

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 898 224**

51 Int. Cl.:

H01F 1/00 (2006.01)

A61K 6/16 (2010.01)

A61K 6/71 (2010.01)

A61K 6/84 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2018** **E 18193477 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.08.2021** **EP 3621089**

54 Título: **Material dental con partículas magnéticas con apantallamiento de color mejorado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.03.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RIST, KAI;
SCHMIDT, ANNETTE y
SHAABAN, AHMAD

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 898 224 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

Material dental con partículas magnéticas con apantallamiento de color mejorado

5 La presente invención se refiere a materiales dentales, en particular para la producción de adhesivos y cementos.

Las partículas magnéticas y, en particular, las nanopartículas magnéticas, es decir, las partículas magnéticas con un diámetro inferior a 300 nm, son de gran interés por su gran potencial de aplicación en diversos sectores tales como, entre otros, catálisis, diagnóstico, tratamiento médico, tratamiento de agua y almacenamiento de datos.

10 Para proteger o estabilizar las partículas, por ejemplo contra la corrosión o la aglomeración, es conocida la aplicación de un recubrimiento a las partículas. Un recubrimiento también puede servir para funcionalizar adicionalmente o modificar las partículas para otras aplicaciones diferentes. Por ejemplo, el documento DE 10 2015 118 816 describe nanopartículas de óxido de hierro anisotrópicas con un diámetro comprendido entre 3 y 15 50 nm, que están embebidas en una matriz de silicato y pueden utilizarse como un componente de características de seguridad, por ejemplo en documentos o valores. En el documento DE 41 17 782, por ejemplo, se divulgan partículas de óxido de hierro magnéticas nanocristalinas, que están rodeadas por un material de revestimiento constituido por glicosaminoglicanos naturales o sintéticos, y su uso en diagnósticos y tratamientos médicos. Además el documento EP 1 894 214 divulga un procedimiento para la producción de partículas magnéticas 20 recubiertas de sílice y su uso para la purificación de ácidos nucleicos a partir de muestras biológicas corporales.

También se sabe que se pueden utilizar partículas magnéticas, en principio, para la generación indirecta local de calor. Así, las partículas magnéticas que están expuestas a un campo alterno electromagnético pueden convertir 25 parte de la energía del campo alterno en calor debido a procesos de histéresis y relajación. Un ejemplo de aplicación que utiliza este efecto es el tratamiento térmico de células tumorales con calentamiento inductivo controlado a distancia en el intervalo de radiofrecuencia, siendo destruidas las células tumorales por la acción local del calor.

30 La capacidad de generar calor de forma inductiva de las partículas magnéticas también se puede utilizar para el desprendimiento selectivo de uniones adhesivas, lo que se denomina despegado bajo demanda (DoD). A este respecto, el desprendimiento (despegado) de las uniones adhesivas se puede lograr selectivamente (bajo demanda) reduciendo significativamente la resistencia mecánica de la capa de unión adhesiva mediante calentamiento. Por ejemplo, el documento WO 2013/034777 propone la incorporación de nanopartículas 35 ferromagnéticas en materiales dentales, en particular adhesivos y cementos, con el fin de conseguir un calentamiento inductivo del material dental mediante la acción de un campo magnético alterno. En el sector dental, el desprendimiento de uniones adhesivas es importante, entre otros, en ortodoncia, en la que los apliques ortodóncicos que se adhieren a la superficie del diente para corregir los dientes mal posicionados deben retirarse después de la corrección sin dañar el esmalte dental. Además, en el caso de la reparación o la sustitución completa de restauraciones o coronas cerámicas de alta resistencia mecánica, que solo pueden retirarse mecánicamente 40 con un gran esfuerzo, serían ventajosos los materiales compuestos de cemento fácilmente reblandecibles o separables.

Una desventaja de la utilización de partículas magnéticas en los materiales dentales, sin embargo, es a menudo el color oscuro de las partículas magnéticas. En particular, las partículas cuyo diámetro es lo suficientemente 45 grande como para proporcionar propiedades magnéticas adaptadas para aplicaciones de despegado bajo demanda, tales como, por ejemplo, una coercitividad suficiente, son visibles para el ojo humano como un punto gris u oscuro en el material dental o dan lugar, en general, a un oscurecimiento del material dental, lo que es indeseable por motivos estéticos.

50 Se sabe que el color de las partículas magnéticas se aclara mediante la adición de pigmentos blancos. Por ejemplo, el documento JP 2000/150218 describe el recubrimiento de núcleos magnéticos con pigmentos blancos. El documento JP 2003/002658 divulga partículas magnéticas blancas obtenidas disponiendo partículas magnéticas finas de óxido de hierro en la superficie de núcleos de TiO₂ blancos. Además, el documento US 5.194.356 y el documento WO 2010/149150 describen, en cada caso, la incorporación de partículas magnéticas y pigmentos 55 blancos en una matriz polimérica.

Los documentos DE 11 2012 005417, JP 3 032927, EP 0 959 107 y EP 0 609 897 describen partículas magnéticas con varios revestimientos y un índice de refracción creciente.

60 No obstante, los presentes inventores han descubierto que las partículas magnéticas que se aclaran con pigmentos, tales como, por ejemplo, las partículas de óxido de hierro con un recubrimiento que contiene sílice, y en el aire presentan un color casi neutro con solo un tono ligeramente gris claro, cuando se embeben en un medio dental, tal como, por ejemplo, un cemento dental, muestran un color significativamente más oscuro.

65 Por lo tanto, la invención se basa en el objeto de proporcionar partículas con un apantallamiento de color mejorado. En particular, la invención se basa en el objeto de proporcionar partículas magnéticas que presenten suficientes

propiedades magnéticas para la generación local inducida de calor y, por lo tanto, sean adecuadas para aplicaciones de despegado bajo demanda en el sector dental, y al mismo tiempo presenten en medios adhesivos, tales como adhesivos dentales o cementos dentales, una apariencia estética, es decir, un color lo más neutro posible.

5 Según la invención, este objeto se logra mediante el material dental polimerizable de la reivindicación 1 con partículas magnéticas que comprenden un núcleo magnético y un primer recubrimiento de un primer material de revestimiento, aplicándose a la superficie del primer recubrimiento orientada en dirección opuesta al núcleo un segundo recubrimiento de un segundo material de revestimiento, siendo el segundo material de revestimiento diferente del primer material de revestimiento y presentando un índice de refracción superior al del primer material de revestimiento.

10 Sorprendentemente se ha descubierto que la combinación según la invención de un primer y segundo recubrimiento puede apantallar eficazmente un color no deseado del núcleo de las partículas, en particular el color oscuro no deseado de las partículas magnéticas, no solo en el aire sino también en medios adhesivos tales como adhesivos dentales o cementos dentales. Así, las partículas magnéticas según la invención no solo se caracterizan por poseer suficientes propiedades magnéticas para la generación de calor local inducida, sino en particular también por excelentes propiedades ópticas cuando están embebidas en medios adhesivos. Sin pretender vincularse a ninguna teoría, se supone que, en el caso de las partículas según la invención, se minimiza un color oscuro no deseado, es decir, la absorción de la luz incidente por el material del núcleo, ya que la luz incidente se desvía del núcleo gracias a la relación según la invención de los índices de refracción de los materiales de revestimiento, y el doble revestimiento, por lo tanto, produce una focalización de la luz incidente en el exterior del núcleo. El recubrimiento según la invención de núcleos magnéticos puede producir, por lo tanto, un apantallamiento de color eficaz, incluso cuando las partículas están embebidas en medios con un índice de refracción superior a 1,0, tal como, por ejemplo, entre 1,4 y 1,5, como ocurre habitualmente con medios adhesivos en el sector dental.

