



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 672**

51 Int. Cl.:
A61K 6/00 (2006.01)
A61K 6/087 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04741340 .6**
96 Fecha de presentación : **30.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1648375**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.04.2006**

54 Título: **Composición de sellado del canal de la raíz dental.**

30 Prioridad: **31.07.2003 EP 03017390**
10.03.2004 US 551347 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73 Titular/es: **DENTSPLY DETREY GmbH**
Detrey Strasse 1
78467 Konstanz, DE

72 Inventor/es: **Klee, Joachim, E.**

74 Agente: **Álvarez López, Fernando**

ES 2 315 672 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

Composición de sellado del canal de la raíz dental.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición curable de sellado del canal de la raíz dental por polimerización de adición en ausencia de un catalizador de polimerización. La composición de sellado del canal de la raíz dental de la invención se proporciona en forma de composición de dos componentes.

10 Antecedentes de la invención

Las composiciones de sellado del canal de la raíz dental frecuentemente se aplican al canal de la raíz a través de un canal de una aguja. Debido a las pequeñas dimensiones del canal de la aguja, es necesario que las composiciones tengan una baja viscosidad. Alternativamente, las composiciones de sellado del canal de la raíz dental se aplican usando puntas de léntulos o gutapercha. Por consiguiente, la viscosidad debe ser baja de manera que se puedan formar películas delgadas. Independientemente de la técnica de aplicación, la viscosidad del material debe ser suficientemente baja para que la composición pueda entrar en los canales dentinarios en el canal de la raíz.

La aplicación de composiciones de sellado del canal de la raíz dental se comprueba usando procedimientos de rayos X. Debido al requerimiento de radio-opacidad, es necesario que las composiciones contengan una cantidad sustancial de un agente de relleno radio-opaco.

Las composiciones de sellado del canal de la raíz dental son conocidas por el documento WO 02/13767 que describe en los ejemplos de aplicación un sistema de dos componentes pasta/pasta. El sistema de dos componentes pasta/pasta se basa en la polimerización de adición de cantidades equimolares de diaminas de bajo peso molecular y diacrilatos de bajo peso molecular opcionalmente en presencia de un diluyente reactivo para ajustar la viscosidad de la composición.

No obstante, la presencia de aminas de bajo peso molecular en la composición de sellado del canal de la raíz dental da lugar a importantes inconvenientes. Frecuentemente se observan efectos citotóxicos debido a la filtración de esas aminas desde el canal de la raíz. Además, las composiciones curadas del documento WO 02/13767 presentan una solubilidad considerable por lo que se agrava el problema de la citotoxicidad y se generan problemas de aplicación adicionales. Finalmente, la elevada presión de vapor de las aminas de bajo peso molecular y la elevada tasa de penetración a través del envase plástico hacen que la composición del documento WO 02/13767 sea problemática para su aplicación industrial.

Los poliaminoésteres descritos específicamente en el documento WO 02/13767 son muy viscosos y requieren el uso de una cantidad sustancial de diluyente reactivo para reducir su viscosidad. No obstante, los diluyentes reactivos no se pueden polimerizar mediante polimerización de adición, sino que requieren la presencia de un iniciador de la polimerización.

El documento WO 02/13767 no describe un compuesto de acrilato di- o polifuncional o un compuesto de maleimida di- o polifuncional que sea capaz de experimentar poliadición.

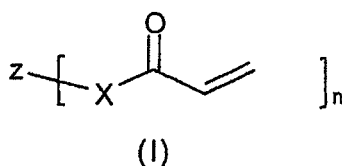
Es el problema de la presente invención proporcionar una composición de sellado del canal de la raíz dental con una baja viscosidad, baja citotoxicidad, y baja solubilidad a la vez que presenta propiedades mecánicas excelentes tales como una baja contracción y flexibilidad y que no da lugar a problemas de manipulación durante la fabricación y la aplicación.

50 Resumen de la invención

Este problema se resuelve según las reivindicaciones. La presente invención proporciona una composición curable de sellado del canal de la raíz dental en ausencia de iniciador de la polimerización, que comprende

(i) un prepolímero aminoterminal con una viscosidad a 23°C inferior a 100 Pa.s, que se puede obtener haciendo reaccionar

(a) un mol de un compuesto con la siguiente fórmula (I)



ES 2 315 672 T3

en la que

X representa un átomo de nitrógeno u oxígeno;

5 Z representa un grupo hidrocarburo C_{2-16} alifático saturado n-valente o un grupo hidrocarburo C_{3-6} cicloalifático saturado divalente, grupos que pueden contener de 1 a 6 átomos de oxígeno, y que pueden estar sustituidos por 1 a 6 grupos alquilo C_{1-4} ; y

