líquido transparente, que se estabilizó con el uso de 250 ppm de BHT. ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,02 (d, 1H; Ar-H), 7,55 (t, 1H; Ar-H), 7,31 (t, 1H; Ar-H), 7,13 (d, 1H; Ar-H), 6,69 (dd, 1H; =CH₂), 6,40 (q, 1H; -CH=CH₂), 6,07 (dd, 1H; =CH₂), 5,29-5,01 (m, 1H; COO-CH-(CH₂)₂), 1,76-1,00 (m, 7H) 0,96 (d, 6H; (CH₂)₂-CH-(CH₃)₂), 0,90 (d, 3H; (CH₂)₂-CH-CH₃); APT-¹³C-RMN (50,3 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 164,6 (C4, CO), 164,3 (C4, CO), 150,2 (C4), 133,6 (C3), 132,8 (C2), 132,0 (C3), 128,1 (C3), 126,2 (C3), 124,5 (C2), 123,8 (C3), 72,2 (C3), 47,7 (C2), 43,1 (C2), 40,5 (C2), 33,2 (C3), 32,4 (C4), 27,2 (C3), 25,7 (C1), 22,4 (C1).

25 **Ejemplo 8: síntesis de 2-(metacriloiloxi)-benzoato de decahidronaftalen-2-ilo (8).**

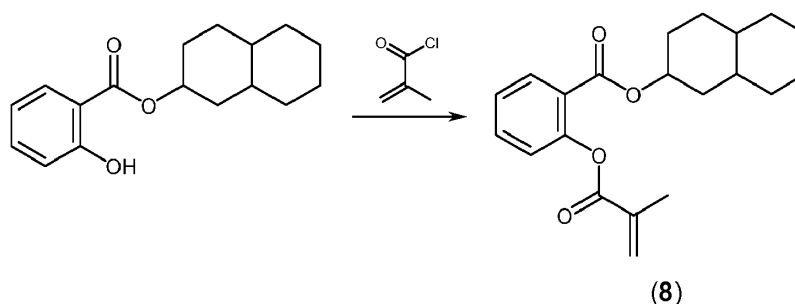
Etapa 1: Preparación de 2-hidroxibenzoato de decahidronaftalen-2-ilo.



30 La síntesis se realizó de acuerdo con el ejemplo (1), etapa 1 con el uso de 7,40 g (48 mmol) de decahidronaftalen-2-ol, 1,38 g (60 mmol) de sodio metálico y 7,76 g (51 mmol) de salicilato de metilo. El producto bruto se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), lo que dio como resultado 5,12 g (39 %) de (**8**) como líquido transparente. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 10,95 (s, 1H; Ar-OH) 7,89 (d, 1H; Ar-H), 7,43 (t, 1H; Ar-H), 6,98 (d, 1H; Ar-H), 6,86 (t, 1H; Ar-H), 5,27-4,96 (m, 1H; COO-CH-), 2,14-0,87 (m, 16H).

35

Etapa 2: Preparación de 2-(metacriloiloxi)benzoato de decahidronaftalen-2-ilo (8).

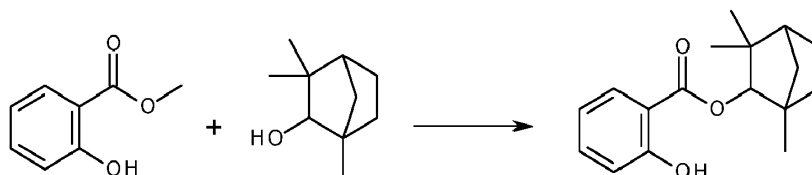


40 La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 4,66 g (17 mmol) de 2-hidroxibenzoato de

decahidronaftalen-2-ilo y el producto bruto se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), lo que dio como resultado 4,18 g (72 %) del compuesto del título (**8**) como líquido viscosos transparente, que se había estabilizado antes de la evaporación de los disolventes mediante adición de 250 ppm de BHT. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,02 (d, 1H; Ar-H), 7,53 (t, 1H; Ar-H), 7,30 (t, 1H; Ar-H), 7,11 (d, 1H; Ar-H), 6,39 (s, 1H; =CH₂), 5,78 (s, 1H; =CH₂), 5,15-4,90 (m, 1H; COO-CH-), 2,09 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 1,97-0,84 (m, 16H).

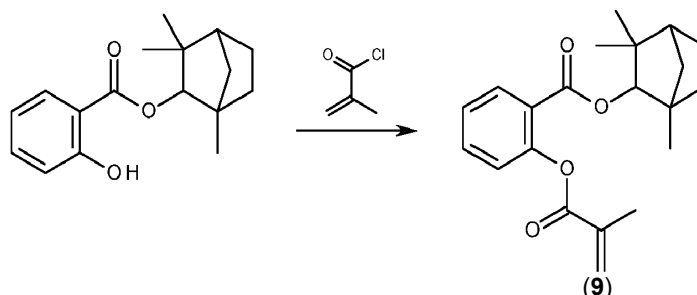
Ejemplo 9: síntesis de 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1,3,3-trimetil-2-biciclo[2,2,1]heptanilo (metacrilato de salicilato de fenquilo) (**9**).

10 Etapa 1: Preparación de salicilato de fenquilo.



15 Salicilato de fenquilo se preparó de acuerdo con el ejemplo (1), etapa 1 mediante reacción de 7,05 g (46 mmol) de fencol, 1,38 g (60 mmol) de sodio metálico y 7,41 g (49 mmol) de salicilato de metilo. El producto bruto marrón rojizo se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), lo que dio como resultado 3,42 g (27 %) de salicilato de fenquilo como líquido débilmente marrón. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 10,95 (s, 1H; Ar-OH) 7,90 (d, 1H; Ar-H), 7,47 (t, 1H; Ar-H), 7,00 (d, 1H; Ar-H), 6,91 (t, 1H; Ar-H), 4,65 (s, 1H; COO-CH-), 1,94-1,24 (m, 8H) 1,21 (s, 3H; (CH₂)₂-CH-(CH₃)₂), 1,14 (s, 3H; (CH₂)₂-CH-(CH₃)₂), 0,87 (s, 3H; (CH₂)₂-CH-CH₃); APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 170,6 (C4, CO), 161,9 (C4, CO), 135,6 (C3), 129,8 (C3), 119,2 (C3), 117,7 (C3), 112,9 (C4), 87,4 (C3), 48,7 (C4), 48,5 (C3), 41,5 (C2), 40,0 (C4), 29,7 (C1), 27,0 (C2), 26,0 (C2), 20,4 (C1), 19,6 (C1).

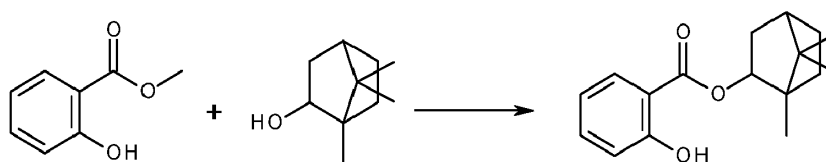
Etapa 2: Preparación de metacrilato de salicilato de fenquilo (**9**).



25 La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 2,50 g (9 mmol) de salicilato de fenquilo y el producto bruto se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), lo que dio como resultado 2,56 g (83 %) del compuesto del título (**9**) como sólido blanco, que se había estabilizado antes de la evaporación de los disolventes mediante adición de 250 ppm de BHT. P.f.: 43-45 °C; ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,03 (d, 1H; Ar-H), 7,56 (t, 1H; Ar-H), 7,32 (t, 1H; Ar-H), 6,39 (s, 1H; =CH₂), 5,77 (s, 1H; =CH₂), 4,60 (s, 1H; COO-CH-), 2,10 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 2,01-1,22 (m, 8H) 1,16 (s, 3H; (CH₂)₂-CH-(CH₃)₂), 1,10 (s, 3H; (CH₂)₂-CH-(CH₃)₂), 0,85 (s, 3H; (CH₂)₂-CH-CH₃); APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 166,0 (C4, CO), 164,7 (C4, CO), 151,0 (C4), 135,9 (C4), 133,4 (C3), 131,3 (C3), 127,5 (C2), 125,9 (C3), 124,3 (C4), 123,9 (C3), 86,8 (C3), 48,6 (C4), 48,5 (C3), 41,6 (C2), 39,8 (C4), 29,8 (C1), 26,9 (C2), 26,0 (C2), 20,4 (C1), 19,5 (C1), 18,5 (C1).

Ejemplo 10: síntesis de 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1,7,7-trimetil-2-biciclo[2,2,1]heptanilo (metacrilato de salicilato de (iso)bornilo) (**10**).

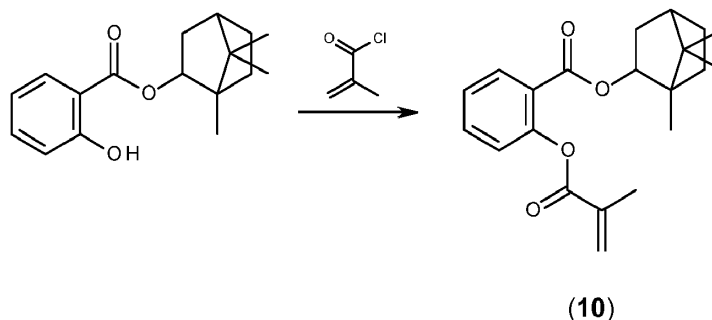
40 Etapa 1: Preparación de salicilato de (iso)bornilo.



45 Salicilato de (iso)bornilo se hizo reaccionar de acuerdo con las instrucciones de síntesis del ejemplo 1 (etapa 1), haciéndose reaccionar 6,64 g (44 mmol) de salicilato de metilo, 5,93 g (39 mmol) de (iso)borneol y 1,05 g (46 mmol) de sodio metálico. El producto bruto se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), lo que

5 dio como resultado 3,18 g (30 %) de salicilato de (iso)bornilo. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 10,96 (s, 1H; Ar-OH) 7,78 (d, 1H; Ar-H), 7,45 (t, 1H; Ar-H), 6,98 (d, 1H; Ar-H), 6,88 (t, 1H; Ar-H), 4,95 (s, 1H; COO-CH-), 2,10 (s, 3H; $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,76-1,00 (m, 7H), 1,13 (s, 3H; C- CH_3), 0,96 (s, 3H; $(\text{CH}_2)_2\text{-CH-(CH}_3)_2$), 0,91 (s, 3H; C- CH_3); APT- $^{13}\text{C-RMN}$ (50,3 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 169,8 (C4, CO), 161,9 (C4, CO), 135,5 (C3), 129,7 (C3), 119,2 (C3), 117,7 (C3), 113,1 (C4), 82,3 (C3), 49,2 (C4), 47,1 (C4), 45,2 (C3), 38,9 (C2), 33,8 (C2), 27,1 (C2), 20,2 (C1), 20,1 (C1), 11,7 (C1).

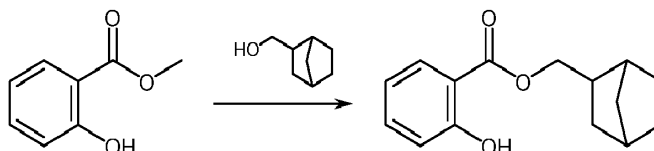
Etapa 2: Preparación de metacrilato de salicilato de (iso)bornilo (10).



10 La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 3,29 g (12 mmol) de salicilato de (iso)bornilo y el producto bruto se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), de manera que se obtuvieron 3,22 g (78 %) del compuesto del título (10) como sólido blanco, que se había estabilizado antes de la evaporación de los disolventes mediante adición 250 ppm de BHT. P.f.: 78-80 °C; $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,95 (d, 1H; Ar-H), 7,55 (t, 1H; Ar-H), 7,30 (t, 1H; Ar-H), 7,14 (d, 1H; Ar-H), 6,39 (s, 1H; = CH_2), 6,78 (t, 1H; = CH_2), 4,87 (s, 1H; COO-CH-), 2,10 (s, 3H; $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,88-1,09 (m, 8H) 1,07 (s, 3H; C- CH_3), 0,91 (s, 3H; $(\text{CH}_2)_2\text{-CH-(CH}_3)_2$), 0,87 (s, 3H; C- CH_3); APT- $^{13}\text{C-RMN}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 166,0 (C4, CO), 163,7 (C4, CO), 151,2 (C4), 135,9 (C4), 133,5 (C3), 131,3 (C3), 127,6 (C2), 126,0 (C3), 124,2 (C4), 124,0 (C3), 81,6 (C3), 49,2 (C4), 47,2 (C4), 45,2 (C3), 38,9 (C2), 33,9 (C2), 27,2 (C2), 20,2 (C1), 18,6 (C1), 11,7 (C1).

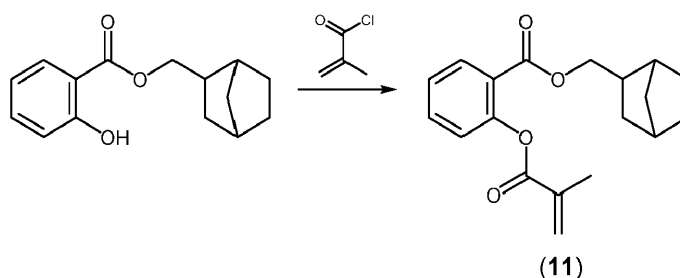
Ejemplo 11: síntesis de 2-(metacrililoiloxi)benzoato de biciclo[2,2,1]heptan-2-ilmetilo (11).

25 Etapa 1: Preparación de metil-2-hidroxibenzoato de biciclo[2,2,1]heptan-2-ilo.



30 Se calentaron 5,68 g (45 mmol) de norbornan-2-metanol y 1,38 g (60 mmol) de sodio en sustancia con agitación hasta 130 °C, hasta que se hubo fundido todo. Entonces se añadieron 7,60 g (50 mmol) de salicilato de metilo a la reacción. Tras algún tiempo se había formado metanol como producto secundario, que se separó por destilación. Después de que se había finalizado la destilación, se enfrió la reacción hasta temperatura ambiente. El sólido marrón rojizo amorfo se disolvió entonces durante 2 h en CH_2Cl_2 y se separaron por filtración residuos insolubles. El disolvente se evaporó, para obtener 7,21 g de un producto bruto marrón rojizo. Finalmente se purificó el producto mediante cromatografía en columna (PE:EE = 6:1), de manera que se obtuvieron 3,01 g (27 %) del producto incoloro. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 10,84 (s, 1H; Ar-OH), 7,85 (t, 1H; Ar-H), 7,44 (t, 1H; Ar-H), 6,99 (d, 1H; Ar-H), 6,87 (t, 1H; Ar-H), 4,39 (q, 1H; -COO- CH_2 -), 4,22 (t, 1H; -COO- CH_2 -), 2,33-1,11 (m, 11H; cicloalifático). APT- $^{13}\text{C-RMN}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 170,3 (C4, CO), 161,8 (C4, CO), 135,7 (C3), 130,0 (C3), 119,2 (C3), 117,7 (C3), 112,8 (C4), 122,0 (C3), 67,3 (C2), 39,8 (C2), 38,8 (C3), 38,4 (C3), 36,8 (C3), 33,6 (C2), 30,0 (C2), 22,8 (C2).

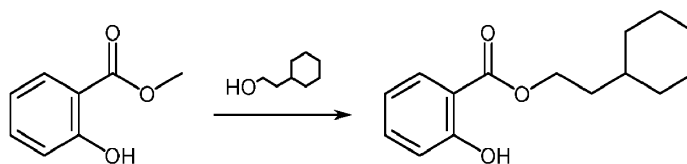
40 Etapa 2: Preparación de 2-(metacrililoiloxi)-benzoato de biciclo[2,2,1]heptan-2-ilmetilo (11).



La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 2,51 g (10 mmol) de 2-hidroxibenzoato de biciclo[2,2,1]heptan-2-ilmético y 1,14 g (11 mmol) de cloruro de metacrilato en 30 ml de diclorometano seco así como 1,52 g (15 mmol) de trimetilamina. La purificación del producto bruto se realizó mediante cromatografía en columna (SiO₂, PE:EE = 6:1), de manera que se obtuvieron 2,71 g (86 %) de **(11)** como líquido transparente incoloro y se estabilizaron con 250 ppm de MEHQ. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,01 (t, 1H; Ar-H) 7,54 (t, 1H; Ar-H), 7,30 (t, 1H; Ar-H), 7,12 (d, 1H; Ar-H), 6,38 (s, 1H; =CH₂), 5,77 (t, 1H; =CH₂), 4,28 (q, 1H; -COO-CH₂-), 4,12 (t, 1H; -COO-CH₂-), 2,08 (s, 3H; COO-CH₂-Ar), 2,08 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 2,26-1,09 (m, 11H; cicloalifático); APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 165,9 (C4, CO), 164,7 (C4, CO), 150,9 (C4), 135,7 (C4), 133,7 (C3), 131,9 (C3), 129,1 (C4), 127,6 (C4), 126,0 (C3), 123,9 (C3), 67,2 (C2), 39,8 (C2), 38,8 (C3), 38,4 (C3), 36,8 (C3), 33,7 (C2), 29,9 (C2), 22,7 (C2), 18,5 (C1).