15 Para conseguir el apantallamiento de color deseado de la forma más eficaz posible, en una forma de realización tanto el primer como el segundo recubrimiento están diseñados como un recubrimiento continuo. La superficie del núcleo está cubierta de forma particularmente preferida por completo por el primer material de revestimiento y la superficie del primer recubrimiento orientada en dirección opuesta al núcleo está completamente cubierta por el segundo material de revestimiento. Además, se prefiere que tanto el primer como el segundo recubrimiento se formen de una manera esencialmente uniforme, es decir, que tanto el espesor del primer recubrimiento como el del segundo recubrimiento sean esencialmente constantes en toda su extensión.

20 En una forma de realización preferida, en la que el apantallamiento de color deseado del núcleo es particularmente eficaz, la relación entre el índice de refracción del segundo material de revestimiento y el índice de refracción del primer material de revestimiento está comprendido entre 1,1 y 2,6, preferentemente entre 1,4 y 2,0, de forma particularmente preferida entre 1,6 y 1,8.

25 En una forma de realización, el primer material de revestimiento presenta un índice de refracción comprendido entre 1,1 y 2,5, preferentemente entre 1,2 y 1,9, de forma particularmente preferida entre 1,3 y 1,7. Además, el segundo material de revestimiento presenta preferentemente un índice de refracción comprendido entre 1,7 y 3,1, en particular entre 2,1 y 3,1, de forma particularmente preferida entre 2,5 y 3,1.

30 A menos que se indique lo contrario, el índice de refracción del primer y el segundo material de revestimiento en la presente solicitud se refiere a la constante del material respectivo a una longitud de onda de 589 nm (línea D de sodio) y una temperatura de 25°C.

35 En otra forma de realización, se prefiere que la relación entre el espesor del segundo revestimiento y el espesor del primer revestimiento sea de entre 0,1 y 2,5, preferentemente entre 0,5 y 2,0, de forma particularmente preferida entre 1,0 y 2,0. En particular, el espesor del primer recubrimiento es preferentemente a entre 50 y 1000 nm, de forma particularmente preferida entre 100 y 600 nm. Además, el espesor del segundo recubrimiento es preferentemente de entre 50 y 1000 nm, de forma particularmente preferida entre 100 y 600 nm.

40 A este respecto, el espesor del primer y del segundo recubrimiento se determina mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), restando el diámetro promedio en número de las partículas con el recubrimiento que se va a determinar del diámetro promedio en número de las partículas sin el recubrimiento que se va a determinar. El espesor del recubrimiento es igual a la mitad de esta diferencia de diámetro, es decir, el espesor del recubrimiento corresponde a la diferencia entre los radios correspondientes.

45 También se prefiere que la relación entre el espesor del segundo recubrimiento y el radio del primer recubrimiento sea de 0,1 a 1, preferentemente de 0,2 a 0,8, de forma particularmente preferida de 0,28 a 0,8.

50 El radio del primer recubrimiento se determina, en particular, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), presentando preferentemente el núcleo recubierto con el primer recubrimiento una forma esencialmente esférica y el radio del primer recubrimiento, por lo tanto, es la mitad del diámetro promedio en número de los núcleos provistos del primer recubrimiento.

- A este respecto, el segundo material de revestimiento se selecciona de forma particularmente preferida de entre el grupo que consiste en TiO_2 , ZrO_2 , ZnS , Al_2O_3 , poli(metacrilato de pentabromofenilo) y mezclas de los mismos. Además, el primer material de revestimiento se selecciona de forma particularmente preferida de entre el grupo que consiste en SiO_2 , acrilato de SiO_2 , poliestireno, poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico), poli(acrilato de alquilo), policarbonato, MgF_2 , polímero fluorado, Al_2O_3 , ZnO_2 y mezclas de los mismos. A este respecto, el término "acrilato de SiO_2 " significa polímeros de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (TPM). Los ejemplos de polímeros fluorados adecuados comprenden acrilatos fluorados con bajo índice de refracción, por ejemplo poli(acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo), poli(acrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo), poli(metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo), poli(acrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo), poli(metacrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo), poli(acrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutilo), poli(metacrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutilo), poli(metacrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo), poli(acrilato de 2,2,2-trifluoroetilo), poli(acrilato de 2,2,3,3-tetrafluoropropilo), poli(metacrilato de 2,2,3,3-tetrafluoropropilo) y poli(metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo).
- Se prefieren muy particularmente partículas magnéticas en las que el primer material de revestimiento es SiO_2 y el segundo material de revestimiento es TiO_2 . Además, el SiO_2 del primer material de revestimiento es preferentemente SiO_2 poroso y en particular microporoso.
- Preferentemente, el núcleo de las partículas según la invención no es completamente translúcido, sino opaco. En el intervalo de luz visible en particular, el núcleo presenta opacidad o, de otra forma, un color no deseado, lo que tiene como consecuencia que se desee un apantallamiento del color.
- Tal como se ha mencionado anteriormente, el núcleo de las partículas según la invención es magnético, por lo que las partículas según la invención son partículas magnéticas. El núcleo magnético de dichas partículas magnéticas según la invención se puede calentar inductivamente. En particular, el núcleo convierte la energía electromagnética en energía térmica cuando se expone a un campo electromagnético alterno. En una forma de realización, el núcleo magnético es ferromagnético o ferrimagnético.
- En una forma de realización adicional, el núcleo magnético comprende un óxido metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en (i) óxido de hierro, en particular hematita (Fe_2O_3) y/o magnetita (Fe_3O_4), (ii) ferritas de fórmula general $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, seleccionándose Me de entre el grupo que consiste en Ni, Zn, Mn, Co, Cu, Mg, Cd, Ba y Sr, (iii) ferrita mixta de fórmula general $\text{Me}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$, seleccionándose Me de entre el grupo que consiste en Ni, Zn, Mn, Co, Cu, Mg, Cd, Ba y Sr e y se encuentra entre 0 y 1, (iv) metales y aleaciones metálicas seleccionados de entre el grupo que consiste en Co, Ni, Fe, Nd, AlNiCo, FeNi, SmCo y NdFeB y (v) otros óxidos tales como, por ejemplo, CrO_2 . El núcleo magnético se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 y $\text{Co}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$, encontrándose y entre 0 y 0,3. El núcleo magnético está constituido de forma particularmente preferida por Fe_3O_4 .
- El núcleo magnético puede ser de un solo dominio o de varios dominios. Una partícula magnética según la invención contiene preferentemente un núcleo de varios dominios. Además, el núcleo magnético presenta preferentemente un diámetro promedio comprendido entre 10 y 1000 nm, en particular entre 25 y 700 nm, de forma particularmente preferida entre 100 y 500 nm, siendo el diámetro promedio el diámetro promedio en número determinado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Los núcleos magnéticos adecuados están disponibles, por ejemplo, con la denominación comercial Bayoxide® de Lanxess.
- El núcleo magnético puede ser esférico, cúbico o en forma de varilla. El núcleo presenta preferentemente una forma sustancialmente esférica o cúbica.
- En consecuencia, la partícula recubierta según la invención también presenta una forma esférica, una forma cúbica o una forma de varilla y preferentemente una forma esencialmente esférica. En una forma de realización preferida, la partícula según la invención presenta un diámetro promedio comprendido entre 10 y 2000 nm, preferentemente entre 25 y 1500 nm, de forma particularmente preferida entre 300 y 1000 nm, siendo el diámetro promedio el diámetro promedio en número que se determina de forma particularmente preferida mediante SEM, siendo también posible una determinación por medio de TEM para partículas más pequeñas, tales como partículas con un diámetro, por ejemplo, inferior a 400 nm.
- Las partículas según la invención se pueden producir de forma sencilla. Por ejemplo, las partículas, y en particular las partículas magnéticas según la invención, se pueden producir mediante un procedimiento en el que
- (a) se dispersan núcleos magnéticos,
 - (b) se añade un compuesto precursor del primer material de revestimiento a la dispersión obtenida en la etapa (a) y la mezcla obtenida se expone a condiciones que sean suficientes para depositar el primer material de revestimiento como primer recubrimiento sobre los núcleos,

(c) se proporciona una dispersión de los núcleos recubiertos con el primer material de revestimiento y

5 (d) se añade un compuesto precursor del segundo material de revestimiento a la dispersión obtenida en la etapa (c) y la mezcla obtenida se expone a condiciones que sean suficientes para depositar el segundo material de revestimiento como segundo recubrimiento sobre el primer recubrimiento.

