



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 170 493**

⑤① Int. Cl.:
A61K 6/093 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

⑧⑥ Número de solicitud europea: **98920477 .1**

⑧⑥ Fecha de presentación : **26.03.1998**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1049442**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **08.11.2000**

⑤④ Título: **Relleno para prótesis y procedimiento para su producción.**

③⑩ Prioridad: **22.01.1998 DE 298 00 814 U**

④⑤ Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.08.2002**

④⑤ Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.11.2007**

④⑤ Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.11.2007**

⑦③ Titular/es: **Kettenbach GmbH & Co. KG.**
Im Herrfeld
35713 Eschenburg, DE

⑦② Inventor/es: **Bublewitz, Alexander y**
Reber, Jens-Peter

⑦④ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 170 493 T5

ES 2 170 493 T5

DESCRIPCIÓN

Relleno para prótesis y procedimiento para su producción.

5 Campo de aplicación

La invención se refiere a un relleno para prótesis a base de silicona y un adhesivo para una unión duradera del plástico de las prótesis con la silicona.

10 En la unión de siliconas con plásticos, en particular en odontología, existe el problema de conseguir una unión sólida, duradera y estable. Así, para mantener la capacidad funcional de las prótesis dentales como consecuencia de alteraciones en el asiento de las prótesis, se provee a la prótesis dental de un relleno.

15 Los materiales duros y los que permanecen blandos que se emplean para el relleno de una prótesis dental deberían presentar, desde el punto de vista de la ciencia de los materiales, una buena adherencia al plástico de las prótesis, una estabilidad dimensional suficiente, una escasa absorción de agua, una alta resistencia a la abrasión en las condiciones que se dan en el interior de la boca y una superficie lisa. Desde el punto de vista clínico, han de añadirse los requisitos de biocompatibilidad, neutralidad de olor y sabor, resistencia contra hongos y bacterias, estabilidad de color, aspecto estético y facilidad de limpieza. Otro requisito es una rápida posibilidad de realización del relleno, incluido un des-
20 moldeo funcional en el llamado procedimiento directo de relleno en una operación en la clínica odontológica, sin el rodeo de pasar por el taller del protésico dental.

Es además de gran importancia una buena mecanizabilidad con los instrumentos odontológicos, por ejemplo fresas, escalpelos, discos de pulir.

25 Por "buena mecanizabilidad" ha de entenderse que el material del relleno endurecido se puede elaborar con los instrumentos rotatorios. Es decir, no tienen lugar ni resbalamientos con la fresa, ni el efecto de goma de borrar, ni el desprendimiento de grandes partículas de silicona.

30 Como materiales para el relleno se conocen hasta ahora, según el estado de la técnica, caucho natural, compuestos polivinílicos, fluoroelastómeros, derivados del ácido acrílico duros y blandos y siliconas.

Los materiales blandos conocidos comportan inconvenientes, entre otros escasa estabilidad al almacenamiento, adherencia insuficiente a la base de las prótesis, desmenuzamiento, alteración del color. De los materiales propuestos para el relleno blando, se emplean con mayor frecuencia derivados del ácido acrílico con plastificantes y siliconas. Sin embargo, las propiedades generales de los derivados del ácido acrílico son insatisfactorias. En razón de su composición parecida a la de los plásticos de las prótesis, presentan ciertamente una muy buena unión y, con ello, adherencia sobre éstos, pero el plastificante en ellos contenido se difunde con el transcurso del tiempo, lo cual conduce a des-
35 menuzamientos, alteración de las dimensiones y porosidad del material de relleno. Además, los derivados del ácido acrílico, en razón del efecto tóxico de los componentes monómeros sobre las mucosas, sólo pueden emplearse de un modo restringido en el método directo de relleno dentro de la boca del paciente. El relleno indirecto condiciona una operación técnica de taller con posibles fuentes de error, una segunda sesión de tratamiento y, para el paciente, tener que prescindir de su prótesis durante un tiempo más largo.

