

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 916 205**

(51) Int. Cl.:

A61K 6/61 (2010.01)

A61K 6/62 (2010.01)

A61K 6/887 (2010.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2015 E 15150607 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **12.03.2025 EP 3042645**

(54) Título: **Materiales compuestos dentales con estabilidad en almacenamiento mejorada**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
23.06.2025

(73) Titular/es:

IVOCLAR VIVADENT AG (100.00%)
Bendererstrasse 2
9494 Schaan, LI

(72) Inventor/es:

MOSZNER, NORBERT;
FISCHER, URS-KARL;
SCHUBERT, ULRICH y
HAGER, MARTIN D.

(74) Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

DESCRIPCIÓN

Materiales compuestos dentales con estabilidad en almacenamiento mejorada

- 5 La presente invención se refiere a materiales compuestos de curado por rédox químicamente o de curado dual para la producción de materiales dentales tales como cementos dentales para la fijación de coronas, puentes, restauraciones intracoronarias (del inglés, "inlay"), restauraciones extracoronarias (del inglés, "onlay") y materiales de relleno.
- 10 Los materiales compuestos dentales que se utilizan, por ejemplo, como cemento compuesto o como material de relleno directo, restauración intracoronaria, restauración extracoronaria, corona o material de revestimiento contienen una matriz orgánica polimerizable y una o varias cargas, cuya superficie está generalmente modificada con un promotor de la adhesión polimerizable. En función del tipo de cargas, la matriz monomérica y la aplicación deseada, el nivel de carga puede variar entre aproximadamente el 50-90 % en peso, presentando los cementos un nivel de carga más reducido en comparación con los materiales compuestos de relleno.

- 15 La matriz orgánica polimerizable contiene generalmente una mezcla de monómeros, componentes iniciadores, estabilizantes y pigmentos. Como monómeros se utilizan generalmente mezclas de dimetacrilatos. Ejemplos de los mismos son los dimetacrilatos de alta viscosidad 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil)fenil]propano (bis-GMA) y 1,6-bis[2-metacriloxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano (UDMA) y los dimetacrilatos de baja viscosidad que se utilizan como monómeros diluyentes, tales como, por ejemplo, bismetacriloximetiltriciclo[5.2.1.]decano (TCDMA), 1,10-dimetacrilato de decanodiol (D₃MA) y dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA).
- 25 En el curado de materiales compuestos dentales a base de dimetacrilato se utilizan distintos iniciadores formadores de radicales. Los materiales compuestos fotopolimerizables contienen a menudo como fotoiniciador canforquinona (CQ), que absorbe la luz en la región azul del espectro visible (400-500 nm). Para acelerar la descomposición fotoinducida de la CQ, se utilizan aminas terciarias tales como, por ejemplo, EMBO (éster etílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico) como coiniciadores, a partir de las cuales se forman radicales aminoalquilo desencadenantes de la polimerización.

- 30 Además de los fotoiniciadores, se utilizan habitualmente sistemas iniciadores de curado por rédox químicamente, que consisten en un agente oxidante, generalmente un peróxido tal como peróxido de dibenzofilo (DBPO), y un agente reductor. Se ha demostrado que como agentes reductores son adecuadas aminas aromáticas terciarias tales como N,N-dietanol-p-toluidina o N,N-diethyl-3,5-di-terc-butilanilina. Estos agentes reductores aceleran la descomposición formadora de radicales del DBPO, de modo que la polimerización puede desencadenarse a temperatura ambiente. En el caso de materiales compuestos que contienen monómeros ácidos, se prefieren los sistemas rédox desprovistos de aminas porque los ácidos dan lugar a la neutralización de los aceleradores de aminas básicas. Los agentes reductores desprovistos de aminas adecuados para combinar con peróxidos e hidroperóxidos incluyen, por ejemplo, ácido ascórbico, ácido p-toluenosulfínico y ácido trimetilbarbitúrico.

- 35 Los sistemas rédox siempre se utilizan cuando, por ejemplo, en el caso materiales compuestos de fijación, no se puede utilizar fotoiniciación debido a una irradiación insuficiente. En comparación con la fotocurado, el curado se realiza de forma significativamente más lenta. Los materiales compuestos de fijación a menudo también contienen los denominados sistemas iniciadores de curado dual. Generalmente estos son una combinación de un fotoiniciador y un sistema iniciador rédox.

- 40 Los peróxidos tienen una estabilidad térmica muy limitada y pueden explotar espontáneamente en presencia de impurezas. Para poder usarlos en la práctica, se añaden para estabilizarlos los denominados flematizantes, tales como, por ejemplo, ftalatos, pero estos pueden dar lugar a problemas toxicológicos. Los sistemas iniciadores rédox de peróxido y en particular los sistemas rédox de DBPO que se utilizan a menudo en materiales dentales tienen la desventaja adicional de que solo presentan una estabilidad en almacenamiento limitada y, por lo tanto, deben almacenarse y transportarse de forma refrigerada.

- 45 Los sistemas iniciadores de curado por radicales de transferencia atómica (ATRP) no requiere peróxidos. En este caso se utiliza una combinación de complejos de metales de transición, principalmente complejos de cobre, de rutenio o de hierro, con compuestos de organohalógeno para iniciar la polimerización por radicales (N. Ayres, Polym. Rev. 51 (2011) 138-162; T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, Macromolecules, 2000, 33, 5825-5829). Una desventaja de la ATRP es que se requieren cantidades relativamente grandes de metal y que los catalizadores metálicos se oxidan fácilmente. La concentración requerida de metales de transición se puede reducir añadiendo agentes reductores tales como, por ejemplo, 2-ethylhexanoato de estaño(II) o glucosa (W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, Angew. Chem. 118 (2006) 45). Con la adición de determinados fotoiniciadores tales como óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoxil)fenilfosfina o determinados colorantes tales como eosina Y y eritrosina B, la ATRP también puede inducirse directa o indirectamente mediante luz (M. Tasdelen, M. Ciftci, Y. Yagci, Macromol. Chem. Phys. 213 (2012) 1391-1396).