10 En la etapa (a) se proporciona una dispersión de núcleos, en particular de núcleos magnéticos. Los núcleos se dispersan preferentemente en un disolvente adecuado utilizando ultrasonidos o un agitador adecuado. Preferentemente se utiliza un disolvente alcohólico, en particular etanol.

15 En la etapa (b), los núcleos se recubren con el primer material de revestimiento. Para ello, se añade a la dispersión de los núcleos un compuesto precursor del primer material de revestimiento. Como compuestos precursores son adecuados, por ejemplo, compuestos precursores organometálicos, tales como compuestos alcoximetálicos. En el caso de SiO₂ como primer material de revestimiento se añade preferentemente un alcoxilano, en particular ortosilicato de tetraetilo, como material precursor. La deposición del primer material de revestimiento se puede favorecer añadiendo un catalizador, tal como, por ejemplo, ácidos o bases. Por ejemplo, en el caso de alcoxilanos como material precursor, se puede añadir una base tal como NH₄OH como catalizador. La adición del catalizador se puede realizar antes de la adición, simultáneamente con la adición o después de la adición del compuesto precursor. De forma particularmente preferida se añade NH₄OH antes de la adición del material precursor de SiO₂.

20 El recubrimiento de la etapa (b) se lleva a cabo preferentemente a temperatura ambiente. Además, se prefiere que la mezcla de reacción de la etapa (b) se disperse adicionalmente durante el proceso de recubrimiento, por ejemplo, mediante ultrasonidos o agitación intensa. Opcionalmente, las partículas provistas del primer recubrimiento pueden separarse, por ejemplo utilizando procedimientos magnéticos y, dado el caso, caracterizarse.

25 Posteriormente, en la etapa (c), se proporciona una dispersión de los núcleos recubiertos con un solo revestimiento. Preferentemente, también se dispersan los núcleos recubiertos en un disolvente adecuado, tal como un disolvente alcohólico, utilizando ultrasonidos o un agitador adecuado. En el caso de SiO₂ como primer material de revestimiento, las partículas recubiertas con un solo revestimiento se dispersan preferentemente en una mezcla de THF y etanol.

30 En la etapa (d), se añade a la dispersión un compuesto precursor del segundo material de revestimiento. Los compuestos precursores adecuados comprenden, por ejemplo, compuestos precursores organometálicos, tales como compuestos alcoximetálicos. En el caso de TiO₂ como segundo material de revestimiento se añade preferentemente un titanato, en particular ortotitanato de tetrabutilo como material precursor. La deposición del segundo material de revestimiento se puede favorecer añadiendo un catalizador, tal como, por ejemplo, ácidos o bases. Por ejemplo, en el caso de titanatos como material precursor, puede añadirse una base tal como NH₄OH como catalizador. La adición del catalizador se puede realizar antes de la adición, simultáneamente con la adición o después de la adición del compuesto precursor. De forma particularmente preferida se añade NH₄OH después de la adición del material precursor de TiO₂, en particular de 30 a 120 minutos y preferentemente de 40 a 90 minutos después de la adición del material precursor. Se ha descubierto que una adición de este tipo puede reducir la porosidad del segundo recubrimiento.

35 El recubrimiento de la etapa (d) se lleva a cabo preferentemente a una concentración de precursor comprendida entre 0,10 y 0,40 mol/l, en particular entre 0,15 y 0,30 mol/l, de forma particularmente preferida entre 0,17 y 0,29 mol/l. Además, se prefiere que la concentración de catalizador sea de entre 0,005 y 0,03 mol/l, particularmente de entre 0,01 y 0,015 mol/l. Se ha encontrado que, en particular cuando se utilizan titanatos, tales como ortotitanato de tetrabutilo, como compuesto precursor y se utiliza una base, tal como NH₄OH, como catalizador, los intervalos de concentración preferidos anteriores proporcionan un recubrimiento uniforme y denso con porosidad y agrietamiento reducidos.

40 Las partículas magnéticas según la invención pueden separarse después de la etapa (d), por ejemplo mediante procedimientos magnéticos, y, dado el caso, caracterizarse.

45 Las partículas magnéticas según la invención se pueden utilizar en particular como material de carga para la generación local de calor. En particular, gracias a su núcleo magnético, las partículas magnéticas según la invención pueden generar calor localmente cuando se exponen a un campo electromagnético alterno. El calor generado localmente se puede utilizar, por ejemplo, para el desprendimiento selectivo de uniones adhesivas. Por lo tanto, las partículas magnéticas según la invención se pueden utilizar de forma particularmente satisfactoria como un material de carga con propiedades de despegado bajo demanda.

50 Por lo tanto, un objeto de la invención es también el uso de las partículas magnéticas según la invención como material de carga para la generación de calor local en materiales dentales tal como en la reivindicación 10, en particular como materiales adhesivos con propiedades de despegado bajo demanda.

Además, debido al apantallamiento de color eficaz de los núcleos magnéticos oscuros y opacos de por sí, las partículas magnéticas según la invención también cumplen los requerimientos estéticos que se imponen a los materiales dentales. Por lo tanto, las partículas magnéticas según la invención también se pueden utilizar en particular como material de carga en materiales dentales. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al uso de las partículas magnéticas según la invención como material de carga en materiales dentales, en particular adhesivos y cementos.

Los adhesivos dentales o cementos dentales se pueden utilizar en particular para la fijación reversible de apliques ortodóncicos, coronas o carillas, por ejemplo. A este respecto, se realiza preferentemente en primer lugar la formación de una unión mediante el curado de materiales (adhesivo o cemento) a base de, por ejemplo, uno o más compuestos polimerizables termolábiles. Para el despegado, las partes unidas deben calentarse brevemente a una temperatura superior a la temperatura a la que los enlaces termolábiles comienzan a escindirse. Se puede conseguir un suministro de energía dirigido por medio del calentamiento inductivo de las partículas magnéticas según la invención mediante la acción de un campo magnético alterno.

Por lo tanto, la invención se refiere a un material dental polimerizable que, además de un compuesto polimerizable, contiene partículas magnéticas según la invención. El compuesto polimerizable es preferentemente un monómero con propiedades de despegado bajo demanda, es decir, un monómero que da lugar a la formación de una capa adhesiva cuya resistencia mecánica puede reducirse significativamente, por ejemplo, mediante calentamiento. Los monómeros de este tipo con propiedades de despegado bajo demanda se describen, por ejemplo, en el documento WO 2013/034777 y en el documento WO 2016/005540.

Tal como se ha descrito anteriormente, el recubrimiento de doble revestimiento de las partículas magnéticas según la invención da lugar sorprendentemente a que las partículas no solo tengan un color más claro en el aire sino también en medios dentales, tales como, por ejemplo, adhesivos dentales y cementos dentales. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al uso de un primer recubrimiento producido a partir del primer material de revestimiento y un segundo recubrimiento producido a partir del segundo material de revestimiento para enmascarar el color de las partículas, en particular partículas magnéticas, aplicándose el primer recubrimiento sobre la partícula que se va a enmascarar y el segundo recubrimiento sobre la superficie del primer recubrimiento orientada en dirección opuesta a la partícula y el segundo material de revestimiento es diferente al primer material de revestimiento y presenta un índice de refracción superior al del primer material de revestimiento.

La invención se explica a continuación con más detalle por medio de ejemplos de realización.