10 n representa un número entero entre 2 y 6; y

(b) al menos n moles de cualquiera de uno o más compuestos con la siguiente fórmula (II)



en la que

25 A representa un grupo hidrocarburo C_{2-16} alifático saturado divalente o un grupo hidrocarburo C_{3-6} cicloalifático saturado divalente, grupos que pueden contener de 1 a 6 átomos de oxígeno, y que pueden estar sustituidos por 1 a 6 grupos alquilo C_{1-4} ; y

30 Ra y Rb son iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-6} o cicloalquilo C_{3-14} , que pueden estar sustituidos por uno o más miembros del grupo seleccionado de un grupo alquilo C_{1-4} , grupo alcoxi C_{1-4} , un grupo fenilo, y un grupo hidroxilo;

35 o de fórmula (II) en combinación con uno o más compuestos con una fórmula RNH_2 , en la que R representa un grupo alquilo C_{1-6} o un grupo cicloalquilo C_{3-14} , que puede estar sustituido por uno o más miembros del grupo seleccionado entre un grupo alquilo C_{1-4} , un grupo alcoxi C_{1-4} , un grupo fenilo, y un grupo hidroxilo, y/o en combinación con un compuesto di- o poliamina adicional;

(ii) un compuesto capaz de experimentar poliadición con el prepolímero aminoterminal (i);

40 (iii) del 40 al 85% en peso de un agente de relleno para proporcionar una radio-opacidad mínima de al menos 3 mm/mm de Al.

45 La composición de sellado del canal de la raíz dental está en forma de composición de dos componentes en el que un primer componente contiene el prepolímero aminoterminal (i) y opcionalmente el agente de relleno (iii) y un segundo componente contiene el compuesto (ii) capaz de experimentar poliadición con el prepolímero aminoterminal (i) y opcionalmente el agente de relleno (iii).

En las fórmulas, X representa un átomo de nitrógeno u oxígeno.

50 En las fórmulas, Z es un grupo hidrocarburo C_{2-16} alifático saturado n-valente o un grupo hidrocarburo C_{3-6} cicloalifático saturado divalente, grupos que pueden estar basados en grupos alquilenos lineales o ramificados con 2 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 10 átomos de carbono, o grupos cicloalquilenos con 3 a 6 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 6 átomos de carbono. Z puede ser divalente ($n = 2$), trivalente ($n = 3$), tetravalente ($n = 4$), pentavalente ($n = 5$), o hexavalente ($n = 6$). El grupo Z preferible es divalente o trivalente. El grupo hidrocarburo puede estar sustituido por uno o más grupos alquilo C_{1-4} . Ejemplos específicos de grupos alquilo son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo o terc-butilo. El grupo hidrocarburo puede contener de 1 a 6 átomos de oxígeno en la cadena carbonada que conecta los n sustituyentes acrilato o en una cadena lateral. Preferentemente, el grupo hidrocarburo C_{2-16} alifático o cicloalifático es muy flexible debido a la presencia de enlaces éter y la ausencia de grupos voluminosos. En una forma de realización preferida, Z es un grupo divalente basado en un grupo alquilo de cadena lineal que puede contener enlaces éter. Específicamente, Z puede ser un grupo alquilenos C_{2-6} .

60 En las fórmulas, A es un grupo hidrocarburo C_{2-16} alifático saturado divalente o un grupo hidrocarburo C_{3-6} cicloalifático saturado divalente, grupos que pueden estar basados en grupos alquilenos lineales o ramificados con 2 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 10 átomos de carbono, o grupos cicloalquilenos con 3 a 6 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 6 átomos de carbono. El grupo hidrocarburo puede estar sustituido por uno o más grupos alquilo C_{1-4} . Ejemplos específicos de grupos alquilo son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo o terc-butilo. El grupo hidrocarburo puede contener de 1 a 6 átomos de oxígeno en la cadena carbonada que conecta los grupos amino o en una cadena lateral. Preferentemente, el grupo hidrocarburo C_{2-16} alifático saturado divalente o grupo hidrocarburo C_{3-6} cicloalifático saturado divalente es muy flexible debido a la presencia de enlaces éter y

65

ES 2 315 672 T3

la ausencia de grupos voluminosos. En una forma de realización preferida, A es un grupo divalente basado en un grupo alquilo de cadena lineal que puede contener enlaces éter. En una forma de realización preferida, A puede ser $-(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2-$.