- La ATRP es un sistema multicomponente que contiene, además del monómero, un iniciador con un grupo halógeno transferible y un catalizador compuesto por un metal de transición y ligandos adecuados. El objetivo principal de la ATRP es lograr una polimerización por radicales controlada, es decir, controlar la masa molar y lograr una distribución de masa molar estrecha. Dado que no es posible controlar la masa molar durante la polimerización reticulante, debido a que aumenta rápidamente a valores infinitos debido a la reticulación, hasta la fecha se han investigado casi exclusivamente monómeros no reticulantes, es decir, monómeros con un solo grupo polimerizable por radicales. No se conocen materiales dentales que puedan curarse por ATRP.
- Un objeto de la invención es proporcionar materiales dentales, y en particular materiales compuestos dentales que, en comparación con los materiales conocidos a base de dimetacrilatos, se caractericen por una estabilidad en almacenamiento mejorada a temperatura ambiente, que no contengan flematizantes y que se curen por rédox químicamente de forma rápida.
- El objeto se logra con materiales dentales que contienen
- (a) del 5 al 80 % de peso de por lo menos un monómero de (met)acrilato polimerizable por radicales di- o polifuncional,
- (b) del 0,1 al 6,0 % de peso de por lo menos un compuesto de halógeno orgánico,
- (c) del 0,0001 al 1,0 % de peso de por lo menos un compuesto de metal de transición,
- (d) del 0,01 al 5,0 % de peso por lo menos un agente reductor y
- (e) del 10 al 85 % en peso preferentemente de por lo menos una carga orgánica y/o inorgánica. Los materiales no contienen ningún peróxido.
- Si el componente (c) es una sal de metal de transición no compleja, los materiales dentales contienen además entre un 0,0001 y un 1,0 % en peso de por lo menos un compuesto orgánico complejante.
- Los materiales dentales según la invención contienen como componente (a) por lo menos un monómero polimerizable por radicales, preferentemente una mezcla de monómeros polimerizables por radicales, es decir, uno o más (met)acrilatos, de forma particularmente preferida una mezcla de metacrilatos mono- y polifuncionales, de forma muy particularmente preferida de metacrilatos mono- y difuncionales. Se prefieren los materiales dentales que contienen exclusivamente metacrilatos mono- y polifuncionales como monómeros polimerizables por radicales. Por monómeros monofuncionales se entiende compuestos con un grupo polimerizable por radicales y por monómeros polifuncionales compuestos con dos o más, preferentemente de entre 2 y 4, grupos polimerizables por radicales.
- Los metacrilatos monofuncionales o polifuncionales preferidos son (met)acrilato de metilo, de etilo, de 2-hidroxietilo, de butilo, de bencilo, de tetrahidrofurfurilo o de isobornilo, metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol (CMP-1E), dimetacrilato de bisfenol A, bis-GMA (un producto de adición de ácido metacrílico y bisfenol A diglicidil éter), dimetacrilato de bisfenol A etoxilado o propoxilado, tal como, por ejemplo, el dimetacrilato de bisfenol A SR-348c con 3 grupos etoxi o 2,2-bis[4-(2-metacrioxipropoxi)fenil]propano, UDMA (un producto de adición de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno), TMX-UDMA (un producto de adición de una mezcla de HEMA y metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m-xilileno (TMXDI), dimetacrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, tetrametacrilato de pentaeritritol y di- y trimetacrilato de glicerina, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,10-decanodiol (D₃MA) o dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol. Son particularmente adecuadas las mezclas de CMP-1E, UDMA y TMX-UDMA, así como di- o trimetacrilato de glicerina y/o D₃-MA.
- Según la invención, se prefiere utilizar una mezcla de monómeros que contiene por lo menos un monometacrilato poco volátil, por lo menos un metacrilato polifuncional, preferentemente difuncional, de alta viscosidad y por lo menos un metacrilato polifuncional, preferentemente difuncional, de baja viscosidad.
- Según la invención, por monómeros poco volátiles se entiende compuestos con un punto de ebullición > 150°C a presión normal. El punto de ebullición se puede determinar, por ejemplo, con un aparato de destilación. Los monómeros de alta viscosidad son sustancias con una viscosidad \geq 5 Pas, preferentemente de entre 5 y 10.000 Pas y de forma particularmente preferida de entre 5 y 2000 Pas, y los monómeros de baja viscosidad son sustancias con una viscosidad \leq 300 mPas, preferentemente de entre 1 y 300 mPas y de forma particularmente preferida de entre 30 y 300 mPas, determinándose la viscosidad a una temperatura de 25°C por medio de un viscosímetro capilar (baja viscosidad) o rotacional (alta viscosidad).
- Los dimetacrilatos de alta viscosidad particularmente preferidos son TMX-UDMA (un producto de adición de HEMA y metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m-xilileno (TMXDI)) y 1,6-bis[2-metacrioloxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano (UDMA). Los dimetacrilatos de baja viscosidad preferidos utilizados como monómeros diluyentes son bismetacrioloximetiltriciclo[5.2.1.]decano (TCDMA), dimetacrilato de

glicerina (GDMA) y, en particular, decanodiol-1,10-dimetacrilato (D₃MA). Un monometacrilato poco volátil particularmente preferido es metacrilato de p-cumil-fenoxietilenglicol (CMP-1E).