Ejemplos de realización

Ejemplo 1

Fabricación de núcleos de Fe_3O_4 con recubrimiento de doble revestimiento

En este ejemplo se describe la fabricación de núcleos Fe_3O_4 con un recubrimiento de doble revestimiento, siendo el recubrimiento interior SiO_2 y el recubrimiento exterior TiO_2 . Las partículas recubiertas de esta forma también se denominan a continuación $\text{TiO}_2@(\text{SiO}_2@(\text{Fe}_3\text{O}_4))$. La fabricación se realizó en dos etapas. En la primera etapa se recubrieron partículas de Fe_3O_4 magnéticas con SiO_2 . A continuación, se recubrieron las partículas de $\text{SiO}_2@(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ con TiO_2 .

i) Fabricación de $\text{SiO}_2@(\text{Fe}_3\text{O}_4)$:

Se dispersaron partículas de Fe_3O_4 magnéticas (cúbicas; diámetro promedio en número según TEM de 226 ± 77 nm) en etanol (EtOH) durante 5 min en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml utilizando un baño ultrasónico. Se añadieron amoníaco (NH_4OH , 25%) y agua y se dispersaron durante 5 min adicionales. Se diluyó ortosilicato de tetraetilo (TEOS) en 100 ml de EtOH y se añadió gota a gota en atmósfera de gas protector (N_2) a la dispersión de partículas a temperatura ambiente. Después de la adición de TEOS, la dispersión de partículas se dispersó adicionalmente durante 1 hora en el baño ultrasónico. A continuación se lavaron las partículas con EtOH, se separaron magnéticamente, se secaron al vacío y el contenido magnético se determinó utilizando magnetometría de vibración (magnetometría de muestra vibrante, VSM).

Las cantidades de partículas magnéticas, TEOS, EtOH y NH_4OH utilizadas para la fabricación de partículas de $\text{SiO}_2@(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ y el contenido magnético μ_{mag} de las partículas de $\text{SiO}_2@(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ obtenidas se muestran en la tabla siguiente:

Partículas de Fe_3O_4 [mg]	TEOS [ml]	TEOS [mmol]	EtOH [ml]	Velocidad de goteo [ml · h ⁻¹]	NH_4OH [ml]	μ_{mag} [m %]
120	5	22,6	100	26	15	15,2

La figura 1 muestra imágenes SEM de la partículas de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ obtenidas. Las partículas presentan una geometría casi esférica con un diámetro promedio determinado por SEM de 699 ± 112 nm.

ii) Fabricación de $TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$:

Se dispersaron partículas de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ de la etapa anterior en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 100 ml utilizando un baño ultrasónico en una mezcla de THF/EtOH (1:4 v/v) durante 5 min. Paralelamente, el matraz de fondo redondo de tres bocas se conectó a un agitador KPG. Se diluyó ortotitanato de tetrabutilo (TBOT) en 20 ml de EtOH y se añadió gota a gota lentamente (5,0 ml/h) en atmósfera de gas protector (N_2) a la dispersión de partículas a temperatura ambiente. Se añadieron amoníaco (NH_4OH , 25%) y agua después de un determinado periodo de tiempo. Después de la adición de TBOT, la dispersión de partículas se agitó durante 1 h adicional. A continuación, las partículas se lavaron cinco veces con 15 ml de EtOH cada vez, se separaron magnéticamente, se secaron al vacío y se determinó el contenido magnético utilizando mediciones VSM.

Las cantidades utilizadas de partículas de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$, TBOT, EtOH, THF, agua y NH_4OH y el contenido magnético μ_{mag} de las partículas de $TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ obtenidas se muestran en la tabla siguiente:

Ejemplo	$\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ [mg]	TBOT [ml]	THF/EtOH [ml]	H_2O^a [ml]	NH_4OH [μl]	Tiempo de adición de NH_4OH^b [h]	μ_{mag} [m %]
a)	24	0,5	25	0,5	0,1	1	9,8
b)	24	1	25	0,5	0,1	1	6,6
c)	24	4	25	0,5	0,1	1	5,0
d)	24	3	25	0,25	0,05	1	2,0
e)	24	4	25	0,25	0,05	1	1,6
f)	24	2	25	0,25	0	0	1,9
g)	24	2	25	0,25	0,05	1	7,7
h)	24	2	25	0,5	0,1	1	4,9
i)	12	1	12,5	0,25	0,025	1	2,4
j)	12	1	12,5	0,25	0,05	1	6,2
k)	12	1	12,5	0,25	0,1	1	4,1

^a: se añadió H_2O una hora después de la adición de NH_4OH .

^b: tiempo de adición de NH_4OH después del comienzo de la adición de TBOT

La figura 2 muestra imágenes SEM de las partículas de $TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ producidas, mostrando la figura 2A las partículas obtenidas en el ejemplo 2f), la figura 2B las partículas obtenidas en el ejemplo 2h) y la figura 2C las partículas obtenidas en el ejemplo 2d). Se puede observar que llevar a cabo la segunda reacción de recubrimiento sin la adición de base da lugar a un recubrimiento de TiO_2 con un morfología porosa sobre la superficie de SiO_2 (figura 2A). Los resultados también muestran que la formación de partículas de TiO_2 libres puede reducirse y la porosidad de las partículas recubiertas minimizarse si el catalizador de base se añade como pronto 60 minutos después del comienzo de la adición del material precursor de TiO_2 (figura 2C).

La figura 3 muestra para dos concentraciones de bases diferentes (círculos: 0,014 mol/l de NH_4OH ; cuadrados: 0,029 mol/l) la influencia de la concentración de TBOT en el diámetro de partícula. La figura 4 muestra la influencia de la concentración de NH_4OH para diferentes concentraciones de TBOT (círculos: 0,07 mol/l de TBOT; cuadrados: 0,17 de TBOT; triángulos: 0,29 mol/l) sobre el diámetro de partícula determinado por SEM. Tanto en la figura 3 como en la figura 4, la concentración de base se refiere al volumen final de la mezcla de reacción. Las líneas continuas sirven como ilustración en ambas figuras. Una concentración creciente de TBOT dio lugar a diámetros más grandes a una concentración de base moderada (0,014 mol/l), mientras que un aumento en la concentración de base dio como resultado diámetros de partículas más pequeños. Una concentración creciente de TBOT con una alta concentración de base en la mezcla de reacción puede dar lugar a la formación de partículas de TiO_2 libres. Una concentración elevada de NH_4OH (por ejemplo, 0,029 mol/l) puede dar lugar a la formación de grietas en las partículas producidas debido a la rápida hidrólisis de los restos de TBOT en la superficie de las partículas (véase también la figura 2B). Los mejores resultados de recubrimiento se obtuvieron a concentraciones de TBOT de 0,17 mol/l - 0,29 mol/l y concentraciones de base de 0,01 mol/l - 0,015 mol/l (véase la figura 2C). En comparación con partículas de $TiO_2@Fe_3O_4$, es decir, partículas de Fe_3O_4 recubiertas solo con un recubrimiento de TiO_2 , las partículas magnéticas producidas presentan una apariencia visual neutra con respecto al color.

La figura 5 muestra la dependencia del diámetro de partícula del contenido magnético μ_{mag} de las partículas de $TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$. Se muestra que un contenido magnético de las partículas de $TiO_2@SiO_2@Fe_3O_4$ es inferior al 15,2%, el contenido magnético de las partículas de $SiO_2@Fe_3O_4$ utilizadas como material de partida, y al disminuir el contenido magnético, el tamaño de partícula, básicamente, aumenta. Por lo tanto, se puede concluir que ha sido un recubrimiento exitoso. La línea continua representa la relación teórica entre el contenido magnético y el diámetro de partícula, que se describe mediante la ecuación siguiente:

$$\mu_{\text{mag}} = \frac{m_{(\text{núcleo})}}{m_{(\text{núcleo})} + m_{(\text{cubierta})}} = \frac{m_{(\text{núcleo})}}{m_{(\text{total})}} = \frac{\rho_{(\text{núcleo})} \cdot v_{(\text{núcleo})}}{\rho_{(\text{total})} \cdot v_{(\text{total})}} = \frac{\rho_{(\text{núcleo})} \cdot d_m^3}{\rho_{(\text{total})} \cdot D^3}$$

5 en la que ρ : densidad, m : masa, d_m : diámetro del núcleo y D : diámetro de partícula de núcleo-cubierta, utilizándose en este caso como partículas de núcleo la partículas de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ y el resultado de la ecuación anterior se multiplica por μ_{mag} en porcentaje de partículas de núcleo de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ (15,2%) para ajustar la ecuación a la arquitectura de doble revestimiento.