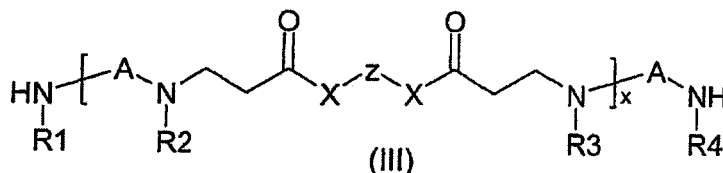
5 Ra y Rb pueden ser iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-6} o cicloalquilo C_{3-14} . Los ejemplos del grupo alquilo C_{1-6} pueden incluir grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, i-pentilo, y n-hexilo. Ejemplos del grupo cicloalquilo C_{3-14} pueden incluir aquellos con 3 a 14 átomos de carbono, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. El grupo alquilo C_{1-6} y el grupo cicloalquilo opcionalmente puede estar sustituido por uno o más miembros del grupo seleccionado entre un grupo alquilo C_{1-4} , un grupo alcoxi C_{1-4} , un grupo fenilo, y un grupo hidroxilo. Ejemplos de un grupo alquilo pueden incluir grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, terc-butilo. Ejemplos de un grupo alcoxi C_{1-4} pueden incluir grupos alcoxi lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi, n-butoxi, i-butoxi, sec-butoxi, y terc-butoxi. Preferentemente, Ra y Rb son hidrógeno.

En la preparación del prepolímero, el compuesto de fórmula (II) se puede usar opcionalmente en combinación con un compuesto amina de fórmula RNH_2 , en la que R representa un grupo alquilo C_{1-6} o cicloalquilo C_{3-14} , que puede estar sustituido por uno o más miembros del grupo seleccionado entre un grupo alquilo C_{1-4} , un grupo alcoxi C_{1-4} , un grupo fenilo, y un grupo hidroxilo, o un compuesto di- o poliamina adicional. La amina de la fórmula R_nNH_2 y/o el compuesto di- o poliamina adicional se pueden usar para reemplazar hasta $n/1,5$ moles, preferentemente $n/20$ a $n/2$ moles del compuesto de fórmula (II) usado en la reacción para preparar el prepolímero, en la que n es como se ha definido anteriormente. La cantidad del componente usado en combinación con la diamina de la fórmula (II) se debe seleccionar de manera que la viscosidad del prepolímero no exceda 100 Pa.s, preferentemente 80 Pa.s, más preferentemente 20 Pa.s.

Descripción de las formas de realización preferidas

30 En una forma de realización preferida la composición de sellado del canal de la raíz dental contiene

(i) un prepolímero con la fórmula siguiente (III)



40

en la que

45 A representa un grupo hidrocarburo C_{2-16} alifático saturado divalente o un grupo hidrocarburo C_{3-6} cicloalifático saturado divalente, grupos que pueden contener de 1 a 6 átomos de oxígeno, y que pueden estar sustituidos por 1 a 6 grupos alquilo C_{1-4} ;

X representa un átomo de oxígeno o nitrógeno;

50 Z representa un grupo hidrocarburo C_{2-16} alifático saturado divalente o un grupo hidrocarburo C_{3-6} cicloalifático saturado divalente, grupos que pueden contener de 1 a 6 átomos de oxígeno, y que pueden estar sustituidos por 1 a 6 grupos alquilo C_{1-4} ; y

55 R1, R2, R3 y R4 que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-4} o cicloalquilo C_{3-14} , que pueden estar sustituidos por un grupo alquilo C_{1-4} , un grupo alcoxi C_{1-4} , un grupo fenilo, o un grupo hidroxilo; y

x es un número entero entre 1 y 8;

60 (ii) un compuesto capaz de experimentar poliadición con el prepolímero aminoterminal (i);

(iii) del 40 al 85% en peso de un agente de relleno para proporcionar una radio-opacidad mínima de al menos 3 mm/mm de Al.

65 La composición de sellado del canal de la raíz dental de la invención contiene del 40 al 85% en peso de un agente de relleno para proporcionar una radio-opacidad mínima de la composición curada de al menos 3 mm/mm de Al. El agente de relleno contiene La_2O_3 , ZrO_2 , $BiPO_4$, $CaWO_4$, $BaWO_4$, SrF_2 , Bi_2O_3 . La radio-opacidad de la composición

ES 2 315 672 T3

curada de la invención es de al menos 3 mm/mm de Al, preferentemente de al menos 5 a 7 mm/mm de Al, y más preferentemente de al menos 7 mm/mm de Al.

