

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 502**

51 Int. Cl.:

A61K 6/54 (2010.01)

A61K 6/60 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2020** **PCT/EP2020/086720**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2021** **WO21122957**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2020** **E 20833819 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2024** **EP 4076336**

54 Título: **Composición de relleno del canal radicular dental**

30 Prioridad:

17.12.2019 EP 19217246

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

09.10.2024

73 Titular/es:

DENTSPLY DETREY GMBH (50.0%)

De-Trey-Strasse 1

78467 Konstanz, DE y

DENTSPLY SIRONA INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

KLEE, JOACHIM E. y

WORM, MATTHIAS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 981 502 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 relleno del canal radicular dental

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de relleno del canal radicular dental, al uso de dicha composición de relleno del canal radicular dental para un tratamiento o una prevención de una enfermedad endodóntica.

La presente invención está dirigida además a una composición de relleno del canal radicular dental de dos paquetes estable en el almacenamiento que hace uso de dicha composición de relleno del canal radicular dental inventiva.

Antecedentes de la invención

10 Se conocen composiciones dentales polimerizables que contienen compuestos polimerizables. Convencionalmente, las composiciones dentales polimerizables se proporcionan para una amplia gama de aplicaciones y, por lo tanto, deben cumplir diversos requisitos. Por ejemplo, una composición dental polimerizable puede ser una composición adhesiva dental, un agente de unión, un sellador de picaduras y fisuras, una composición desensibilizante dental, una composición de recubrimiento de la pulpa, un material compuesto dental, un cemento de ionómero de vidrio dental, un cemento dental, una composición selladora del canal radicular dental, una composición de relleno del canal
15 radicular o un infiltrante dental.

Se desea que las composiciones dentales se aproximen a la estructura natural del diente con respecto a la resistencia y aspecto. Por consiguiente, la técnica anterior documenta un gran esfuerzo, que se dirige al desarrollo de composiciones dentales que tienen propiedades mejoradas con respecto a propiedades físicas, biocompatibilidad, estética y propiedades de manipulación.

20 Las composiciones dentales seleccionadas de una composición de relleno del canal radicular y una composición de recubrimiento de la pulpa están sujetas a requisitos adicionales en el sentido de que se requiere que el producto curado tenga una alta radiopacidad y en el sentido de que la composición puede no requerir irradiación externa para el curado. Además, es deseable que la composición se adhiera a la pared del canal radicular con el fin de mejorar aún más el sellado hermético del canal radicular dental. Dado que la forma del canal radicular puede cambiar como
25 resultado de la masticación y cambios de temperatura, la composición curada debe tolerar tales cambios sin comprometer un sellado hermético del canal radicular.

Por consiguiente, con el fin de proporcionar tales propiedades adicionales, una composición de relleno del canal radicular o una composición de recubrimiento de la pulpa contiene rellenos particulados radiopacos dispersados en una matriz curable. Sin embargo, la dispersión de rellenos particulados radiopacos da lugar a un problema de
30 estabilidad de las dispersiones debido a la alta densidad del relleno y la baja viscosidad de la matriz curable.

Además, con el fin de poder curar una composición de relleno del canal radicular o una composición de recubrimiento de la pulpa en ausencia de luz, la composición se cura mediante un mecanismo de curado térmico que puede implicar polimerizar por crecimiento en etapas, compuestos precursores de epóxido. Los materiales de relleno dental de la técnica anterior para canales de radicales dentales tienen un tiempo de endurecimiento relativamente largo y pueden
35 decolorarse.

El estándar de oro del material de relleno del canal radicular dental, que actualmente ofrece las mejores propiedades globales, es AH Plus® de (Dentsply DeTrey, Kontanz/Alemania). Las buenas propiedades globales de AH Plus® se refieren especialmente a propiedades físicas y termomecánicas, propiedades de curado como tiempo de gelificación y propiedades de manipulación como propiedades de flujo y viscosidad. Las buenas propiedades globales dependen
40 en gran medida de la composición de relleno usada y de la estructura del polímero de adición de epóxido-amina, que se forma durante el proceso de curado de la composición de AH Plus®. La composición de relleno del canal radicular dental AH Plus® consiste en una pasta de amina y una pasta de epóxido. La pasta de epóxido de AH Plus® comprende éter diglicidílico de bisfenol A (CAS: 25068-38-6) como ingrediente principal y la pasta de amina de AH Plus® comprende la diamina N,N'-dibencil-5-oxanonandiamina-1,9 (OPC-91, CAS: 113506-22-2) y la monoamina 1-
45 aminoadamantano (CAS: 768-94-5) como ingredientes principales. El uso de ambos tipos de amina es esencialmente para ajustar las propiedades termomecánicas y de fraguado.

Sin embargo, estas monoaminas primarias usadas comúnmente como 1-aminoadamantano o la rimantadina muy similar están cada vez más bajo observaciones en términos de su clasificación toxicológica (ECHA, Agencia Química Europea) y su biocompatibilidad.

50 El documento US 2019/020940 A1 describe composiciones dentales que comprenden al menos dos di o poliepóxidos, una o más monoaminas primarias y/o diaminas disecundarias, y una o más poliaminas alifáticas.

Objetivo de la presente invención

Por lo tanto, en vista del estado de la técnica anterior, un objeto de la presente invención fue proporcionar nuevas alternativas para estas aminas primarias usadas comúnmente, que no deben presentar los inconvenientes mencionados anteriormente en cuanto a su toxicología y biocompatibilidad.

5 En particular, fue un objeto de la presente invención proporcionar monoaminas primarias alternativas que pudieran resistir cualquier preocupación toxicológica, pudiendo mantenerse al mismo tiempo especialmente las propiedades termomecánicas características de AH Plus. Estas propiedades termomecánicas, en particular, tienen un impacto crucial en el rendimiento de una composición de relleno del canal radicular dental.

10 Adicionalmente, fue especialmente un objeto de la presente invención proporcionar una composición de relleno del canal radicular dental, que exhibiera una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 40 a 50 °C y tiempos de gelificación a temperatura corporal por debajo de 16 h.

Sumario de la invención

15 Estos objetos y también otros objetos que no se indican explícitamente, pero que se pueden derivar o reconocer inmediatamente a partir de las conexiones analizadas en la presente memoria a modo de introducción, se logran mediante una composición de relleno del canal radicular dental que tiene todas las características de la reivindicación 1. Las modificaciones apropiadas de la composición de relleno del canal radicular dental de la invención se protegen en las reivindicaciones dependientes 2 a 6.

20 Además, la reivindicación 7 se refiere al uso de dicha composición de relleno del canal radicular dental para un tratamiento o una prevención de una enfermedad endodóntica. La reivindicación 8 describe una composición de relleno del canal radicular dental de dos paquetes estable en el almacenamiento.

La presente invención proporciona, por consiguiente, una composición de relleno del canal radicular dental que comprende

(i) al menos un di o poliepóxido;

(ii) 1-aminotetralina; y

25 (iii) al menos una diamina.

De este modo, es posible de manera imprevisible proporcionar nuevas alternativas para estas aminas primarias utilizadas comúnmente, que no exhiban los inconvenientes mencionados anteriormente con respecto a su toxicología y biocompatibilidad.

30 En particular, la presente invención ofrece monoaminas primarias alternativas que pueden resistir cualquier preocupación toxicológica, mientras que al mismo tiempo se pueden mantener especialmente las propiedades termomecánicas características de AH Plus.

Adicionalmente, la presente invención proporciona una composición de relleno del canal radicular dental, que presenta una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 40 a 50 °C y un tiempo de gelificación a temperatura corporal por debajo de 16 h.

35 Descripción detallada de la invención

La expresión "sustancialmente libre" significa en el contexto de la presente invención una concentración de menos del 5 por ciento en peso, preferiblemente menos del 2,5 por ciento en peso, y más preferiblemente menos del 1 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de relleno del canal radicular dental.

40 La presente invención se basa en el reconocimiento de que una composición de relleno del canal radicular dental que comprende una monoamina primaria como se reivindica proporciona una composición de relleno del canal radicular dental, que tiene propiedades globales comparables y/o mejoradas en comparación con la composición AH Plus®.

45 Además, la presente invención se basa en el reconocimiento de que una composición de relleno de canal radicular dental que comprende dicha monoamina primaria según se reivindica, concretamente, 1-aminotetralina, proporciona una composición de relleno de canal radicular dental que tiene excelentes propiedades con respecto a propiedades físicas y mecánicas, biocompatibilidad, estética y propiedades de manipulación, que tiene una alta radiopacidad, una alta estabilidad en el almacenamiento, una baja contracción y flexibilidad, un tiempo de fraguado relativamente corto, y puede curarse en ausencia de luz. Además, la composición de relleno del canal radicular dental según la presente invención proporciona tiempos de trabajo y fraguado ajustables, viscosidad adecuada y no muestra problemas de coloración.