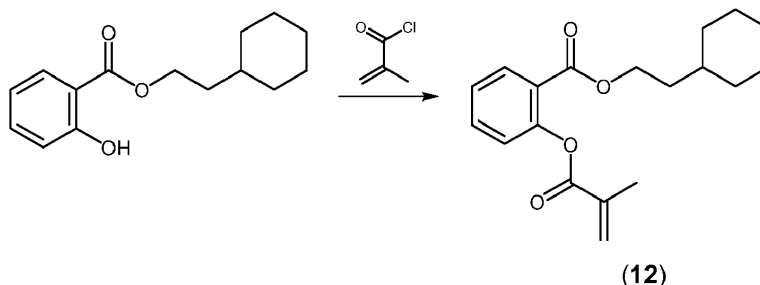
Ejemplo 12: síntesis de 2-(metacrilato)benzoato de 2-ciclohexiletano (12**).**

15 Etapa 1: Preparación de 2-hidroxibenzoato de 2-ciclohexiletano.



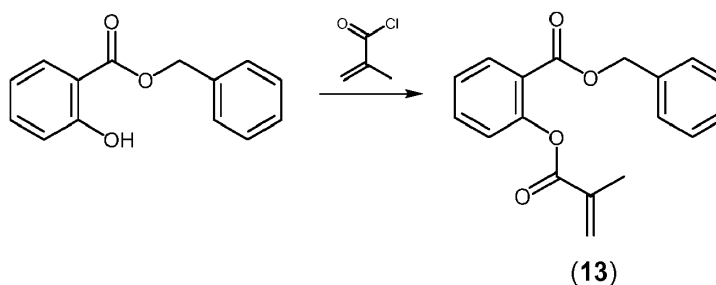
El compuesto del título **(12)** se sintetizó de acuerdo con el ejemplo 1 (etapa 1) mediante reacción de 5,77 g (45 mmol) de ciclohexil-2-etanol, 1,38 g (60 mmol) de sodio y 7,59 g (50 mmol) de salicilato de metilo. El producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna (PE:EE = 6:1), de manera que se obtuvieron 3,01 g (27 %) del producto líquido incoloro. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 10,86 (s, 1H; Ar-OH), 7,85 (t, 1H; Ar-H), 7,44 (t, 1H; Ar-H), 6,99 (d, 1H; Ar-H), 6,88 (t, 1H; Ar-H), 4,38 (t, 2H; -COO-CH₂-), 1,78-1,67 (m, 7H), 1,48-0,95 (m, 6H); APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 170,3 (C4, CO), 161,8 (C4, CO), 135,6 (C3), 130,0 (C3), 119,2 (C3), 117,7 (C3), 112,8 (C4), 63,8 (C2), 36,0 (C2), 34,8 (C1), 33,3 (C2), 26,6 (C2), 26,3 (C2).

Etapa 2: Preparación de 2-(metacrilato)benzoato de 2-ciclohexiletano (**12**).



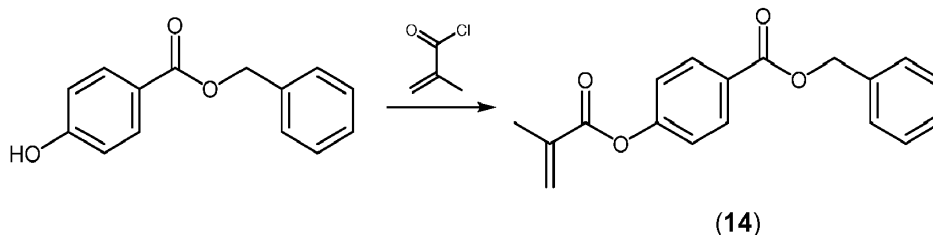
La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 2,51 g (10 mmol) de salicilato de ciclohexiletanol y 1,14 g (11 mmol) de cloruro de metacrilato en 30 ml de diclorometano seco así como 1,52 g (15 mmol) de trimetilamina. La purificación del producto bruto se realizó por medio de cromatografía en columna (SiO₂, PE:EE = 6:1), de manera que se obtuvieron 2,71 g (86 %) de **(12)** como líquido transparente incoloro, que se estabilizó con 250 ppm de MEHQ. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,03 (t, 1H; Ar-H) 7,54 (t, 1H; Ar-H), 7,31 (t, 1H; Ar-H), 7,13 (d, 1H; Ar-H), 6,38 (s, 1H; =CH₂), 5,77 (t, 1H; =CH₂), 4,27 (t, 1H; -COO-CH₂-), 2,08 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 1,76-1,55 (m, 7H), 1,41-0,88 (m, 6H); APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 165,9 (C4, CO), 164,8 (C4, CO), 150,8 (C4), 135,8 (C4), 133,6 (C3), 131,9 (C3), 129,0 (C4), 127,5 (C4), 126,0 (C3), 123,9 (C3), 63,5 (C2), 36,0 (C2), 34,5 (C3), 33,2 (C2), 26,5 (C2), 26,2 (C2), 18,5 (C1).

Ejemplo 13: síntesis de 2-(metacrilato)benzoato de bencilo (metacrilato de salicilato de bencilo) (13**).**



La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 5,55 g salicilato de bencilo (20 mmol), 5,27 g de cloruro de metacrilóilo (34 mmol) y 0,12 g de trimetilamina (1 mmol) en diclorometano seco bajo la protección con argón. El producto bruto se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), para obtener 5,67 g (83 %) del compuesto del título (**13**) como líquido transparente, que se estabilizó con 250 ppm de BH. ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,12 (dd, 2H; Ar-H), 7,58 (td, 2H; Ar-H), 7,42-7,29 (m, 6H; Ar-H), 7,17 (dd, 1H; Ar-H), 6,31 (s, 1H; =CH₂), 5,68 (t, 1H; =CH₂), 5,30 (s, 2H; COO-CH₂-Ar), 2,00 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃). APT-¹³C-RMN (50,3 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 165,9 (C4, CO), 164,5 (C4, CO), 150,9 (C4), 135,7 (C4), 135,6 (C4), 133,9 (C3), 132,0 (C3), 128,6 (C3), 128,5 (C3), 128,4 (C3), 127,6 (C2), 126,0 (C3), 124,0 (C3), 123,6 (C4), 67,1 (C2), 18,3 (C1).

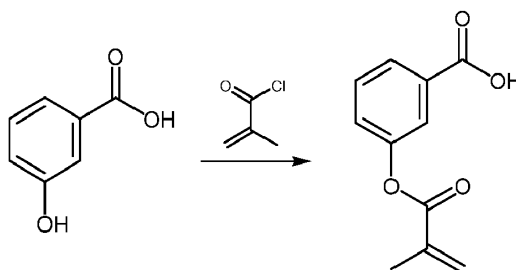
Ejemplo 14: síntesis de 4-(metacrilóiloxi)benzoato de bencilo (14).



El compuesto (**14**) se sintetizó mediante reacción de 4,57 g (20 mmol) de 4-hidroxibenzoato de bencilo y 2,30 g (22 mmol) de cloruro de metacrilóilo en diclorometano seco con el uso de un ligero exceso en trimetilamina como captador de ácido. El producto bruto se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), de manera que se obtuvieron 5,15 g (87 %) de 4-(metacrilóiloxi)benzoato de bencilo (**14**) como líquido transparente, que se estabilizó con 250 ppm de MEHQ. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,18 (d, 2H; Ar-H) 7,50-7,38 (m, 5H; Ar-H), 7,25 (d, 2H; Ar-H), 6,40 (s, 1H; =CH₂), 5,80 (t, 1H; =CH₂), 5,41 (s, 2H; COO-CH₂-Ar), 2,10 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃). APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 165,6 (C4, CO), 165,2 (C4, CO), 154,7 (C4), 136,0 (C4), 135,6 (C4), 131,3 (C3), 128,6 (C3), 128,3 (C3), 128,2 (C3), 127,9 (C2), 127,6 (C4), 121,7 (C3), 66,8 (C2), 18,3 (C1).

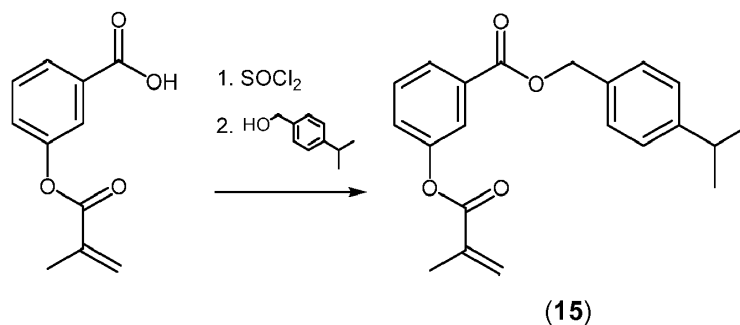
Ejemplo 15: síntesis de 3-(metacrilóiloxi)benzoato de isopropilbencilo (15).

Etapa 1: Preparación de ácido 3-(metacrilóiloxi)benzoico.



La síntesis se realizó de acuerdo con el ejemplo 4, etapa 1.

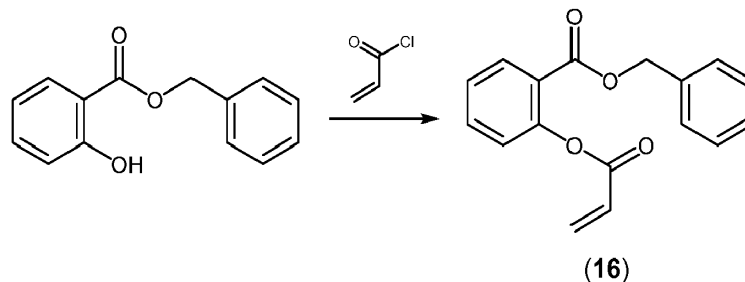
Etapa 2: Preparación de 3-(metacrilóiloxi)benzoato de isopropilbencilo (15).



El compuesto del título (**15**) se sintetizó de acuerdo con el ejemplo 4, etapa 2. Se usaron ácido 3-(metacrilóiloxi)benzoico (3,09 g, 15 mmol), alcohol 4-isopropilbencílico (3,00 g, 20 mmol) y piridina (3,2 g, 40 mmol). El producto bruto se purificó por medio de cromatografía en columna (SiO₂, PE:EE = 6:1), para obtener 3,71 g (73 %) de (**15**) como líquido transparente, que se estabilizó con 250 ppm de BHT. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm):

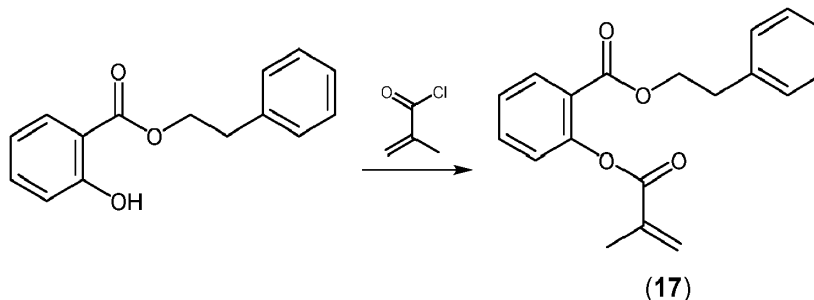
8,00 (d, 1H; Ar-H), 7,82 (t, 1H; Ar-H), 7,51-7,25 (m, 6H; Ar-H), 6,37 (s, 1H; =CH₂), 5,79 (t, 1H; =CH₂), 5,35 (s, 1H; COO-CH₂), 2,94 (q, 1H; Ar-CH-(CH₃)₂), 2,08 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 1,29 (s, 3H; CH-(CH₃)₂), 1,26 (s, 3H; CH-(CH₃)₂). APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 165,7 (C4, CO), 165,6 (C4, CO), 151,0 (C4), 149,3 (C4), 135,7 (C4), 133,3 (C4), 131,9 (C4), 129,5 (C3), 128,6 (C3), 127,7 (C2), 127,2 (C3), 126,8 (C3), 126,5 (C3), 123,0 (C3), 67,0 (C2), 34,0 (C1), 24,0 (C1), 18,4 (C1).

Ejemplo 16: síntesis de 2-(acrililoiloxi)benzoato de bencilo (acrilato de salicilato de bencilo) (16).



La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 4,57 g (20 mmol) de salicilato de bencilo, 2,00 g (22 mmol) de cloruro de acrililo así como 2,53 g (25 mmol) de trimetilamina y el producto bruto se purificó por medio de cromatografía en sílice (eluyente PE:EE = 6:1), de manera que se obtuvieron 3,67 g (65 %) del compuesto del título (16) como líquido incoloro, transparente, que se había estabilizado antes de la evaporación de los disolventes mediante adición de 250 ppm de BHT. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,13 (dd, 1H; Ar-H) 7,59 (td, 1H; Ar-H), 7,43-7,33 (m, 6H; Ar-H), 7,19 (dd, 1H; Ar-H), 6,57 (dd, 1H; =CH₂), 6,28 (q, 1H; -CH=CH₂), 5,94 (dd, 1H; =CH₂), 5,32 (s, 2H; COO-CH₂-Ar). APT-¹³C-RMN (100,6 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 164,6 (C4, CO), 164,4 (C4, CO), 150,4 (C4), 135,6 (C4), 133,9 (C3), 132,6 (C2), 132,0 (C3), 128,5 (C3, d), 128,3 (C3), 127,4 (C3), 126,1 (C3), 123,9 (C3), 123,4 (C4), 67,0 (C2).

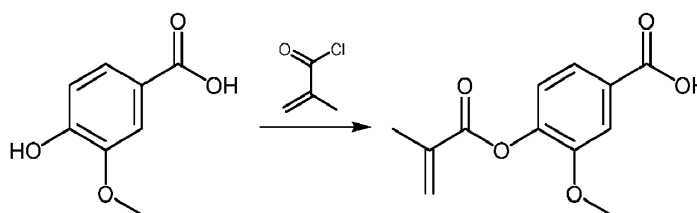
Ejemplo 17: síntesis de 2-(metacrililoiloxi)benzoato de fenetilo (metacrilato de salicilato de fenetilo) (17).



La preparación era similar al ejemplo de referencia 1, donde se usaron 7,89 g (30 mmol) de salicilato de fenetilo y el producto bruto se purificó mediante recristalización en Et₂O, para obtener 8,00 g (81 %) del compuesto del título (17) como cristales blancos, que se habían estabilizado con el uso de 250 ppm de BHT. ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,02 (dd, 2H; Ar-H), 7,59 (td, 2H; Ar-H), 7,36-7,24 (m, 6H; Ar-H), 7,18 (dd, 1H; Ar-H), 6,40 (s, 1H; =CH₂), 5,80 (t, 1H; =CH₂), 4,48 (t, 2H; COO-CH₂-CH₂-Ar), 3,03 (t, 2H; COO-CH₂-CH₂-Ar), 2,10 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃). APT-¹³C-RMN (50,3 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 166,0 (C4, CO), 164,5 (C4, CO), 150,9 (C4), 137,7 (C4), 135,8 (C4), 133,8 (C3), 131,8 (C3), 129,0 (C3), 128,6 (C3), 127,6 (C2), 126,7 (C3), 126,0 (C3), 123,9 (C3), 123,7 (C4), 65,7 (C2), 35,1 (C2), 18,5 (C1).

Ejemplo 18: síntesis de ácido 4-(metacrililoiloxi)-3-metoxibenzoico (metacrilato de vanilato de metoxibencilo) (18).

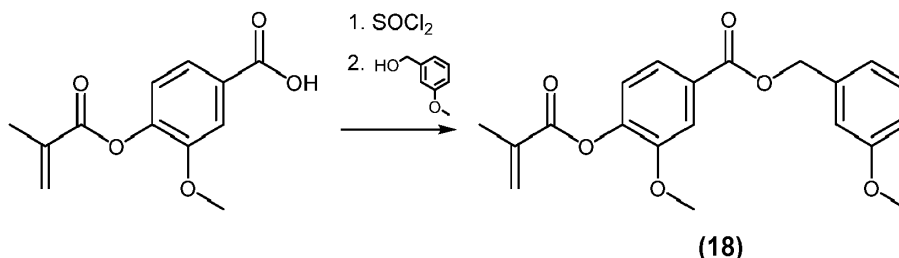
Etapa 1: Preparación de ácido (metacrililoiloxi)vanílico.



La síntesis se realizó de acuerdo con el ejemplo 4, etapa 1, donde se usaron 20 mmol de ácido vanílico y 2,30 g (22

mmol) de cloruro de metacrililo recién destilado, de manera que se obtuvieron 3,12 g (66 %) del producto. $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, DMSO-d_6 , δ , ppm): 13,10 (s, 1H; $-\text{COOH}$), 7,61-7,56 (m, 2H; Ar-H), 6,28 (s, 1H; $=\text{CH}_2$), 5,92 (s, 1H; $=\text{CH}_2$), 3,82 (s, 1H; Ar-O- CH_3), 1,99 (s, 3H; $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

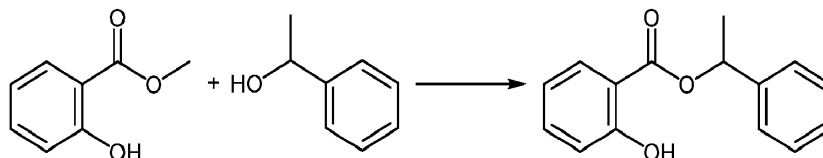
5 Etapa 2: Preparación de ácido 4-(metacrililoiloxi)-3-metoxibenzoico (18).



10 El compuesto del título **(18)** se sintetizó de acuerdo con el ejemplo 4, etapa 2. Se usaron ácido (metacrililoiloxi)vanílico (3,09 g, 15 mmol), alcohol 4-metoxibencilico (3,00 g, 20 mmol) y piridina (3,2 g, 40 mmol). El producto bruto se purificó por medio de cromatografía en columna (SiO_2 , PE:EE = 3:1), para obtener 3,71 g (73 %) de **(18)** como líquido transparente, que se estabilizó con 250 ppm de BHT y 100 ppm de fenotiazina. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,72-7,68 (m, 2H; Ar-H), 7,41 (s, 1H; Ar-H), 7,38 (s, 1H; Ar-H), 7,13 (d, 1H; Ar-H), 6,94 (s, 1H; Ar-H), 6,92 (s, 1H; Ar-H), 6,38 (s, 1H; $=\text{CH}_2$), 5,78 (t, 1H; $=\text{CH}_2$), 5,31 (s, 2H; $\text{COO}-\text{CH}_2$), 3,87 (s, 3H; Ar-O- CH_3), 3,82 (s, 3H; Ar-O- CH_3), 2,08 (s, 3H; $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

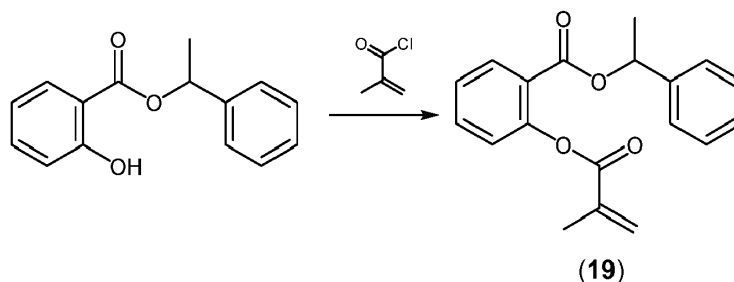
Ejemplo 19: síntesis de 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1-feniletilo (19).