45 Para el relleno duro se emplean usualmente en la actualidad derivados del ácido (met)acrílico endurecibles. Se unen ciertamente bien con el plástico de las prótesis, pero debido a los inconvenientes ya citados anteriormente, se emplean casi exclusivamente para el procedimiento indirecto de relleno. Además, si se emplean estos materiales en el procedimiento directo de relleno, correría peligro la extracción de la boca sin problemas, por ejemplo en el caso de prótesis parciales por vertido de material en puntos que quedan por debajo.

50 En relación con los requisitos de un material de relleno en el procedimiento directo, las siliconas son las más apropiadas. Sin embargo, su adherencia al plástico de las prótesis a base de poli(metacrilato de metilo) es extremadamente insatisfactoria. Según el estado de la técnica, se consigue reducir este efecto indeseado mediante retenciones mecánicas y el empleo de adhesivos que constan de una mezcla de acriloxialquilsilanos, por ejemplo metacriloxipropiltrimetoxisilano. Sin embargo, las resistencias de unión que pueden conseguirse con ello siguen estando por debajo de 100 Ncm^{-2} .

60 Por el documento DE-A-39 02 817 es conocido que la adherencia de siliconas que se reticulan por adición con el plástico de las prótesis conduce a resistencias de unión de hasta 200 N/cm^{-2} por adición de 10 a 50% en peso de (co)polímero de metacrilato en polvo como relleno de una masa de vinilsilicona termoendurecible del tipo de polimerización por adición. Sin embargo, debido a la alta proporción de plástico de metacrilato, vuelven a perderse en parte las propiedades importantes de la silicona típicas para los materiales de relleno, como son elasticidad permanente y efecto de repulsión del agua, de manera que sólo se puede dar una duración de seis meses a un material de relleno de este tipo.

65 El documento DE-A-39 11 520 describe un relleno duradero blando a base de caucho de silicona. En este caso, la adherencia entre el plástico de las prótesis y la silicona se consigue vulcanizando la silicona sobre una montura de acero a 200°C y aplicando a continuación el plástico de la prótesis y los dientes sobre la base de acero. El inconveniente de este procedimiento son las altas temperaturas que se precisan y los costosos aparatos necesarios.

ES 2 170 493 T5

En los documentos PCT/EP 950 13 13 y DE-A-195 39 653 se describen adhesivos de poliuretano de 2 componentes con una adición de organohidrógeno-polisiloxanos para la unión duradera de plásticos de las prótesis con siliconas que se reticularan por adición.

5 Con ello, se consiguen uniones por adherencia ciertamente buenas, pero con todos los inconvenientes conocidos que comporta un sistema de 2 componentes en comparación con un sistema de 1 componente: un tiempo más largo para mezclar homogéneamente los dos componentes y un tiempo también más largo por los tiempos de reacción necesarios de los dos componentes que reaccionan entre sí, riesgo de inhomogeneidades en la mezcla, dosificación defectuosa y oclusión de aire.

10 Además, en los sistemas de poliuretano de 2 componentes existe el riesgo de la formación de espumas o de gases, en función de la humedad del aire en el entorno.

15 En el documento EP-A-0 632 060 se describe el empleo de copolimerizados acrílicos modificados con silicona, que tienen pesos moleculares medios comprendidos entre 5.000 y 1.000.000 g/mol, como adhesivo de un componente (componente del producto comercial 1, véanse las Tablas 1 - 4), que se prepara por copolimerización de metacrilato de metilo con metacrilato de alilo y subsiguientes hidrosililación con catalizador de platino del copolímero que contiene grupos alilo resultante con un hidrógenopolidimetilsiloxano.

20 Sin embargo, la complejidad de la síntesis de este adhesivo es alta. Por una parte, los catalizadores de la copolimerización perturban la hidrosililación catalizada por platino y, por otra, debe eliminarse del producto el catalizador de platino consumido, después de la hidrosililación, para evitar problemas de estabilidad por desprendimiento de hidrógeno.

25 Las fuerzas de adherencia que se pueden alcanzar con este adhesivo conducen a una unión entre el plástico de PMMA y la silicona correspondiente del relleno (componente de los productos comerciales 1) según el documento EP-A-0 614 655.