Ejemplo 2

10 Embebido de $\text{TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$ en cemento dental

Se embebieron partículas de $\text{TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$ en cementos dentales para obtener materiales compuestos de cemento dental magnéticos. Como cemento dental se utilizó cemento dental de curado dual DC y LC (Variolink Esthetic DC/LC). Para producir los materiales compuestos se disolvieron o se dispersaron aproximadamente 0,25 g de cemento dental (LC) en 2 ml de EtOH en un vaso de borde redondeado oscurecido utilizando un baño ultrasónico. Se añadieron partículas de $\text{TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$ y se dispersaron adicionalmente utilizando un baño ultrasónico a 70° C durante 30 min. La mezcla se secó en una cabina de secado. A continuación, se determinó el contenido magnético de los materiales compuestos utilizando mediciones VSM.

20 Las cantidades utilizadas de partículas de $\text{TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$ y cemento dental así como el contenido magnético μ_{mag} de las partículas utilizadas y del material compuesto obtenido se muestran en la tabla siguiente:

Ejemplo	Partículas de $\text{TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$ [mg]	Cemento dental [mg]	μ_{mag} de las partículas [m %]	μ_{mag} del material compuesto [m %]
a)	2,7	250	1,6	0,02
b)	7,0	255	1,6	0,04
c)	13,7	255	1,6	0,08
d)	27,0	249	1,6	0,15
e)	3,75	249	2,0	0,02
f)	17,4	251	2,0	0,13
g)	2,7	250	7,7	0,15

25 Para los cuerpos de ensayo examinados en el ejemplo 3, el material compuesto de baja viscosidad se dispuso antes del curado entre dos portaobjetos, en cada caso con un disco metálico de 300 μm de espesor como espaciador en cada lado, de tal modo que se obtuvieron cuerpos de ensayo de aproximadamente 300 μm de espesor. El curado se realizó a la luz del día durante 6 horas.

Ejemplo 3

30 Propiedades ópticas de $\text{TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$ en cemento dental

Los materiales compuestos producidos según el ejemplo 2 se evaluaron con respecto a su aspecto visual. Para ello, se tomó una fotografía de los materiales compuestos frente a un fondo blanco/negro.

35 La figura 6 muestra un diagrama con los resultados obtenidos en este caso. A este respecto, se registra el contenido magnético μ_{mag} del material compuesto frente al espesor de capa del revestimiento exterior δ_{TiO_2} de las partículas de $\text{TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$, siendo el espesor de capa de TiO_2 δ_{TiO_2} la diferencia entre el diámetro de las partículas recubiertas con doble revestimiento $\text{TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$ y el diámetro de las partículas recubiertas con solo revestimiento $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$. A este respecto, la posición de la fotografía en el diagrama representa aproximadamente las coordenadas correspondientes del contenido magnético del material compuesto (y, por lo tanto, el contenido de partículas del material compuesto) y el espesor del revestimiento de las partículas.

45 Además de las siete muestras del ejemplo 2, también se muestran en la figura 6 las fotografías de tres muestras que no contienen partículas de $\text{TiO}_2@SiO_2@Fe_3O_4$ (espesor de capa del revestimiento exterior $\delta_{\text{TiO}_2} = 0 \text{ nm}$). De estas tres muestras, una no presentaba partículas magnéticas ($\mu_{\text{mag}} = 0 \text{ m \%}$), las otras dos contenían diferentes cantidades de partículas de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ para producir materiales compuestos con $\mu_{\text{mag}} = 0,02 \text{ m \%}$ y $0,12 \text{ m \%}$.

50 Puede observarse en la figura 6 que el aumento del contenido magnético da lugar básicamente a materiales compuestos opacos y más oscuros. Los materiales compuestos magnéticos sin revestimiento de TiO_2 presentan, a este respecto, un color muy oscuro incluso con un contenido magnético de solo el 0,02 m %. La provisión de un revestimiento de TiO_2 alrededor de la partícula de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$, sin embargo, conduce a un apantallamiento de color eficaz del núcleo magnético de las partículas magnéticas. Mediante el aumento del espesor de capa de TiO_2 , se puede mejorar aún más el apantallamiento de color del núcleo magnético, obteniéndose así materiales

compuestos con colores más claros.

Ejemplo comparativo 1

5 Fabricación de núcleos de Fe_3O_4 con un recubrimiento de un solo revestimiento

En este ejemplo se describe la fabricación de núcleos de Fe_3O_4 con un recubrimiento de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (TPM) polimerizado, ZrO_2 o TiO_2 . Las partículas recubiertas de esta forma también se denominan a continuación acrilato de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$, $\text{ZrO}_2@Fe_3O_4$ o $\text{TiO}_2@Fe_3O_4$.

10

i) Fabricación de acrilato de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$:

Se dispusieron partículas de Fe_3O_4 magnéticas (cúbicas; diámetro promedio en número según TEM de 138 ± 31 nm) en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 ml. Se añadió THF y la mezcla se dispersó en un baño ultrasónico (100%, 37 kHz) durante 10 min. Después se añadió EtOH y la mezcla se dispersó en un baño ultrasónico (100%, 37 kHz) durante 5 min. Después se añadió agua y la mezcla se dispersó en un baño ultrasónico (100%, 37 kHz) durante 5 minutos adicionales. Se añadió solución de amoníaco (25%) y la mezcla se dispersó en un baño ultrasónico (100%, 37 kHz) durante 5 min. A continuación, el matraz de fondo redondo de tres bocas se conectó a un agitador KPG (200 rpm) con una paleta de agitación de politetrafluoroetileno. Se añadió TPM gota a gota en atmósfera de gas protector (N_2) y la mezcla se agitó durante 1 h. La polimerización de los restos de acrilato en el monómero binario se llevó a cabo utilizando ATRP (polimerización por radicales de transferencia de átomos). La dispersión de partículas se purgó con argón durante 20 minutos. A continuación, se añadió el catalizador Cu(I)Br y se purgó con argón durante 20 minutos adicionales. Se añadió el ligando PMDETA (N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina) para formar el complejo catalizador-ligando. Después de agitar durante 20 min en atmósfera de argón a temperatura ambiente, se añadió el iniciador MBrP (2-bromopropionato de metilo), siendo la relación molar de TPM: Cu(I)Br :PMDETA:MBrP de 50:1:1:2. La polimerización se llevó a cabo en atmósfera de gas protector. Después de 3 h se lavaron las partículas cinco veces con aproximadamente 15 ml de EtOH y se separaron magnéticamente con un imán 400 mT para separar la sílice libre. A continuación, las partículas magnéticas libres se separaron magnéticamente con un imán de aproximadamente 100 mT. Las partículas de núcleo-cubierta, finalmente, se secaron al vacío a 85°C y el contenido magnético se determinó por medio de mediciones VSM.