20 Etapa 1: Preparación de 2-hidroxibenzoato de 1-feniletilo.



25 La reacción se realizó de acuerdo con el ejemplo 1, etapa 1. Para ello se usaron 4,55 g (30 mmol) de salicilato de metilo, 3,66 g (30 mmol) de alcohol de 1-feniletílico y 1,15 g (50 mmol) de sodio metálico, para obtener tras la purificación por medio de cromatografía en columna (PE:EE=6:1) 1,30 g (18 %) del producto de salicilato. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 10,81 (s, 1H; Ar-OH), 7,97 (d, 1H; Ar-H), 7,48-7,32 (m, 6H; Ar-H), 7,00 (d, 1H; Ar-H), 6,93 (t, 1H; Ar-H), 6,17 (q, 1H; $-\text{COO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 1,72 (d, 3H; $-\text{COO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$).

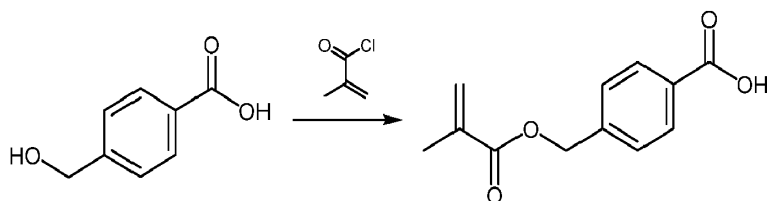
30 Etapa 2: Preparación de 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1-feniletilo (19).



35 La reacción se realizó de acuerdo con el ejemplo de referencia 1, donde se usaron 1,20 g (5 mmol) de 2-hidroxibenzoato de 1-feniletilo, 0,57 g (5,5 mmol) de cloruro de metacrililo y 0,81 g (8 mmol) de trietilamina. Tras la cromatografía en columna (PE:EE=6:1) se aislaron 1,10 g (71 %) del compuesto del título **(19)**. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,07 (d, 1H; Ar-H), 7,58 (t, 1H; Ar-H), 7,40-7,27 (m, 6H; Ar-H), 7,14 (d, 1H; Ar-H), 6,36 (s, 1H; $=\text{CH}_2$), 6,10 (q, 1H; $-\text{COO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$), 5,74 (t, 1H; $=\text{CH}_2$), 2,03 (s, 3H; $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,62 (d, 3H; $-\text{COO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$).

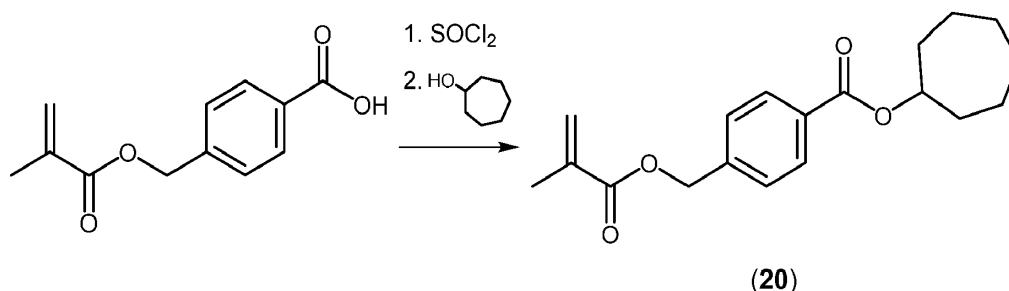
Ejemplo 20: síntesis de 4-((metacrililoiloxi)metil)benzoato de cicloheptilo (20).

40 Etapa 1: Preparación de ácido 4-((metacrililoiloxi)metil)benzoico.



Se disolvieron 3,05 g (20 mmol) de ácido 4-hidroximetilbenzoico y 3,04 (66 mmol) de trietilamina en 50 ml de acetonitrilo seco. La solución se desgasificó con Ar y se enfrió hasta por debajo de 0 °C. A consecuencia de ello se disolvieron 2,30 g (22 mmol) de cloruro de metacrililo recién destilado en 20 ml de acetonitrilo seco, se desgasificaron y se añadieron gota a gota bajo atmósfera de argón a la solución de reacción. Tras la adición se agitó la reacción durante otra hora a una temperatura por debajo de 0 °C, entonces se calentó hasta temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Al día siguiente se estabilizó la solución de reacción con 250 ppm de BHT y el disolvente se evaporó. Entonces se disolvió la suspensión de nuevo en CH₂Cl₂, y la fase orgánica se lavó con el 10 % en volumen de HCl (3x25 ml) y solución de cloruro de sodio (3x25 ml). La fase orgánica se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y se estabilizó con 50 ppm de fenotiazina, antes de que se separara de nuevo el disolvente. El sólido blanco bruto obtenido se purificó por medio de cromatografía en columna (SiO₂, PE:EE = 1:1), para obtener 1,91 g (43 %) de cristales blancos. ¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 12,97 (s, 1H; -COOH), 7,96 (d, 2H; Ar-H), 7,51 (d, 2H; Ar-H), 6,11 (s, 1H; =CH₂), 5,74 (t, 1H; =CH₂), 5,25 (s, 2H; Ar-CH₂-OOC-), 1,92 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃).

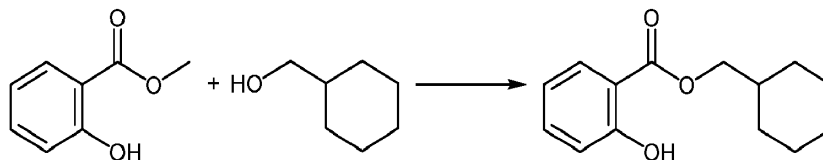
Etapa 2: Preparación de 4-((metacrililoiloxi)metil)benzoato de cicloheptilo (20).



El compuesto del título **20** se sintetizó de acuerdo con las instrucciones de síntesis del ejemplo 4, etapa 2, donde se usaron 1,55 g (7 mmol) de ácido 4-((metacrililoiloxi)metil)benzoico y 5 ml de cloruro de tionilo en 10 ml de tolueno para la primera etapa así como 1,13 g (10 mmol) de cicloheptanol y 1,60 g (20 mmol) de piridina en diclorometano para la segunda etapa. El producto bruto se purificó por medio de cromatografía en columna (PE:EE=6:1), para obtener 0,51 g (23 %) del compuesto del título **20**. ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,05 (d, 2H; Ar-H), 7,44 (d, 2H; Ar-H), 6,17 (s, 1H; =CH₂), 5,60 (t, 1H; =CH₂), 5,23 (s, 2H; Ar-CH₂-OOC-), 5,23-5,13 (m, 1H; -COO-CH(CH₂)₂-), 1,97 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 2,07-1,03 (m, 14H; cicloalifático).

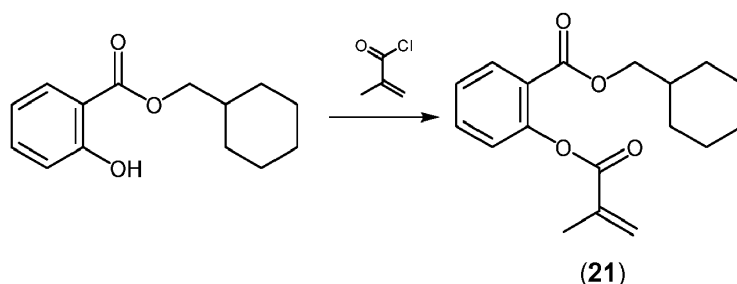
Ejemplo 21: síntesis de 2-(metacrililoiloxi)benzoato de ciclohexilmetilo (21).

Etapa 1: Preparación de 2-hidroxibenzoato de ciclohexilmetilo.



La reacción se realizó de acuerdo con el ejemplo 1, etapa 1. Por tanto se hicieron reaccionar 5,33 g (35 mmol) de salicilato de metilo, 4,00 g (35 mmol) de ciclohexilmetanol y 1,39 g (60 mmol) de sodio metálico, para obtener tras la purificación por medio de cromatografía en columna (PE:EE=6:1) 1,71 g (21 %) del producto de salicilato. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 10,86 (s, 1H; Ar-OH), 7,89 (dd, 1H; Ar-H), 7,46 (td, 1H; Ar-H), 7,01 (dd, 1H; Ar-H), 6,89 (td, 1H; Ar-H), 4,19 (d, 1H; -COO-CH₂-), 1,86-1,74 (m, 6H; cicloalifático), 1,42-0,97 (m, 5H; cicloalifático).

Etapa 2: Preparación de 2-(metacrililoiloxi)benzoato de ciclohexilmetilo (21).



La reacción se realizó de acuerdo con el ejemplo de referencia 1, donde se usaron 1,05 g (4,5 mmol) de 2-hidroxibenzoato de ciclohexilmetilo, 0,57 g (5,5 mmol) de cloruro de metacrilato y 0,91 g (9 mmol) de trietilamina. Tras la cromatografía en columna (PE:EE=6:1) se aislaron 0,98 g (72 %) del compuesto del título **21**. ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,06 (d, 1H; Ar-H), 7,57 (t, 1H; Ar-H), 7,33 (t, 1H; Ar-H), 7,16 (d, 1H; Ar-H), 6,40 (s, 1H; =CH₂), 5,79 (t, 1H; =CH₂), 4,08 (d, 2H; -COO-CH₂-), 2,10 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 1,80-1,60 (m, 6H; cicloalifático), 1,35-0,97 (m, 5H; cicloalifático).

10 Ejemplo 22: Mediciones de punto de fusión.

Con el uso como diluyente reactivo en formulaciones que pueden curarse es deseable que los monómeros polimerizables divulgados en el presente documento se encuentren en el estado líquido a temperatura de procesamiento. Esto implica que el límite inferior del intervalo de procesamiento de diluyentes reactivos o bien este definido por la viscosidad (cuando aún son líquidos) o por el punto de fusión de la sustancia. Para aplicaciones a alta temperatura se define el límite superior para puntos de fusión de manera empírica con 90 °C.

Por tanto se analizaron los monómeros, que son sólidos a temperatura ambiente, con el uso de un dispositivo de punto de fusión OptiMelt de Stanford Research Systems, donde se usó una velocidad de calentamiento de 1 K/min. El intervalo de punto de fusión se determinó por medio de un detector óptico. Adicionalmente a esto se realizaron mediciones de STA (analizador térmico simultáneo) en un dispositivo DSC STA 449F1 Jupiter de Netzsch, que cubre un intervalo de temperatura desde -50 °C hasta 400 °C con el uso de una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Para los fines comprendidos en el presente documento se usaron los datos DSC para determinar los puntos de fusión de los compuestos sintetizados. Debido a la velocidad de calentamiento relativamente alta se usó el inicio de la fusión como punto de referencia.

En la siguiente tabla 2 se han mencionado los resultados de las dos determinaciones del punto de fusión para los ejemplos de la divulgación, tal como se han sintetizado anteriormente y cinco ejemplos de referencia,

30 Tabla 2: Puntos de fusión ("-" líquido a temperatura ambiente)

Ejemplo	Pf (Optimelt) [°C]	Pf (inicio, gráfico de STA) [°C]
1	-	-
2	-	-
3	-	-
4	-	-
5	-	-
6	-	-
7	-	-
8	-	-
9	43-45	45
10	79-81	81
11	-	-
12	-	-
13	-	-
14	23-25	25
15	-	-
16	-	-
17	65-66	64
18	-	-
19	-	-
20	-	-
Ref1	99-100	99
Ref2	-	-
Ref3	-	-

Ref4	-	-
Ref5	-	-

Los resultados en la tabla 2 muestran que un ejemplo de referencia y cuatro ejemplos de la presente divulgación son sólidos a temperatura ambiente. Las otras sustancias sometidas a ensayo sin líquidos.

- 5 **Ref1** presenta un punto de fusión de 99-100 °C, que se encuentra aproximadamente 10 °C por encima del límite superior definido. Un punto de fusión de este tipo descarta probablemente que **Ref1** y posiblemente otros (met)acrilatos de salicilato de arilo se usen como monómero(s) reactivo(s) en procesos de fotopolimerización basados en litografía.
- 10 Los ejemplos **9** y **10**, que representan los ésteres bicíclicos puenteados, es decir metacrilato de salicilato de fenquilo e (iso)bornilo, son sólidos a temperatura ambiente. Sin embargo tiene (**9**) un punto de fusión relativamente bajo (45 °C), mientras que (**10**) presenta un punto de fusión significativamente más alto de ~80 °C, que todavía se encuentra claramente por debajo del límite superior. El hecho de que todos los otros ejemplos cicloalifáticos de la presente divulgación, incluyendo los derivados de meta- y para-metacriloloxi, sean líquidos a temperatura ambiente, muestra
- 15 la acción del grupo cicloalifático unido al éster sobre el estado de agregación de los respectivos compuestos.

- En lo que se refiere a los metacrilatos de salicilato de bencilo y los metacrilatos de salicilato de fenetilo, entonces son los ejemplos (**14**) y (**17**) sólidos a temperatura ambiente. Sin embargo, (**14**) presenta un punto de fusión a aproximadamente temperatura ambiente. De acuerdo con lo observado se realiza una cristalización del compuesto
- 20 (**14**) solo en el refrigerador, mientras que a 20 °C mantiene su estado agregado líquido durante días enteros. Por tanto, (**14**) puede usarse de manera incondicional como monómero. El metacrilato de salicilato de fenetilo (**17**) con su punto de fusión de 65 °C cumple también las propiedades deseadas para su uso como diluyente reactivo. Todos los otros ejemplos de bencilo, que comprenden distintos patrones de sustitución, dan como resultado sustancias líquidas a temperatura ambiente y se tienen en cuenta por tanto como monómeros diluyentes reactivos en la
- 25 fotopolimerización.

- A partir de estos resultados puede concluir el experto que la mayoría predominante de otros monómeros polimerizables de acuerdo con la presente divulgación, incluyendo dado el caso restos cicloalquilo sustituidos, restos cicloalquilo con ligadores alifáticos y restos bencilo o fenetilo como agrupaciones de éster R₁, también serán
- 30 compuestos líquidos o aquellos con punto de fusión comparativamente bajo.

Ejemplo 23: Presencia o ausencia de olor.

- Tal como se ha mencionado ya anteriormente, los salicilatos presentan normalmente un olor característico de tipo
- 35 alcanfor, que procede de la volatilidad relativamente alta ya a temperatura ambiente, por lo tanto se han usado desde hace tiempo como aromas y sustancias aromáticas. En consecuencia, una detección sencilla de la presencia o ausencia de olor puede servir como primer estudio de la volatilidad de los ejemplos de la presente divulgación y de los ejemplos de referencia.

- 40 Para este fin se pesaron en cada caso 100±5 mg de los monómeros polimerizables (**1**) a (**20**) de la divulgación y de **Ref1-5** en una redoma de 10 ml. La redoma se cerró con una tapa y se dejó en reposo durante 30 min a temperatura ambiente. A continuación se separó la tapa de la redoma y un posible desarrollo de olor en la muestra se detectó olfateando la muestra. Los resultados expuestos en la tabla 3 se usaron tal como sigue:

- 45 A: no se detecta ningún olor
 B: se detecta olor débil a medio
 C: se detecta olor fuerte

Tabla 3: Detección de olor

Ejemplo	Valoración
1	A
2	A
3	A
4	A
5	A
6	A
7	A
8	A
9	A
10	A
11	A
12	A
13	A
14	A

15	A
16	A
17	A
18	A
19	A
20	A
Ref1	A
Ref2	B
Ref3	A
Ref4	C
Ref5	C

Tal como es evidente a partir de los resultados en la tabla 3, todos los ejemplos de la presente divulgación (1) a (20), **Ref1** y **Ref3** presentaban una ausencia de olor, de modo que puede partirse de una volatilidad muy baja. Para **Ref2** se detectó un olor ligeramente dulzón, que se valoró con "B" y para los monómeros de bajo peso molecular **Ref4** y **Ref5** se detectó un olor fuerte que se valoró con "C", lo que es típico de compuestos muy volátiles. Por consiguiente, **Ref2**, **Ref4** y **Ref5** son menos adecuados para aplicaciones a temperaturas elevadas.

Ejemplo 24: Volatilidad y estabilidad térmica.

La volatilidad y estabilidad térmica se sometieron a ensayo por medio de análisis térmico simultáneo (STA), que representa una combinación de termogravimetría (TG) y calorimetría de barrido diferencial (DSC). Para determinar la volatilidad y estabilidad térmica de los ejemplos se realizaron mediciones de STA en un STA 449F1 Jupiter de Netzsch, que cubre un intervalo de temperatura de -50 °C a 400 °C, con el uso de una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Las temperaturas, a las que se detectó una pérdida de masa al 5 % o bien una pérdida de masa al 10 % para los monómeros, se consultan como medida de la volatilidad. La estabilidad térmica se derivó de los datos de DSC registrados, es decir aquella temperatura a la que se detecta una liberación de energía desencadenada por polimerización térmica de los monómeros. En el presente documento se consulta la temperatura al inicio de la polimerización térmica exotérmica como medida para la estabilidad térmica. Adicionalmente a esto se observó la pérdida de masa de los diluyentes reactivos a una temperatura constante de 90 °C durante un intervalo de tiempo de 2 h. En este caso se detectó una pérdida de masa por debajo del 1 % para identificar monómeros que sean los más adecuados como diluyente reactivo para aplicaciones de alta temperatura. Los resultados se han expuesto en la siguiente tabla 4.