50 Una monoamina primaria según la presente invención está adaptada para actuar como monómero que ofrece una reactividad excelente, de manera que se proporciona una composición de relleno del canal radicular dental que tiene

excelentes propiedades de curado. Además, el uso de la monoamina primaria según la presente invención conduce a un polímero que tiene propiedades globales comparables y/o mejoradas en comparación con el polímero final de la composición AH Plus®.

- 5 La presente invención se refiere a una composición de relleno del canal radicular dental que comprende una monoamina primaria específica. Una composición de relleno del canal radicular dental según la invención está adaptada para formar polímeros de adición de epóxido-amina. La composición de relleno del canal radicular dental según la presente invención es polimerizable y polimeriza para formar un polímero termoplástico.

10 Los términos "polimerización" y "polimerizable" se refieren a la combinación por enlace covalente de un gran número de moléculas más pequeñas, tales como monómeros, para formar moléculas más grandes, es decir, macromoléculas o polímeros. Los monómeros pueden combinarse para formar sólo macromoléculas lineales, o pueden combinarse para formar macromoléculas tridimensionales, denominadas comúnmente polímeros reticulados. Por ejemplo, los monómeros difuncionales forman polímeros lineales, mientras que los monómeros que tienen al menos tres grupos funcionales forman polímeros reticulados también conocidos como redes. En el caso de una relación estequiométrica de los reactantes y su conversión completa, la cantidad de monómeros lixiviables puede reducirse significativamente.

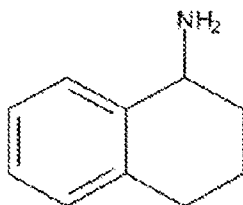
- 15 El término "curado" significa la polimerización de compuestos polimerizables funcionales tales como monómeros, oligómeros o incluso polímeros, en una red polimérica, preferiblemente una red polimérica reticulada.

El término "curable" se refiere a una composición dental que polimerizará tras el mezclado.

20 Según la norma ISO 6876: 2012, el tiempo de trabajo es un período de tiempo, medido desde el inicio del mezclado, durante el cual es posible manipular el sellador del canal radicular. El tiempo de fraguado es un período de tiempo medido desde el final del mezclado a $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ y no menos del 95 % de humedad relativa hasta que el sellador no muestra una impresión mecánica usando un indentador métrico de tipo Gilmore.

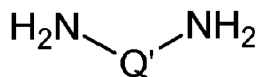
El término "estabilidad en el almacenamiento", como se usa en la presente memoria, significa que la composición dental mantiene sus características, en particular su tiempo de trabajo y tiempo de fraguado, incluso después de un largo tiempo de almacenamiento de, por ejemplo, aproximadamente 2 años.

- 25 La monoamina primaria de la invención es 1-aminotetralina:



En una realización, la al menos una diamina de la composición de relleno del canal radicular dental es una diamina disecundaria o una diamina primaria, en donde preferiblemente la composición de relleno del canal radicular dental comprende al menos una diamina primaria y al menos una diamina disecundaria.

- 30 Una diamina primaria en el contexto de la presente invención es preferiblemente una diamina alifática primaria según la siguiente fórmula (III):



(III)

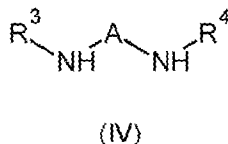
en donde

- 35 Q' representa un grupo alquileo C₃₋₂₀ sustituido o no sustituido o un grupo cicloalquileo C₃₋₂₀ sustituido o no sustituido, en donde el grupo alquileo C₃₋₂₀ sustituido y el grupo cicloalquileo C₃₋₂₀ sustituido pueden estar sustituidos con uno o varios átomos de flúor, grupos hidroxí, grupos alquilo C₁₋₆, grupos cicloalquilo C₃₋₁₂, grupos alcoxi C₁₋₆, grupos alquiltio C₁₋₆, grupos arilo C₆₋₁₀, grupos ariloxi C₆₋₁₀, grupos arilalquilo C₇₋₁₄, o grupos arilalcoxi C₇₋₁₄.

- 40 En un compuesto de fórmula (III), preferiblemente Q' representa un grupo cicloalquileo C₃₋₂₀ sustituido o no sustituido, más preferiblemente Q' representa un grupo cicloalquileo sustituido, e incluso más preferiblemente Q' representa un grupo cicloalquileo sustituido, en donde los sustituyentes pueden ser uno o más grupos alquilo C₁₋₆, grupos cicloalquilo C₃₋₁₂.

En una realización particularmente preferida, la composición dental según la presente invención comprende una diamina alifática primaria, que se selecciona del grupo que consiste en octahidro-4,7-metano-1H-indenodimetilamina (CAS: 68889-71-4-) e isoforona diamina (CAS: 2855-13-2).

Una diamina disecundaria en el contexto de la presente invención es preferiblemente una diamina disecundaria según la siguiente fórmula (IV):



en donde

A es un grupo hidrocarbilo C₂₋₃₀ divalente sustituido o no sustituido y

10 R³ y R⁴, que pueden ser iguales o diferentes, representan independientemente un grupo alquilo C₁₋₁₀, un grupo cicloalquilo C₃₋₁₀ o un grupo arilalquilo C₆₋₁₁.

En un compuesto de fórmula (IV), A es un grupo hidrocarbilo C₂₋₃₀ divalente sustituido o no sustituido, que puede contener hasta 10 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en N, O, S, Si. Preferiblemente, A es un grupo hidrocarbilo C₂₋₃₀ divalente no sustituido.

15 En una realización de la presente invención, en un compuesto de fórmula (IV), A es un grupo hidrocarbilo C₂₋₃₀ divalente sustituido, en donde los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo amina terciaria, un átomo de halógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₁₀, un grupo alcoxi C₁₋₆, un grupo arilo C₅₋₁₀, un grupo arilalquilo C₆₋₁₁.

En un compuesto de fórmula (IV), A representa un grupo hidrocarbilo C₂₋₃₀ divalente sustituido o no sustituido, en donde el grupo hidrocarbilo C₂₋₃₀ es un grupo alquilideno C₂₋₃₀, un grupo cicloalquilideno C₃₋₁₀, un grupo arilalquilideno C₇₋₃₀.

En un compuesto de fórmula (IV), R³ y R⁴, que pueden ser iguales o diferentes, representan independientemente un grupo alquilo C₁₋₁₀, un grupo cicloalquilo C₃₋₁₀ o un grupo arilalquilo C₆₋₁₁. El grupo alquilo C₁₋₁₀, el grupo cicloalquilo C₃₋₁₀, o el grupo arilalquilo C₆₋₁₁ pueden estar sustituidos o no sustituidos. Preferiblemente, el grupo alquilo C₁₋₁₀, el grupo cicloalquilo C₃₋₁₀, o el grupo arilalquilo C₆₋₁₁ no están sustituidos. Si es el grupo alquilo C₁₋₁₀, el grupo cicloalquilo C₃₋₁₀, o el grupo arilalquilo C₆₋₁₁ están sustituidos, los sustituyentes se seleccionan del grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo amina terciaria, un átomo de halógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₁₀, un grupo alcoxi C₁₋₆, un grupo arilo C₅₋₁₀, o un grupo arilalquilo C₆₋₁₁.

En una realización preferida, la composición dental según la presente invención comprende una diamina disecundaria seleccionada del grupo que consiste en N,N'-dibenciletilendiamina, N,N'-dibencil-3,6-dioxaoctandiamina-1,8, N,N'-dibencil-5-oxanonandiamina-1,9 (CAS: 113506-22-2), N,N'-dibencil-(2,2,4)trimetilhexametilendiamina, N,N'-dibencil-(2,4,4)trimetilhexametilendiamina, N,N'-dibencilciclohexilendiamina, N,N'-dibencil-xililendiamina.

En una realización, la composición de relleno del canal radicular dental comprende además al menos un aditivo reológico y/o modificador reológico, tal como etilcelulosa y acetato butirato de celulosa.

35 En una realización preferida de la misma, la composición de relleno del canal radicular dental comprende una pasta de amina y una pasta de epóxido; en donde la pasta de amina o la pasta de epóxido comprende al menos un aditivo reológico y/o modificador reológico.

En una realización preferida alternativa de la misma, la composición de relleno del canal radicular dental comprende una pasta de amina y una pasta de epóxido; en donde la pasta de amina y la pasta de epóxido comprenden cada una al menos un aditivo reológico y/o modificador reológico.

40 En una realización preferida de ambas realizaciones preferidas alternativas anteriores, el al menos un aditivo reológico y/o modificador reológico es un derivado de celulosa, que se selecciona del grupo que consiste en éter de celulosa y éster de celulosa.

En la presente memoria, etilcelulosa (CAS 9004-57-3) como éter de celulosa y acetato-butirato de celulosa (CAS 9004-36-8), propionato de acetato de celulosa (CAS 9004-39-1), acetato de celulosa (CAS 9004-35-7) o propionato de celulosa (CAS 9004-48-2) como éster de celulosa son especialmente preferidos.