30 Los valores determinados en el ensayo de tracción para la tensión a la rotura de esta unión de adherencia se encuentran entre 67 y 75 N/cm² (véase la Tabla 2a). La imagen de la rotura muestra ciertamente una pura rotura de cohesión en la silicona, no obstante de la tensión a la rotura antes citada se desprende que la resistencia al desgarre de la silicona del relleno según el documento EP-A-0 614 655 (componente del producto comercial 1) posee valores comparativamente bajos, de manera que una alta resistencia al desgarre y al desgarre progresivo para la silicona del relleno utilizada sólo está insuficientemente garantizada para resistir la carga prolongada del movimiento de la masticación en un relleno de larga duración.

35 Además, la silicona del relleno del producto comercial 1, basándose en el documento EP-A-0 614 655, exige una fuerza manual, al extraer de un cartucho, muy elevada (incómoda para el usuario). (Véase la Tabla 1, investigaciones comparativas).

40 Pues, de manera favorable, la silicona del relleno se dosifica y mezcla por medio de una pistola manual de aplicación a partir de un cartucho con un mezclador estático. En este caso es importante que la fuerza manual, que se necesita para extraer la silicona del relleno, sea lo más pequeña posible, para garantizar al usuario comodidad en el servicio.

45 La silicona para el relleno según el documento EP-A-0 614 655 (véase el producto comercial 1) no presenta en absoluto un tiempo de elaboración suficientemente largo en las condiciones citadas, de modo que en este caso sólo pueden representarse insuficientemente los movimientos mímicos del paciente. Sin embargo, para realizar un relleno directo de la prótesis en la clínica del odontólogo ("chairside") es necesario un tiempo de elaboración del material del relleno suficientemente largo en las condiciones del interior de la boca (35°C).

Además, esta silicona del relleno (véase el producto comercial 1), en virtud de su baja consistencia, puede fluir en el entorno de la garganta del paciente durante el moldeo funcional.

55 Sin embargo, para el moldeo funcional es necesaria una alta consistencia de la silicona del relleno para impedir que el material fluya fuera del espacio que ha de rellenar, lo cual no es deseado. Además, existe el riesgo de que el espesor de la capa del relleno resulte demasiado pequeño, para garantizar la exactitud de ajuste y la comodidad de la prótesis rellena.

60 La resistencia al desgarre y al desgarre progresivo, así como la elasticidad, tampoco son suficientes para el barniz de sellado de 2 componentes para la silicona del relleno que se ha de emplear según el documento JP 07291820 A, llamado también "revestimiento", "barniz" o "vidriado". Este barniz presenta una elasticidad insuficiente después de la vulcanización y es muy quebradizo. (Véase la Tabla 4, investigaciones comparativas).

65 Actualmente, existen en el mercado otros sistemas de relleno, que sólo satisfacen con limitaciones los requisitos exigidos de todo el sistema.

ES 2 170 493 T5

Así, el material del relleno del producto comercial 2 (véanse las Tablas 1 a 4) fluye demasiado líquido como para poderse realizar un moldeo funcional correcto. Con este material, y por las razones antes expuestas, es difícil realizar un relleno cómodo y que ajuste con precisión.

5 Después de la elaboración de conformidad con el folleto explicativo facilitado por el fabricante, no se forma por completo la necesaria unión de adherencia mediante el correspondiente adhesivo para el relleno entre el plástico de la prótesis y la silicona del relleno al final del periodo de endurecimiento indicado. Los ensayos de cizalladura (Tabla 2a/2b, investigaciones comparativas) muestran, con ayuda de la imagen de rotura, que no se presenta ninguna rotura pura de cohesión en la silicona del relleno, sino que se disuelve una parte de la unión de adherencia entre la silicona del relleno y el plástico de la prótesis.