Tabla 4: Volatilidad y estabilidad térmica ("-" no observada, "n.d." no determinada)

Ejemplo	5 % de pérdida de masa [°C]	10 % de pérdida de masa [°C]	Inicio de la polimerización térmica [°C]	Pérdida de masa a 90 °C tras 2 h [%]
1	n.d.	n.d.	n.d.	0,60
2	164	179	-	0,90
3	179	194	-	0,42
4	n.d.	n.d.	n.d.	0,13
5	190	209	-	0,40
6	171	187	-	0,82
7	172	186	225	0,43
8	n.d.	n.d.	n.d.	0,08
9	177	191	-	0,68
10	176	192	-	0,86
11	n.d.	n.d.	n.d.	0,43
12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
13	185	200	-	0,05
14	195	210	-	0,18
15	214	230	-	0,56
16	184	198	-	0,23
17	196	210	-	0,21
18	n.d.	n.d.	n.d.	0,22
19	n.d.	n.d.	n.d.	0,42
20	n.d.	n.d.	n.d.	0,80
Ref1	178	191	-	0,96
Ref2	119	132	-	47,99
Ref3	n.d.	n.d.	n.d.	0,89

Ref4	91	104	-	80,30
Ref5	n.d.	n.d.	n.d.	>95 (tras 85 min)

La tabla 4 muestra que **Ref4** obtenido en el comercio tras 2 h a 90 °C presentaba una pérdida de masa de más del 80 %, lo que hacía inadecuado este compuesto para aplicaciones de alta temperatura. Lo mismo se aplica para **Ref5**, que presentaba una pérdida de masa de más del 95 %. El metacrilato de salicilato de metilo (**Ref2**) es también relativamente volátil debido a su cadena lateral alifática corta. **Ref3** mostró a 90 °C una pérdida de masa de solo el 0,89 %, lo que se encuentra en su cadena alifática relativamente larga, que reduce su volatilidad. Sin embargo, aquellas cadenas alifáticas acíclicas conducen habitualmente a (foto)polímeros con propiedades termomecánicas más bien malas. Ventajosamente mostraron los monómeros polimerizables (1) a (20) de acuerdo con la divulgación así como **Ref1** tras 2 h a 90 °C también pérdidas de masa inferiores al 1 %. Mientras que **Ref1** se encontraba sin embargo todavía en el estado sólido, todos los monómeros de la presente divulgación eran volátiles ya a esta temperatura. El único monómero para el que se detectó un inicio de la polimerización térmica, era el ejemplo (7). El inicio de la polimerización térmica se detectó a una temperatura de 225 °C, lo que se encuentra más por encima del intervalo de 90-120 °C, que se determina habitualmente como temperatura de procesamiento para procesos de fotopolimerización a alta temperatura basados en litografía. Todos los otros ejemplos eran térmicamente estables y evaporaron antes de que se realizara la polimerización térmica. En consecuencia son muy adecuados todos los monómeros polimerizables (1) a (20) de la presente divulgación como monómeros reactivos, poco volátiles en tales procesos.

Ejemplo 25: Viscosidad.

El motivo principal para la adición de un diluyente reactivo a una formulación de resina consiste en reducir su viscosidad y mejorar así la procesabilidad de la resina. Por tanto se realizaron mediciones reológicas de los monómeros puros, cubriéndose un intervalo de temperatura de 25 °C a 100 °C. Las mediciones se realizaron en un dispositivo Anton-Paar-MCR-301, que estaba equipado con un horno CTD-450 y un sistema de medición CP-25-1, usándose un intersticio entre el punzón (cono) y la placa base de 48 µm y una velocidad de cizallamiento constante de 50 s⁻¹.

Tabla 5: Viscosidades a temperaturas variables ("-" a la temperatura indicada aún en estado sólido)

Ejemplo	η a 25 °C [mPa.s]	η a 40 °C [mPa.s]	η a 50 °C [mPa.s]	η a 70 °C [mPa.s]	η a 90 °C [mPa.s]	η a 100 °C [mPa.s]
2	217	57	29	11	6	5
3	1350	195	72	20	9	6
4	645	135	62	20	13	10
5	1160	191	79	23	10	7
6	1330	225	95	28	13	9
7	610	112	49	15	7	5
8	1850	259	104	28	11	8
9	-	-	85	25	11	8
10	-	-	-	-	9	7
11	58	23	14	7	4	3
12	92	36	22	10	6	5
13	70	24	14	7	5	4
14	90	31	19	9	5	4
15	123	43	25	11	6	5
16	90	31	18	9	5	4
17	-	-	-	17	11	9
18	5450	360	226	52	20	
19	325	82	40	15	7	6
Ref1	-	-	-	-	-	6
Ref2	24	11	8	4	2	2
Ref3	37	16	10	5	3	2
Ref4	7	5	4	3	2	2
Ref5	2	2	2	1	1	1

Mientras que los ejemplos de referencia (**Ref2**), (**Ref4**) y (**Ref5**) a 25 °C muestran bajas viscosidades, que disminuyen con temperaturas crecientes, estos compuestos muestran pérdidas de masa significativas a temperaturas elevadas, lo que excluye su uso para aplicaciones a alta temperatura. (**Ref1**), que presenta un punto de fusión de 99-100 °C, es sólido a temperaturas inferiores a 100 °C. A 100 °C muestra sin embargo una viscosidad

de la masa fundida de 6 mPa·s. (**Ref3**), por el contrario, puede actuar ya a temperatura ambiente como diluyente reactivo. No obstante se parte de que la cadena lateral alifática ramificada larga da como resultado probablemente fotopolímeros con malas propiedades termomecánicas.

- 5 De los ejemplos de la presente divulgación, los ejemplos (2) a (8), en los que se ha esterificado un anillo cicloalifático directamente con el correspondiente ácido (met)acriloilbenzoico, son líquidos a temperatura ambiente y presentan a 25 °C viscosidades entre 0,2 y 1,8Pa·s, que no se corresponden con la definición de un diluyente reactivo (es decir < 40 mPa·s). Ha de destacarse especialmente que (2) con el anillo de ciclohexilo no sustituido así como el derivado de acrilato (7) y el meta-derivado (4) muestran valores de viscosidad más bajos. Un aumento de la temperatura
10 conduce a una caída exponencial de la viscosidad y con ello a viscosidades inferiores a 40 mPa·s a 70 °C y ~10 mPa·s a 90 °C, lo que es lo más adecuado para el uso como diluyente reactivo. Esto último se aplica también para todos los otros ejemplos sometidos a ensayo, es decir los metacrilatos de salicilato cicloalifáticos puenteados (9) y (10), que son sólidos a temperatura ambiente, sin embargo presentan sin duda el potencial de actuar en el estado fundido como diluyente reactivo. De manera interesante, los ésteres cicloalifáticos de los ejemplos (11) y (12)
15 muestran a 25 °C viscosidades por debajo de 100 mPa·s y se aproximan ya mediante calentamiento ligero a viscosidades por debajo de 40 mPa·s. Esto puede deberse aparentemente a los cortos ligadores de alquilo C1 o bien C2, que une el anillo cicloalifático con el benzoato.

20 En los derivados de bencilo (13) a (16) se observaron resultados similares. Mientras que el metacrilato de salicilato de fenilo (**Ref1**) presenta un alto punto de fusión, los ejemplos de bencilo son a 25 °C líquidos con viscosidades apenas por encima de (ejemplo (15)), sin embargo en su mayor parte más bajas que 100 mPa·s (ejemplos (13), (14), (16)). Ya a 40 °C cumplen éstos los requerimientos en cuanto a la viscosidad para aplicaciones como diluyente reactivo y facilitan un gran intervalo de procesamiento, por ejemplo para aplicaciones de estereolitografía, de chorro de tinta o de revestimiento. Y finalmente, el ejemplo de fenitilo (17) presenta ya inmediatamente tras la fusión a 65
25 °C una baja viscosidad.

En resumen puede decirse que todos los ejemplos de la presente divulgación cumplen fácilmente los requerimientos para su uso como diluyente reactivo.

30 **Ejemplo 26: Homopolimerización y fotorreactividad.**

Para garantizar fotorreactividades suficientes de los monómeros polimerizables, se realizaron mediciones de fotocalorimetría de barrido diferencial (foto-DSC) para una selección de las sustancias sintetizadas. Para este fin se
35 mezclaron los monómeros durante 15 min con el 1 % en peso de un fotoiniciador que puede obtenerse en el comercio (TPO-L, fosfinato de etil-(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilo) en un baño de ultrasonido a 50 °C (o por encima de la temperatura de fusión). Entonces se pesaron de manera exacta 10 ± 1 mg del correspondiente monómero en un crisol de DSC de aluminio y con el uso de un automuestreador se alimentaron a un dispositivo DSC-204-F1 de Netzsch, que estaba unido con una fuente de luz UV de banda ancha (320-500 nm) de un Exfo OmniCure™ Series 2000. La muestra se irradió bajo atmósfera de N₂ (flujo de N₂: 20 ml/min) con el uso de una intensidad de 1 W/cm²
40 en la salida de la fibra guiaondas, que se correspondía con aproximadamente 20 mW/cm² sobre la superficie de la muestra, durante 5 min. Tras la medición se disolvieron algunas de las muestras curadas en CDCl₃, y se registraron espectros de ¹H-RMN por medio de un espectrómetro de TF-RMN Avance-DRX-400 de BRUKER. Los rendimientos de doble enlace (DBC; en %) de los correspondientes monómeros se calcularon basándose en las correspondientes superficies pico de doble enlace integradas y se han mencionado en las siguientes tablas 6 a 8 junto con los correspondientes valores para $t_{m\acute{a}x}$ y t_{95} , los tiempos (en s), hasta que se alcanzaron la temperatura de
45 polimerización máxima o bien el 95 % de la conversión.

Tabla 6: Foto-DSC a 90 °C

Ejemplo	$t_{m\acute{a}x}$ [s]	t_{95} [s]	DBC [%]
3	8,3	35,4	87
6	9,3	47,5	94
7	3,1	23,7	>99
9	7,1	38,2	81
10	8,0	40,2	85

50 Tal como es evidente a partir de la tabla 6, los nuevos metacrilatos (3), (6), (9) y (10) mostraron resultados relativamente similares, donde los valores para $t_{m\acute{a}x}$ se encontraban en el intervalo de aproximadamente 7 a 9 s, para t_{95} se encontraban en el intervalo de 35 a 48 s y para el DBC se encontraban por encima del 80 %, donde el valor máximo para el DBC, 94 %, se alcanza por (6). Generalmente confirman estos resultados buenas fotorreactividades de los nuevos metacrilatos. La fotorreactividad más alta se consiguió sin embargo por (7), que presentaba un $t_{m\acute{a}x}$ de
55 3,1 s, un t_{95} de 23,7 s y un DBC > 99 %, lo que no era sorprendente por la razón de que los acrilatos presentan normalmente fotorreactividades más altas que los metacrilatos.

Para poder medir la fotorreactividad del compuesto de fusión más alta **Ref1**, metacrilato de salicilato de fenilo, se

realizaron otras mediciones a 100 °C, comparándose las fotorreactividades de **Ref1** con aquellas de **(3)** como metacrilato de salicilato cicloalifático representativo.

Tabla 7: Foto-DSC a 100 °C

Ejemplo	t _{máx} [s]	t ₉₅ [s]	DBC [%]
3	6,5	25,9	92
Ref1	16,3	67,0	92

5 Tal como se muestra en la tabla 7, **(3)** muestra una fotorreactividad ampliamente más alta que **Ref1**. Los DBC de ambas sustancias eran, sin embargo, idénticos (92 %). Estos resultados muestran que **(3)**, como representante de los metacrilatos de salicilato cicloalifáticos nuevos, tiene una fotorreactividad claramente más alta que **Ref1**.

10 La alta pérdida de masa de los ejemplos de referencia **Ref2**, **Ref4** y **Ref5** a 90 °C requirió una temperatura de curado más baja en las mediciones de foto-DSC. La temperatura seleccionada era 70 °C, dado que se partió de que una evaporación de los ejemplos de referencia durante la corta duración de medición era aceptable. Para la comparación se usaron **(3)** y **(11)** como representantes de los metacrilatos de salicilato cicloalifáticos, teniendo **(11)** un ligador de alquilo C1 entre el éster y el anillo cicloalifático. Además se irradiaron varios derivados de bencilo y fenetilo **(13)** a **(17)** con el uso de una fuente de luz Omnicure-LX400-LED con una longitud de onda de 365 nm, que se había ajustado a una intensidad del 100 %.

Tabla 8: Foto-DSC a 70 °C

Ejemplo	t _{máx} [s]	t ₉₅ [s]
3	8,6	36,1
11	13,0	74,3
13	15,4	41,3
14	9,0	77,6
15	12,3	41,4
16	7,4	39,0
17	15,0	45,2
Ref2	53,0	70,0
Ref4	21,0	38,4
Ref5	13,0	74,3

20 La tabla 8 muestra que **(3)**, que presenta un t_{máx} de 8,6 s y un t₉₅ de 36,1 s, lo que era mucho más rápido que lo que polimerizó **Ref2** (53 s / 70 s), **Ref4** (21 s / 38 s) y **Ref5** (13 s / 74 s). Sin embargo, el segundo representante cicloalifático **(11)** presenta una reactividad en el intervalo de **Ref5**. De los monómeros de bencilo o bien fenetilo se encuentran **(13)** y **(17)**, que presentan un t_{máx} de 15 s y un t₉₅ entre 40 y 45 s, en el intervalo de **Ref4** y sobrepasan claramente **Ref2** y **Ref5** en cuanto a la fotorreactividad. El representante de acrilato **(16)** presenta en las estructuras con grupos laterales de bencilo la más alta reactividad. Y finalmente, también los ejemplos **(14)** y **(15)** tienen buen resultado en cuanto a la fotorreactividad.

30 Aunque los compuestos **(2)**, **(4)**, **(5)**, **(8)** y **(12)** no se sometieron a ensayo en la serie de ensayo de foto-DSC, mostraron excelente fotorreactividad, después de que las muestras de ensayo se hubieron homopolimerizado para mediciones de DMA. Por tanto puede determinarse para todos los ejemplos de la presente divulgación una alta fotorreactividad.

Ejemplo 27: Homopolimerización y análisis dinámico-mecánico (DMA).

35 Se realizaron mediciones de DMA de homopolímeros de los monómeros puros, para someter a estudio su temperatura de estabilidad dimensional y temperatura de transición vítrea (T_g). Para este fin se mezcló cada monómero con un 1 % en peso de fotoiniciador (TPO-L), se calentó hasta al menos 70 °C o bien 10 °C por encima de la temperatura de fusión y se curó en un horno "Uvitron International INTELLI-RAY 600 UV" con el uso de una lámpara de UV de banda ancha de Hg con 320-500 nm (600 W; UV-A: 125 mW/cm²; Vis: 125 mW/cm²). Se realizaron las mediciones de DMA de los fotopolímeros así obtenidos con el uso de un instrumento TA 2980 en el modo de flexión de 3 puntos, ajustado a una amplitud de 10 μm, una fuerza estática de 0,050 N y una autotensión del 125 %. El programa de temperatura para cada medición estaba ajustado a de -50 °C a 200 °C y una velocidad de calentamiento de 3 K/min. La tabla 9 indica los valores resultantes de los módulos de almacenamiento a 20 °C, G'(₂₀), las temperaturas de transición vítrea, que se midieron con el máximo del diagrama de tan-δ, T_g y las temperaturas a las que G' alcanzó 1000 MPa, T₁₀₀₀.

Tabla 9: Análisis dinámico-mecánico

Fotopolímero del ejemplo	G'(₂₀) [MPa]	T _g [°C]	T ₁₀₀₀ [°C]
2	2197	118	85

3	2779	112	85
4	2726	113	85
5	2746	114	68
6	2477	129	100
7	2027	111	72
8	2130	138	100
9	2267	154	105
10	2576	148	116
11	2654	123	97
12	1850	77	47
13	3101	90	71
14	3257	108	79
15	2353	69	36
16	2355	67	51
17	2958	81	63
Ref2	2437	87	57
Ref3	1080	59	22
Ref4	1540	149	75
Ref5	2198	78	59

Tal como se conoce a partir de la práctica industrial, el **Ref4** volátil da como resultado propiedades termomecánicas muy buenas, en especial altas temperaturas de transición vítrea. No obstante, los homopolímeros de los ejemplos cicloalifáticos (**2**) a (**11**) tienen muy buen resultado a este respecto, sobrepasando todos una T_g de 110 °C. En particular (**9**) y (**10**), que presentan una $T_g \sim 150$ °C, pueden concurrir claramente con **Ref4**. (**12**) da como resultado ya fotopolímeros con T_g más baja, dado que el espaciador de alquilo C2 más largo entre el éster y la agrupación cicloalifática conduce probablemente a un material más blando.

A diferencia de esto, el **Ref2** relativamente volátil, metacrilato de salicilato de metilo, que comprende un resto de éster metílico muy corto, dio como resultado un polímero con una T_g de solo 87 °C, lo que es sin embargo un valor aceptable. Además, si bien pueden ser ventajosas cadenas alifáticas más largas en relación a una reducción de la volatilidad, sin embargo disminuyen al mismo tiempo la temperatura de transición vítrea y la temperatura de estabilidad al termomoldeo. Esto se confirmó mediante los resultados de **Ref3**, metacrilato de salicilato de 2-etilhexilo, que dio como resultado una T_g de 59 °C y el valor T_{1000} más bajo con creces de 22 °C, lo que es claramente demasiado baja para un uso de tales polímeros como componentes de, por ejemplo, dispositivos ortodónticos. Se partió de que **Ref1** muestra una alta T_g y buenas propiedades termomecánicas. Sin embargo, los intentos repetidos de formar muestras no fueron exitosos. El motivo de ello era la alta fragilidad de los fotopolímeros obtenidos con el uso de **Ref1**, que condujo en su totalidad a muestras quebradas. El ejemplo de monómero más volátil, **Ref5**, dio como resultado un fotopolímero con una T_g suficiente de 78 °C.