En una realización lo más preferida, la composición de relleno del canal radicular dental comprende una pasta de amina y una pasta de epóxido; en donde la pasta de amina y la pasta de epóxido comprenden cada una al menos un aditivo reológico y/o modificador reológico; en donde la pasta de amina comprende al menos un aditivo reológico y/o modificador reológico, que es un éter de celulosa, preferiblemente etilcelulosa; y en donde la pasta de epóxido

comprende al menos un aditivo reológico y/o modificador reológico, que es un éster de celulosa, preferiblemente acetato butirato de celulosa.

En el sentido de la presente invención, es en general ventajoso hacer uso de derivados de celulosa en ambas pastas, concretamente la pasta de amina y la pasta de epóxido, con el fin de potenciar la viscosidad básica de la pasta respectiva. De este modo, el riesgo de precipitación de los contenidos sólidos de la pasta respectiva puede minimizarse o idealmente evitarse por completo. Además, en circunstancias ideales, se puede lograr un efecto adicional mediante un efecto de interconexión en la pasta respectiva mediante los derivados de celulosa.

Los éteres de celulosa son especialmente preferidos en la pasta de amina porque, bajo ciertas circunstancias, principalmente dependiendo de la composición total de la pasta de amina respectiva, los ésteres de celulosa podrían causar en casos excepcionales problemas debido a una posible reacción secundaria no deseada entre las moléculas de éster de celulosa y los grupos amina reactivos.

En una realización, la composición de relleno del canal radicular dental comprende además al menos un relleno, que no es un relleno particulado radiopaco.

En una realización preferida de la misma, la composición de relleno del canal radicular dental comprende una pasta de amina y una pasta de epóxido; en donde la pasta de amina o la pasta de epóxido comprende al menos un relleno, que no es un relleno particulado radiopaco.

En una realización preferida alternativa de la misma, la composición de relleno del canal radicular dental comprende una pasta de amina y una pasta de epóxido; en donde la pasta de amina y la pasta de epóxido comprenden cada una al menos un relleno, que no es un relleno particulado radiopaco.

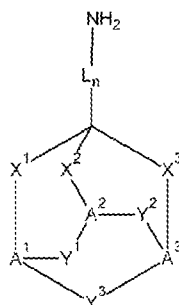
En una realización preferida de ambas realizaciones preferidas alternativas anteriores, el al menos un relleno, que no es un relleno particulado radiopaco, es una sílice ahumada, que se selecciona del grupo que consiste en Aerosil®200, Aerosil®R805 (CAS 92797-60-9), Aerosil®R202 (CAS 67762-90-7 o CAS 541-02-6), CAB-O-SIL TS 720 (CAS 67762-90-7), Aerosil®R8200 (CAS 68909-20-6), Aerosil®R812 (CAS 68909-20-6), Aerosil®R972 (CAS 68611-44-9), y Aerosil®R974 (CAS 68611-44-9).

En una realización lo más preferida, la composición de relleno del canal radicular dental comprende una pasta de amina y una pasta de epóxido; en donde la pasta de amina y la pasta de epóxido comprenden cada una al menos un relleno, que no es un relleno particulado radiopaco; en donde la pasta de amina comprende al menos un relleno, que no es un relleno particulado radiopaco, que es Aerosil®200; y en donde la pasta de epóxido comprende al menos un relleno, que no es un relleno particulado radiopaco, que es una sílice ahumada seleccionada del grupo que consiste en Aerosil®R805 (CAS 92797-60-9), Aerosil®R202 (CAS 67762-90-7 o CAS 541-02-6), CAB-O-SIL TS 720 (CAS 67762-90-7), Aerosil®R8200 (CAS 68909-20-6), Aerosil®R812 (CAS 68909-20-6), Aerosil®R972 (CAS 68611-44-9), y Aerosil®R974 (CAS 68611-44-9).

En el sentido de la presente invención, es en general ventajoso hacer uso de Aerosiles en ambas pastas, a saber, la pasta de amina y la pasta de epóxido, con el fin de mejorar la estabilidad básica de la pasta respectiva. De este modo, el riesgo de precipitación de los contenidos sólidos de la pasta respectiva puede minimizarse o, idealmente, evitarse completamente.

Son especialmente preferidos los Aerosiles hidrófobos, tales como Aerosil®R805 (CAS 92797-60-9), Aerosil®R202 (CAS 67762-90-7 o CAS 541-02-6), CAB-O-SIL TS 720 (CAS 67762-90-7), Aerosil®R8200 (CAS 68909-20-6), Aerosil®R812 (CAS 68909-20-6), Aerosil®R972 (CAS 68611-44-9), y Aerosil®R974 (CAS 68611-44-9) en la pasta de epóxido porque, bajo ciertas circunstancias, principalmente dependiendo de la composición total de la pasta de epóxido respectiva, dichos Aerosiles hidrófobos ofrecen un efecto estabilizante adicional de la pasta de epóxido respectiva.

En una realización, la composición de relleno del canal radicular dental está sustancialmente libre, preferiblemente completamente libre, de un compuesto de la siguiente fórmula (I)



(I)

en donde

L es un enlace directo; o un grupo hidrocarbonado de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, que puede estar sustituido con uno o más átomos de flúor, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi C₁₋₆, un grupo alquiltio C₁₋₆, un grupo arilo C₆₋₁₀, un grupo ariloxi C₆₋₁₀, un grupo arilalquilo C₇₋₁₄, o un grupo arilalcoxi C₇₋₁₄;

al menos uno de A¹, A², y A³, representa CH, y los grupos restantes son un grupo C-R¹;

al menos tres de X¹, X², X³, Y¹, Y², e Y³, representan CH₂ y los grupos restantes son un grupo CHR², un grupo CR³R⁴, o un grupo C=NR⁵; y

n es 0 ó 1; en donde

R¹ es un átomo de flúor, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo alcoxi C₁₋₆, un grupo alquiltio C₁₋₆, un grupo arilo C₆₋₁₀, un grupo ariloxi C₆₋₁₀, un grupo arilalquilo C₇₋₁₄, o un grupo arilalcoxi C₇₋₁₄; y

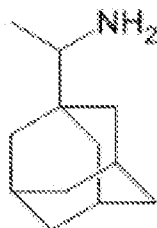
R² es un átomo de flúor, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo alcoxi C₁₋₆, un grupo alquiltio C₁₋₆, un grupo arilo C₆₋₁₀, un grupo ariloxi C₆₋₁₀, un grupo arilalquilo C₇₋₁₄, o un grupo arilalcoxi C₇₋₁₄;

R³ y R⁴ que pueden ser iguales o diferentes, independientemente uno de otro, representan un átomo de flúor, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo alcoxi C₁₋₆, un grupo alquiltio C₁₋₆, un grupo arilo C₆₋₁₀, un grupo ariloxi C₆₋₁₀, un grupo arilalquilo C₇₋₁₄, o un grupo arilalcoxi C₇₋₁₄, o R³ y R⁴ pueden estar unidos entre sí y formar junto con el átomo de carbono al que están unidos un anillo hidrocarbonado saturado de 3 a 6 miembros;

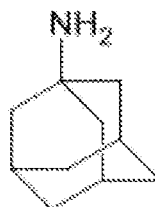
R⁵ es un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo alcoxi C₁₋₆, un grupo arilo C₆₋₁₀, un grupo ariloxi C₆₋₁₀, un grupo arilalquilo C₇₋₁₄, o un grupo arilalcoxi C₇₋₁₄;

siempre que cuando n sea 0, entonces al menos uno de R¹, R², R³/R⁴ y R⁵, está presente.

Se prefiere especialmente que la composición de relleno del canal radicular dental esté sustancialmente libre, preferiblemente completamente libre, de un compuesto que tiene una de las siguientes fórmulas:

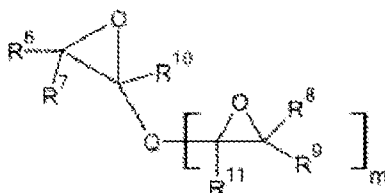


Rimantadina



1-Aminoadamantano

En una realización, el al menos un di o poliepóxido es un compuesto de la siguiente fórmula (II):



(II)

en donde

Q es un grupo orgánico con valencia (m+1),

R⁶, R⁷ y R¹⁰

que pueden ser iguales o diferentes y que son independientes uno de otro, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C₁₋₆,

el R^8 , R^9 y R^{11}

que pueden ser iguales o diferentes y que son independientes uno de otro, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C_{1-6} ,

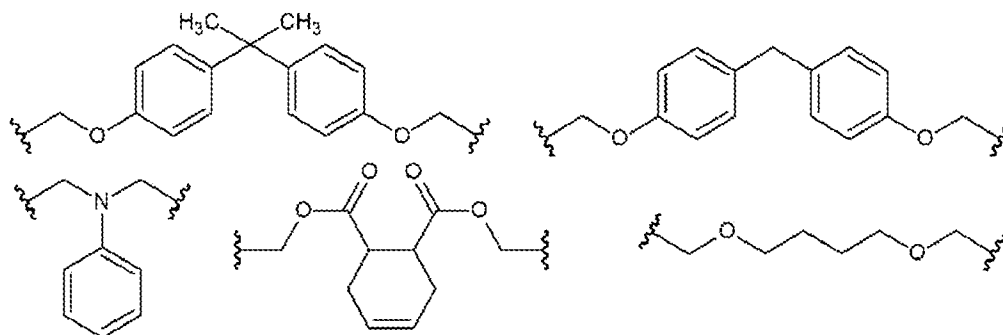
m es un número entero de 1 a 3.