5 Preferentemente, la composición de sellado del canal de la raíz dental de la invención no contiene un diluyente, en particular un diluyente reactivo, con una viscosidad que es inferior que la viscosidad del prepolímero de la invención. Además, no es necesario que la composición de sellado del canal de la raíz dental contenga un iniciador de la polimerización. En una forma de realización preferida, la composición de sellado del canal de la raíz dental consta esencialmente de los componentes (i) a (iii). Una composición de sellado del canal de la raíz dental que consta esencialmente de los componentes (i) a (iii) puede contener aditivos habituales usados en el ámbito dental tales como colorantes, agentes antibióticos y agentes de liberación de iones, en una cantidad total no superior al 25% en peso, 10 preferentemente no superior al 10% en peso de la composición.

15 Una forma de realización preferida de la composición de sellado del canal de la raíz dental de la invención contiene del 40 al 85% en peso de un agente de relleno y del 15 al 60% en peso del prepolímero aminoterminal y el compuesto capaz de experimentar poliadición con el prepolímero aminoterminal. El prepolímero aminoterminal usado en la presente invención normalmente es una mezcla de oligómeros. Por consiguiente, la cantidad del prepolímero aminoterminal y del compuesto capaz de experimentar poliadición con el prepolímero aminoterminal se calcula basándose en la mezcla de oligómeros.

20 La composición de sellado del canal de la raíz dental de la presente invención es una composición de dos componentes que se mezcla antes de usar. La composición de dos componentes preferentemente es un sistema polvo/líquido, un sistema polvo/pasta, un sistema pasta/pasta o un sistema líquido/pasta. El sistema pasta/pasta o el sistema líquido/pasta se puede aplicar con un aplicador en el que ambos componentes se mezclan mediante un mezclador estático.

25 La presente invención se basa en el reconocimiento de que la adición de Michael de diaminas específicas a compuestos de di- y oligoacrilato específicos proporciona prepolímeros con una baja viscosidad mientras que al mismo tiempo elimina los problemas asociados a la presencia de aminas de bajo peso molecular. Sorprendentemente, las cinéticas de reacción la adición de Michael de diaminas con acrilatos difiere de las cinéticas de reacción de otras reacciones de adición de aminas de manera que los productos de reacción no están entrecruzados o son materiales de elevado peso molecular muy viscosos, excepto los prepolímeros no entrecruzados con una baja viscosidad. Parece que la diferencia de las velocidades de reacción entre aminas primarias y secundarias con compuestos acrilato es la base para la posibilidad de obtener las composiciones de la presente invención. Basándose en las cinéticas de reacción específicas de aminas primarias en la presente invención, el contenido de aminas primarias residuales en el prepolímero o en la composición de sellado del canal de la raíz dental de la presente invención se reduce sustancialmente comparado con sistemas que usan grupos terminales funcionales que presentan alguna reactividad hacia aminas primarias y secundarias, cf. Klee, H.-H. Hörhold, J. Raddatz; *Acta Polymerica*, 41 (1990) 557-560; "Telechele Prepolymere aus DGEBA und disekundären Diaminen. Unvernetzte Epoxid-Amin- Additionspolymere, 29."; J. E. Klee; *Acta Polym.* 45 (1994) 73-82; "Telechelic prepolymers and macromonomers by step growth processes" (39); J. E. Klee, R.-E. Grützner, H.-H. Hörhold; *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 2305-2323; *Linear arylamine/Bis-2,2-[4-(2,3-epoxypropoxy)-phenyl]-propane addition polymers - synthesis and properties, Uncrosslinked epoxide-amine addition polymers, 4"*. Las aminas primarias reaccionan mucho más rápido comparadas con aminas secundarias, en particular en la reacción con acrilatos o acrilamidas di- o polifuncionales, o bis- o polimalleimidias.

45 El prepolímero contenido en la composición de sellado del canal de la raíz dental de la presente invención tiene una viscosidad a 23°C inferior a 100 Pa.s. Preferentemente, la viscosidad del prepolímero está en el intervalo de entre 1 y 80 Pa.s, más preferentemente entre 1 y 20 Pa.s. Si la viscosidad es demasiado elevada, entonces será difícil aplicar la composición a través del canal de la aguja. Si la viscosidad es demasiado baja, entonces será difícil manipular la composición.