10 En el caso de una elaboración del relleno después del periodo de endurecimiento indicado con un escalpelo o una fresa, existe, por consiguiente, el peligro de que se dañe de modo irreversible la unión de adherencia entre la silicona del relleno y el plástico de la prótesis y de que las zonas afectadas se conviertan en puntos de partida para el ataque del agua, bacterias y hongos en las condiciones del interior de la boca, de manera que un relleno de este tipo sólo puede soportar de modo insuficiente la carga permanente de una aplicación de larga duración. El barniz de sellado de 2 componentes del producto comercial 2 presenta, después de la vulcanización, una alta pegajosidad propia y una resistencia al desgarre y al desgaste progresivo comparativamente pequeña (véase la Tabla 4).

15 Las investigaciones realizadas con el producto comercial 3 (véanse las Tablas 1 a 4), según las indicaciones del folleto explicativo, muestran una coordinación insuficiente entre el comportamiento de endurecimiento de la silicona del relleno y la formación de la unión de adherencia entre la silicona del relleno y el plástico de la prótesis.

20 Después del periodo indicado de permanencia dentro de la boca de 5 min, la unión de adherencia entre la silicona del relleno y el plástico de la prótesis no se ha formado todavía de un modo completo. Después de los ensayos de tracción, la imagen de rotura muestra que se separa en parte la unión entre el plástico de la prótesis y la silicona del relleno. Una prótesis rellena de esta manera no puede satisfacer suficientemente las exigencias de una carga permanente durante largo tiempo, pues al cabo de un corto tiempo hay que contar, en las condiciones que se dan en el interior de la boca, con una penetración de agua, impurezas, bacterias y hongos entre el plástico de la prótesis y la silicona del relleno y, después, con un desprendimiento del relleno de la base de la prótesis.

25 La preparación de un relleno en la clínica del dentista o en el taller del protésico dental debería ser realizable dentro de un espacio de tiempo prudencial. Con el barniz de sellado del relleno del producto comercial 3, el endurecimiento necesita aproximadamente 30 min a la temperatura ambiente, con lo que se prolonga innecesariamente el tiempo de espera del paciente o bien el trabajo del odontólogo o del protésico dental.

30 Además, el barniz de sellado de 2 componentes del relleno presenta, después de la vulcanización, una elasticidad insuficiente y es muy quebradizo (véase la Tabla 4).

35 El documento DE-A-19 614 983 describe un material blando para el relleno para prótesis, que no se separa de la prótesis. Sin embargo, de ese documento no se desprende de qué manera se realiza la unión de adherencia entre el plástico de la prótesis y la silicona del relleno.

40 Sin embargo, ensayos comparativos demuestran que las siliconas de rellenos del tipo descrito sin adhesivo para el relleno no se adhieren al plástico de las prótesis. Los ensayos de tracción muestran una unión de adherencia moderada con una imagen de rotura que presenta una rotura no cohesiva entre la silicona del relleno y el plástico de la prótesis. Una prótesis rellena según el documento DE 19 614 983 sólo puede soportar condicionadamente una carga permanente a largo plazo.

45 Por lo tanto, la misión de la invención es crear un relleno para prótesis y un procedimiento para su preparación que suponga una mejora respecto al estado de la técnica en lo que se refiere a capacidad de rendimiento en lo que concierne a estabilidad a largo plazo, alta resistencia al desgarre y al desgaste progresivo y, con ello, a una buena mecanizabilidad con los instrumentos odontológicos tales como fresas, escalpelos, discos de pulir, y una alta unión de adherencia con el plástico de la prótesis de la que se disponga inmediatamente, así como una alta unión de adherencia a otros materiales de odontología tales como metales, aleaciones metálicas, materiales cerámicos y vidrios, y en lo que se refiere a las propiedades técnicas de aplicación de los distintos componentes tal como comportamiento reológico, es decir viscosidad, durabilidad, exprimibilidad y características de endurecimiento, es decir tiempo de elaboración y final del endurecimiento.

50 Este problema se resuelve a través de las características de las reivindicaciones 1, 4 y 9.

55 Para ello, la invención contempla crear un relleno que conste de un adhesivo para rellenos de 1 componente, una silicona de 2 componentes que se reticula por adición para rellenos y de un barniz para sellar de 2 componentes que se reticula por adición.