- 5 En un compuesto de fórmula (II), Q representa un grupo orgánico con valencia (m+1). Preferiblemente, Q representa un grupo orgánico con valencia 2, o un grupo orgánico con valencia 3, y más preferiblemente, Q representa un grupo orgánico con valencia 2.

10 El grupo orgánico con valencia (m+1), puede ser un grupo que tiene un total de 1 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono. El grupo orgánico puede incluir un resto alifático, alicíclico o aromático o una combinación de dos o más de tales restos. El grupo orgánico puede incluir además uno o más grupos funcionales tales como grupos amida, grupos éster, grupos uretano, grupos urea, grupos ceto, grupos éter, grupos tioéter, grupos carbonato o grupos amino terciarios, que enlazan dos o más restos alifáticos, alicíclicos o aromáticos. Además, el grupo orgánico puede estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de grupos hidroxilo, átomos de halógeno, un grupo alquilo C_{1-6} , un grupo alcoxi C_{1-6} , un grupo alquiltio C_{1-6} , un grupo arilo C_{6-10} , un grupo ariloxi C_{6-10} , un grupo arilalquilo C_{7-14} , o un grupo arilalcoxi C_{7-14} .

Preferiblemente, el grupo orgánico con valencia (m+1), puede incluir un resto alicíclico o aromático, y más preferiblemente el grupo orgánico con valencia (m+1) incluye un resto aromático.

En una realización preferida, Q representa el siguiente grupo:



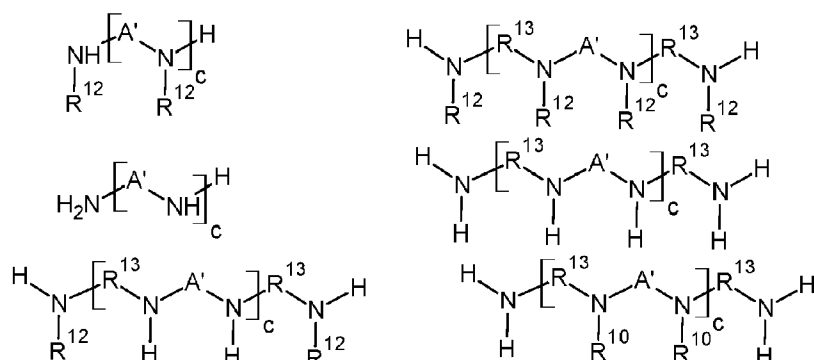
20 En un compuesto de fórmula (II), m es un número entero de 1 a 3. Preferiblemente, m es un número entero de 1 a 2, y más preferiblemente m es 1.

25 En un compuesto de fórmula (II), R^6 , R^7 y R^{10} que pueden ser iguales o diferentes y que son independientes uno de otro, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C_{1-6} . Preferiblemente, R^6 , R^7 y R^{10} representan un átomo de hidrógeno. En una realización particularmente preferida, los tres de R^6 , R^7 y R^{10} representan un átomo de hidrógeno.

30 En un compuesto de fórmula (II), el R^8 , R^9 y R^{11} que pueden ser iguales o diferentes y que son independientes uno de otro, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C_{1-6} . Además, en un compuesto de fórmula (II), si más de un R^8 está presente, el más de un R^8 pueden ser diferentes. En un compuesto de fórmula (II), si más de un R^9 está presente, el más de un R^9 pueden ser diferentes. En un compuesto de fórmula (II), si más de un R^{11} está presente, el más de un R^{11} pueden ser diferentes. Preferiblemente, R^8 , R^9 y R^{11} representan un átomo de hidrógeno. En una realización particularmente preferida, todos los restos R^8 , R^9 y R^{11} que están presentes son átomos de hidrógeno.

En una realización particularmente preferida, el compuesto según la fórmula (II) es éter diglicidílico de bisfenol A (CAS: 25068-38-6), o bis-[4-(-2,3-epoxipropoxi)fenil]-metano (CAS: 9003-36-5).

35 En una realización, la composición de relleno del canal radicular dental comprende además una poliamina alifática seleccionada entre compuestos de las siguientes estructuras:



en donde

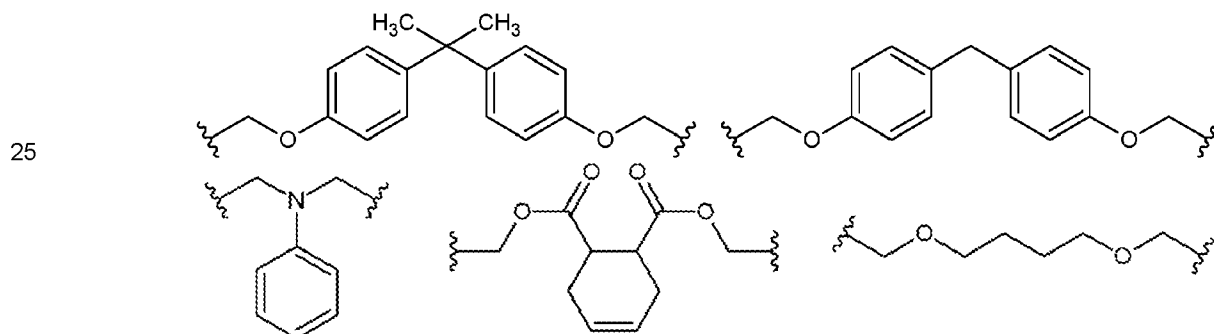
- 5 R^{12} es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-18} sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquilo C_{3-18} sustituido o no sustituido, o un grupo arilalquilo C_{7-18} sustituido o no sustituido,
- R^{13} es un grupo alquileno C_1 a C_{18} difuncional sustituido o no sustituido, o un grupo cicloalquileno sustituido o no sustituido,
- 10 A' es un resto derivado de un compuesto que es capaz de una reacción de adición con aminas tales como di o poliepóxidos, y
- c es un número entero.

En una poliamina alifática según las estructuras anteriores, preferiblemente R^{12} es hidrógeno, un grupo cicloalquilo C_{3-18} sustituido o no sustituido o un grupo arilalquilo C_{7-18} . Más preferiblemente, R^{12} es un grupo cicloalquilo C_{3-18} sustituido o no sustituido, o un grupo arilalquilo C_{7-18} sustituido o no sustituido. Incluso más preferiblemente, R^{12} es un grupo arilalquilo C_{7-18} sustituido o no sustituido. En una realización particularmente preferida, R^{12} es un grupo arilalquilo C_{7-18} no sustituido.

En una poliamina alifática según las estructuras anteriores, preferiblemente R^{13} es un grupo alquileno C_1 a C_{18} difuncional sustituido o no sustituido, más preferiblemente R^{13} es un grupo alquileno C_1 a C_{18} difuncional no sustituido.

- 20 En una poliamina alifática según la estructura anterior, A' es un resto derivado de un compuesto que es capaz de una reacción de adición con aminas tales como di o poliepóxidos. Preferiblemente, A' es un resto derivado de una reacción de adición de un di o poliepóxido según la fórmula (II) y una amina. Más preferiblemente, A' es un resto derivado de una reacción de adición de una amina con un compuesto de fórmula (II) que es un diepóxido.

En una realización preferida, A' es un resto derivado de una reacción de adición de una amina y un compuesto de fórmula (II) que es un diepóxido, y en donde en el compuesto de fórmula (II) Q representa las siguientes estructuras:



En una poliamina alifática según la estructura anterior, c es un número entero. Preferiblemente, c es un número entero de 1 a 10, más preferiblemente c es un número entero de 2 a 8, incluso más preferiblemente c es un número entero de 4 a 6.

- 30 En una realización, la composición de relleno del canal radicular dental comprende además al menos un relleno particulado radiopaco, preferiblemente al menos $CaWO_4$ como el al menos un relleno particulado.

El relleno particulado radiopaco tiene normalmente un tamaño de partícula promedio de 0,005 a 100 μm , preferiblemente de 0,01 a 40 μm medido usando, por ejemplo, microscopía electrónica o usando un método de dimensionamiento de partículas por difracción láser convencional como se realiza por un aparato MALVERN Mastersizer S o MALVERN Mastersizer 2000. El relleno particulado radiopaco puede ser un relleno particulado

radiopaco multimodal que representa una mezcla de dos o más fracciones particuladas radiopacas que tienen diferentes tamaños de partícula promedio. El relleno particulado radiopaco también puede ser una mezcla de partículas de diferente composición química.