De un análisis de los (met)acriloloxibenzoatos de bencilo o bien de fenitilo (**13**) a (**17**) es evidente que la T_g se encuentra más baja que aquella del (met)-acriloloxibenzoato cicloalifático y habitualmente no sobrepasa 100 °C. A pesar de ello muestran (**13**), (**14**) y (**17**) una T_g por encima de 80 °C, lo que es todavía más alto que por ejemplo **Ref3** y **Ref5**. El ejemplo (**15**) con el grupo metacrilato en posición meta muestra una T_g relativamente baja de 69 °C, que puede deberse probablemente a la agrupación de isopropilo en el anillo aromático. El polímero de (**16**) conduce al material con la T_g más baja (67 °C), lo que no es sorprendente en tanto que los poli(acrilatos) dan como resultado normalmente materiales con peor rendimiento termomecánico que los polimetacrilatos. Los ejemplos (**15**) y (**16**) sobrepasan claramente el metacriloloxibenzoato no cíclico, ramificado-alifático (**Ref3**) en relación a la T_g y en particular al valor T_{1000} .

En resumen puede determinarse que todos los ejemplos homopolimerizados sometidos a ensayo de la presente divulgación mostraron propiedades termomecánicas buenas, en particular temperaturas de transición vítrea y valores T_{1000} relativamente altos.

Ejemplo 28: Uso como diluyente reactivo.

Para mostrar la conveniencia de los monómeros polimerizables de la presente divulgación como diluyente reactivo, se consultaron (**3**) y (**13**) como ejemplos representativos y se mezclaron como diluyente reactivo con resinas de alta viscosidad, que pueden obtenerse en el comercio. Como resinas a modo de ejemplo se usaron BOMAR XR-741MS, un metacrilato de poliesteruretano de bajo peso molecular, difuncional alifático, que puede obtenerse de Dymax ("Bomar"), y Miramer UA5216, un acrilato alifático difuncional con un peso molecular promediado en número de 30.000 Da, que puede obtenerse de Miwon (sin acrilato de isobornilo) ("Miwon"). Estas resinas se sometieron a ensayo como tales (ejemplos de comparación 1 y 2) y en mezcla (a 90 °C) con el 30 % en peso de (**3**) o (**13**) en cada caso como diluyente reactivo (ejemplos de comparación (**29**) a (**32**)) y se polimerizaron para obtener polímeros reticulados en ausencia (ejemplos de comparación 3 y 4) o presencia (ejemplos (**33**) a (**36**)) de un monómero polimerizable (**3**) o (**13**) como diluyente reactivo.

Ejemplo 37: Viscosidades de fotorresinas.

Para someter a estudio la acción de dilución del monómero polimerizable, que se usó como diluyente reactivo en una resina viscosa, se realizaron mediciones reológicas de las resinas anteriores, que cubrían un intervalo de temperatura de 25 °C a 100 °C. Las mediciones se realizaron de nuevo con el uso de un Anton Paar MCR 301 con un horno CTD-450 y un sistema de medición CP-25-1. Las mediciones se realizaron con el uso de un intersticio entre el punzón (cono) y placa base de 48 µm y una velocidad de cizallamiento constante de 50 s⁻¹.

Tabla 10: Viscosidades a temperaturas variables

Ejemplo	Resina	η a 25 °C [Pa·s]	η a 50 °C [Pa·s]	η a 70 °C [Pa·s]	η a 90 °C [Pa·s]
Ejemplo de comp. 1	Bomar	29.070	167,7	12,2	1,8
29	Bomar + (3)	1.250	16,2	1,6	0,3
30	Bomar + (13)	124,6	3,9	0,6	0,2
Ejemplo de comp. 2	Miwon	5.300	99,6	28,0	12,0
31	Miwon + (3)	734	78,7	20,0	6,7
32	Miwon + (13)	343,3	58,5	15,8	5,5

Tal como se muestra en la tabla 10, comienza la resina Bomar pura del ejemplo de comparación 1 con una viscosidad muy alta de más de 29.000 Pa·s, comportándose a temperatura ambiente (25 °C) prácticamente como un sólido. A 50 °C se midió una viscosidad de aproximadamente 170 Pa·s, mientras que la viscosidad a 70 °C conseguía un valor deseable de aproximadamente 10 Pa·s. A 90 °C ascendía la viscosidad del Bomar puro a 1,8 Pa·s. Mediante adición del 30 % en peso de (3) a la resina de Bomar en el ejemplo (29) caía la viscosidad original a temperatura ambiente drásticamente hasta 1.250 Pa·s. A 50 °C conducía la acción de la dilución ya a una viscosidad de aproximadamente 16 Pa·s y disminuía más hasta valores excelentes de 1,6 y 0,3 Pa·s a 70 °C o bien 90 °C. La adición del 30 % en peso de (13) a Bomar en el ejemplo (30) reducía la viscosidad a 25 °C hasta 124,6 Pa·s y a 50 °C disminuía ésta adicionalmente hasta 3,9 Pa·s y caía a una temperatura por encima de 70 °C incluso por debajo de 1 Pa·s.

Acciones similares pudieron observarse para la resina Miwon modificada (sin acrilato de isobornilo) en el ejemplo de comparación 2. Comenzando con una viscosidad de 5.300 Pa·s a 25 °C, un aumento de la temperatura hasta 50 °C redujo la viscosidad ya hasta aproximadamente 100 Pa·s. Otro aumento hasta 70 °C o bien 90 °C condujo a viscosidades de 28 Pa·s y 12 Pa·s. El mezclado de la resina Miwon modificada con el 30 % en peso de (3) en el ejemplo (31) condujo de nuevo a una reducción significativa de la viscosidad a temperatura ambiente. Después de que la temperatura se hubiera elevado hasta 50 °C, 70 °C o bien 90 °C, las viscosidades de la mezcla eran también claramente más bajas que aquellas de la resina pura. Lo mismo se aplica para la adición del 30 % en peso de (13) en el ejemplo (32), que condujo incluso a viscosidades más bajas que en el ejemplo (31), cubriéndose todo el intervalo de temperatura.

En consecuencia representan los ejemplos (3) y (13) de la divulgación una herramienta de alta potencia para la dilución de resinas comerciales de alta viscosidad, para mejorar su procesabilidad.

Ejemplo 38: DMA de fotopolímeros.

Para determinar las propiedades termomecánicas de los fotopolímeros reticulados, que resultan de las resinas curadas, se mezclaron las cuatro mezclas de los ejemplos (33) a (36) y de los ejemplos de comparación 1 y 2 con un 1 % en peso de fotoiniciador (TPO-L). Las muestras se polimerizaron tal como se ha descrito en el ejemplo 27. Debido a las bajas temperaturas de transición vítrea, que resultan del curado de la resina Miwon, se ajustó el programa de temperatura de las mediciones a de -70 °C a 100 °C y una velocidad de calentamiento de 3 K/min. La tabla 11 indica de nuevo los valores obtenidos para los módulos de almacenamiento a 20 °C, $G'_{(20^\circ)}$, las temperaturas de transición vítrea, que se midieron con el máximo del diagrama de tan- δ , T_g así como las temperaturas a las que G' alcanzó 1000 MPa, T_{1000} .

Tabla 11: Análisis dinámico-mecánico de los fotopolímeros reticulados

Ejemplo	Polímero	$G'_{(20)}$ [MPa]	T_g [°C]	T_{1000} [°C]
Ejemplo de comp. 3	Bomar	2750	128	79
33	Bomar + (3)	2340	119	68
34	Bomar + (13)	3424	110	81
Ejemplo de comp. 4	Miwon	5	-18	-42
35	Miwon + (3)	63	-16/52	-22
36	Miwon + (13)	22	21	-22

Tal como se muestra en la tabla 11, la resina Bomar pura del ejemplo de comparación 3 dio como resultado una T_g alta (128 °C) así como altos valores para $G'_{(20)}$ (2750 MPa) y T_{1000} (79 °C). La adición del 30 % en peso de (3) como

diluyente reactivo en el ejemplo (33) redujo la T_g del fotopolímero resultante solo de manera insignificante hasta 119 °C. Una reducción insignificante de manera similar de aproximadamente el 10 % se observó para el valor T_{1000} . Tal como se ha mencionado, la adición de (3) condujo sin embargo también a un valor más bajo para $G'_{(20)}$. La adición del 30 % en peso de (13) a Bomar en el ejemplo (34) redujo la T_g hasta 110 °C, lo que se encontraba 18 °C por debajo del fotopolímero de Bomar puro y con ello era todavía un valor aceptable. En resumen, la adición de (3) y (13) como diluyente reactivo a modo de ejemplo a una resina, que dio como resultado las altas temperaturas de estabilidad dimensional, tenía solo bajas repercusiones sobre las propiedades termomecánicas del material, sin embargo mejoraba su procesabilidad considerablemente.

Por otro lado mostraba el fotopolímero, que resultaba de la resina Miwon modificada pura en el ejemplo de comparación 4, ya a temperatura ambiente propiedades termomecánicas relativamente malas, es decir una naturaleza muy blanda, después de que se flexionara la muestra con los dedos. Esta observación se confirmó mediante los valores determinados por medio de DMA, tal como se ha indicado en la tabla 11 anteriormente. En este caso, la adición de los monómeros polimerizables (3) y (13) como diluyente reactivo conducía a un aumento significativo de todas las propiedades sometidas a estudio. Con respecto a la T_g del ejemplo (35) ha de añadirse que se detectaron dos máximos de $\tan\delta$: uno a -16 °C, que resultaba de las cadenas flexibles de Miwon, y otro a 52 °C. El ejemplo (36) muestra a su vez un aumento significativo de la T_g (21 °C) y de las otras propiedades termomecánicas. Sin embargo, el fotopolímero, que contiene unidades base que proceden de los diluyentes reactivos (3) o bien (13), era a temperatura ambiente mucho más rígido que el polímero que resulta de Miwon pura.

De las propiedades de los nuevos monómeros polimerizables (1) a (21) de acuerdo con la presente invención, tal como se menciona en las tablas 2 a 11 anteriores, y las tendencias que pueden derivarse de esto puede concluirse de manera unívoca que todos estos monómeros son adecuados como diluyente reactivo para una gran diversidad de resinas de alta viscosidad y conducen a propiedades termomecánicas ventajosas de los polímeros obtenidos mediante (foto)polimerización de los mismos.

En total, los ejemplos, ejemplos de referencia y ejemplos de comparación discutidos anteriormente documentan claramente la idoneidad de (met)acriloloxibenzoatos de cicloalquilo así como bencilo y fenetilo de acuerdo con la presente divulgación, representados mediante las fórmulas (I), (II) y (III), como monómeros polimerizables y diluyentes reactivos para resinas de alta viscosidad, que deben polimerizarse preferentemente con el uso de un proceso de fotopolimerización a alta temperatura basado en litografía, para obtener dado el caso (foto)polímeros reticulados con propiedades termomecánicas ventajosas para un posible uso como dispositivos ortodónticos.

Los términos y expresiones usados en el presente documento se usan como términos descriptivos y no limitativos, y en el caso del uso de tales términos y expresiones no deben excluir de ninguna manera equivalentes de las características mostradas y descritas o partes de las mismas, entendiéndose sin embargo que dentro del alcance de protección reivindicado de la invención son posibles distintas modificaciones. Por tanto se entiende que aunque la presente invención se ha divulgado de manera específica por medio de determinadas formas de realización, formas de realización a modo de ejemplo y características opcionales, los especialistas en el campo de la invención pueden recurrir a modificaciones y variaciones de los conceptos divulgados en el presente documento y que tales modificaciones y variaciones se consideran como comprendidas en el alcance de protección de la invención, tal como se define mediante las reivindicaciones adjuntas. Las formas de realización específicas facilitadas en el presente documento son ejemplos de formas de realización convenientes de la presente invención, y está claro para los especialistas en el campo de la invención que la presente invención puede realizarse usando numerosas variaciones de los dispositivos, componentes de dispositivo y etapas de procedimiento que se han mencionado en la presente descripción.

Cuando en el presente documento se divulga un grupo de sustituyentes, se entiende que todos los miembros individuales de este grupo y todos los subgrupos, incluyendo aquellos isómeros, enantiómeros y diastereómeros de los miembros de grupo, se divulgan de manera separada. Cuando en el presente documento se usa un grupo de Markush u otra agrupación, se pretende que todos los miembros individuales del grupo y todas las combinaciones posibles para el grupo y subcombinaciones estén comprendidos de manera individual en la divulgación. Cuando se describe un compuesto en el presente documento de modo que un determinado isómero, enantiómero o diastereómero del compuesto no se haya especificado, por ejemplo en una fórmula o en una denominación química, debe comprender esta descripción todos los isómeros y enantiómeros del compuesto descrito de manera individual o en una combinación discrecional. Si no se indica lo contrario, deben estar comprendidos adicionalmente a esto todas las variantes de isótopos de compuestos divulgados en el presente documento por la divulgación. Denominaciones específicas para compuestos se consideran a modo de ejemplo, porque se sabe que los especialistas en el campo de la invención pueden designar los mismos compuestos de manera distinta.

Ha de añadirse que las formas en singular "uno/una" y "el/la", tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas, también comprenden referencias plurales, si el contexto no lo predetermina claramente de otra manera. Por consiguiente, por ejemplo la referencia a "una célula" comprende una multiplicidad de tales células y equivalentes de la misma, que son conocidos por los especialistas en el campo de la invención, etc. También pueden usarse de manera intercambiable los términos "uno/una", "uno/una o varios/varias" y "al menos uno/una" en el presente documento. También ha de añadirse que los términos "que comprende", "incluye" y "que presenta"

pueden usarse de manera intercambiable.

Si no se define de otra manera, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen aquellos significados tal como los entienden habitualmente los especialistas en el campo de la invención. Aunque en la realización práctica o ensayo de la presente invención pueden usarse procedimientos y materiales discrecionales, que sean similares o equivalentes a los descritos en el presente documento, se describen ahora algunos procedimientos y materiales. No debe interpretarse en el presente documento como concesión que la invención no puede anticipar como invención previa una divulgación de este tipo.

Puede usarse cualquier formulación o combinación de componentes descritas o dadas como ejemplo en el presente documento, para realizar de manera práctica la invención, si no se indica lo contrario.

Cada vez que este documento de patente se indica un intervalo, por ejemplo un intervalo de temperatura, un intervalo temporal o un intervalo de composición o de concentración, deben estar comprendidos por la divulgación todos los intervalos intermedios y subintervalos así como los valores individuales, que están comprendidos en los intervalos dados. Tal como se usa en el presente documento, los intervalos comprenden de manera específica los valores que se han facilitado como valores de punto final del intervalo. Por ejemplo, un intervalo de 1 a 100 comprende de manera específica los valores de punto final 1 y 100. Se entiende que aquellos subintervalos o valores individuales en un intervalo o subintervalo, que están comprendidos en la descripción en el presente documento, pueden excluirse de las reivindicaciones en el presente documento.

Tal como se usa en el presente documento, "que comprende" es sinónimo de "incluye", "que contiene" o "caracterizado por" y es incluyente o abierto y no excluye elementos o etapas de procedimiento adicionales, no mencionados. Tal como se usa en el presente documento, "que está constituido por" excluye aquel elemento, etapa o componente que no se ha especificado en el elemento de reivindicación. Tal como se usa en el presente documento, "que está constituido esencialmente por" no excluye materiales o etapas que no influyen considerablemente en las características básicas y nuevas de la reivindicación. En cualquier caso comprendido en el presente documento pueden sustituirse cualquiera de los términos "que comprende", "que está constituido esencialmente por" y "que está constituido por" por aquellos de los otros dos términos. La invención descrita de manera ilustrativa en el presente documento puede realizarse prácticamente de manera correspondiente en ausencia de uno o varios elementos discrecionales, limitación o limitaciones, que no se hayan divulgado de manera específica en el presente documento.

Es evidente para el experto medio en el campo de la invención que materiales de partida, materiales biológicos, reactivos, procedimientos de síntesis, procedimientos de purificación, procedimientos analíticos, procedimientos de ensayo y procedimientos biológicos, que no se hayan ejemplificado de manera específica, puedan usarse en la realización práctica de la invención sin experimentaciones excesivas. Todos los equivalentes funcionales conocidos en la técnica de cualquiera de tales materiales y procedimientos deben estar comprendidos en la presente invención. Los términos y expresiones usados se usan como términos descriptivos y no limitativos, y en el caso del uso de tales términos y expresiones no deben excluir de ninguna manera equivalentes de las características mostradas y descritas o partes de las mismas, entendiéndose sin embargo que dentro del alcance de protección reivindicado de la invención son posibles distintas modificaciones. Por tanto se entiende que aunque la presente invención se ha divulgado de manera específica por medio de determinadas formas de realización y características opcionales, los especialistas en el campo de la invención pueden recurrir a modificaciones y variaciones de los conceptos divulgados en el presente documento y que tales modificaciones y variaciones se consideran como comprendidas por el alcance de protección de la invención definido por las reivindicaciones adjuntas.

REALIZACIONES EN RELACIÓN A COMPUESTOS QUÍMICOS Y NOMENCLATURA

Tal como se usa en el presente documento, el término "grupo" puede referirse a un grupo funcional de un compuesto químico. Los grupos de los presentes compuestos se refieren a un átomo o un colectivo de átomos que son parte del compuesto. Los grupos de la presente invención pueden estar unidos a través de uno o varios enlaces covalentes a otros átomos del compuesto. Los grupos pueden estar caracterizados también en relación a su estado de valencia. La presente invención comprende grupos que están caracterizados por un estado de valencia monovalente, divalente, trivalente etc.

Tal como se usa en el presente documento, se refiere el término "sustituido" a un compuesto en el que un hidrógeno está sustituido por otro grupo funcional.