30

Partículas de Fe_3O_4 [mg]	TPM [μl]	CuBr [mg]	THF [ml]	EtOH [ml]	H_2O [ml]	NH_4OH [ml]	μ_{mag}^a [m %]
120	1200	15,8	60	60	240	4	2,5

^a: medido con VSM

ii) Fabricación de $\text{ZrO}_2@Fe_3O_4$

35 Se dispersaron partículas de Fe_3O_4 magnéticas (cúbicas; diámetro promedio en número según TEM de 226 ± 77 nm) en 20 ml de EtOH en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 100 ml con un baño ultrasónico durante 5 min. Se añadieron amoníaco (NH_4OH , 25%) y 62,5 μl de agua y se dispersaron durante 5 min adicionales. Paralelamente, el matraz de fondo redondo de tres bocas se conectó a un agitador KPG (200 rpm). Se retiró el baño ultrasónico y, utilizando una bomba de jeringa, se añadió gota a gota tetrabutanolato de circonio (TBOZ) en atmósfera de gas protector (N_2) a la dispersión de partículas a temperatura ambiente. Después de la adición de TBOZ, la dispersión de partículas se agitó durante una hora. A continuación, las partículas se lavaron cinco veces con 15 ml de EtOH y se separaron magnéticamente.

40

45 Las cantidades utilizadas de partículas de Fe_3O_4 , TBOZ, EtOH, agua y NH_4OH y el contenido magnético μ_{mag} de las partículas de $\text{ZrO}_2@Fe_3O_4$ obtenidas se muestran en la tabla siguiente:

Partículas de Fe_3O_4 [mg]	TBOZ [ml]	TBOZ [mmol]	Velocidad de goteo [ml \cdot h ⁻¹]	H_2O [μl]	NH_4OH [μl]	μ_{mag}^a [m %]
24	4	11,8	5	62,5	12,5	3,8

^a: medido mediante VSM

iii) Fabricación de $\text{TiO}_2@Fe_3O_4$

50 Se dispersaron partículas de Fe_3O_4 magnéticas (cúbicas; diámetro promedio en número según TEM de 226 ± 77 nm) en THF/EtOH (1:4 v/v) durante 5 min en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 100 ml con baño ultrasónico. Se añadieron amoníaco (NH_4OH , 25%) y 500 μl de agua y se dispersaron durante 5 min adicionales. Por medio de una bomba de jeringa, se añadió gota a gota TBOT diluido en 20 ml de EtOH en atmósfera de gas protector (N_2) a la dispersión de partículas a temperatura ambiente. Después de la adición de TBOT, la dispersión de partículas se agitó durante una hora. Después, las partículas se lavaron cinco veces con aproximadamente

55

15 ml de EtOH cada vez, se separaron magnéticamente y se secaron al vacío.

Las cantidades utilizadas de partículas de Fe_3O_4 , TBOT, EtOH y NH_4OH y el contenido magnético μ_{mag} de las partículas de $\text{TiO}_2@Fe_3O_4$ obtenidas se muestran en la tabla siguiente:

5

Partículas de Fe_3O_4 [mg]	TBOT [ml]	TBOT [mmol]	EtOH/THF [ml]	Velocidad de goteo [ml · h ⁻¹]	NH_4OH [μl]	μ_{mag}^a [m%]
24	4	11,8	25	2,5	100	3,9

^a: medido mediante VSM

Ejemplo comparativo 2

Propiedades ópticas de núcleos de Fe_3O_4 con recubrimiento de un solo revestimiento

10

La influencia de los diversos materiales de revestimiento sobre las propiedades ópticas de las partículas magnéticas se muestra en la figura 7. Las imágenes (a) muestran partículas de acrilato de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ en el aire (izquierda) y partículas de acrilato de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ embebidas en cemento dental (derecha). Las imágenes (b) muestran partículas de $\text{ZrO}_2@Fe_3O_4$ en el aire (izquierda) y partículas de $\text{ZrO}_2@Fe_3O_4$ embebidas en cemento dental (derecha). Las imágenes (c) muestran partículas de $\text{TiO}_2@Fe_3O_4$ en el aire (izquierda) y partículas de $\text{TiO}_2@Fe_3O_4$ embebidas en cemento dental (derecha). El índice de refracción del recubrimiento de acrilato de SiO_2 es de aproximadamente 1,5, mientras que ZrO_2 presenta un índice de refracción de 2,18 y TiO_2 presenta un índice de refracción de 2,58.

15

Mientras que las partículas de acrilato de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ en el aire presentaban un color casi neutro con un tono gris levemente claro, las partículas de $\text{ZrO}_2@Fe_3O_4$ mostraban en el aire un color gris y las partículas de $\text{TiO}_2@Fe_3O_4$ mostraban en el aire un color casi negro.

20

A continuación, una parte de las partículas magnéticas se embebieron en cemento dental. Para este fin, las partículas magnéticas recubiertas se introdujeron en cemento dental (DC) a una concentración del 1% en peso y se mantuvieron durante aproximadamente 10 minutos en un agitador de vórtice a máxima potencia hasta que el cemento dental se solidificara.

25

En la figura 7 se puede observar que el acrilato de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ mostró un color significativamente más oscuro en la matriz del cemento dental que en contacto con el aire. Esta observación también se aplica a $\text{ZrO}_2@Fe_3O_4$ y $\text{TiO}_2@Fe_3O_4$. A este respecto, cabe señalar que el borde blanco que se puede observar en las imágenes de las muestras de cemento dental se debe a la superficie brillante del cemento dental y por lo tanto a los reflejos y no a los efectos del recubrimiento de las partículas magnéticas.

30

Las observaciones anteriores muestran que el contraste del índice de refracción entre el material de revestimiento y la matriz circundante desempeña un papel decisivo en el aspecto visual. Esto también se ilustra en la figura 8, que muestra una imagen de partículas de acrilato de $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ que están dispersadas en diferentes medios con diferentes índices de refracción, utilizándose los siguientes medios de izquierda a derecha (en cada caso con datos sobre su índice de refracción n): (a) poliestireno (n = 1,58), (b) o-xileno (n = 1,50), (c) poli(metacrilato de metilo) (n = 1,49), (d) 1,4-dioxano (n = ,42), (e) etanol (n = 1,37), (f) agua (n = 1,33), (g) ácido trifluoroacético (n = 1,28) y (h) aire (n = 1,00). Puede observarse que el color de la dispersión se oscurece con el aumento del índice de refracción del disolvente, hasta que parece alcanzar un máximo con un índice de refracción de 1,49.

35

40

Ejemplo 4

45

Este ejemplo describe el análisis de partículas utilizando mediciones VSM, mediciones TEM y mediciones SEM.

Mediciones VSM

Las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas en el presente documento se analizaron utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) EV7 de la empresa ADE Magnetics. La magnetización de una muestra se midió en función del campo aplicado, estando la muestra en oscilación perpendicularmente a un campo de magnetización uniforme. La intensidad de campo máxima del electroimán (3472-10 GMW) de la empresa Magnet Systems utilizado fue de 2,1 T. La muestra se sometió a una frecuencia de oscilación de 75 Hz y los ciclos de histéresis se registraron entre $-1,5 \cdot 10^8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ y $1,5 \cdot 10^8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$.

55

Mediciones TEM

Las mediciones TEM se llevaron a cabo en un Leo 912 Omega de la empresa Zeiss. Para este fin, las muestras de una dispersión de partículas se dispusieron gota a gota sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono antes

60

de las mediciones y las muestras se secaron a temperatura ambiente. Las imágenes se evaluaron con el programa informático SiViewer y el programa informático ImageJ.