El relleno radiopaco en forma de un relleno particulado o un nanorelleno puede seleccionarse de cualquiera de los metales cinc, iturbio, itrio, gadolinio, circonio, estroncio, tungsteno, tántalo, torio, niobio, bario, bismuto, molibdeno y lantano, aleaciones de los mismos, complejos organometálicos de los mismos, óxidos, sulfatos, carbonatos, haluros, oxihaluros, subnitratos, tungstatos y carburos de los mismos, yodo y yoduros inorgánicos, solos o en combinación. En una realización preferida, el relleno radiopaco se selecciona de cualquiera de trióxido de bismuto, carbonato de bismuto, oxiclورو de bismuto, subnitrato de bismuto, óxido de circonio, sulfato de bario, tungstato de bario y tungstato de calcio, ya sea individualmente o en combinación. En una realización aún más preferida, el relleno radiopaco se selecciona de tungstato de bario y tungstato de calcio, ya sea individualmente o en combinación. Preferiblemente, el relleno radiopaco es tungstato de calcio.

La composición dental según la presente invención comprende preferiblemente del 1 al 85 por ciento en peso, más preferiblemente del 40 al 85 por ciento en peso, incluso más preferiblemente del 40 al 70 por ciento en peso, del relleno particulado radiopaco, basándose en el peso de toda la composición.

La viscosidad y tixotropicidad de la composición no curada, así como las propiedades físicas de las composiciones curadas pueden controlarse variando los tamaños y las áreas superficiales del relleno.

El relleno puede tratarse superficialmente con uno o más agentes silanantes. Los agentes silanantes preferidos incluyen aquellos que tienen al menos un doble enlace polimerizable y al menos un grupo que se hidroliza fácilmente con agua. Los ejemplos de tales agentes incluyen 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropildimetoximonoclorosilano, 3-metacriloxipropildicloromonometoxisilano, metacriloxipropiltriclorosilano, 3-metacriloxipropildicloromonometilsilano, 3-metacriloxipropilmonoclorodimetilsilano o 2,3-epoxipropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, mercaptopropiltrimetoxisilano y mezclas de los mismos.

La presente invención también reivindica el uso de dicha composición de relleno del canal radicular dental inventiva para un tratamiento o una prevención de una enfermedad endodóntica.

Además, el objeto de la presente invención también se resuelve mediante una composición de relleno del canal radicular dental de dos paquetes estable en el almacenamiento que comprende una primera pasta y una segunda pasta, en donde la composición de relleno del canal radicular dental es una composición como se define por una de las reivindicaciones anteriores 1 a 6.

Se encontró que una pequeña diferencia en las viscosidades entre la primera y la segunda pasta conduce a una miscibilidad suficiente de la primera pasta y la segunda pasta, y por lo tanto se pueden evitar problemas de manipulación durante el uso de la composición de relleno del canal radicular dental de dos paquetes. Además, se encontró que tales composiciones de relleno del canal radicular dental de dos paquetes exhiben excelentes estabildades en el almacenamiento.

En una realización preferida de la misma, la composición de relleno del canal radicular dental de dos paquetes estable en el almacenamiento se proporciona en un cartucho de doble cámara, en donde dicho cartucho de doble cámara está hecho de un material polimérico, preferiblemente hecho de polipropileno o tereftalato de polibutileno, especialmente preferido hecho de tereftalato de polibutileno.

Se prefiere especialmente producir el cartucho de doble cámara a partir de tereftalato de polibutileno, que proporciona en general propiedades de barrera superiores (en comparación con el polipropileno) de las dos cámaras contra la posible migración de oxígeno; y especialmente contra la migración de componentes colorantes de la composición de pasta de amina en el material de la cámara.

En una realización, el al menos un di o poliepóxidos tienen una viscosidad dinámica a 23 °C de menos de 30 Pa·s.

En una realización, la composición de relleno del canal radicular dental tiene un tiempo de gelificación de menos de 25 horas, preferiblemente menos de 20 horas, y más preferiblemente menos de 16 horas.

En una realización, la composición de relleno del canal radicular dental tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de 38 a 80 °C, preferiblemente de 39 a 60 °C, y más preferiblemente de 40 a 50 °C.

Por lo tanto, la presente invención aborda el problema de proporcionar una alternativa adecuada de monoaminas primarias como parte de una composición de relleno del canal radicular dental, que permita imitar las propiedades características de la pasta AH Plus en términos de cinética de fraguado, comportamiento termomecánico y propiedades de manipulación (flujo, espesor de película).

Los siguientes ejemplos no limitantes 8, 9, 12 y 13 se proporcionan para ilustrar una realización de la presente invención y para facilitar la comprensión de la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención, que se define por las reivindicaciones adjuntas a la misma. Los ejemplos 1-7, 10 y 11 no son según la invención.

Ejemplos

Materiales

La 4-terc-butilciclohexilamina se obtuvo de abcr. Se adquirieron 2-(3-metilbutil)ciclopentano-1-amina, ciclopentilamina, cicloheptilamina y ciclooctilamina en Sigma Aldrich. El 1-aminoindano y la 4-metilciclohexilamina se obtuvieron de TCI Alemania. La 1-aminotetralina (1,2,3,4-tetrahidro-1-naftilamina) se adquirió en CarboSynth Limited. Todos los demás productos químicos se adquirieron de proveedores de productos químicos comunes. SICOVIT® (Amarillo 10 E 172) se adquirió de Simon und Werner GmbH. TCD representa una diamina TCD de la siguiente fórmula:



Métodos

Medición del tiempo de gelificación

Se mezclaron pastas de amina y pastas de epóxido ($m_{\text{Amina}}/m_{\text{Epóxido}}$, las relaciones de mezclado se dan para cada ejemplo de aplicación) sobre una placa de mezclado usando una espátula. El mezclado se aplicó durante 30 s hasta que se logró una mezcla homogénea de pasta-pasta. La masa respectiva de las pastas individuales se determinó mediante una balanza con una precisión de $\pm 0,0001$ g. Se transfirió aprox. 1 ml de la mezcla pasta-pasta a un vial de vidrio (10 ml) con una tapa de plástico de corte redondo y una barra de vidrio. La barra de vidrio necesita estar en contacto con la mezcla de pasta. El vial se colocó en una cámara climática a 37°C (t_0) con un control de temperatura [$\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$, humedad = 30 - 50 %]. La gelificación se logró cuando la rotación de la barra de vidrio ya no fue posible (tgelificación).

Mediciones de DSC

Se prepararon muestras de DSC (calorimetría diferencial de barrido) como se describe en la sección anterior (medición del tiempo de gelificación) y se curaron durante 2 semanas a 37°C en una cámara climática [$\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$, humedad = 30 - 50 %]. En una balanza analítica Sartorius, las muestras curadas se dividieron en porciones en masas individuales de 4,5-5,5 mg y se transfirieron a crisoles de aluminio (diámetro: 6 mm) para la caracterización por DSC. Las mediciones se realizaron en un DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch-Gerätebau GmbH) usando un flujo de calor de 30 K/min para ciclos de calentamiento y enfriamiento. El análisis se realizó usando el software Netsch Measurement, Netsch ASC Manager (automuestreo), Netsch Proteus (análisis).

Formulaciones de pasta

Referencia AH Plus

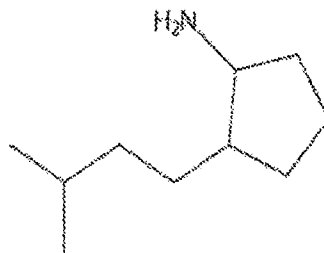
Se mezclaron pasta de amina AH Plus (Lote 1807000639) y de epóxido AH Plus (Lote 1807000260) en una relación $m_{\text{Epóxido}}/m_{\text{Amina}} = 0,8645$. Las pastas mezcladas exhiben un tiempo de gelificación de menos de 15 h (método descrito anteriormente), flujo de 22 mm (según ISO 6876:2012), espesor de película de $17 \pm 2 \mu\text{m}$ (según ISO 6876:2012).

Se mezclaron Epóxido AH Plus (lote 1807000260) y Amina AH Plus (lote 1807000785) ($m_{\text{Epóxido}}/m_{\text{Amina}} = 0,8645$, ASO3-153-01) que presentan temperaturas de transición vítrea de $45,5 \pm 1,4^\circ\text{C}$ (DSC, MAW1-05-01) después del curado durante 2 semanas a 37°C .

Ejemplo de aplicación 1 - Pasta A.1. (Ejemplo de referencia)

Preparación de la pasta de amina A1 (SAR5-45-01)

2-(3-Metilbutil)ciclopentano-1-amina



Se transfirieron 2-(3-metilbutil)ciclopentano-1-amina (0,4939 g, 3,1807 mmoles), N,N'-dibencil-5-oxanonandiamina-1,9 (OPC-91; 1,1125 g, 3,2671 mmoles), TCD-Amina (0,0649 g, 0,3340 mmoles), CaWO_4 (6,4223 g), ZrO_2 (1,6080 g), Aerosil®200 (0,1955 g) y Baysilone M-500 (0,1051 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezclaron durante 5 min con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta blanca homogénea.