Los grupos alquilo comprenden grupos alquilo no ramificados, ramificados y cíclicos. Los grupos alquilo comprenden aquellos que presentan de 1 a 30 átomos de carbono. Los grupos alquilo comprenden pequeños grupos alquilo con 1 a 3 átomos de carbono. Los grupos alquilo comprenden grupos alquilo de longitud media con 4 a 10 átomos de carbono. Los grupos alquilo comprenden grupos alquilo largos con más de 10 átomos de carbono, en particular aquellos con 10 a 30 átomos de carbono. El término "cicloalquilo" se refiere específicamente a un grupo alquilo con una estructura de anillo, tal como por ejemplo una estructura de anillo, que comprende de 3 a 30 átomos de carbono, dado el caso 3 a 20 átomos de carbono y dado el caso 3 a 10 átomos de carbono, incluyendo grupos

alquilo con uno o varios anillos. Los grupos cicloalquilo comprenden aquellos con uno o varios anillos de carbono de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 miembros y en particular aquellos con uno o varios anillos de 3, 4, 5, 6, 7 u 8 miembros. Los anillos de carbono en grupos cicloalquilo pueden llevar también grupos alquilo. Los grupos cicloalquilo pueden comprender grupos alquilo bicíclicos y tricíclicos. Los grupos alquilo están dado el caso sustituidos. Los grupos alquilo sustituidos comprenden entre otros aquellos que están sustituidos con grupos arilo que dado el caso están a su vez sustituidos. Los grupos alquilo específicos comprenden grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, ciclobutilo, n-pentilo, pentilo ramificados, ciclopentilo, n-hexilo, hexilo ramificados y ciclohexilo, que dado el caso están sustituidos. Los grupos alquilo sustituidos comprenden grupos alquilo completamente halogenados o semihalogenados, tal como por ejemplo grupos alquilo, en los que se han sustituido uno o varios hidrógenos por uno o varios átomos de flúor, átomos de cloro, átomos de bromo y/o átomos de yodo. Los grupos alquilo sustituidos comprenden grupos alquilo completamente fluorados o semifluorados, tal como por ejemplo grupos alquilo, en los que se han sustituido uno o varios hidrógenos por uno o varios átomos de flúor. Un grupo alcoxi es un grupo alquilo modificado mediante enlace a oxígeno, que puede representarse mediante la fórmula R-O y también puede designarse como grupo alquiléter. Ejemplos de grupos alcoxi comprenden, sin limitarse a esto, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi y heptoxi. Los grupos alcoxi comprenden grupos alcoxi sustituidos, donde la parte alquilo de los grupos está sustituida, tal como se ha mencionado en el presente documento en relación con la descripción de grupos alquilo. Tal como se usa en el presente documento, MeO- se refiere a CH₃O-.

Los grupos alquenilo comprenden grupos alquenilo no ramificados, ramificados y cíclicos. Los grupos alquenilo comprenden aquellos con 1, 2 o más dobles enlaces y aquellos en los que dos o más de los dobles enlaces son dobles enlaces conjugados. Los grupos alquenilo comprenden aquellos con 2 a 20 átomos de carbono. Los grupos alquenilo comprenden pequeños grupos alquenilo con 2 a 3 átomos de carbono. Los grupos alquenilo comprenden grupos alquenilo de longitud media con 4 a 10 átomos de carbono. Los grupos alquenilo comprenden grupos alquenilo largos con más de 10 átomos de carbono, en particular aquellos con 10 a 20 átomos de carbono. Los grupos cicloalquenilo comprenden aquellos en los que se encuentra un doble enlace en el anillo o en un grupo alquenilo unido a un anillo. El término "cicloalquenilo" se refiere específicamente a un grupo alquenilo con una estructura de anillo, incluyendo un grupo alquenilo con uno o varios anillos de carbono de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 miembros, y en particular aquellos con uno o varios anillos de 3, 4, 5, 6, 7 u 8 miembros. Los anillos de carbono en grupos cicloalquenilo pueden llevar también grupos alquilo. Los grupos cicloalquenilo pueden comprender grupos alquenilo bicíclicos y tricíclicos. Los grupos alquenilo están dado el caso sustituidos. Los grupos alquenilo sustituidos comprenden entre otros aquellos que están sustituidos con grupos alquilo o arilo, donde estos grupos están a su vez dado el caso sustituidos. Los grupos alquenilo específicos comprenden etenilo, prop-1-enilo, prop-2-enilo, cicloprop-1-enilo, but-1-enilo, but-2-enilo, ciclobut-1-enilo, ciclobut-2-enilo, pent-1-enilo, pent-2-enilo, pentenilo ramificado, ciclopent-1-enilo, hex-1-enilo, hexenilo ramificado, ciclohexenilo, que dado el caso están todos sustituidos. Los grupos alquenilo sustituidos comprenden grupos alquenilo completamente halogenados o semihalogenados, tal como por ejemplo grupos alquenilo, en los que se han sustituido uno o varios hidrógenos por uno o varios átomos de flúor, átomos de cloro, átomos de bromo y/o átomos de yodo. Los grupos alquenilo sustituidos comprenden grupos alquenilo completamente fluorados o semifluorados, tal como por ejemplo grupos alquenilo, en los que se han sustituido uno o varios átomos de hidrógeno por uno o varios átomos de flúor.

Los grupos arilo comprenden grupos con uno o varios anillos aromáticos de 5, 6, 7 u 8 miembros, incluyendo anillos aromáticos heterocíclicos. El término "heteroarilo" se refiere específicamente a grupos arilo con al menos un anillo aromático heterocíclico de 5, 6, 7 u 8 miembros. Los grupos arilo pueden contener uno o varios anillos aromáticos condensados, incluyendo uno o varios anillos heteroaromáticos condensados y/o una combinación de uno o varios anillos aromáticos y uno o varios anillos no aromáticos, que pueden estar condensados o unidos a través de enlaces covalentes. Los anillos aromáticos heterocíclicos pueden comprender uno o varios átomos de N, O S en el anillo. Los anillos aromáticos heterocíclicos pueden comprender aquellos con uno, dos o tres átomos de N, aquellos con uno o dos átomos de O y aquellos con uno o dos átomos de S o combinaciones de uno o dos o tres átomos de N, O S. Los grupos arilo están dado el caso sustituidos. Los grupos arilo sustituidos comprenden entre otros aquellos que están sustituidos con grupos alquilo o alquenilo, donde estos grupos están a su vez dado el caso sustituidos. Los grupos arilo específicos comprenden fenilo, grupos bifenilo, pirrolidinilo, imidazolidinilo, tetrahidrofurilo, tetrahidrotienilo, urilo, tienilo, piridilo, quinolilo, isoquinolilo, piridazinilo, pirazinilo, indolilo, imidazolilo, oxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, piridinilo, benzoxadiazolilo, benzotiadiazolilo y grupos naftilo, que dado el caso están todos sustituidos. Los grupos arilo sustituidos comprenden grupos arilo completamente halogenados o semihalogenados, tal como por ejemplo grupos arilo, en los que se han sustituido uno o varios hidrógenos por uno o varios átomos de flúor, átomos de cloro, átomos de bromo y/o átomos de yodo. Los grupos arilo sustituidos comprenden grupos arilo completamente fluorados o semifluorados, tal como por ejemplo grupos arilo, en los que se han sustituido uno o varios hidrógenos por uno o varios átomos de flúor. Los grupos arilo comprenden, sin limitarse a esto, grupos que contienen grupos aromáticos o grupos que contienen grupos aromáticos heterocíclicos, que se corresponden con cualquiera de los siguientes: benceno, naftaleno, naftoquinona, difenilmetano, fluoreno, antraceno, antraquinona, fenantreno, tetraceno, tetracendiona, piridina, quinolina, isoquinolina, indoles, isoindol, pirrol, imidazol, oxazol, tiazol, pirazol, pirazina, pirimidina, purina, bencimidazol, furanos, benzofurano, dibenzofurano, carbazol, acridina, acridona, fenantridina, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, xanteno, xantona, flavona, cumarina, azuleno o antraciclina. Tal como se usa en el presente documento, un grupo, que se corresponde con los grupos mencionados anteriormente, comprende de manera expresa un grupo aromático o aromático heterocíclico, incluyendo grupos monovalentes, divalentes y polivalentes de los grupos aromáticos y aromáticos heterocíclicos mencionados en el presente

- documento, que se han facilitado en una configuración unida de manera covalente en los compuestos de la invención en un sitio de unión adecuado discrecional. En formas de realización, los grupos arilo contienen entre 5 y 30 átomos de carbono. En formas de realización, los grupos arilo contienen un anillo aromático o heteroaromático de seis miembros y uno o varios anillos aromáticos o heteroaromáticos de cinco o seis miembros adicionales.
- 5 En formas de realización, los grupos arilo contienen entre cinco y dieciocho átomos de carbono en los anillos. Los grupos arilo presentan dado el caso uno o varios anillos aromáticos o anillos aromáticos heterocíclicos, que presentan uno o varios grupos que emiten electrones, grupos que atraen electrones y/o ligandos de selección como diana, que se han facilitado como sustituyentes.
- 10 Los grupos arilalquilo son grupos alquilo, que se han sustituido con uno o varios grupos arilo, donde los grupos alquilo llevan dado el caso sustituyentes adicionales y los grupos arilo están dado el caso sustituidos. Los grupos alquilarilo específicos son grupos alquilo sustituidos con fenilo, por ejemplo grupos fenilmetilo. Los grupos alquilarilo se describen como alternativa como grupos arilo que están sustituidos con uno o varios grupos alquilo, donde los grupos alquilo dado el caso llevan sustituyentes adicionales y los grupos arilo dado el caso están sustituidos.
- 15 Los grupos arilalquilo específicos son grupos fenilo sustituidos con alquilo tal como por ejemplo metilfenilo. Los grupos arilalquilo sustituidos comprenden grupos arilalquilo completamente halogenados o semihalogenados, tal como por ejemplo grupos arilalquilo con uno o varios grupos alquilo y/o arilo, en los que se han sustituido uno o varios hidrógenos por uno o varios átomos de flúor, átomos de cloro, átomos de bromo y/o átomos de yodo.
- 20 Tal como se usa en el presente documento, se usan los términos “alquileno” y “grupos alquileno” de manera sinónima y se refieren a un grupo divalente que procede de un grupo alquilo tal como se ha definido en el presente documento. La invención comprende compuestos con uno o varios grupos alquileno. Los grupos alquileno actúan en algunos compuestos como grupos de enlace y/o espaciador. Los compuestos de la invención pueden presentar grupos alquileno C₁-C₂₀, alquileno C₁-C₁₀ y alquileno C₁-C₅ sustituidos y/o no sustituidos.
- 25 Tal como se usa en el presente documento, se usan los términos “cicloalquileno” y “grupo cicloalquileno” de manera sinónima y se refieren a un grupo divalente que procede de un grupo cicloalquilo tal como se ha definido en el presente documento. La invención comprende compuestos con uno o varios grupos cicloalquileno. Los grupos cicloalquilo actúan en algunos compuestos como grupos de enlace y/o espaciador. Los compuestos de la invención pueden presentar grupos cicloalquileno C₃-C₂₀, cicloalquileno C₃-C₁₀ y cicloalquileno C₃-C₅ sustituidos y/o no sustituidos.
- 30 Tal como se usa en el presente documento, se usan los términos “arileno” y “grupo arileno” de manera sinónima y se refieren a un grupo divalente que procede de un grupo arilo tal como se ha definido en el presente documento. La divulgación comprende compuestos con uno o varios grupos arileno. En algunas formas de realización es un arileno un grupo divalente que se deriva de un grupo arilo mediante eliminación de átomos de hidrógeno de dos átomos de carbono que se encuentran en el anillo de un anillo aromático del grupo arilo. Los grupos arileno actúan en algunos compuestos como grupos de enlace y/o separadores. Los grupos arileno actúan en algunos compuestos como grupos cromóforos, fluoróforos, antena aromáticos, colorantes y/o generadores de imágenes. Los compuestos de la divulgación comprenden grupos arileno C₆-C₃₀, arileno C₆-C₁₈, arileno C₆-C₁₄ y arileno C₆-C₁₀ sustituidos y/o no sustituidos.
- 35 Tal como se usa en el presente documento, se usan los términos “heteroarileno” y “grupos heteroarileno” de manera sinónima y se refieren a un grupo divalente que procede de un grupo heteroarilo tal como se ha definido en el presente documento. La divulgación comprende compuestos con uno o varios grupos heteroarileno. En algunas formas de realización, un heteroarileno es un grupo divalente que se deriva mediante eliminación de átomos de hidrógeno de dos átomos de carbono que se encuentran en el anillo o átomos de nitrógeno que se encuentran en el anillo de un anillo heteroaromático o aromático de grupo heteroarilo. Los grupos heteroarileno actúan en algunos compuestos como grupos de enlace y/o separadores. Los grupos heteroarileno actúan en algunos compuestos como grupos cromóforos, fluoróforos, antena aromáticos, colorantes y/o generadores de imágenes. Los compuestos de la divulgación comprenden, por ejemplo, grupos heteroarileno sustituidos y/o no sustituidos con 5 a 30 átomos de anillo, 5 a 20 átomos de anillo, 5 a 10 átomos de anillo, 5 a 8 átomos de anillo o 5 a 6 átomos de anillo.
- 45 Tal como se usa en el presente documento, se usan los términos “alquenileno” y “grupo alquenileno” de manera sinónima y se refieren a un grupo divalente que procede de un grupo alqueno tal como se ha definido en el presente documento. La divulgación comprende compuestos con uno o varios grupos alquenileno. Los grupos alquenileno actúan en algunos compuestos como grupos de enlace y/o separadores. Los compuestos de la divulgación comprenden grupos alquenileno C₂-C₂₀, alquenileno C₂-C₁₀ y alquenileno C₂-C₅ sustituidos y/o no sustituidos.
- 50 Tal como se usa en el presente documento, se usan los términos “cicloalquenileno” y “grupos cicloalquenileno” de manera sinónima y se refieren a un grupo divalente que procede de un grupo cicloalqueno tal como se ha definido en el presente documento. La divulgación comprende compuestos con uno o varios grupos cicloalquenileno. Los grupos cicloalqueno actúan en algunos compuestos como grupos de enlace y/o separadores. Los compuestos de la divulgación comprenden grupos cicloalquenileno C₃-C₂₀, cicloalquenileno C₃-C₁₀ y cicloalquenileno C₃-C₅ sustituidos y/o no sustituidos.
- 55 Tal como se usa en el presente documento, se usan los términos “alquenileno” y “grupo alquenileno” de manera sinónima y se refieren a un grupo divalente que procede de un grupo alqueno tal como se ha definido en el presente documento. La divulgación comprende compuestos con uno o varios grupos alquenileno. Los grupos alquenileno actúan en algunos compuestos como grupos de enlace y/o separadores. Los compuestos de la divulgación comprenden grupos alquenileno C₂-C₂₀, alquenileno C₂-C₁₀ y alquenileno C₂-C₅ sustituidos y/o no sustituidos.
- 60 Tal como se usa en el presente documento, se usan los términos “cicloalquenileno” y “grupos cicloalquenileno” de manera sinónima y se refieren a un grupo divalente que procede de un grupo cicloalqueno tal como se ha definido en el presente documento. La divulgación comprende compuestos con uno o varios grupos cicloalquenileno. Los grupos cicloalqueno actúan en algunos compuestos como grupos de enlace y/o separadores. Los compuestos de la divulgación comprenden grupos cicloalquenileno C₃-C₂₀, cicloalquenileno C₃-C₁₀ y cicloalquenileno C₃-C₅ sustituidos y/o no sustituidos.
- 65

Tal como se usa en el presente documento, se usan los términos “alquinileno” y “grupo alquinileno” de manera sinónima y se refieren a un grupo divalente que procede de un grupo alquinileno tal como se ha definido en el presente documento. La divulgación comprende compuestos con uno o varios grupos alquinileno. Los grupos alquinileno actúan en algunos compuestos como grupos de enlace y/o separadores. Los compuestos de la divulgación comprenden grupos alquinileno C₂-C₂₀, alquinileno C₂-C₁₀ y alquinileno C₂-C₅ sustituidos y/o no sustituidos.

Tal como se usa en el presente documento, se refiere el término “halógeno” a un grupo halógeno tal como por ejemplo flúor (-F), cloro (-Cl), bromo (-Br) o yodo (-I).

El término “heterocíclico” se refiere a estructuras de anillo, que adicionalmente a carbono contienen al menos otro tipo de átomo en el anillo. Ejemplos de tales heteroátomos comprenden nitrógeno, oxígeno y azufre. Los anillos heterocíclicos comprenden anillos alicíclicos heterocíclicos y anillos aromáticos heterocíclicos. Ejemplos de anillos heterocíclicos comprenden, sin limitarse a esto, grupos pirrolidinilo, piperidilo, imidazolidinilo, tetrahydrofurilo, tetrahidrotienilo, furilo, tienilo, piridilo, quinolilo, isoquinolilo, piridazinilo, pirazinilo, indolilo, imidazolilo, oxazolilo, tiazolilo, pirazolilo, piridinilo, benzoxadiazolilo, benzotiadiazolilo, triazolilo y tetrazolilo. Los átomos de anillos heterocíclicos pueden estar unidos a una amplia multiplicidad de otros átomos y grupos funcionales, que se han facilitado por ejemplo como sustituyentes.

El término “carbocíclico” se refiere a estructuras de anillo que contienen solo átomos de carbono en el anillo. Los átomos de carbono de anillos carbocíclicos pueden estar unidos a una amplia multiplicidad de otros átomos y grupos funcionales, que se han facilitado por ejemplo como sustituyentes.

El término “anillo alicíclico” se refiere a un anillo o una multiplicidad de anillos condensados, que no es ningún anillo aromático. Los anillos alicíclicos comprenden tanto anillos carbocíclicos como también heterocíclicos.