5 El compuesto de halógeno orgánico (b) actúa como iniciador para la polimerización por radicales de transferencia atómica (ATRP). Dispone de por lo menos un átomo de halógeno transferible y al reaccionar con el complejo de metal de transición (c) forma radicales mediante la transferencia del átomo de halógeno al complejo de metal. El complejo de metal de transición (c) actúa como catalizador.

10 Los compuestos de halógeno orgánicos (b) preferidos son:

10 Compuestos alquilaromáticos halogenados tales como, por ejemplo, haluros de bencilo, especialmente cloruro o bromuro de bencilo, cloruro de 1-feniletilo, benzotricloruro y cloruro o bromuro de benzhidrilo.

15 Ésteres de ácido α -halocarboxílico, especialmente ésteres de alquilo C₁-C₆ de un ácido α -halocarboxílico C₁-C₆, tal como ácido α -cloropropiónico, ácido α -bromopropiónico, ácido α -cloro-iso-butanoico, ácido α -bromo-iso-butanoico, ácido α -bromofenilacético. Son particularmente preferidos ésteres del ácido α -bromo-iso-butanoico tales como éster metílico y éster etílico del ácido α -bromo-isobutanoico, bromuro de α -bromo-iso-butirilo, metacrilato de 2-(2-bromoisobutirilo)etilo, α -bromoisobutirato de terc-butilo o 2-bromo-isobutirato de 3-butinilo, hexaquis(2-bromoisobutirato) de dipentaeritritol o 1,1,1-tris(2-bromoisobutiril-oximetil)etano o α -bromofenilacetato de etilo.

20 α -Halocetonas tales como, por ejemplo, 1,1,1-tricloropropan-2-ona o diclorometilfenilcetona.

α -Halonitrilos tales como, por ejemplo, 2-bromopropionitrilo o tricloroacetonitrilo.

25 Haluros de sulfonilo, cloruro de metilsulfonilo, de triclorometilsulfonilo, de p-toluenosulfonilo o de 4-metoxifenilsulfonilo.

Se prefieren los compuestos de halógeno que contienen cloro o bromo como átomos de halógeno transferibles.

30 Como compuestos de metales de transición (c) se prefieren compuestos complejos de metales de transición, en particular compuestos complejos de metales de transición de los metales cobre, hierro, rutenio, níquel y paladio. En lugar de los complejos de metales de transición, se pueden usar sales no complejas de los metales de transición en combinación con compuestos orgánicos formadores de complejos para producir los materiales dentales. Los ligandos orgánicos forman los complejos catalíticamente activos cuando se mezclan con las sales de metales de transición. Se prefiere el uso de dichas combinaciones de sales de metales de transición y ligandos orgánicos.

35 Como compuestos orgánicos formadores de complejos se prefieren ligandos que contienen P y en particular N. Ejemplos preferidos de los mismos son fosfinas, preferentemente trifenilfosfina; ácido etilendiaminotetraacético (EDTA); fenantrolinas, preferentemente 1,10-fenantrolina (Phen); bipiridinas, preferentemente 2,2'-bipiridina (Bipy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina y 4,4'-di(5-nonal)-2,2'-bipiridina (dNbpy); terpiridinas, preferentemente 2':6':2"-terpiridina (tpy), 4,4':4"-tris(5-nonal)-2,2':6":2"-terpiridina; piridiniminas, preferentemente N-octil-2-piridilmetanmina, imidazoles alquilados, preferentemente 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno (Prilm), bencenos sustituidos con alquilamino, preferentemente o,o' (CH₂NMe₂)₂C₆H₃; aminas alifáticas, preferentemente 1,1,4,7,10,10-hexametiltrietylentetramina (HMTETA), N,N,N',N",N"-pentametildietylentriamina (PMDETA), tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me₆TREN), N,N,N',N"-tetrametiletilendiamina (TMEDA), 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrametilciclo-tetradecano (Me4CYCLAM), dietilelentriamina (DETA), trietylentetramina (TETA) y 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (CYCLAM)); ligandos que contienen piridina, preferentemente N,N,N',N"-tetraquis(2-piridilmetil)etilelendiamina (TPEN), N,N-bis(2-piridilmetil)amina (BPMA) y N,N-bis(2-piridilmetil)octilamina (BPMOA), 2-(1H-1,2,3-triazol-4-il)piridinas sustituidas con alquilo, 2,6-bis(1H-1,2,3-triazol-4-il)piridina y 2,6-bis(1H-1,2,3-triazol-4-il)piridinas sustituidas con alquilo.

40 Las sales de cobre preferidas son CuCl, CuBr, CuCl₂, CuBr₂, CuI₂, carboxilatos de Cu(II) (por ejemplo, de ácido acético o ácido 2-etylhexanoico). Los complejos de cobre preferidos son complejos con los ligandos fenantrolina (por ejemplo, 1,10-fenantrolina (Phen)), terpiridina, bipiridina (por ejemplo, 2,2'-bipiridina (Bipy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina o 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina), piridinimina o aminas alifáticas tales como, por ejemplo, 1,1,4,7,10,10-hexametiltrietylentetramina (HMTETA), N,N,N',N",N"-pentametildietylentriamina (PMDETA), tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me₆TREN).