60 El adhesivo para rellenos de 1 componente consta de una mezcla según la invención que se prepara a partir de ésteres del ácido (met)acrílico y de un silano funcionalizado con metacrilato y otros grupos insaturados y que, ya a la temperatura ambiente, crea una unión de adherencia alta y estable entre el plástico de la prótesis y la silicona del relleno o el barniz de sellado del relleno.

ES 2 170 493 T5

La silicona para rellenos de 2 componentes que se reticula por adición contiene organohidrógeno-polisiloxanos con un alto contenido en SiH, que conducen a una unión de adherencia muy alta con la unidad funcional “adhesivo para rellenos” según la invención (véanse las Tablas 2a, 2b y 3) y organohidrógeno-polisiloxanos con un contenido en SiH comparativamente pequeño, que permiten altas elasticidad y resistencia al desgarre de la silicona del relleno y, con ello, por primera vez, una buena mecanizabilidad, por ejemplo con instrumentos odontológicos giratorios (véase la Tabla 1).

El barniz para el sellado del relleno de 2 componentes, exento de disolventes y reticulable por adición, se distingue por una viscosidad muy baja (aplicable con pincel), por una alta fuerza de adherencia al adhesivo del relleno y a la silicona del relleno, condicionadas por el empleo de los organohidrógeno-polisiloxanos con un alto contenido en SiH y de los organohidrógeno-polisiloxanos con un contenido en SiH comparativamente pequeño, que conducen a una elasticidad y una resistencia al desgarre comparativamente altas (véase la Tabla 4).

Pese a la viscosidad muy baja de la mezcla, que permite aplicarla con pincel, que se consigue sin emplear disolventes, el barniz de sellado se puede extraer de cartuchos de doble cámara con mezclador estático y se puede homogeneizar, de modo que queda excluida la oclusión de burbujas de aire.

El relleno de acuerdo con la invención resuelve el problema de lograr un relleno mejorado teniendo en cuenta las demás propiedades mecánicas y de facilidad de elaboración en lo que respecta a viscosidades/consistencias razonablemente manipulables con los sistemas habituales de dosificación y mezcladura (véase la Tabla 1), comportamiento del endurecimiento orientado a la práctica, mecanizabilidad, durabilidad y reología durante el tiempo de elaboración en el moldeo funcional y textura superficial lisa de la silicona del relleno/barniz de sellado del relleno endurecidas.

Además, las formulaciones de las sustancias constitutivas disponen de una estabilidad al almacenamiento suficiente en el envase primario correspondiente, por ejemplo cartucho, tubo o frasco.

El adhesivo de un componente para el relleno de acuerdo con la invención se puede emplear en todos los lugares en los que hayan de pegarse siliconas con plásticos, metales, aleaciones metálicas, materiales cerámicos y vidrios.

El adhesivo de un componente para rellenos ha de aplicarse de preferencia en odontología y epítesis.

El adhesivo de 1 componente para rellenos mejora la resistencia de unión entre la silicona y el plástico de la prótesis en condiciones de temperatura ambiente en medida especialmente alta, presentando, después de aplicado sobre un plástico de una prótesis en capa delgada, una alta unión de adherencia con la silicona del relleno o con el barniz de sellado de la silicona del relleno. Se aprovechan así las propiedades ventajosas de las siliconas como materiales para rellenos.

Otra ventaja del adhesivo de 1 componente para rellenos de acuerdo con la invención es que también puede emplearse para pegar prótesis que, junto al plástico de la prótesis, contienen componentes metálicos (aleaciones) o cerámicos. Para ello, la prótesis provista de adhesivo se temple durante algunos minutos a temperaturas $>30^{\circ}\text{C}$.

Se crea con ello una buena unión de adherencia entre los componentes metálicos y/o cerámicos y la silicona.

Se contempla crear, por consiguiente, un adhesivo de 1 componente para rellenos apropiado para pegar plásticos, en particular de PMMA con silicona y que cree una buena unión de adherencia tanto con el plástico (de la prótesis) como también con la silicona.