50 La composición de sellado del canal de la raíz dental de la presente invención es curable en ausencia de un iniciador de la polimerización. El mecanismo de curación se basa en una reacción de adición entre el prepolímero aminoterminal (i) y un compuesto capaz de experimentar poliadición con el prepolímero aminoterminal (i). El compuesto capaz de experimentar poliadición con el prepolímero aminoterminal (i) es un acrilato di- o polifuncional, o una maleimida di- o polifuncional. Los acrilatos di- o polifuncionales, o las maleimidias di- o polifuncionales se prefieren con respecto a la selectividad en la reacción con grupos amino primarios o secundarios. El compuesto capaz de experimentar poliadición con el prepolímero aminoterminal (i) puede ser igual o diferente del compuesto definido por la fórmula (I) en la que X y Z son como se ha definido anteriormente y n representa un número entero entre 2 y 6.

60 El uso de los prepolímeros aminoterminales específicos elimina, o al menos reduce drásticamente, los problemas asociados a las aminas de bajo peso molecular. Además, es sorprendente que el uso de los prepolímeros específicos proporcione una composición de sellado del canal de la raíz dental que tiene una baja viscosidad. Para este propósito, es esencial evitar restos rígidos en los prepolímeros.

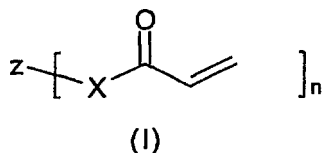
65 Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar a un canal de la raíz usando técnicas convencionales. Específicamente, las composiciones de la presente invención se pueden aplicar mediante el canal de una jeringa en el canal de la raíz. Además, las composiciones de la presente invención también se pueden usar para la fabricación de conos del canal de la raíz prefabricados. Si se usan conos fabricados con las composiciones de la invención en combinación con la respectiva composición de sellado del canal de la raíz dental de la invención, se puede garantizar

ES 2 315 672 T3

la compatibilidad de los conos con la composición de sellado, por lo que se puede obtener un sellado impermeable. El producto curado obtenido con la composición según la invención tiene propiedades mecánicas superiores, en particular con respecto a la flexibilidad, que es esencial para la aplicación en forma de composición de sellado del canal de la raíz.

Ahora se describirá el procedimiento general para la preparación de un prepolímero aminoterminal. El prepolímero se puede obtener haciendo reaccionar

(a) un mol de un compuesto con la siguiente fórmula (I)

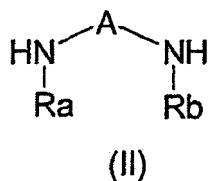


en la que

X y Z son como se ha definido anteriormente y

n representa un número entero entre 2 y 6; y

(b) al menos n moles de uno o más compuestos con la siguiente fórmula (II)



en la que A, Ra, y Rb son como se ha definido anteriormente.

La reacción se puede llevar a cabo en ausencia de disolvente o en presencia de un disolvente adecuado. La temperatura de la reacción preferentemente está en el intervalo de 10°C a 150°C, más preferentemente en el intervalo de 20°C a 80°C. El tiempo de reacción depende de la temperatura y de la reactividad del sistema de reacción y normalmente está en el intervalo de horas a varios días. La terminación de la reacción se puede comprobar mediante procedimientos convencionales tales como espectro IR, por lo que el final de la reacción se alcanza cuando todos los dobles enlaces carbono-carbono acrílicos han desaparecido. En caso de que la reacción se lleve a cabo en ausencia de disolvente, los prepolímeros obtenidos mediante la reacción de los compuestos (I) y (II) se pueden usar tal cual sin tratamiento adicional de la mezcla de reacción. En la preparación del prepolímero, el compuesto de fórmula (II) se puede usar en combinación con una amina de fórmula $R_a\text{NH}_2$ en la que Ra es como se ha definido anteriormente. La amina de fórmula $R_a\text{NH}_2$ se puede usar para reemplazar de entre $n/10$ y $n/2$ moles del compuesto de fórmula (II) usado en la reacción para la preparación del prepolímero.

La presente invención ahora se explicará en profundidad con referencia a ejemplos específicos. Las viscosidades dinámicas se midieron usando un reómetro Bohlin CS50 a 23°C.

Ejemplos

Ejemplo 1

En un matraz de 250 ml equipado con un agitador y un condensador se mezclaron homogéneamente 22,955 g (154,88 mmol) de 2,2-(etilendioxo)-dietilenamina, y 15,350 g (77,44 mmol) de butanodiol diacrilato y se agitó de 20 a 25°C durante 3 días. Después de eso no se encontraron dobles enlaces en el espectro IR a 1609 y 809 cm^{-1} . Rendimiento: 37,764 (100% d. Th), η 23°C = 5,865 \pm 0,148 Pa.s (después de almacenarlo durante 1 mes a temperatura ambiente). 2,036 g (4,197 mmol) del prepolímero preparado se mezclaron homogéneamente con 2,149 g (4,197 mmol) de bisfenol A diacrilato etoxilado (SR-601, Sartomer) y se hizo reaccionar a 37°C. La mezcla tiene un tiempo de gelificación de 3 horas a 37°C.