Preparación de la pasta de epóxido A1 (SAR5-44-01)

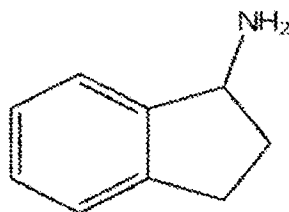
Se transfirieron éter diglicidílico de bisfenol A (2,5738 g, 13,834 mmoles de eq. de epóxido) y éter diglicidílico de bisfenol F (0,3286 g, 1,955 mmoles de eq. de epóxido), CaWO_4 (5,6472 g), ZrO_2 (1,4128 g), Aerosil®200 (0,0286 g) y SICOVIT® (Amarillo 10 E172) (0,0151 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta homogénea, de color amarillo claro.

La pasta de epóxido A1 y la pasta de amina A1 se mezclaron en una relación de 1,0000:1,1103 m(pasta de epóxido)/m(pasta de amina). El tiempo de gelificación a 37°C fue de 15 h 20 min (SAR5-50-01), flujo (según ISO6876:2012): 21,2 mm (SAR5-51-01), espesor de película (según ISO6876:2012): 10 μm (SAR5-52-01). Temperatura de transición vítrea (curada durante 2 semanas a 37 °C): 45,8 °C (MAW1-15-01).

Ejemplo de aplicación 2 - Pasta A.2. (Ejemplo de referencia)

Preparación de la pasta de amina A2 (SAR5-14-01)

1-Aminoindano



Se transfirieron 1-aminoindano (0,7424 g, 5,5740 mmoles), OPC-91 (1,6697 g, 4,9034 mmoles), TCD-Amina (0,0997 g, 0,5131 mmoles), CaWO_4 (9,6343 g), ZrO_2 (2,4116 g), Aerosil®200 (0,2925 g) y Baysilone M-500 (0,1573 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezclaron durante 5 minutos con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta blanca homogénea.

Preparación de la pasta de epóxido A2 (SAR5-13-01)

Se transfirieron éter diglicidílico de bisfenol A (3,8613 g, 20,7545 mmoles de eq. de epóxido) y éter diglicidílico de bisfenol F (0,4953 g, 2,9470 mmoles de eq. de epóxido), CaWO_4 (8,4719 g), ZrO_2 (2,1168 g), Aerosil®200 (0,0431 g) y SICOVIT® (Amarillo 10 E172) (0,0217 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta homogénea, de color amarillo claro.

La pasta de epóxido A2 y la pasta de amina A2 se mezclaron en una relación de 1,0000:1,0335 m(pasta de epóxido)/m(pasta de amina). El tiempo de gelificación a 37 °C fue de 14 h 5 min (SAR5-29-02), flujo (según ISO6876:2012): 23,0 mm (SAR5-25-01), espesor de película (según ISO6876:2012): 17 μm (SAR5-27-02). Temperatura de transición vítrea (curada durante 2 semanas a 37 °C): 47,3 °C (MAW1-16-01).

Ejemplo de aplicación 3 - Pasta A.3. (Ejemplo de referencia)

Preparación de la pasta de amina A3 (SAR5-24-01)

Ciclopentilamina



Se transfirieron ciclopentilamina (0,7400 g, 8,6905 mmoles), OPC-91 (1,6679 g, 4,8981 mmoles), TCD-Amina (0,0996 g, 0,5126 mmoles), CaWO_4 (9,6335 g), ZrO_2 (2,4128 g), Aerosil®200 (0,2921 g) y Baysilone M-500 (0,1618 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente

con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta blanca homogénea.

Preparación de la pasta de epóxido A3 (SAR5-23-01)

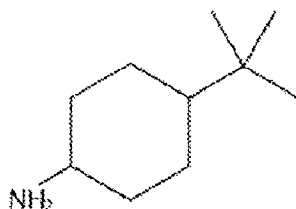
5 Se transfirieron éter diglicidílico de bisfenol A (3,8610 g, 20,7588 mmoles de eq. de epóxido) y éter diglicidílico de bisfenol F (0,4874 g, 2,9000 mmoles de eq. de epóxido), CaWO_4 (8,4700 g), ZrO_2 (2,1176 g), Aerosil®200 (0,0423 g) y SICOVIT® (Amarillo 10 E172) (0,0211 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta homogénea, de color amarillo claro.

10 La pasta de epóxido A3 y la pasta de amina A3 se mezclaron en una relación de 1,0000:0,8110 m(pasta de epóxido)/m(pasta de amina). El tiempo de gelificación a 37 °C fue de 14 h 5 min (SAR5-30-04), flujo (según ISO6876:2012): 21,8 mm (SAR5-27-01), espesor de película (según ISO6876:2012): 9 µm (SAR5-29-02). Temperatura de transición vítrea (curada durante 2 semanas a 37 °C): 41,8 °C (MAW1-16-01).

Ejemplo de aplicación 4 - Pasta A.4. (Ejemplo de referencia)

Preparación de la pasta de amina A4 (SAR5-47-01)

15 4-Terc-butil ciclohexilamina



20 Se transfirieron 4-terc-butil ciclohexilamina (0,7418 g, 4,7766 mmoles), OPC-91 (1,6694 g, 4,9025 mmoles), TCD-amina (0,0967 g, 0,4977 mmoles), CaWO_4 (9,6333 g), ZrO_2 (2,4126 g), Aerosil®200 (0,2925 g) y Baysilone M-500 (0,1568 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 minutos con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta blanca homogénea.

Preparación de la pasta de epóxido A4 (SAR5-46-01)

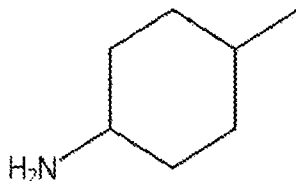
25 Se transfirieron éter diglicidílico de bisfenol A (3,8611 g, 20,7534 mmoles de eq. de epóxido) y éter diglicidílico de bisfenol F (0,4905 g, 2,9185 mmoles de eq. de epóxido), CaWO_4 (8,4705 g), ZrO_2 (2,1155 g), Aerosil®200 (0,0422 g) y SICOVIT® (Amarillo 10 E172) (0,0207 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta homogénea, de color amarillo claro.

30 La pasta de epóxido A4 y la pasta de amina A4 se mezclaron en una relación de 1,0000:1,1104 m(pasta de epóxido)/m(pasta de amina). El tiempo de gelificación a 37 °C fue de 15 h 20 min (SAR5-50-02), flujo (según ISO6876:2012): 20,0 mm (SAR5-51-02), espesor de película (según ISO6876:2012): 9 µm (SAR5-52-02). Temperatura de transición vítrea (curada durante 2 semanas a 37 °C): 44,9 °C (MAW1-17-01).

Ejemplo de aplicación 5 - Pasta A.5. (Ejemplo de referencia)

Preparación de la pasta de amina A5 (SAR5-18-01)

35 4-Metil ciclohexilamina

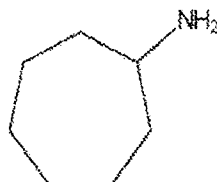


40 Se transfirieron 4-metil ciclohexilamina (0,7409 g, 6,5451 mmoles), OPC-91 (1,6699 g, 4,9040 mmoles), TCD-Amina (0,0960 g, 0,4941 mmoles), CaWO_4 (9,6338 g), ZrO_2 (2,4121 g), Aerosil®200 (0,2928 g) y Baysilone M-500 (0,1578 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 minutos con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta blanca homogénea.

Preparación de la pasta de epóxido A5 (SAR5-17-01)

Se transfirieron éter diglicidílico de bisfenol A (3,8624 g, 20,7604 mmoles de eq. de epóxido) y éter diglicidílico de bisfenol F (0,4893 g, 2,9113 mmoles de eq. de epóxido), CaWO_4 (8,4702 g), ZrO_2 (2,1175 g), Aerosil®200 (0,0422 g) y SICOVIT® (Amarillo 10 E172) (0,0215 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta homogénea, de color amarillo claro.

La pasta de epóxido A5 y la pasta de amina A5 se mezclaron en una relación de 1,0000:0,9518 m(pasta de epóxido)/m(pasta de amina). El tiempo de gelificación a 37 °C fue de 14 h 5 min (SAR5-30-01), flujo (según ISO6876:2012): 21,2 mm (SAR5-26-01), espesor de película (según ISO6876:2012): 14 μm (SAR5-28-01). Temperatura de transición vítrea (curada durante 2 semanas a 37 °C): 42,6 °C (MAW1-18-01).

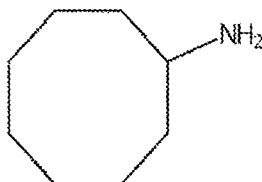
Ejemplo de aplicación 6 - Pasta A.6. (Ejemplo de referencia)**Preparación de la pasta de amina A6 (SAR5-20-01)****Cicloheptilamina**

Se transfirieron cicloheptilamina (0,7415 g, 6,5504 mmoles), OPC-91 (1,6683 g, 4,8993 mmoles), TCD-Amina (0,0949 g, 0,4884 mmoles), CaWO_4 (9,6321 g), ZrO_2 (2,4120 g), Aerosil®200 (0,2935 g) y Baysilone M-500 (0,1585 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta blanca homogénea.