45 Las sales de hierro preferidas son FeCl₃, FeBr₂ y FeCl₂. Los complejos de hierro preferidos son complejos con los ligandos trifenilfosfina, 4,4'-di(5-nonal)-2,2'-bipiridina (dNbpy) o 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno (Prilm). Son muy particularmente preferidos los complejos de FeCl₂(PPh₃)₂, FeBr₂-dNbpy, FeCl₂(Prilm)₂ y FeBr₂(Prilm)₂.

50 Una sal de rutenio preferida es RuCl₂, los complejos de rutenio preferidos son RuCl₂(PPh₃)₄ y RuH₂(PPh₃)₄.

55 Las sales de níquel preferidas son NiBr₂ y NiCl₂, los complejos de níquel preferidos son Ni[o,o' (CH₂NMe₂)₂C₆H₃]Br y NiBr₂(PPh₃)₂.

Una sal de paladio preferida es $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

En todos los casos, se prefieren aquellos complejos en los que el metal de transición respectivo está presente en su estado de oxidación más estable. Por lo tanto, se prefieren los complejos de Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ru^{3+} y Pd^{2+} .

Según la invención, se prefieren particularmente los compuestos de cobre, los complejos de cobre y, especialmente, las mezclas de sales de cobre y ligandos orgánicos complejantes.

10 Cuando se usa una combinación de sal de metal de transición no compleja y compuesto orgánico complejante, la sal de metal de transición y el ligando se utilizan preferentemente en una relación molar de 1:1 a 1:100, de forma particularmente preferida de 1:5 a 1:100. Los complejos necesarios para desencadenar la polimerización se forman al mezclar la sal del metal de transición y el ligando *in situ*.

15 Los agentes reductores (d) preferidos son compuestos de estaño tales como octoato de Sn(II) o 2-etilhexanoato de Sn(II), azúcares reductores, por ejemplo glucosa o fructosa, antioxidantes tales como, por ejemplo, ácido ascórbico (vitamina C) y sus derivados (los derivados preferidos de ácido ascórbico son sus sales y ésteres), β -carotenoides (preferentemente vitamina A), α -tocoferol (vitamina E), agentes reductores fenólicos tales como, por ejemplo, butilhidroxitolueno (BHT), butilhidroxianisol (BHA), galato de propilo u octilo, pirogalol, sulfitos, bisulfitos,

20 tiosulfatos, hidroxilamina e hidrazina y derivados de hidroxilamina e hidrazina, es decir, en particular productos de N-sustitución de hidroxilamina e hidrazina, o una combinación de diferentes agentes reductores. Se prefieren particularmente los compuestos de Sn(II) y ácido ascórbico y sus ésteres y sales.

25 Los materiales dentales según la invención están presentes en forma de materiales compuestos. Por materiales compuestos se entiende composiciones que contienen por lo menos una carga orgánica o preferentemente inorgánica (constituyente e) además de los constituyentes mencionados anteriormente.

30 Son particularmente adecuadas cargas a base de óxidos con un tamaño de partícula de entre 0,01 y 15 μm , tales como SiO_2 , ZrO_2 y TiO_2 u óxidos mixtos de SiO_2 , ZrO_2 , ZnO y/o TiO_2 ; cargas nanoparticuladas con un tamaño de partícula de entre 5 y 300 nm, preferentemente de 10 a 300 nm, tales como sílice pirógena o sílice precipitada; y polvo de vidrio con un tamaño de partícula de entre 0,01 y 15 μm , preferentemente de entre 0,2 y 1,5 μm , tal como polvo de cuarzo, de vitrocerámica o de vidrio opaco a los rayos X, por ejemplo vidrios de silicato de aluminio y de bario o de estroncio; y cargas opacas a los rayos X con un tamaño de partícula de entre 0,2 y 5 μm , tales como trifluoruro de iterbio, óxido de tantalio(V), sulfato de bario u óxidos mixtos de SiO_2 con óxido de iterbio(III) u óxido de tantalio(V). No se excluyen las cargas en forma de fibras, las nanofibras o los filamentos, pero se prefieren las cargas particuladas. A menos que se indique lo contrario, todos los tamaños de partícula son tamaños de partícula promedio en peso.

35 40 Las cargas también se dividen en macrocargas y microcargas según el tamaño de partícula. Las macrocargas son cargas con un tamaño de partícula de entre 0,5 μm y 15 μm y las microcargas son cargas con un tamaño de partícula de entre 5 y 300 nm. Los materiales dentales según la invención contienen preferentemente una mezcla de macrocargas y microcargas. Se prefieren las macrocargas con un tamaño de partícula promedio de entre 0,5 y 10 μm . Las microcargas tienen preferentemente un tamaño de partícula promedio de 5 a 100 nm.

45 50 Las macrocargas se obtienen moliendo, por ejemplo, cuarzo, vidrios opacos a los rayos X, borosilicatos o cerámicas, son preferentemente de naturaleza puramente inorgánica y generalmente consisten en partículas con forma de astilla. Como microcargas se utilizan preferentemente SiO_2 pirogénico o sílice precipitada, u óxidos mixtos, por ejemplo, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, que pueden obtenerse mediante cocondensación hidrolítica de alcóxidos metálicos.

55 60 Además pueden utilizarse como macrocargas las denominadas cargas compuestas. Estas son polímeros microrellenos particulados, por ejemplo en forma de astilla, que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la incorporación de SiO_2 pirógeno y/o cargas de vidrio opacas a los rayos X en una matriz de resina, la posterior polimerización térmica de la mezcla y el molido del polímero así obtenido. Las cargas compuestas también se conocen como isocargas.