Ejemplo 2

En un matraz de 250 ml equipado con un agitador y un condensador se mezclaron homogéneamente 15,000 g (77,19 mmol) de 3,(4),8,(9)-bis(aminometil)-tri-ciclo-5.2.1.0^{2,6}-decano, 11,441 g (77,19 mmol) de 2,2-(etilendioxo)-dietilenamina y 15,301 g (77,19 mmol) de butanodiol diacrilato y se agitó durante 3 días a temperatura ambiente. Después de eso no se encontraron dobles enlaces en el espectro IR a 1609 y 809 cm^{-1} .

ES 2 315 672 T3

Rendimiento: 41,742 (100% d. Th), η 23°C = 9,815 ± 0,174 Pa.s

2,586 g (4,782 mmol) del prepolímero preparado se mezclaron homogéneamente con 2,449 g (4,782 mmol) de bisfenol A diacrilato etoxilado (SR-601, Sartomer) y se hizo reaccionar a 37°C. La mezcla tiene un tiempo de gelificación de 6 a 16 horas a 37°C y se vuelve sólida.

Ejemplo de aplicación 1

Polvo/líquido

1,000 g de prepolímero aminoterminal preparado mediante la reacción de adición de 2,2-(etilendioxi)-dietilamina y butanodiol diacrilato del ejemplo 1 y 3,050 g de un polvo compuesto por ciclohexanodimetanol diacrilato (12,594% en peso), wolframato cálcico (50,174% en peso), y óxido de circonio (12,544% en peso) se mezcló homogéneamente y se polimerizó durante 3 horas.

Ejemplo de aplicación 2

Pasta/pasta

Pasta de acrilato: 5,000 g (9,77 mmol) de bisfenol A diacrilato etoxilado (SR-601, Sartomer), 9,917 g de wolframato cálcico, 2,479 de óxido de circonio, 0,050 g de arosil A 200 y 0,025 g de óxido de hierro (III) se mezclaron homogéneamente.

Pasta de prepolímero: 4,830 g (9,77 mmol) de prepolímero aminoterminal según el ejemplo 6, 9,500 de wolframato cálcico, 2,375 de óxido de circonio, 0,536 g de arosil A 200 se mezclaron homogéneamente.

Inmediatamente antes de la aplicación, 1,00 g de la pasta de acrilato y 0,987 g de la pasta de prepolímero se mezclaron homogéneamente y se polimerizaron a 37°C durante 3 horas.

Ejemplo de referencia

En un matraz de 250 ml equipado con un agitador y un condensador se mezcló homogéneamente 25,000 g (128,70 mmol) de 3,(4),8,(9)-bis(aminometil)-tri-ciclo-5.2.1.0^{2,6}-decano, 112,755 g (64,35 mmol) de butanodiol diacrilato y se agitó de 20 a 25°C durante 3 días. Después de eso no se encontraron dobles enlaces en el espectro IR a 1609 y 809 cm⁻¹. Rendimiento: 37,764 g (100% d. Th), η 23°C = 7157 ± 100 Pa.s (después de almacenarlo durante 1 mes a temperatura ambiente).

2,127 g (3,624 mmol) del prepolímero se mezclaron homogéneamente con 0,716 g (2,416 mmol) de trimetilpropano triacrilato y se hizo reaccionar a 37°C. La mezcla tiene un tiempo de gelificación de 30 minutos a 37°C.

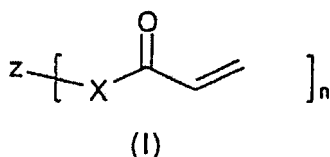
El prepolímero tiene una viscosidad que no es adecuada para la aplicación en forma de composición de sellado del canal de la raíz. Este ejemplo muestra que el producto de reacción de dos moles de una diamina descrita en el ejemplo de aplicación del documento WO 02/13767 y un mol de un diacrilato proporciona un prepolímero con una viscosidad excesiva. En el caso del producto de reacción de cantidades equimolares de una diamina y un diacrilato como se describe en el ejemplo de aplicación 1 del documento WO 02/13767, la viscosidad del producto polimérico será incluso superior.