Preparación de la pasta de epóxido A6 (SAR5-19-01)

Se transfirieron éter diglicidílico de bisfenol A (3,8620 g, 20,7583 mmoles de eq. de epóxido) y éter diglicidílico de bisfenol F (0,4889 g, 2,9090 mmoles de eq. de epóxido), CaWO_4 (8,4718 g), ZrO_2 (2,1182 g), Aerosil®200 (0,0427 g) y SICOVIT® (Amarillo 10 E172) (0,0221 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta homogénea, de color amarillo claro.

La pasta de epóxido A6 y la pasta de amina A6 se mezclaron en una relación de 1,0000:0,9518 m(pasta de epóxido)/m(pasta de amina). El tiempo de gelificación a 37 °C fue de 14 h 5 min (SAR5-30-02), flujo (según ISO6876:2012): 21,8 mm (SAR5-26-02), espesor de película (según ISO6876:2012): 13 μm (SAR5-28-02). Temperatura de transición vítrea (curada durante 2 semanas a 37 °C): 42,6 °C (MAW1-18-01).

Ejemplo de aplicación 7 - Pasta A.7. (Ejemplo de referencia)**Preparación de la pasta de amina A7 (SAR5-22-01)****Ciclooctilamina**

Se transfirieron ciclooctilamina (0,7415 g, 5,8280 mmoles), OPC-91 (1,6677 g, 4,8975 mmoles), TCD-Amina (0,0981 g, 0,5049 mmoles), CaWO_4 (9,6344 g), ZrO_2 (2,4145 g), Aerosil®200 (0,2926 g) y Baysilone M-500 (0,1583 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta blanca homogénea.

Preparación de la pasta de epóxido A7 (SAR5-21-01)

Se transfirieron éter diglicidílico de bisfenol A (3,8611 g, 20,7534 mmoles de eq. de epóxido) y éter diglicidílico de bisfenol F (0,4916 g, 2,9250 mmoles de eq. de epóxido), CaWO_4 (8,4713 g), ZrO_2 (2,1185 g), Aerosil®200 (0,0421 g)

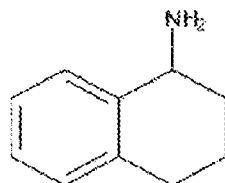
y SICOVIT® (Amarillo 10 E172) (0,0225 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta homogénea, de color amarillo claro.

- 5 La pasta de epóxido A7 y la pasta de amina A7 se mezclaron en una relación de 1,0000:1,0105 m(pasta de epóxido)/m(pasta de amina). El tiempo de gelificación a 37 °C fue de 14 h 5 min (SAR5-30-03), flujo (según ISO6876:2012): 20,5 mm (SAR5-26-03), espesor de película (según ISO6876:2012): 8 µm (SAR5-28-03). Temperatura de transición vítrea (curada durante 2 semanas a 37 °C): 44,2 °C (MAW1-19-01).

Ejemplo de aplicación 8 - Pasta A.8.

Preparación de la pasta de amina A8 (SAR5-49-01)

10 1-Aminotetralina



- 15 Se transfirieron 1-aminotetralina (0,7412 g, 5,0346 mmoles), OPC-91 (1,6706 g, 4,9060 mmoles), TCD-Amina (0,0967 g, 0,4977 mmoles), CaWO₄ (9,6336 g), ZrO₂ (2,4132 g), Aerosil®200 (0,2924 g) y Baysilone M-500 (0,1574 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta blanca homogénea.

Preparación de la pasta de epóxido A8 (SAR5-48-01)

- 20 Se transfirieron éter diglicidílico de bisfenol A (3,8616 g, 20,7561 mmoles de eq. de epóxido) y éter diglicidílico de bisfenol F (0,4871 g, 2,8982 mmoles de eq. de epóxido), CaWO₄ (8,4709 g), ZrO₂ (2,1180 g), Aerosil®200 (0,0426 g) y SICOVIT® (Amarillo 10 E172) (0,0220 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (1 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta homogénea, de color amarillo claro.

- 25 La pasta de epóxido A8 y la pasta de amina A8 se mezclaron en una relación de 1,0000:1,0838 m(pasta de epóxido)/m(pasta de amina). El tiempo de gelificación a 37 °C fue de 15 h 20 min (SAR5-50-03), flujo (según ISO6876:2012): 20,3 mm (SAR5-51-03), espesor de película (según ISO6876:2012): 8 µm (SAR5-52-03). Temperatura de transición vítrea (curada durante 2 semanas a 37 °C): 48,9 °C (MAW1-19-01).

Ejemplo de aplicación 9 - Pasta B.1.

Preparación de la pasta de epóxido B1

- 30 Se transfirieron éter diglicidílico de bisfenol A (8,1214 g) y éter diglicidílico de bisfenol F (1,0264 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. Se añadieron CaWO₄ Grado B (10,3636 g) y CaWO₄ (10,3636 g), Aerosil®200 (0,086 g) y SICOVIT® (Amarillo 10 E172) (0,0456 g) y se aplicó el mezclado de velocidad (5 min, 2.150 rpm). La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (3 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta homogénea, de color amarillo claro.

Preparación de la pasta de amina B1

- 35 Se transfirieron 1-aminotetralina (1,2,3,4-tetrahidro-1-naftilamina) (1,3475 g), N,N'-dibencil-5-oxanonandiamina-1,9 (OPC-91) (3,0498 g) e IPDA (isoforona diamina) (0,1606 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. Se añadieron CaWO₄ (24,5433 g), Aerosil®200 (0,5839 g) y Baysilone M500 (0,3186 g) y se aplicó un mezclado de velocidad (5 min, 2.150 rpm). La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (3 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta blanca homogénea.

40 Mezclas de la pasta B1

La pasta de amina A1 y la pasta de epóxido A1 se mezclaron en una relación mEpóxido/mAmina = 0,8070. Las pastas mezcladas exhiben un tiempo de gelificación de menos de 15 h, flujo de 21 mm, espesor de película de 13 mm (todos según ISO 6876) y temperatura de transición vítrea de 45 ± 2 °C (DSC) después del curado durante 2 semanas a 37 °C.

45

Ejemplo de aplicación 10 - Pasta B.2. (Ejemplo de referencia)**Preparación de premezclas de epóxido**

Las resinas epoxi y el éster/éter de celulosa se dispersan en el intervalo T de 40 – 100 °C. Las resinas transparentes se pueden lograr en 10 min - 10 h. La agitación Ultra-turrax se puede usar para promover la dispensación.

5 Premezcla de epóxido 1

Como ejemplo: se mezclan éter diglicídico de bisfenol A (25,740 g) y éter diglicídico de bisfenol F (3,250 g) y acetato butirato de celulosa (0,075 g, CAS 9004-36-8, Mn = 70 kg/mol) usando el procedimiento descrito anteriormente para formar la respectiva premezcla de epóxido (viscosidad: 23 Pa*s [23 °C]).

Preparación de la pasta de epóxido B2

- 10 Se añadieron la premezcla de epóxido 1 (4,349 g) y CaWO₄ (10,589 g), Aerosil®200 (0,042 g) y SICOVIT® (Amarillo 10 E172) (0,021 g) y se aplicó un mezclo de velocidad (5 min, 2.150 rpm). La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (3 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta homogénea, de color amarillo claro.

Preparación de premezclas de amina

- 15 La resina de amina y el éter de celulosa se dispersan en el intervalo T de 40-120 °C. Las resinas transparentes se pueden lograr en 10 min-12 h. La agitación Ultra-turrax se puede usar para promover la dispensación.

Premezcla de amina 1

- 20 Como ejemplo: se mezclan 4-terc-Butilciclohexilamina (CAS 5400-88-4) (4,941 g), N,N'-dibencil-5-oxanonandiamina-1,9 (OPC-91) (11,119 g) y TCD (0,635 g) y etilcelulosa (0,075 g, CAS 9004-57-3, 10 cP [5 % en tolueno/etanol 80:20]) usando el procedimiento descrito anteriormente para formar la respectiva premezcla de epóxido (viscosidad: 0,07 Pa*s [23 °C]).

Preparación de la pasta de amina B2

- 25 Se añadieron la premezcla de amina 1 (2,504 g) y CaWO₄ (12,046 g), Aerosil®200 (0,270 g) y Baysilone M500 (0,180 g) y se aplicó un mezclado de velocidad (5 min, 2.150 rpm). La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (3 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta blanca homogénea.

Mezclas de la pasta B2

- 30 La pasta de amina B2 y la pasta de epóxido B2 se mezclaron en una relación mEpóxido/mAmina = 1,000:1,110. Las pastas mezcladas exhiben un tiempo de gelificación de menos de 15 h, flujo de 22 mm, espesor de película de 16 mm (todos según ISO 6876) y temperatura de transición vítrea de 44 ± 2 °C (DSC, después de curar durante 2 semanas a 37 °C).