Resulta especialmente ventajoso aplicar el adhesivo para rellenos de acuerdo con la invención en forma disuelta sobre el plástico (de la prótesis) que ha de pegarse, pues el disolvente, en función de su volatilidad, se evapora rápidamente (por ejemplo, diclorometano, 90 s) y, por consiguiente, se dispone en un plazo muy corto de una superficie de plástico (de la prótesis) acondicionada, sobre la cual puede aplicarse sin esperar más la silicona para rellenos de acuerdo con la invención.

Otra ventaja consiste en que, inmediatamente después de endurecerse la silicona para rellenos de acuerdo con la invención sobre la superficie del plástico (de la prótesis) acondicionada con el adhesivo para rellenos de acuerdo con la invención, se consigue una unión de adherencia tan fuerte que permite una elaboración fácil, encaminada a la práctica, por ejemplo con una fresa.

De esta manera, es posible un relleno rápido y eficaz de la prótesis dental, tanto directamente en la clínica del odontólogo como también indirectamente en el taller del protésico dental.

Las investigaciones demuestran que el adhesivo para rellenos de acuerdo con la invención garantiza altas y duraderas uniones de adherencia con todos los plásticos usuales para prótesis, por ejemplo polimerizados en frío, polimerizados en caliente y plásticos de colada por inyección para prótesis; véase la Tabla 2b.

Los rasgos estructurales del componente Z del adhesivo de acuerdo con la invención tienen la siguiente composición:

ES 2 170 493 T5

a) - compuesto etilénicamente insaturado tal como, por ejemplo, del tipo



R¹: H, halógeno, alquilo, alquilo sustituido, CN

R², R³: H, halógeno, alquilo, alquilo sustituido

p. ej.: - α-metilvinilcarbonil-

- β-metilvinilcarbonil-

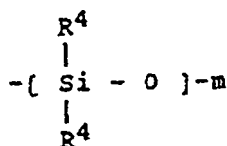
- vinilcarbonilo

- vinilo

b) B = O, S, NH, NR, PH, PR

c) A = espaciador, un radical de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada de 0 a 30 átomos de C, que puede contener también un anillo insaturado aromático o cicloalifático

d) polidialquilsiloxi-: p. ej., polidimetilsiloxi del tipo



e) un siloxano, que contiene una unidad T trifuncional y/o una unidad Q tetrafuncional

en donde R⁴ en los puntos d) y e) representa un grupo insaturado p. ej. alqueno, alquino, alquenoilo, alquinoilo, alquenoilo, alquinoilo, pudiendo presentarse los grupos antes citados tanto como cíclicos, lineales y también ramificados

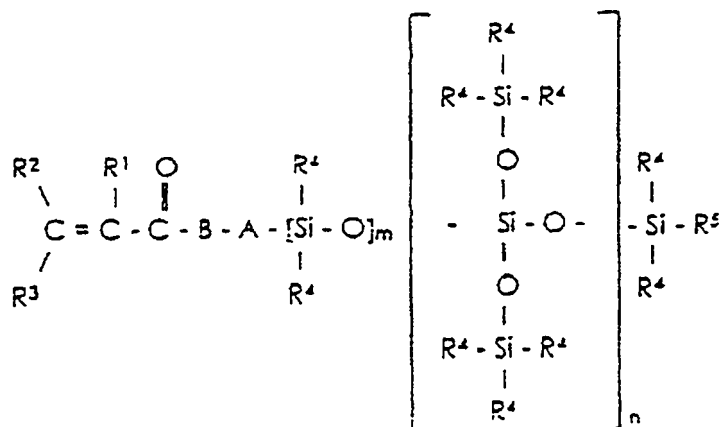
y/o uno de los siguientes grupos:

alquilo (p. ej. metilo, etilo, isopropilo), arilo (p. ej. fenilo, naftilo, tolo, xililo), aralquilo (bencilo, feniletilo) y grupos alquilo y arilo sustituidos con halógeno (p. ej. 3,3,3-trifluoropropilo, clorofenilo, difluorofenilo), cianoalquilo, cicloalquilo,

pudiendo ser R⁵ igual a R⁴ o R⁶,

componiéndose R⁶ de las unidades estructurales descritas en 2.1 a) a d).