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición curable de sellado del canal de la raíz dental en ausencia de iniciador de la polimerización, que comprende

(i) un prepolímero aminoterminal con una viscosidad a 23°C inferior a 100 Pa.s, que se puede obtener haciendo reaccionar

10 (a) un mol de un compuesto con la siguiente fórmula (I)



15 en la que

20 X representa un átomo de nitrógeno u oxígeno;

Z representa un grupo hidrocarburo C₂₋₁₆ alifático saturado n-valente o un grupo hidrocarburo C₃₋₆ cicloalifático saturado divalente, grupos que pueden contener de 1 a 6 átomos de oxígeno, y que pueden estar sustituidos por 1 a 6 grupos alquilo C₁₋₄; y

25 n representa un número entero entre 2 y 6;

(b) al menos n moles de cualquiera de uno o más compuestos con la siguiente fórmula (II)



30 en la que

35 A representa un grupo hidrocarburo C₂₋₁₆ alifático saturado divalente o un grupo hidrocarburo C₃₋₆ cicloalifático saturado divalente, grupos que pueden contener de 1 a 6 átomos de oxígeno, y que pueden estar sustituidos por 1 a 6 grupos alquilo C₁₋₄;

40 Ra y Rb son iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₃₋₁₄, que pueden estar sustituidos por uno o más miembros del grupo seleccionado de un grupo alquilo C₁₋₄, un grupo alcoxi C₁₋₄, un grupo fenilo, y un grupo hidroxilo;

45 o de fórmula (II) en combinación con uno o más compuestos con una fórmula RNH₂, en la que R representa un grupo alquilo C₁₋₆ o un grupo cicloalquilo C₃₋₁₄, que puede estar sustituido por uno o más miembros del grupo seleccionado entre un grupo alquilo C₁₋₄, un grupo alcoxi C₁₋₄, un grupo fenilo, y un grupo hidroxilo, y/o en combinación con un compuesto di- o poliamina adicional;

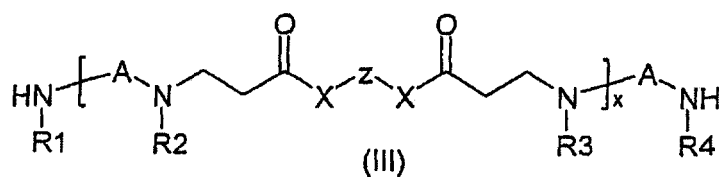
50 (ii) un compuesto acrilato di- o polifuncional o una maleimida di- o polifuncional que es capaz de experimentar poliadición con el prepolímero aminoterminal (i);

55 (iii) del 40 al 85% en peso de un agente de relleno para proporcionar una radio-opacidad mínima de al menos 3 mm/mm de Al;

60 estando dicha composición en forma de una composición de dos componentes en la que el primer componente contiene el prepolímero aminoterminal (i) y opcionalmente el agente de relleno (iii) y un segundo componente contiene el compuesto (ii) capaz de experimentar poliadición con el prepolímero aminoterminal (i) y opcionalmente el agente de relleno (iii).

65 2. La composición de sellado del canal de la raíz dental según la reivindicación 1 en la que la composición contiene un prepolímero con la fórmula siguiente (III)

ES 2 315 672 T3



10 A representa un grupo hidrocarburo C_{2-16} alifático saturado divalente o un grupo hidrocarburo C_{3-6} cicloalifático saturado divalente, grupos que pueden contener de 1 a 6 átomos de oxígeno, y que pueden estar sustituidos por 1 a 6 grupos alquilo C_{1-4} ;

X representa un átomo de oxígeno o nitrógeno;

15 Z representa un grupo hidrocarburo C_{2-16} alifático saturado divalente o un grupo hidrocarburo C_{3-6} cicloalifático saturado divalente, grupos que pueden contener de 1 a 6 átomos de oxígeno, y que pueden estar sustituidos por 1 a 6 grupos alquilo C_{1-4} ; y

20 R1, R2, R3 y R4 que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-4} o cicloalquilo C_{3-14} , que pueden estar sustituidos por un grupo alquilo C_{1-4} , un grupo alcoxi C_{1-4} , un grupo fenilo, o un grupo hidroxilo; y

x es un número entero entre 1 y 8;

25 (ii) un compuesto acrilato di- o polifuncional, o una maleimida di- o polifuncional que es capaz de experimentar poliadición con el prepolímero aminoterminal (i);

(iii) del 40 al 85% en peso de un agente de relleno para proporcionar una radio-opacidad mínima de al menos 3 mm/mm de Al.

30 3. La composición de sellado del canal de la raíz dental según la reivindicación 2, en la que

35 A representa una cadena de hidrocarburo C_{2-10} alifática saturada divalente que puede contener de 2 a 4 átomos de oxígeno y que puede estar sustituida por 1 a 6 grupos alquilo C_{1-4} .