70 75 Para mejorar la unión entre las partículas de carga y la matriz de polimerización reticulada puede modificarse la superficie de cargas basadas en SiO_2 con silanos funcionalizados con (met)acrilato. Un ejemplo preferido de dichos silanos es el 3-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano. Para la modificación de superficie de cargas no silicáticas tales como, por ejemplo, de ZrO_2 o TiO_2 , también se pueden utilizar fosfatos ácidos funcionalizados tales como, por ejemplo, dihidrogenofosfato de 10-(met)acriloxidecilo.

80 85 El nivel de carga depende de la aplicación deseada. Los materiales compuestos de relleno tienen preferentemente un contenido de carga de por lo menos el 75 % en peso y los cementos compuestos preferentemente del 40-75 % en peso, preferentemente del 50 al 60 % en peso.

Según una forma de realización preferida, los materiales dentales contienen preferentemente además por lo menos un fotoiniciador para la polimerización por radicales como constituyente (f). Mediante la adición de un fotoiniciador pueden obtenerse materiales de curado dual, prefiriéndose como fotoiniciadores α -dicetonas tales como 9,10-fenantrenoquinona, 1-fenilpropano-1,2-diona, diacetilo o 4,4'-dclorobencilo. De forma particularmente preferida se utilizan como agente reductor canforquinona (CQ) y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y de forma muy particularmente preferida α -dicetonas, en cada caso en combinación con una amina, tal como, por ejemplo, éster del ácido 4-(dimetilamino)benzoico (EMBO), N,N-metacrilato de dimetilaminoetilo, N,N-dimetil-sim.-xilidina o trietanolamina. Más preferidos son los fotoiniciadores Norrish tipo I, especialmente óxidos de acil- o bisacil-fosfina, y en particular compuestos de monoaciltrialquil- o diacildialquilgermanio, tales como, por ejemplo, benzoiltrimetilgermanio, dibenzoidietilgermanio o bis(4-metoxibenzoil)dietylgermanio (MBDEGe). También son adecuadas mezclas de estos fotoiniciadores, tales como, por ejemplo, bis(4-metoxibenzoil)dietylgermanio en combinación con CQ/EMBO. Los materiales de curado dual son particularmente adecuados como cementos de fijación.

Además, las composiciones según la invención pueden contener otros aditivos (constituyente g), en particular estabilizantes, colorantes, principios activos microbícidios, aditivos que liberan iones fluoruro, agentes de expansión, abrillantadores ópticos y/o absorbentes UV. Como estabilizantes son particularmente adecuados estabilizantes aerobios, por ejemplo, fenoles tales como BHT o MEHQ (hdroquinona monometil éter) y estabilizantes anaerobios tales como fenotiazina o N,N'-difenil-1,4-fenilendiamina.

Los materiales según la invención no contienen peróxidos y preferentemente tampoco plastificantes y/o flematizantes, es decir, en particular ftalatos. Además, se prefiere que los materiales según la invención no contengan monómeros ácidos. En todas las formas de realización, los materiales según la invención están preferentemente desprovistos de disolventes.

Los materiales dentales según la invención contienen preferentemente:

- (a) entre el 10 y el 70 % en peso, y de forma particularmente preferida entre el 15 y el 60 % en peso de (met)acrilato(s) polifuncional(es) o mono- y polifuncional(es),
- (b) entre el 0,2 y el 4,0 % en peso, y de forma particularmente preferida entre el 0,2 y el 3,0% en peso de por lo menos un compuesto de halógeno orgánico,
- (c) entre el 0,001 y el 1,0 % en peso, y de forma particularmente preferida entre el 0,001 y el 0,1% en peso de por lo menos un compuesto de metal de transición,
- (d) entre el 0,01 y el 3,0 % en peso, y de forma particularmente preferida entre el 0,1 y el 2,0 % en peso de agente reductor y
- (e) entre el 22 y el 82 % en peso, y de forma particularmente preferida entre el 35 y el 80 % en peso de carga(s),

Son particularmente preferidos los materiales que además contienen

- (f) entre el 0,01 y el 3,0 % en peso, preferentemente entre el 0,05 y el 2,0 %, y de forma particularmente preferida entre el 0,1 y el 1,0 % en peso de fotoiniciador y/o
- (g) entre el 0,001 y el 5,0% en peso, preferentemente entre el 0,001 y el 3,0 % en peso y de forma particularmente preferida entre el 0,01 y el 1,0 % en peso de aditivo(s).

Si se utiliza como constituyente (c) una sal de metal de transición no compleja, las composiciones contienen adicionalmente preferentemente entre el 0,001 y el 1,0 % en peso y de forma particularmente preferida entre el 0,01 y el 1,0 % en peso de por lo menos un compuesto orgánico complejante.

A menos que se indique lo contrario, todas las cantidades se refieren a la masa total de los materiales. Los intervalos de cantidades individuales se pueden seleccionar por separado.

Se prefieren particularmente aquellos materiales dentales que están constituidos por los componentes mencionados. Además, se prefieren aquellos materiales en los que los componentes individuales se seleccionan cada uno de entre las sustancias preferidas y particularmente preferidas mencionadas anteriormente.

Los materiales según la invención se caracterizan por que pueden curarse por rédox químicamente, pero no contienen peróxidos y preferentemente tampoco plastificantes o flematizantes y, por lo tanto, no presentan las desventajas asociadas con estas sustancias. Además, tienen una alta estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente.