Mediciones SEM

5

Las imágenes SEM se generaron con un microscopio electrónico de barrido Zeiss Neon 40 ESB CrossBeam FIB-SEM. Las muestras se dispusieron gota a gota a partir de una dispersión de partículas sobre una placa de sílice. Las muestras se recubrieron con oro antes de la medición. El tamaño de partícula se evaluó después de la medición con el programa informático ImageJ.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material dental polimerizable que contiene por lo menos un compuesto polimerizable por radicales y partículas magnéticas que comprenden un núcleo magnético y un primer recubrimiento de un primer material de revestimiento, caracterizado por que se aplica a la superficie del primer recubrimiento orientada en dirección opuesta al núcleo un segundo recubrimiento de un segundo material de revestimiento, siendo el segundo material de revestimiento diferente del primer material de revestimiento y presentando un índice de refracción superior al del primer material de revestimiento.
- 10 2. Material dental polimerizable según la reivindicación 1, en el que en las partículas magnéticas la relación del índice de refracción del segundo material de revestimiento con respecto al índice de refracción del primer material de revestimiento es de 1,1 a 2,6, preferentemente de 1,4 a 2,0, de forma particularmente preferida de 1,6 a 1,8.
- 15 3. Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en las partículas magnéticas la relación del espesor del segundo recubrimiento con respecto al espesor del primer recubrimiento es de 0,1 a 2,5, preferentemente de 0,5 a 2,0, de forma particularmente preferida de 1,0 a 2,0.
- 20 4. Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en las partículas magnéticas la relación del espesor del segundo recubrimiento con respecto al radio del primer recubrimiento es de 0,1 a 1, preferentemente de 0,2 a 0,8, de forma particularmente preferida de 0,28 a 0,8.
- 25 5. Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en las partículas magnéticas el segundo material de revestimiento se selecciona de entre el grupo que consiste en TiO_2 , ZrO_2 , ZnS , Al_2O_3 , poli(metacrilato de pentabromofenilo) y mezclas de los mismos.
- 30 6. Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en las partículas magnéticas el primer material de revestimiento se selecciona de entre el grupo que consiste en SiO_2 , acrilato de SiO_2 , poliestireno, poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico) poli(acrilato de alquilo), policarbonato, MgF_2 , polímero fluorado, Al_2O_3 , ZnO_2 y mezclas de los mismos.
- 35 7. Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en las partículas magnéticas el primer material de revestimiento es SiO_2 y el segundo material de revestimiento es TiO_2 .
- 40 8. Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en las partículas magnéticas el núcleo magnético se selecciona de entre el grupo que consiste en óxido de hierro, ferritas de la fórmula general $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, seleccionándose Me de entre el grupo que consiste en Ni, Zn, Mn, Co, Cu, Mg, Cd, Ba y Sr, ferritas mixtas de la fórmula general $\text{Me}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$, seleccionándose Me de entre el grupo que consiste en Ni, Zn, Mn, Co, Cu, Mg, Cd, Ba y Sr e y se encuentra entre 0 y 1, metales y aleaciones metálicas de entre el grupo que consiste en Co, Ni, Fe, Nd, AlNiCo , FeNi , SmCo y NdFeB , así como óxidos, especialmente CrO_2 .
- 45 9. Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas magnéticas presentan un diámetro promedio de entre 10 y 2000 nm, preferentemente de entre 25 y 1500 nm, de forma particularmente preferida de entre 300 y 1000 nm.
- 50 10. Uso de partículas magnéticas que comprenden un núcleo magnético y un primer recubrimiento de un primer material de revestimiento, aplicándose a la superficie del primer recubrimiento orientada en dirección opuesta al núcleo un segundo recubrimiento de un segundo material de revestimiento, siendo el segundo material de revestimiento diferente del primer material de revestimiento y presentando un índice de refracción superior al del primer material de revestimiento, para la fabricación de un material dental polimerizable según una de las reivindicaciones 1 a 9.

Fig. 1

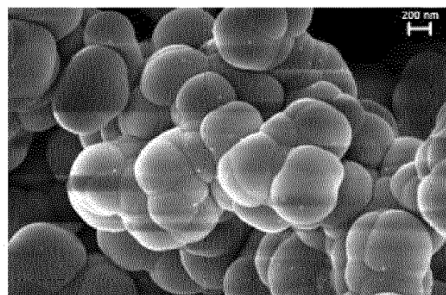
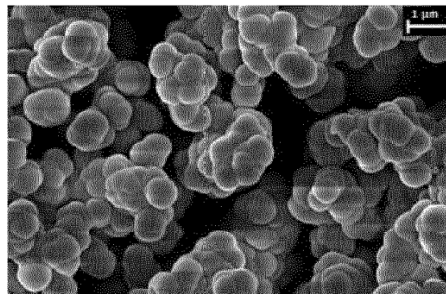
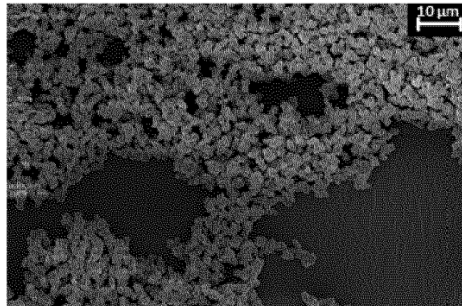