Las características estructurales de los puntos a) a e) se componen entre sí para dar la siguiente fórmula general:



siendo n y m números enteros en el intervalo de cero a 1000.

ES 2 170 493 T5

El adhesivo de 1 componente para rellenos de acuerdo con la invención se puede emplear en forma del componente Z puro del adhesivo o en forma de copolímero, que contiene el componente Z del adhesivo, o en forma de mezcla del copolímero con los materiales de partida (componente Z del adhesivo, monómeros).

5 El copolímero se sintetiza, por ejemplo, como se indica a continuación: el componente Z del adhesivo se polimeriza con monómeros apropiados tal como acrilato o metacrilato.

Como ejemplos de monómeros de este tipo que pueden polimerizarse, pueden citarse:

10 metacrilatos y acrilatos, de preferencia metacrilatos monofuncionales o polifuncionales, en particular metacrilato de alquilo, metacrilato de cicloalquilo, metacrilato de iso-alquilo, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de decanodiol, dimetacrilato de dodecanodiol, dimetacrilato de bisfenol-A, trimetacrilato de trimetilolpropano, 2,2-bis-4(3-metacriloxi-2-hidroxi)-fenilpropano(bis-GMA), así como productos de reacción de di- y/o tri-isocianatos y metacrilatos que contienen grupos OH.

La reacción puede realizarse en forma de polimerización en frío, en caliente o de polimerización óptica.

20 Como catalizador para la polimerización en caliente del monómero etilénicamente insaturado entran en cuestión los catalizadores usuales, por ejemplo peróxidos tales como peróxido de dibenzoílo, peróxido de dilauroílo, peroctoato de terc.-butilo, perbenzoato de terc.-butilo, pero también α,α' -azo-bis-(éster etílico de isobutiro), AIBN, benzopinacol y 2,2'-dimetilbenzopinacol.

25 Como catalizador para la polimerización en frío del monómero etilénicamente insaturado entran en cuestión los usuales, en particular sistemas de amina/peróxido (por ejemplo peróxido de dibenzoílo/N,N-dimetil-p-toluidina).

Como catalizador para la polimerización óptica del polímero etilénicamente insaturado son apropiados benzofenona y sus derivados, benzoína y sus derivados, óxidos de acilfosfina, en particular α -dicetonas tal como canfoquinona, eventualmente en unión con una amina como agente reductor.

30 Como procedimientos de polimerización encuentran empleo los siguientes procedimientos:

polimerización en masa, polimerización en solución (p. ej. tolueno, cloroformo, cloruro de metileno), polimerización por precipitación (en disolventes puros o en mezclas de disolventes tal como, p. ej., cloruro de metileno/hexano) y polimerización en suspensión (por ejemplo, agua con tensioactivos, emulsionantes).

35 El adhesivo de 1 componente para rellenos de acuerdo con la invención puede emplearse en forma del componente Z puro del adhesivo o como copolímero que contiene el componente Z del adhesivo, o como mezcla del copolímero con los materiales de partida (componente Z del adhesivo, monómeros).

40 De preferencia, se emplea la composición siguiente:

en forma disuelta

- | | | | |
|--|----|--|--------------------|
| 45 | a) | componente Z del adhesivo en forma de sustancia pura | 0 a 99% en peso |
| | b) | copolímero con el componente Z del adhesivo como componente | 0 a 99% en peso |
| 50 | c) | copolímero en la mezcla con los materiales de partida (componente Z del adhesivo, monómero) | 0 a 99% en peso |
| siendo la suma de las proporciones en peso de los componentes a), b) y c) por lo menos de 0,01% en peso, | | | |
| 55 | d) | catalizadores para acelerar la formación de la unión de adherencia con la silicona que ha de pegarse | 0 a 10% en peso |
| | e) | disolventes | 1 a 99,99% en peso |
| 60 | f) | colorantes | 0 a 20% en peso |
| | g) | tensioactivo, emulsionantes y estabilizadores | 0 a 20% en peso |
| 65 | h) | organohidrógenosiloxano | 0 a 40% en peso |
| | i) | α,ω -divinilpolidialquilsiloxano | 0 a 40% en peso |

ES 2 170 493 T5

El componente Z del adhesivo como sustancia pura a) está compuesto según la fórmula general antes descrita.