Las composiciones de la presente invención pueden curarse por rédox químicamente o, cuando está presente un

5 fotoiniciador, pueden curarse por rédox químicamente y curarse mediante la luz (fotoquímicamente). Preferentemente, los materiales se encuentran en forma de por lo menos 2, preferentemente 2, componentes separados que se mezclan para su uso. Estos componentes se encuentran principalmente en forma de pastas. A este respecto, los constituyentes individuales del sistema iniciador se distribuyen entre los diversos componentes de tal manera que el sistema iniciador activo se obtiene y la polimerización se desencadena solo cuando se mezclan los componentes. El compuesto de metal de transición (c) está contenido preferentemente en un primer componente o pasta y el compuesto de halógeno (c) y el agente reductor (d) en un segundo componente o pasta. Es decir, la primera pasta contiene preferentemente los constituyentes (a), (c), (e) y dado el caso uno o varios de los constituyentes (f)-(g) y el segundo componente contiene los constituyentes (a), (b), (d), (e) y dado el caso uno o varios de los constituyentes (f)-(g). Cuando se usa la sal de metal de transición y el ligando por separado, ambos constituyentes pueden estar contenidos en el primer componente o pasta, o según otra forma de realización, el primer componente contiene la sal de metal de transición y el segundo componente contiene adicionalmente el ligando. Para su uso, las pastas se mezclan entre sí a fondo. Las composiciones de los componentes o pastas individuales se calculan de tal manera que, después de la mezcla, se obtienen materiales con la composición indicada anteriormente. Según la invención, los materiales particularmente preferidos son aquellos que pueden curarse en condiciones orales (es decir, a aproximadamente 37°C).

20 Los materiales dentales según la invención son particularmente adecuados como cementos dentales y materiales de relleno. Tienen una muy buena estabilidad en almacenamiento y, sin embargo, se curan rápidamente, especialmente en comparación con los materiales dentales conocidos que contienen peróxido de dibenzoilo, y no contienen peróxidos y preferentemente tampoco flematizantes, es decir, en particular ftalatos.

25 Los materiales dentales son principalmente adecuados para uso intraoral por parte del dentista para la restauración de dientes dañados (materiales clínicos), por ejemplo como cementos dentales, materiales de relleno dental y materiales de revestimiento dental. Sin embargo, también se pueden utilizar extraoralmente, por ejemplo, en la fabricación o la reparación de restauraciones dentales tales como restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, coronas y puentes (materiales técnicos).

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

35 Ejemplos de realización

35 Ejemplo 1: (Ejemplo de comparación)

35 Ensayos de curado con sistemas de curado libres de carga

40 Para investigar la reactividad de los sistemas rédox, se llevaron a cabo diferentes ensayos de curado utilizando un sistema rédox constituido por BrBuE (éster de ácido α-bromoisobutírico; haluro orgánico), CuEH (etilhexanoato de cobre(II); compuesto de metal de transición), PMDETA (N,N,N',N",N"-pentametildielenitriamina; ligando) y SnEH (etilhexanoato de estaño(II)) o AS6P (6-palmitato de ácido ascórbico; agente reductor). Para este propósito se produjeron preparaciones de 10 g en viales con tapa a presión después de evacuar el aire (deseñador en vacío de bomba de membrana) a temperatura ambiente. Se usaron dimetacrilato de 1,4-butanodiol (BDDMA) o dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA) como monómeros (tabla 1, datos en porcentaje en masa). A este respecto, solo se añadió en cada caso CuEH como último componente de la reacción. En los tiempos de reacción indicados tuvo lugar una polimerización muy exotérmica.

45 Tabla 1: ensayos de curado

Monómero	BDDMA	TEGDMA	TEGDMA
Contenido de monómero (%)	97,63	97,13	97,60
CuEH (%)	0,04	0,004	0,0004
BrBuE (%)	1,35	1,46	1,40
PMDETA (%)	0,52	0,47	0,49
SnEH	0,47	-	-
AS6P (%)	-	0,47	0,47
Tiempo hasta el inicio de la reacción (min)	15	7	10

50 **Ejemplo 2:**

Compuesto con un sistema iniciador rédox

Con un mezclador (SpeedMixer® DAC 150.1 FVZ; Hauschild, Alemania), 3 min a 2500 rpm) se produjeron 2 pastas

compuestas con la composición indicada en la tabla 2.

Tabla 2: composición de las pastas

Constituyente	Pasta A [% en peso]	Pasta B [% en peso]
TEGDMA	17,58	17,19
Bis-GMA	17,58	17,19
CuEH	0,30	-
BrBuE	-	0,48
PMDETA	-	0,17
AS6P	-	0,17
SiO ₂ ¹⁾	44,50	44,80
YbF ₃ ²⁾	20,04	20,00
Total	100,0	100,00

¹⁾ Sílice pirógena silanizada, tamaño de partícula primaria 40 nm (OX-50, Degussa)

²⁾ Trifluoruro de iterbio, tamaño medio de partícula 0,8 µm.

5 Despues de mezclar las pastas en una relación de 1:1, se prepararon cuerpos de ensayo a partir de los materiales según la norma ISO 4049 y se curaron a 80vºC durante 4 horas. Según la norma ISO ISO-4049 (Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials), se realizó la determinación de la resistencia a la flexión en 93 MPa y el módulo de elasticidad a la flexión en 5.700 MPa.

10 **Ejemplo 3:**

Producción de un material compuesto con un sistema iniciador de curado dual

15 Con un mezclador (Speedmixer DAC 150.1 FVZ; Hauschild, Alemania) se produjeron 2 pastas compuestas con la composición indicada en la tabla 3.