El término “anillo aromático” se refiere a un anillo o una multiplicidad de anillos condensados, que comprende al menos un grupo de anillo aromático. El término “anillo aromático” comprende anillos aromáticos que comprenden carbono, hidrógeno y heteroátomos. Un anillo aromático comprende anillos aromáticos carbocíclicos y heterocíclicos. Los anillos aromáticos son componentes de grupos arilo.

El término “anillo condensado” o “estructura de anillo condensado” se refiere a una pluralidad de anillos alicíclicos y/o aromáticos, que se han facilitado en una configuración de anillo condensado, tal como por ejemplo anillos condensados que presentan al menos dos átomos de carbono y/o heteroátomos comunes, que se encuentran en el anillo.

Tal como se usa en el presente documento, se refiere el término “alcoxialquilo” a un sustituyente de fórmula alquil-O-alquilo.

Tal como se usa en el presente documento, se refiere el término “polihidroxi-alquilo” a un sustituyente con 2 a 12 átomos de carbono y 2 a 5 grupos hidroxilo, tal como por ejemplo un resto 2,3-dihidroxipropilo, 2,3,4-trihidroxibutilo o 2,3,4,5-tetrahidroxipentilo.

Tal como se usa en el presente documento se refiere el término “polialcoxialquilo” a un sustituyente de fórmula alquil(alcoxi)_n-alcoxi, donde n es un número entero de 1 a 10, preferentemente 1 a 4 y aún más preferentemente para algunas formas de realización de 1 a 3.

En relación a los grupos descritos en el presente documento, que contienen uno o varios sustituyentes, se entiende que tales grupos no contienen sustitución o patrón de sustitución, que estéricamente sean imposibles y/o no puedan prepararse sintéticamente. Adicionalmente a esto comprenden los compuestos de la presente invención todos los isómeros estereoquímicos que resultan de la sustitución de estos compuestos. Una sustitución opcional de grupos comprende una sustitución con uno o varios grupos alquenoilo, grupos arilo o ambos, donde los grupos alquenoilo o grupos arilo están dado el caso sustituidos. Una sustitución opcional de grupos alquenoilo comprende una sustitución de uno o varios grupos alquilo, grupos arilo o ambos, donde los grupos alquilo o grupos arilo están dado el caso sustituidos. Una sustitución opcional de grupos arilo comprende una sustitución del anillo de arilo con uno o varios grupos alquilo, grupos alquenoilo o ambos, donde los grupos alquilo o grupos alquenoilo están dado el caso sustituidos.

Los sustituyentes opcionales para un grupo alquilo, alquenoilo y arilo discrecional comprenden una sustitución con uno o varios de los siguientes sustituyentes:

halógeno, incluyendo flúor, cloro, bromo o yodo;
pseudohalogenuros, incluyendo -CN, -OCN (cianato), -NCO (isocianato), -SCN (tiocianato) y -NCS (isotiocianato);
-COOR, donde R es hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo y donde R es en especial un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo, donde todos estos grupos están dado el caso sustituidos;
-COR, donde R es hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo y donde R es en especial un grupo metilo, etilo,

propilo, butilo o fenilo, donde todos estos grupos están dado el caso sustituidos;

-CON(R)₂, donde los R en cada caso independientemente entre sí son hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo y donde R es en especial un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo, donde todos estos grupos están dado el caso sustituidos; y donde R y R dado el caso forman un anillo, que puede contener uno o varios dobles enlaces y uno o

5 varios átomos de carbono adicionales;

-OCON(R)₂, donde los R en cada caso independientemente entre sí son hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo y donde R es en especial un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo, donde todos estos grupos están dado el caso sustituidos; y donde R y R dado el caso forman un anillo, que puede contener uno o varios dobles enlaces y uno o varios átomos de carbono adicionales;

10 -N(R)₂, donde los R en cada caso independientemente entre sí son hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo acilo o un grupo arilo y donde R es en especial un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo o acetilo, que dado el caso están todos sustituidos; y donde R y R dado el caso forman un anillo, que puede contener uno o varios dobles enlaces y uno o varios átomos de carbono adicionales;

15 -SR, donde R es hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo y donde R es en especial hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo o un grupo fenilo, que dado el caso están sustituidos;

-SO₂R, o -SOR, donde R es un grupo alquilo o un grupo arilo y donde R es en especial un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo, que dado el caso están todos sustituidos;

-OCOOR, donde R es un grupo alquilo o un grupo arilo;

20 -SO₂N(R)₂, donde los R en cada caso independientemente entre sí son hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo, que dado el caso están todos sustituidos, y donde R y R dado el caso forman un anillo, que puede contener uno o varios dobles enlaces y uno o varios átomos de carbono adicionales; y

-OR, donde R H, un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo acilo, que dado el caso están todos sustituidos. En un ejemplo determinado, R puede ser un acilo, que resulta -OCOR", donde R" es hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo y donde R" es en especial un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo, donde todos estos grupos están

25 dado el caso sustituidos.

Los grupos alquilo sustituidos específicos comprenden grupos haloalquilo, en particular grupos trihalometilo y en especial grupos trifluorometilo. Los grupos arilo sustituidos específicos comprenden grupos fenilo sustituidos con mono-, di-, tri-, tetra- y pentahalógeno; grupos naftaleno sustituidos con mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa- y

30 heptahalógeno; grupos fenilo sustituidos con 3- o 4-halógenos, grupos fenilo sustituidos con 3- o 4-alquilo, grupos fenilo sustituidos con 3- o 4-alcoxi, fenilo sustituido con 3- o 4-RCO, grupos naftaleno sustituidos con 5- o 6-halógenos. En especial comprenden los grupos arilo sustituidos grupos acetilfenilo, en particular grupos 4-acetilfenilo; grupos fluorofenilo, en particular grupos 3-fluorofenilo y 4-fluorofenilo; grupos clorofenilo, en particular grupos 3-clorofenilo y 4-clorofenilo; grupos metilfenilo, en particular grupos 4-metilfenilo; y grupos metoxifenilo, en

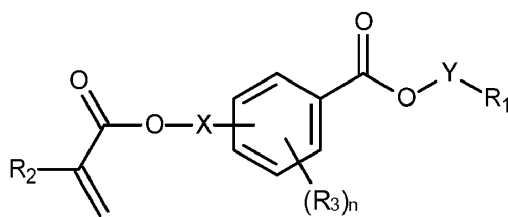
35 particular grupos 4-metoxifenilo.

En relación a cualquiera de los grupos anteriores que contienen uno o varios sustituyentes, se entiende que tales grupos no contienen ninguna sustitución o patrón de sustitución, que estéricamente sea imposibles y/o no puedan prepararse sintéticamente. Adicionalmente a esto comprenden los compuestos de la presente invención todos los

40 isómeros estereoquímicos que resultan de la sustitución de estos compuestos.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un éster de ácido benzoico sustituido con (met)acrililoixi de fórmula general (III):



(III)

5

donde

10 R₁ representa cicloalquilo C₃-C₁₀ o arilo C₆-C₁₀, donde el cicloalquilo C₃-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀ están no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados de alquilo C₁-C₆ y alcoxi C₁-C₆;

R₂ representa H o CH₃;

los R₃ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

n es un número entero de 0 a 4; y

15 X e Y en cada caso independientemente faltan o son alquilenos C₁-C₃, con la condición de que cuando R₁ representa arilo C₆-C₁₀, Y es alquilenos C₁-C₃;

como diluyente reactivo en un procedimiento para la polimerización de una composición que puede curarse, que comprende al menos un tipo de especies polimerizables, donde el procedimiento comprende las etapas de facilitar la composición que puede curarse, de mezclar la composición que puede curarse con el diluyente reactivo y de polimerizar la mezcla para dar un polímero dado el caso reticulado,

20 **caracterizado por que** la composición que puede curarse comprende al menos un iniciador de fotopolimerización y se irradia para iniciar la polimerización en la etapa de polimerización, en la que los grupos alquilo comprenden grupos alquilo no ramificados, ramificados y cíclicos, y los grupos alquilenos comprenden grupos alquilenos no ramificados, ramificados y cíclicos.

25 2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado por que** en la fórmula (III) R₁ representa cicloalquilo C₅-C₁₀ dado el caso sustituido o fenilo dado el caso sustituido.

30 3. Uso según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** en la fórmula (III) X e Y en cada caso independientemente faltan o son alquilenos C₁-C₂.

4. Uso según la reivindicación 3, **caracterizado por que** en la fórmula (III) X falta.

5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** en la fórmula (III):

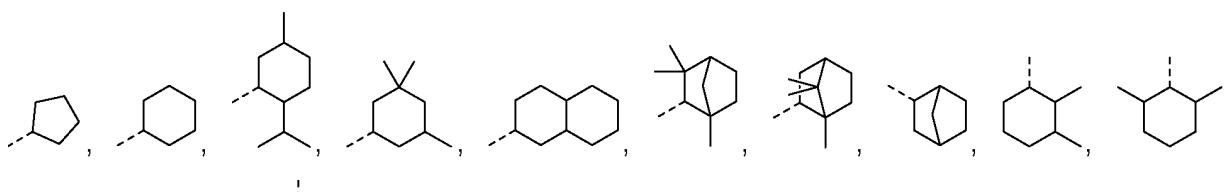
35 el cicloalquilo C₃-C₁₀ y arilo C₆-C₁₀ de R₁ en cada caso están no sustituidos o sustituidos con uno o varios sustituyentes, seleccionados de alquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃; y/o

los R₃ en cada caso independientemente representan alquilo C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₃; y/o

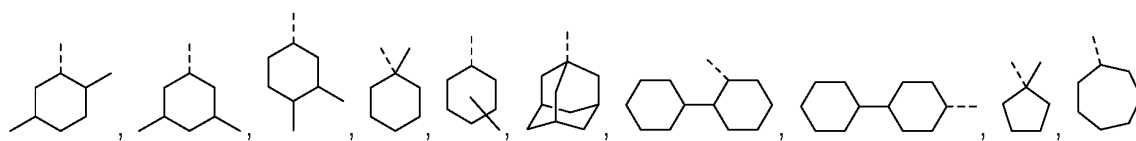
es n = 0 o 1.

40 6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** en la fórmula (III) R₁ representa fenilo no sustituido.

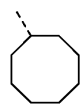
7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** en la fórmula (III) R₁ se selecciona del grupo que está constituido por



45

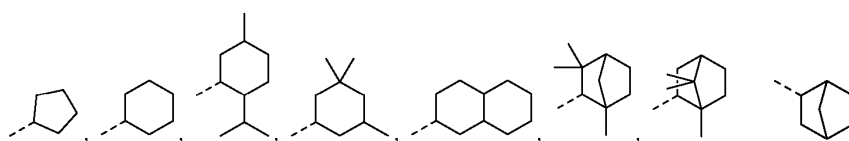


y



; donde las líneas discontinuas en cada caso representan el sitio de unión a Y o bien el grupo carboxilo de benzoato.

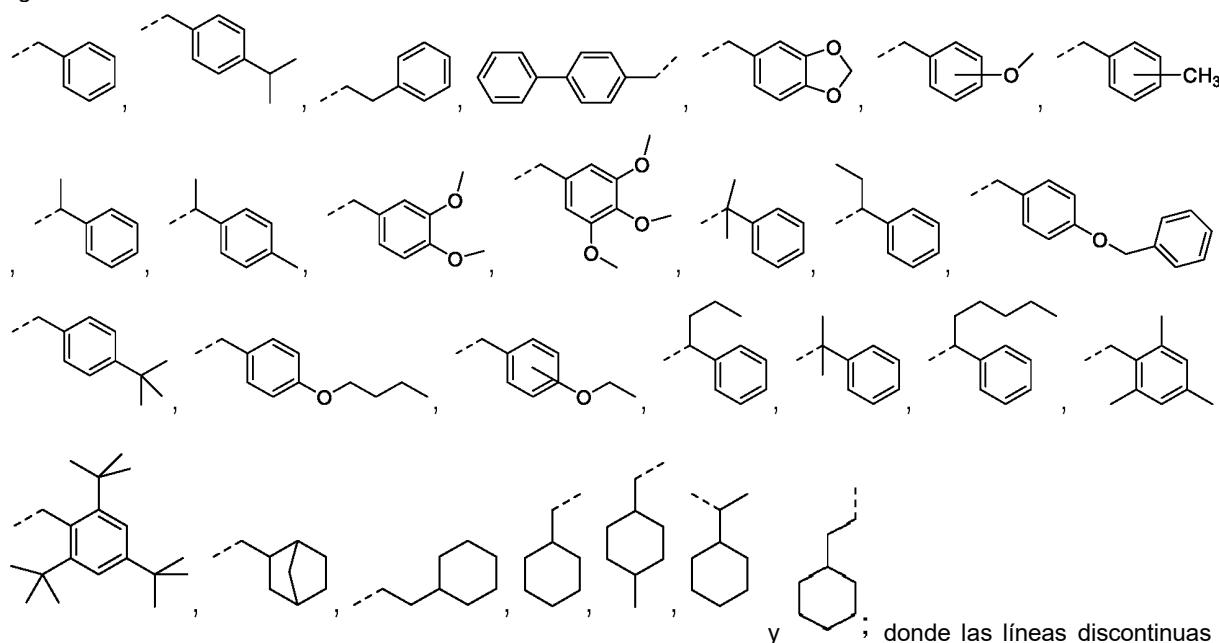
- 5 8. Uso según la reivindicación 7, **caracterizado por que** en la fórmula (III) R₁ se selecciona del grupo que está constituido por



; donde las líneas discontinuas en cada caso representan el sitio de unión a Y o bien el grupo carboxilo de benzoato.

10

9. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** en la fórmula (III) -Y-R₁ se selecciona de las siguientes estructuras:

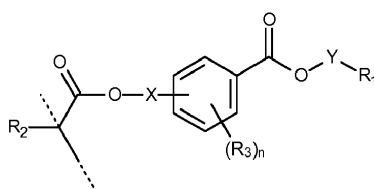


15 cada caso representan el sitio de unión al grupo carboxilo de benzoato.

10. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el éster de ácido benzoico sustituido con (met)acrililoixi de fórmula general (III) se selecciona de los siguientes compuestos químicos:

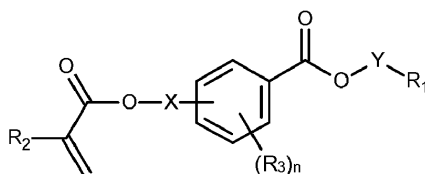
- 20 2-(metacrililoixi)benzoato de ciclopentilo (1);
 2-(metacrililoixi)benzoato de ciclohexilo (2);
 2-(metacrililoixi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (3);
 3-(metacrililoixi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (4);
 4-(metacrililoixi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (5);
 2-(metacrililoixi)benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (6);
 25 2-(acrililoixi)benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (7);
 2-(metacrililoixi)benzoato de decahidronaftalen-2-ilo (8);
 2-(metacrililoixi)benzoato de 1,3,3-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo (9);
 2-(metacrililoixi)benzoato de 1,7,7-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo (10);
 2-(metacrililoixi)benzoato de biciclo[2.2.1]heptan-2-ilmetilo (11);
 30 2-(metacrililoixi)benzoato de 2-ciclohexiletilo (12);

- 2-(metacrililoiloxi)benzoato de bencilo (13);
 4-(metacrililoiloxi)benzoato de bencilo (14);
 3-(metacrililoiloxi)benzoato de 4-isopropilbencilo (15);
 2-(acrililoiloxi)benzoato de bencilo (16);
 5 2-(metacrililoiloxi)benzoato de fenetilo (17);
 4-(metacrililoiloxi)-3-metoxibenzoato de 3-metoxibencilo (18);
 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 1-feniletilo (19);
 4-((metacrililoiloxi)metil)benzoato de cicloheptilo (20);
 2-(metacrililoiloxi)benzoato de ciclohexilmetilo (21).
- 10 11. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** la etapa de mezclar la composición que puede curarse con el diluyente reactivo se realiza tras el calentamiento de la composición que puede curarse y/o del diluyente reactivo.
- 15 12. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** la composición que puede curarse comprende uno o varios otros componentes, seleccionados del grupo que está constituido por iniciadores de la polimerización, inhibidores de la polimerización, disolventes, cargas, agentes antioxidantes, pigmentos, colorantes, modificadores de superficie y mezclas de los mismos.
- 20 13. Uso según la reivindicación 1 a 12, **caracterizado por que** el procedimiento para la polimerización de la composición que puede curarse es parte de un procedimiento de fabricación aditiva o de un procedimiento de impresión 3D.
- 25 14. Uso según la reivindicación 1 a 13, **caracterizado por que** la composición que puede curarse se calienta hasta una temperatura de procedimiento elevada fijada previamente en el intervalo de 90 °C a 120 °C, antes de que se irradie con luz, que presenta una longitud de onda adecuada, para que se absorba por el fotoiniciador, de manera que se provoque una disociación del fotoiniciador, para inducir la polimerización de la composición que puede curarse, para obtener el polímero dado el caso reticulado.
- 30 15. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** la composición que puede curarse comprende al menos un monómero polivalente como el al menos un tipo de especies polimerizables y se polimeriza para dar un polímero reticulado.
- 35 16. Dispositivo ortodóntico que comprende un polímero reticulado, que se obtiene mediante un uso según una de las reivindicaciones 1 a 15 y comprende agrupaciones de la fórmula (IV) posterior como unidades básicas derivadas del éster de ácido benzoico sustituido con (met)acrililoiloxi de fórmula (III):



(IV)

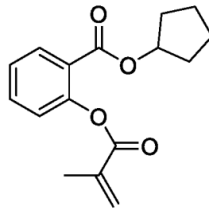
- 40 y las líneas discontinuas en cada caso representan un enlace a otro átomo de carbono en la cadena de polímero.
17. Dispositivo ortodóntico según la reivindicación 16, **caracterizado por que** éste es un alineador, expansor o separador.
- 45 18. Éster de ácido benzoico sustituido con (met)acrililoiloxi de fórmula general (III):