Fig. 2A

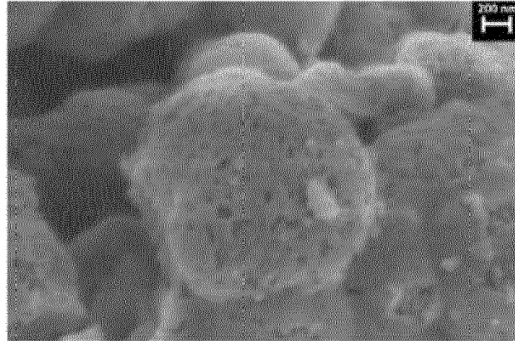


Fig. 2B

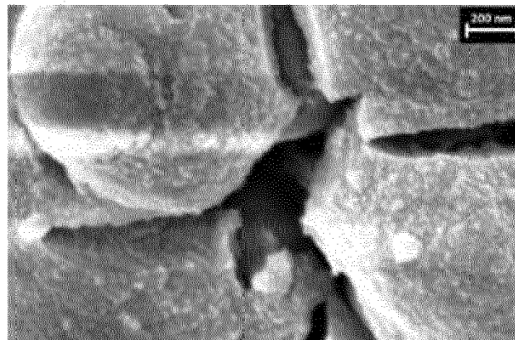


Fig. 2C

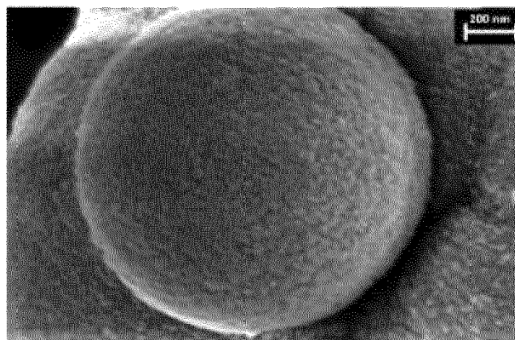


Fig. 3

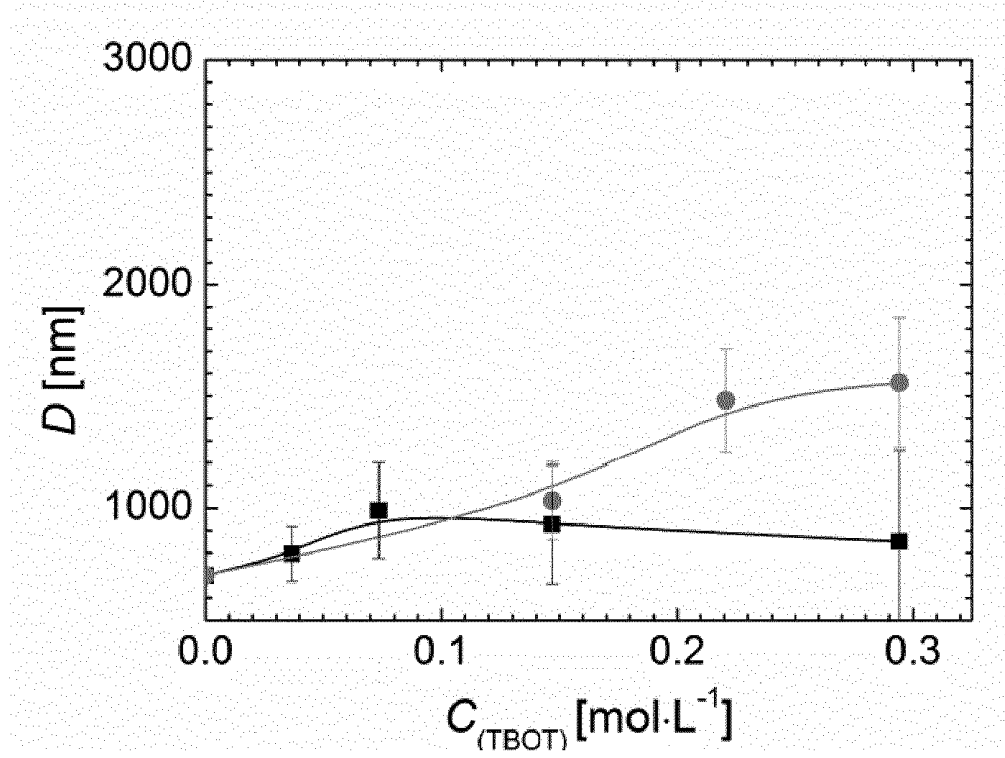


Fig. 4

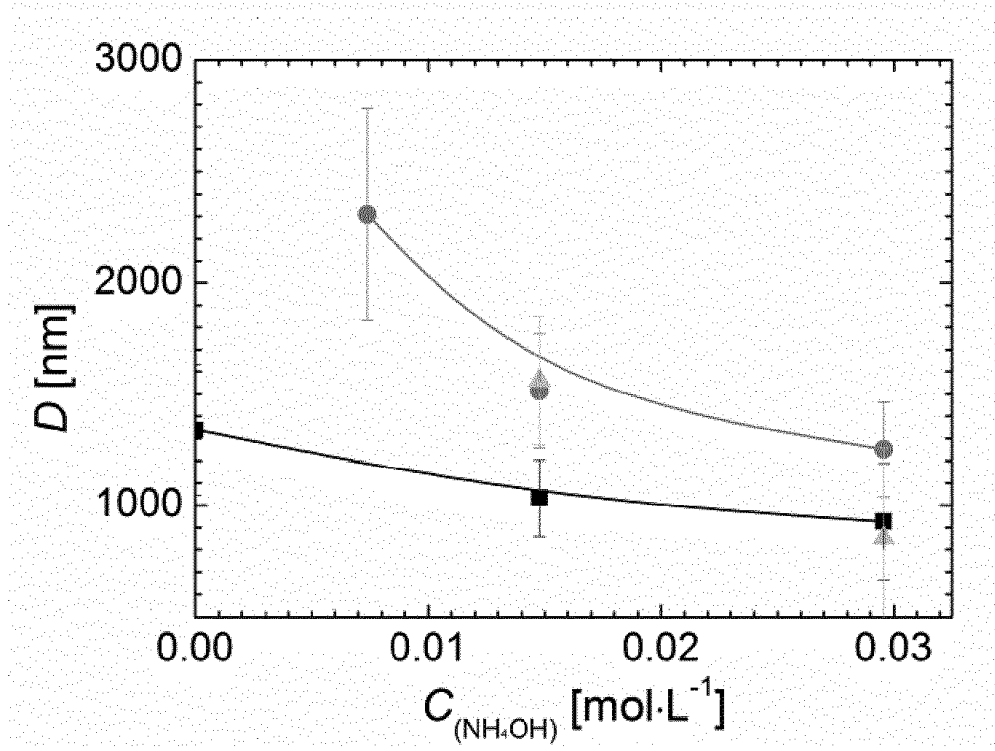


Fig. 5

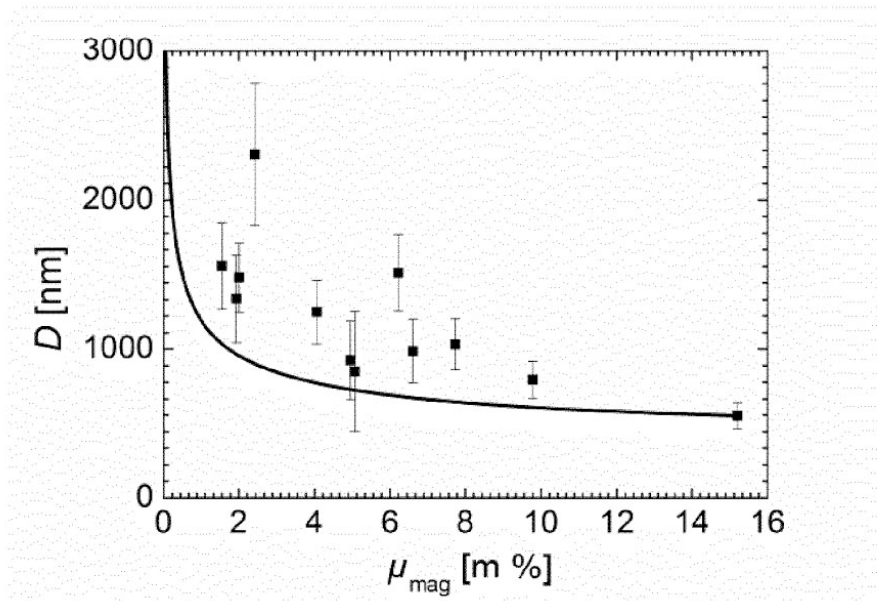


Fig. 6

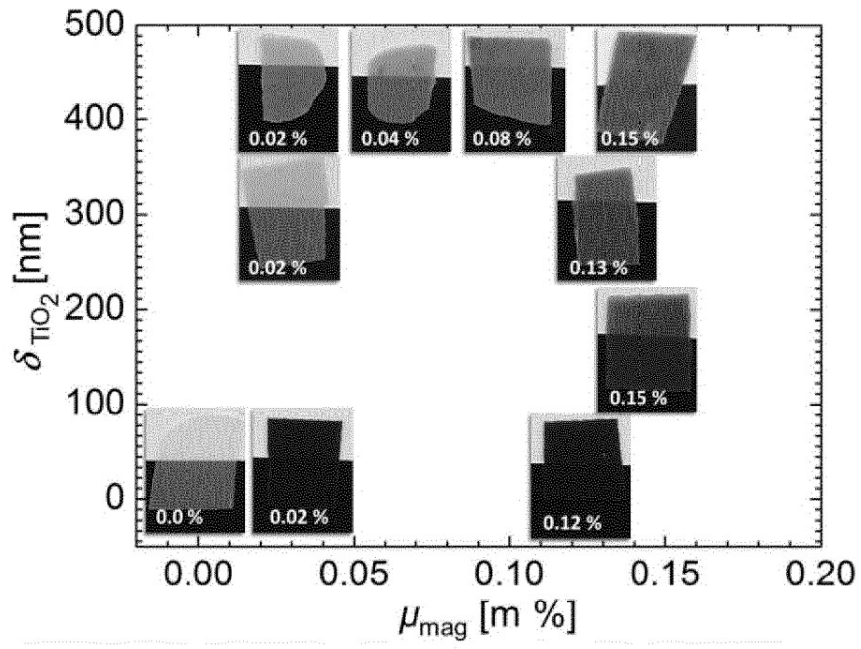


Fig. 7

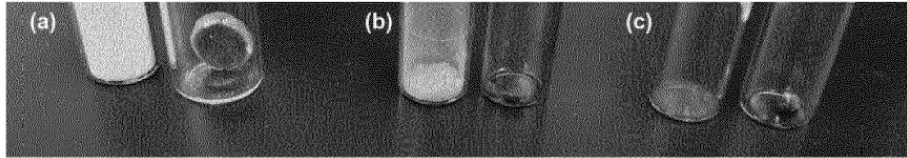


Fig. 8