Tabla 3: composición del material compuesto de curado dual

Constituyente	Pasta A [% en peso]	Pasta B [% en peso]
TEGDMA	17,33	17,33
Bis-GMA	17,32	17,32
CuEH	346 ppm	-
BrBuE	0,46	0,48
PMDETA	-	0,29
AS6P	-	0,69
SiO ₂ ¹⁾	44,50	44,58
YbF ₃ ²⁾	19,79	17,79
Canforquinona	0,21	-
EMBO ³⁾	0,36	-
Total	100,0	100,00

¹⁾ Sílice pirógena silanizada, tamaño de partícula primaria 40 nm (OX-50, Degussa)

²⁾ Trifluoruro de iterbio, tamaño medio de partícula 0,8 µm

³⁾ Éster del ácido 4-(dimetilamino)benzoico

20 Despues de mezclar las pastas en una relación de 1:1, se prepararon cuerpos de ensayo a partir de los materiales, que en primer lugar se curaron durante 24 horas a 37ºC y después 2 x 3 minutos en un horno de luz (Spectramat; Ivoclar Vivadent AG). El curado a 37ºC comenzó después de 270 s (intervalo de procesamiento), y el tiempo de curado fue de 320 s. Las propiedades mecánicas medidas se proporcionan en la tabla 4. Las dimensiones de los cuerpos de ensayo, la determinación del tiempo de curado, el tiempo de procesamiento, la resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad a la flexión se realizaron según la norma ISO ISO-4049 (Dentistry - Polymer-based filling,

restorative and luting materials).

Tabla 4: propiedades mecánicas del material compuesto de curado dual

	Resistencia a la flexión (MPa)	Módulo de elasticidad a la flexión (GPa)
37°C ¹⁾	53,1	2,31
2 x 3 min horno de luz	103,3	6,72

¹⁾ La medición se realizó según la norma ISO 4049 después de un almacenamiento a 37°C durante 24 horas

5

Los resultados muestran que es posible mejorar significativamente las propiedades mecánicas combinando un sistema iniciador ATRP con un sistema fotoiniciador.

REIVINDICACIONES

1. Material dental que contiene

5 (a) del 5 al 80 % en peso de por lo menos un monómero de (met)acrilato polimerizable por radicales di- o polifuncional,

(b) del 0,1 al 6,0 % en peso de por lo menos un compuesto de halógeno orgánico,

10 (c) del 0,0001 al 1,0 % en peso de por lo menos un compuesto de metal de transición,

(d) del 0,01 al 5,0 % en peso de por lo menos un agente reductor, y

15 (e) del 10 al 85 % en peso de por lo menos una carga orgánica y/o inorgánica,

en el que cuando el componente (c) es una sal de metal de transición no compleja, el material dental contiene adicionalmente del 0,0001 al 1,0 % en peso de por lo menos un compuesto orgánico complejante, y

20 en el que el material dental no contiene peróxido.

2. Material dental según la reivindicación 1, que contiene como monómero (a) una mezcla de metacrilatos mono- y polifuncionales o una mezcla de metacrilatos mono- y difuncionales.

25 3. Material dental según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que contiene como compuesto de halógeno (b) por lo menos un compuesto que se selecciona de entre compuestos alquilaromáticos halogenados, haluros de bencílo, cloruro de bencílo, bromuro de bencílo, cloruro de 1-feniletilo, benzotricloruro, cloruro de benzhidrilo, bromuro de benzhidrilo; ésteres de ácido α -halocarboxílico, ésteres alquílicos C₁-C₆ de un ácido α -halocarboxílico C₁-C₆, ácido α -cloropropiónico, ácido α -bromopropiónico, ácido α -cloro-iso-butanoico, ácido α -bromo-iso-butanoico, ácido α -bromofenilacético, ésteres del ácido α -bromo-iso-butanoico, éster metílico del ácido α -bromo-isobutanoico, éster etílico del ácido α -bromo-isobutanoico, bromuro de α -bromo-iso-butirilo, metacrilato de 2-(2-bromoisobutirilo)etilo, α -bromoisobutirato de terc-butilo, 2-bromo-isobutirato de 3-butinilo, hexaquis(2-bromoisobutirato) de dipentaeritritol, 1,1,1-tris(2-bromoisobutiril-oximetil)etano, α -bromofenilacetato de etilo; α -halocetonas, 1,1,1-tricloropropan-2-ona, díclorometilfenilcetona; α -halonitrilos, 2-bromopropionitrilo, tricloroacetonitrilo; haluros de sulfonilo, cloruro de metilsulfonilo, cloruro de triclorometilsulfonilo, cloruro de p-toluenosulfonilo y cloruro de 4-metoxifenilsulfonilo.

4. Material dental según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene como componente (c) por lo menos un compuesto complejo de metal de transición que se selecciona de entre los complejos de los metales cobre, hierro, rutenio, níquel y paladio; complejos de cobre con los ligandos fenantrolina, 1,10-fenantrolina (Phen), terpiridina, bipiridina, 2,2'-bipiridina (Bipy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina, piridinimina, aminas alifáticas, 1,1,4,7,10,10-hexametil-trietylentetramina (HMTETA), N,N,N',N"-pentametildietylentriamina (PMDETA) y tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me₆TREN); complejos de hierro con los ligandos trifenilfosfina, 4,4'-di(5-nonil)-2,2'-bipiridina (dNbpy) o 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno (Prilm), FeCl₂(PPh₃)₂, FeBr₂-dNbpy (dNbpy: 4,4'-di(5-nonil)-2,2'-bipiridina), FeCl₂(Prilm)₂ y FeBr₂(Prilm)₂ (Prilm: 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno); los complejos de rutenio RuCl₂(PPh₃)₄ y RuH₂(PPh₃)₄; o los complejos de níquel Ni[o,o' (CH₂NMe₂)₆H₃]Br y NiBr₂(PPh₃)₂.