Ejemplo de aplicación 11 - Pasta B.3. (Ejemplo de referencia)**Preparación de la pasta de epóxido B3**

- 35 Se añadieron la premezcla de epóxido 1 (4,349 g) y CaWO₄ (10,589 g), Aerosil R202 (0,042 g) y SICOVIT® (Amarillo 10 E172) (0,021 g) y se aplicó un mezclado de velocidad (5 min, 2.150 rpm). La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (3 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta homogénea, de color amarillo claro.

Preparación de la pasta de amina B3

- 40 Se añadieron la premezcla de amina 1 (2,504 g) y CaWO₄ (12,046 g), Aerosil®200 (0,270 g) y Baysilone M500 (0,180 g) y se aplicó un mezclado de velocidad (5 min, 2.150 rpm). La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (3 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta blanca homogénea.

Mezclas de la pasta B3

- 45 La pasta de amina B3 y la pasta de epóxido B3 se mezclaron en una relación mEpóxido/mAmina = 1,000:1,110. Las pastas mezcladas exhiben un tiempo de gelificación de menos de 15 h, flujo de 22 mm, espesor de película de 16 mm (todos según ISO 6876) y temperatura de transición vítrea de 45 ± 2 °C (DSC, después de curar durante 2 semanas a 37 °C).

Ejemplo de aplicación 12 - Pasta B.4.**Preparación de la pasta de epóxido B4**

Se añadieron la premezcla de epóxido 1 (4,349 g) y CaWO_4 (10,589 g), Aerosil 200 (0,042 g) y SICOVIT® (Amarillo 10 E172) (0,021 g) y se aplicó un mezclado de velocidad (5 min, 2.150 rpm). La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (3 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta homogénea, de color amarillo claro.

Premezcla de amina 2

Se mezclan 1-aminotetralina (CAS 2217-40-5) (4,941 g), N,N'-dibencil-5-oxanonandiamina-1,9 (OPC-91) (11,119 g) e IPDA (0,635 g) y etilcelulosa (0,075 g, CAS 9004-57-3, 10 cP [5 % en tolueno/etanol 80:20]) usando el procedimiento descrito anteriormente para formar la respectiva premezcla de epóxido (viscosidad: 0,08 Pa*s [23 °C]).

Preparación de la pasta de amina B4

Se añadieron la premezcla de amina 2 (2,504 g) y CaWO_4 (12,046 g), Aerosil®200 (0,270 g) y Baysilone M500 (0,180 g) y se aplicó un mezclado de velocidad (5 min, 2.150 rpm). La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (3 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta blanca homogénea.

Mezclas de la pasta B4

La pasta de amina B4 y la pasta de epóxido B4 se mezclaron en una relación mEpóxido/mAmina = 1,000:1,070. Las pastas mezcladas exhiben un tiempo de gelificación de menos de 15 h, flujo de 22 mm, espesor de película de 16 mm (todos según ISO 6876) y temperatura de transición vítrea de 47 ± 2 °C (DSC, después de curar durante 2 semanas a 37 °C).

Ejemplo de aplicación 13 - Pasta B.5.**Preparación de la pasta de epóxido B5**

Se transfirieron éter diglicidílico de bisfenol A (3,861 g) y éter diglicidílico de bisfenol F (0,488 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezclaron durante 5 min con 2.150 rpm. Se añadieron CaWO_4 (10,3636 g) y Aerosil R202 (0,042 g) y SICOVIT® (Amarillo 10 E172) (0,021 g) y se aplicó un mezclado de velocidad (5 min, 2.150 rpm). La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (3 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta homogénea, de color amarillo claro.

Preparación de la pasta de amina B5

Se transfirieron 1-aminotetralina (1,2,3,4-tetrahidro-1-naftilamina) (0,741 g), N,N'-dibencil-5-oxanonandiamina-1,9 (OPC-91) (1,668 g) e IPDA (isoforona diamina) (0,095 g) a un recipiente mezclador de velocidad y se mezcló durante 5 min con 2.150 rpm. Se añadieron CaWO_4 (12,046 g), Aerosil®200 (0,270 g) y Baysilone M500 (0,180 g) y se aplicó un mezclado de velocidad (5 min, 2.150 rpm). La pasta se mezcló manualmente con una espátula seguido de otro ciclo de mezclado de velocidad (3 min, 2.150 rpm) para proporcionar una pasta blanca homogénea.

Mezclas de la pasta B5

La pasta de amina B5 y la pasta de epóxido B5 se mezclaron en una relación mEpóxido/mAmina = 1,000:1,070. Las pastas mezcladas exhiben un tiempo de gelificación de menos de 15 h, flujo de 23 mm, espesor de película de 13 mm (todos según ISO 6876) y temperatura de transición vítrea de 46 ± 2 °C (DSC) después del curado durante 2 semanas a 37 °C.

Se entenderá que las realizaciones descritas en la presente memoria son meramente ejemplares y que un experto en la técnica puede realizar muchas variaciones y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención tal como se define por las reivindicaciones. Se pretende que todas estas variaciones y modificaciones, incluyendo las descritas anteriormente, estén incluidas dentro del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de relleno del canal radicular dental que comprende

(i) al menos un di o poliepóxido;

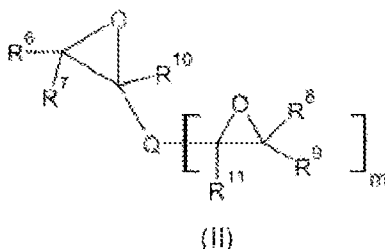
(ii) 1-aminotetralina; y

(iii) al menos una diamina.

2. La composición de relleno del canal radicular dental según la reivindicación 1, caracterizada por que la al menos una diamina de la composición de relleno del canal radicular dental es una diamina disecundaria o una diamina primaria, en donde preferiblemente la composición de relleno del canal radicular dental comprende al menos una diamina primaria y al menos una diamina disecundaria.

3. La composición de relleno del canal radicular dental según una de las reivindicaciones anteriores caracterizada por que la composición de relleno del canal radicular dental comprende además al menos un aditivo reológico y/o un modificador reológico, tal como etilcelulosa y acetato butirato de celulosa.

4. La composición de relleno del canal radicular dental según una de las reivindicaciones anteriores caracterizada por que el al menos un di o poliepóxido es un compuesto de la siguiente fórmula (II):



en donde

Q es un grupo orgánico con valencia (m+1),

R^6 , R^7 y R^{10}

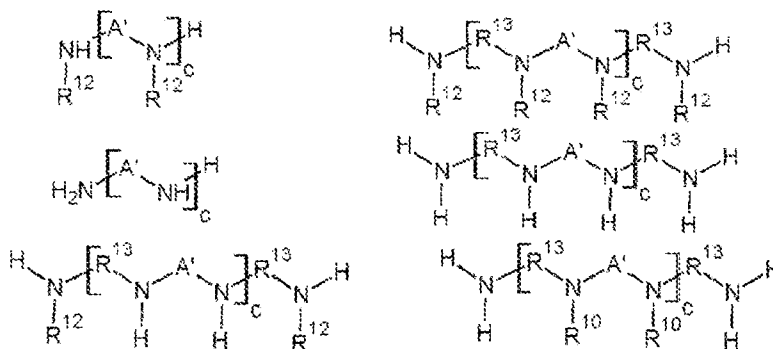
que pueden ser iguales o diferentes y que son independientes uno de otro, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C_{1-6} ,

El R^8 , R^9 y R^{11}

que pueden ser iguales o diferentes y que son independientes uno de otro, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C_{1-6} ,

m es un número entero de 1 a 3.

5. La composición de relleno del canal radicular dental según una de las reivindicaciones anteriores caracterizada por que la composición de relleno del canal radicular dental comprende además una poliamina alifática seleccionada entre compuestos de las siguientes estructuras:



en donde

R^{12} es hidrógeno o un grupo alquilo C_{1-18} sustituido o no sustituido, un grupo cicloalquilo C_{3-18} sustituido o no sustituido, o un grupo arilalquilo C_{7-18} sustituido o no sustituido,

R¹³ es un grupo alquileo C₁ a C₁₈ difuncional sustituido o no sustituido, o un grupo cicloalquileo sustituido o no sustituido,

A' es un resto derivado de un compuesto que es capaz de una reacción de adición con aminas tales como di o poliepóxidos, y

5 c es un número entero.

6. La composición de relleno del canal radicular dental según una de las reivindicaciones anteriores caracterizada por que la composición de relleno del canal radicular dental comprende además al menos un relleno particulado radiopaco, preferiblemente al menos CaWO₄ como el al menos un relleno particulado.

10 7. La composición de relleno del canal radicular dental según una de las reivindicaciones anteriores para su uso en el tratamiento o prevención de una enfermedad endodóntica.

8. Composición de relleno del canal radicular dental de dos paquetes estable en el almacenamiento que comprende una primera pasta y una segunda pasta, en donde la composición de relleno del canal radicular dental es una composición tal como se define por una de las reivindicaciones anteriores 1 a 6.