4. La composición de sellado del canal de la raíz dental según la reivindicación 1, en la que

A representa $-(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2-$.

40 5. La composición de sellado del canal de la raíz dental según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que

45 Z representa una cadena de hidrocarburo C_{2-10} alifática saturada divalente que puede estar sustituida por 1 a 6 grupos alquilo C_{1-4} .

6. La composición de sellado del canal de la raíz dental según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que Z representa un grupo alquileo C_{2-6} .

50 7. La composición de sellado del canal de la raíz dental según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que X representa un átomo de oxígeno.

8. La composición de sellado del canal de la raíz dental según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que X representa un átomo de nitrógeno.

55 9. La composición de sellado del canal de la raíz dental según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que R1, R2, R3 y R4 son iguales, y preferentemente un átomo de hidrógeno.

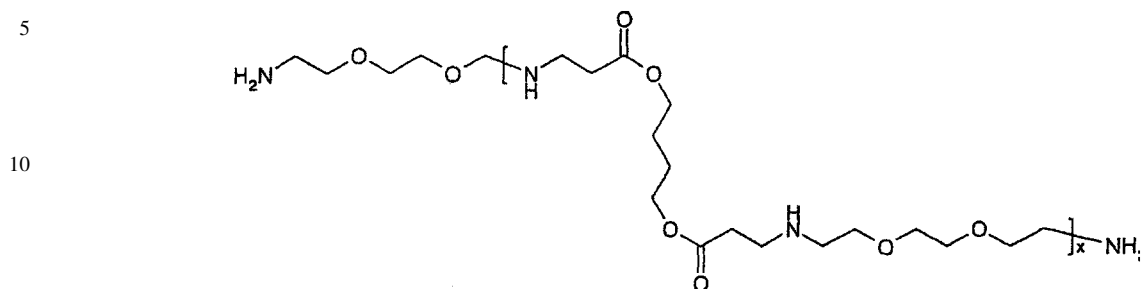
60 10. La composición de sellado del canal de la raíz dental según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que R1, R2, R3 y R4 se seleccionan entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-4} , que puede estar sustituido por un grupo fenilo, un grupo hidroxilo, o un grupo amino.

11. La composición de sellado del canal de la raíz dental según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el agente de relleno contiene La_2O_3 , ZrO_2 , $BiPO_4$, $CaWO_4$, $BaWO_4$, SrF_2 , Bi_2O_3 .

65 12. La composición de sellado del canal de la raíz dental según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición de dos componentes es un sistema polvo/líquido o pasta/pasta.

ES 2 315 672 T3

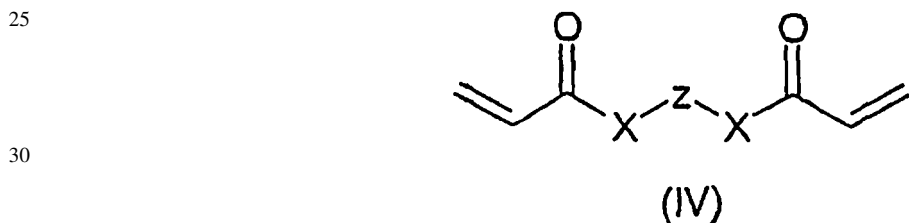
13. La composición de sellado del canal de la raíz dental según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene un prepolímero con la siguiente fórmula:



en la que x es como se ha definido anteriormente.

14. La composición de sellado del canal de la raíz dental según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el prepolímero aminoterminal se puede obtener haciendo reaccionar

(i) un mol de un compuesto con la fórmula siguiente (IV)



35 en la que X y Z son como se han definido en la reivindicación 2,

(ii) al menos dos moles de uno o más compuestos con la siguiente fórmula (III)



50 en la que A es como se ha definido en la reivindicación 2 y Ra y Rb son iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₄ o cicloalquilo C₃₋₁₄, que pueden estar sustituidos por un grupo alquilo C₁₋₄, un grupo fenilo, o un grupo hidroxilo; y

(iii) opcionalmente un compuesto amina de fórmula RNH₂, en la que

55 R representa un grupo alquilo C₁₋₆ o cicloalquilo C₃₋₁₄, que pueden estar sustituidos por uno o más miembros del grupo seleccionado entre un grupo alquilo C₁₋₄, un grupo alcoxi C₁₋₄, un grupo fenilo, y un grupo hidroxilo, o un compuesto di- o poliamina.

60

65