5. Material dental según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene como componente (c) por lo menos una sal de metal de transición y por lo menos un compuesto orgánico complejante, en el que

la sal de metal de transición se selecciona de entre las sales de los metales cobre, hierro, rutenio, níquel y paladio, CuCl, CuBr, CuCl₂, CuBr₂, Cul₂, carboxilatos de Cu(II), acetato de Cu(II), 2-etylhexanoato de Cu(II), FeCl₃, FeBr₂, FeCl₂, RuCl₂, NiBr₂, NiCl₂, Pd(AcO)₂ y

55 el compuesto orgánico complejante se selecciona de entre ligandos que contienen P y N, fosfinas, trifenilfosfina; ácido etilendiaminotetraacético (EDTA); fenantrolinas, 1,10-fenantrolina (Phen); bipiridinas, 2,2'-bipiridina (Bipy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina y 4,4'-di(5-nonil)-2,2'-bipiridina (dNbpy); terpiridinas, 2':6',2"-terpiridina (tpy), 4,4',4"-tris(5-nonil)-2,2':6',2"-terpiridina; piridiniminas, N-octil-2-piridilmetanamina; imidazoles alquilados, 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno (Prilm); bencenos sustituidos con alquilamino, o,o' (CH₂NMe₂)₂C₆H₃; aminas alifáticas, 1,1,4,7,10,10-hexametil-trietylentetramina (HMTETA), N,N,N',N"-pentametildietylentriamina (PMDETA), tris-[2-(dimetilamino)etil]amina (Me₆TREN), N,N,N',N"-tetrametiletilendiamina (TMEDA), 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrametilciclotetradecano (Me₄CYCLAM), dietilentriamina (DETA), trietylentetramina (TETA) y 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (CYCLAM); ligandos que

60 contienen piridina, N,N,N',N"-tetraquis(2-piridilmetil)etilendiamina (TPEN), N,N-bis(2-piridilmetil)amina (BPMA) y N,N-bis(2-piridilmetil)octilamina (BPMOA), 2-(1H-1,2,3-triazol-4-il)piridinas sustituidas con alquilo, 2,6-bis(1H-

1,2,3-triazol-4-il)-piridina y 2,6-bis(1H-1,2,3-triazol-4-il)piridinas sustituidas con alquilo.

6. Material dental según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene como agente reductor (d) por lo menos un compuesto que se selecciona de entre ácido ascórbico y sus derivados, compuestos de estaño, octoato de Sn(II), 2-etilhexanoato de Sn(II), azúcares reductores, glucosa, fructosa, antioxidantes, β-carotenoides, vitamina A, α-tocoferol (vitamina E), agentes reductores fenólicos, butilhidroxitolueno (BHT), butilhidroxianisol (BHA), galato de propilo, galato de octilo, pirogalol, sulfitos, bisulfitos, tiosulfatos, hidroxilamina, hidrazina y sus derivados.
7. Material dental según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene adicionalmente un fotoiniciador.
8. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 7, que no contiene ningún plastificante/flemitizante.
9. Material dental según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene
- (a) entre el 10 y el 70 % en peso, y de forma preferida entre el 15 y el 60 % en peso de (met)acrilato(s) polifuncional(es) o mono- y polifuncional(es),
- (b) entre el 0,2 y el 4,0 % en peso, y de forma preferida entre el 0,2 y el 3,0 % en peso de por lo menos un compuesto de halógeno orgánico,
- (c) entre el 0,001 y el 1,0 % en peso, y de forma preferida entre el 0,001 y el 0,1 % en peso de por lo menos un compuesto de metal de transición,
- (d) entre el 0,01 y el 3,0 % en peso, y de forma preferida entre el 0,1 y el 2,0 % en peso de agente reductor, y
- (e) entre el 22 y el 82 % en peso, y de forma preferida entre el 35 y el 80 % en peso de carga(s),
- en el que, si el constituyente (c) es una sal de metal de transición no compleja, el material dental contiene entre el 0,001 y el 1,0 % en peso, y de forma preferida entre el 0,01 y el 1,0 % en peso de por lo menos un compuesto orgánico complejante.
10. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene adicionalmente
- (f) entre el 0,01 y el 3,0 % en peso, preferentemente entre el 0,05 y el 2,0 % en peso, y de forma particularmente preferida entre el 0,1 y el 1,0 % en peso de fotoiniciador, y/o
- (g) entre el 0,001 y el 5,0 % en peso, preferentemente entre el 0,001 y el 3,0 % en peso y de forma particularmente preferida entre el 0,01 y el 1,0 % en peso de aditivo(s).
11. Material dental según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que está presente en forma de por lo menos dos componentes separados que se mezclan entre sí antes de su uso.
12. Material dental según la reivindicación 11, que comprende un primer componente y un segundo componente, conteniendo el primer componente los constituyentes (a), (c), (d), y dado el caso uno o varios de los constituyentes (f)-(g) y conteniendo el segundo componente los constituyentes (a), (b), (d), (e), y dado el caso uno o varios de los constituyentes (f)-(g).
13. Material dental según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para uso intraoral como cemento o material de relleno en la restauración de dientes dañados.
14. Uso de un material dental según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación o la reparación extraoral de restauraciones dentales, restauraciones intracoronarias, restauraciones extracoronarias, coronas o puentes.