(III)

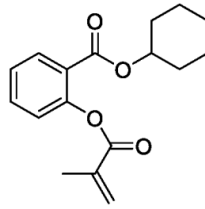
- 50 **caracterizado por que** R₁, R₂, R₃, X, Y y n en cada caso se han seleccionado de modo que éstos dan como resultado:

2-(metacrililoxi)benzoato de ciclopentilo (1)



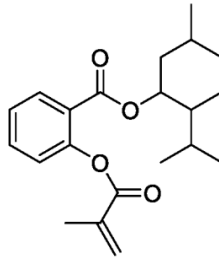
(1); o

5 2-(metacrililoxi)benzoato de ciclohexilo (2)



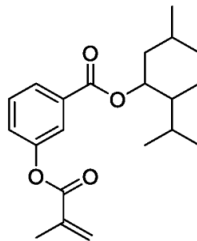
(2); o

10 2-(metacrililoxi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (3)



(3); o

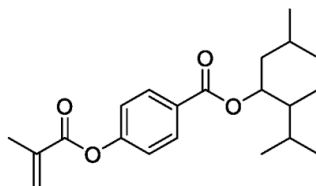
3-(metacrililoxi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (4)



(4); o

15

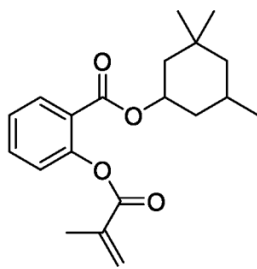
4-(metacrililoxi)benzoato de 2-isopropil-5-metilciclohexilo (5)



(5); o

20

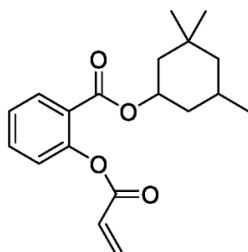
2-(metacrililoixi)benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (6)



(6); o

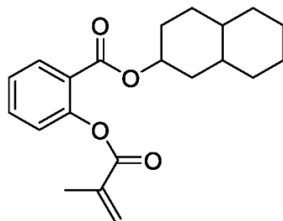
5

2-(acrililoixi)benzoato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (7)



(7); o

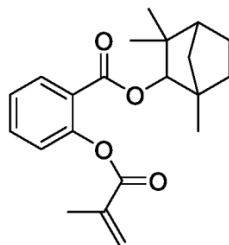
10 2-(metacrililoixi)benzoato de decahidronaftalen-2-ilo (8)



(8); o

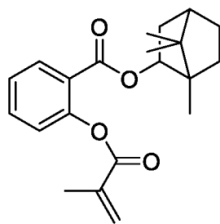
2-(metacrililoixi)benzoato de 1,3,3-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo (9)

15



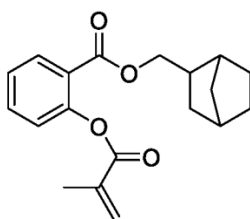
(9); o

2-(metacrililoixi)benzoato de 1,7,7-trimetil-2-biciclo[2.2.1]heptanilo (10)



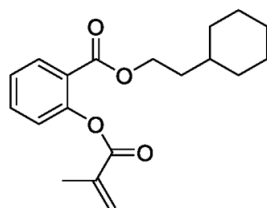
(10); o

2-(metacrililoiloxi)benzoato de biciclo[2.2.1]heptan-2-ilmetilo (11)



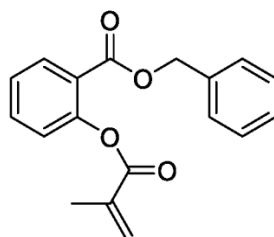
(11); o

5 2-(metacrililoiloxi)benzoato de 2-ciclohexiletilo (12)



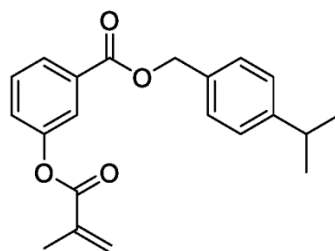
(12); o

2-(metacrililoiloxi)benzoato de bencilo (13)



(13); o

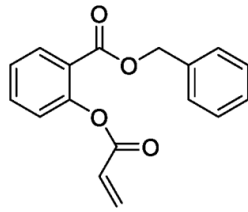
10 3-(metacrililoiloxi)benzoato de 4-isopropilbencilo (15)



(15); o

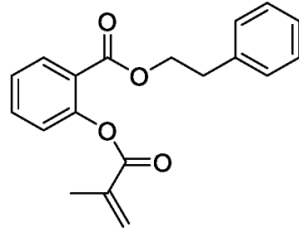
2-(acrililoiloxi)benzoato de bencilo (16)

15



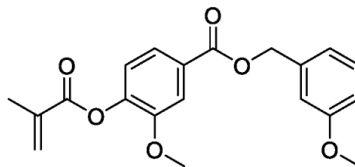
(16); o

2-(metacrililoixi)benzoato de fenetilo (17)



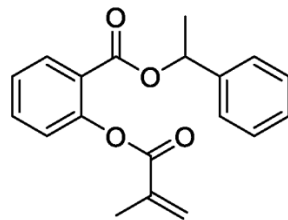
(17); o

5 4-(metacrililoixi)-3-metoxibenzoato de 3-metoxibencilo (18)



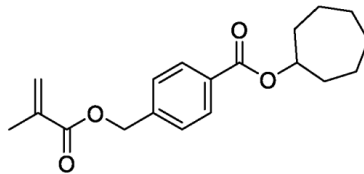
(18); o

2-(metacrililoixi)benzoato de 1-feniletilo (19)



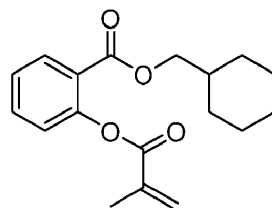
(19); o

10 4-((metacrililoixi)metil)benzoato de cicloheptilo (20)



(20); o

15 2-(metacrililoixi)benzoato de ciclohexilmetilo (21)



(21)

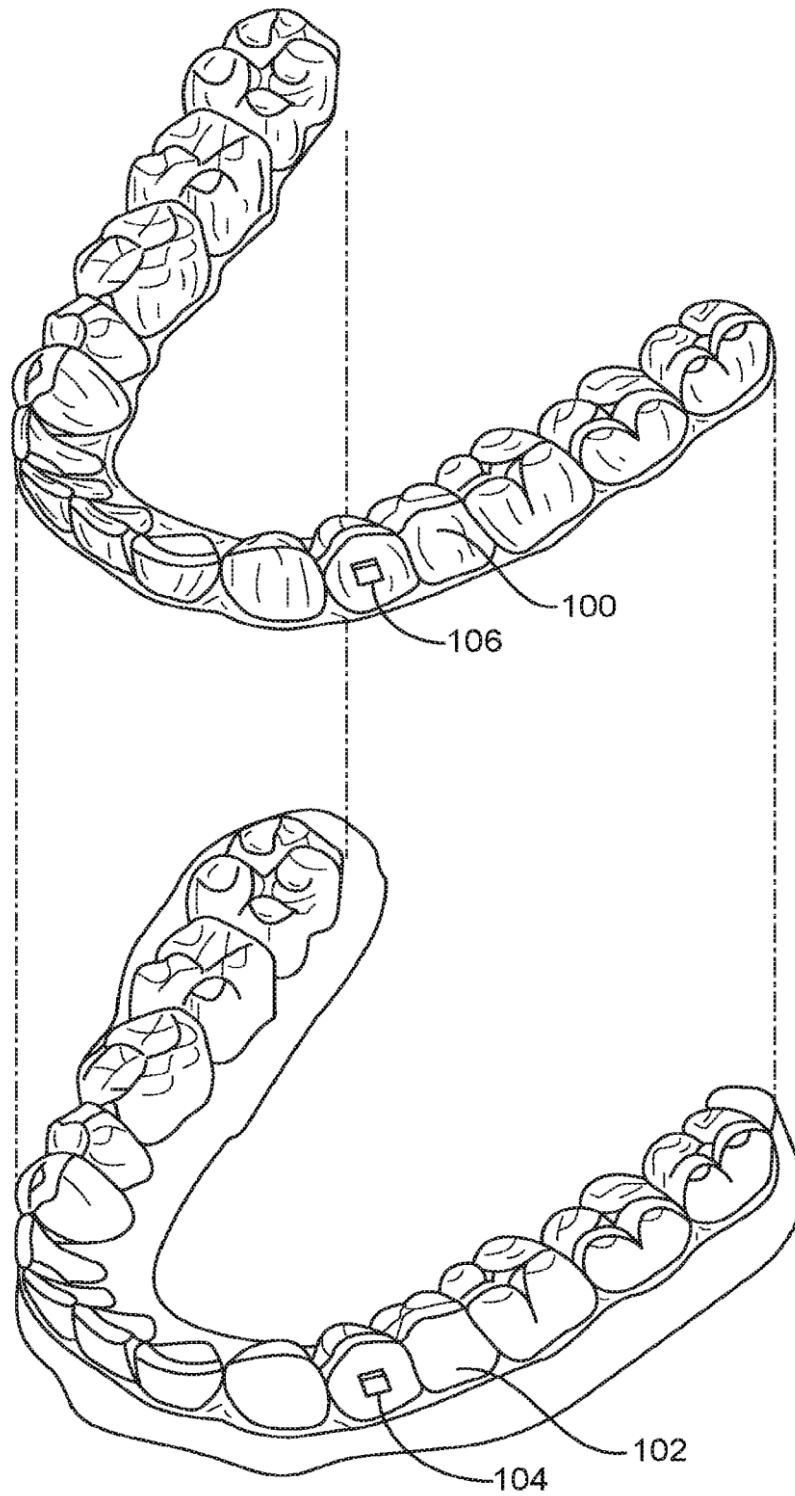


FIG. 1A

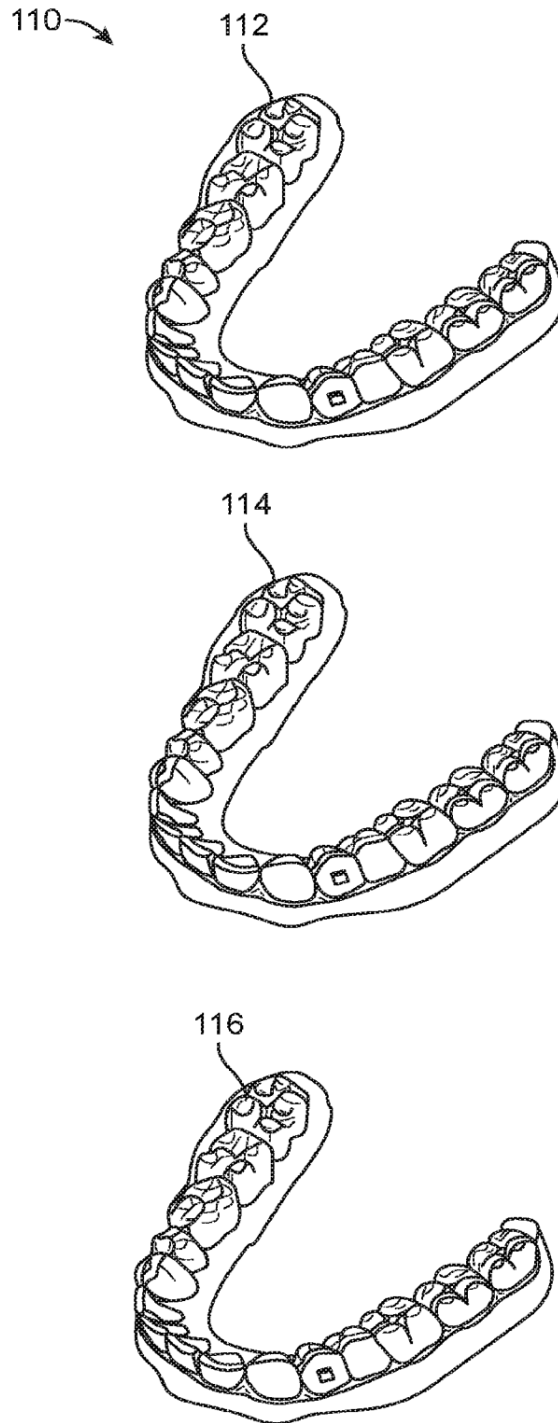


FIG. 1B

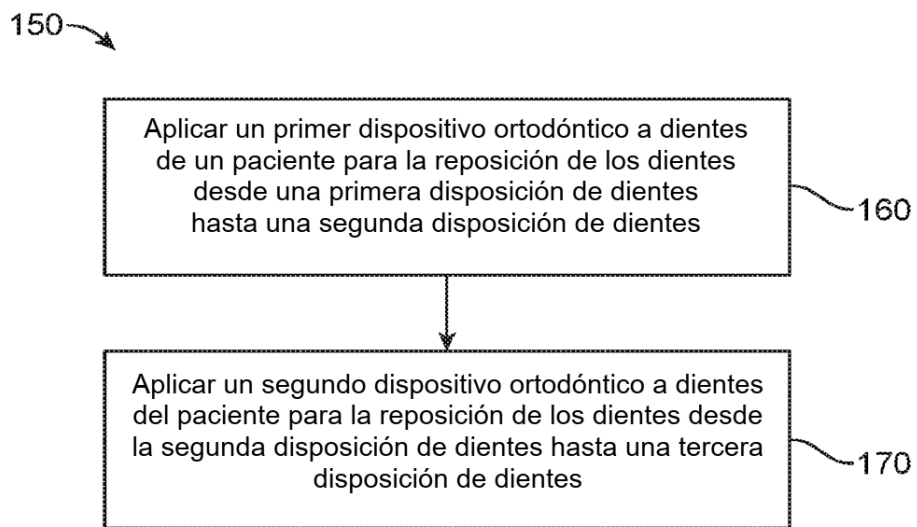


FIG. 1C

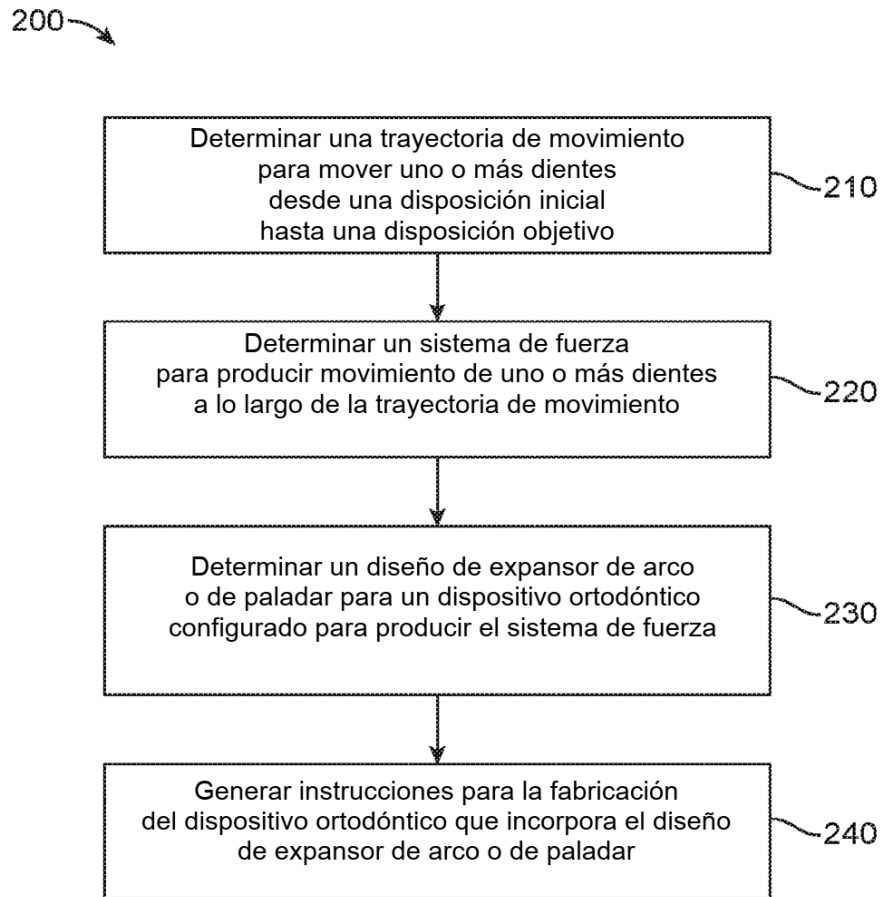


FIG. 2

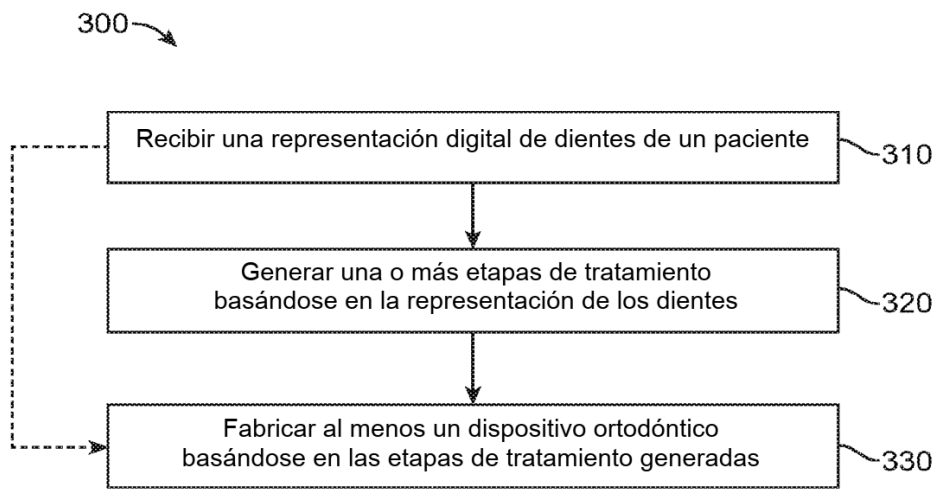


FIG. 3