El copolímero b), que contiene el componente Z del adhesivo, se prepara por polimerización como se ha descrito anteriormente.

La mezcla c) del copolímero con los materiales de partida (componente Z del adhesivo y monómero) consta de los siguientes componentes:

- el copolímero	0,1 a 99,9% en peso
- el componente Z del adhesivo	0,1 a 99,99% en peso
- el monómero	0,1 a 99,99% en peso

siendo la suma de los tres componentes 100%.

Como catalizadores para acelerar la formación de la unión de adherencia con la silicona 1d) que ha de pegarse sirven sales, complejos y forman en estado coloidal de los metales de transición del 8º grupo secundario, de preferencia los de los metales platino, paladio y rodio, en particular se manifiestan adecuados complejos de platino que se preparan a partir del ácido hexacloroplatínico, y materiales formadores de radicales tales como peróxidos, de preferencia peróxidos de diaróilo, dialquilo, diaralquilo, alquilaralquilo y alquilaroílo, y el azufre.

Como disolventes e) pueden emplearse todos los disolventes orgánicos tales como compuestos aromáticos, bencinas, éteres, ésteres, alcoholes, cetonas, aldehídos, aminas, ácidos carboxílicos, disolventes halogenados, por ejemplo cloroformo, y agua, así como las combinaciones posibles de los disolventes citados.

En el caso de los colorantes citados en f) se trata de colorantes solubles o de colorantes pigmentarios. En el campo de las aplicaciones odontológicas y médicas del adhesivo se emplean exclusivamente colorantes para alimentos, permitidos como tales por el BGA. Encuentran también aplicación pastas colorantes a base de formulaciones de polisiloxano, aceite mineral y colorantes para alimentos.

En el caso de los componentes g) empleados como emulsionantes y estabilizadores, se trata de tensioactivos aniónicos, en particular sulfatos de alquilo, benceno-sulfonatos y fosfatos de alquilo, tensioactivos catiónicos, en particular haluros, sulfatos o acetatos de tetra-alquilamonio o haluros de alquilpiridinio, tensioactivos no iónicos, en particular alquil- y alquilfenil-polietilenglicoles y -glicoléteres, alquilolamidas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos con sacarosa, aminóxidos de trialquilo, tensioactivos de silicona o fluorados, así como tensioactivos anfóteros, en particular productos de condensación de alquilfenoles y formaldehído, sulfatados u oxietilados, polimerizados de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno, polisiloxanos modificados, sales de polivinil-N-alquilpiridinio o copolimerizados de vinilpiridina y ácido metacrílico. Los tensioactivos pueden contener también grupos funcionales tales como, p. ej., -OH, -CH=CH₂, -OCO-(CH₃)C=CH₂, SiH y -Si-CH=CH₂.

Los componentes de organohidrógenosiloxano h) funcionan como reticulantes y son polialquil- y aril-siloxanos, así como polihalógenoalquil- y -aril-siloxanos, que presentan en la molécula por lo menos dos átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicio. Se emplean reticulantes con un contenido en SiH de 1 a 15 mmol/g, de preferencia de 2 a 11 mmol/g.

Los organopolisiloxanos i) con dos grupos vinilo en la molécula tienen una viscosidad entre 21 y 200.000 mPa.s.

En el caso de la silicona para epitesis/rellenos se trata de una silicona que se reticula por adición, constituida por dos componentes, que se reticulan químicamente a través de una reacción de hidrosililación catalizada por metales nobles.

Los componentes A y B se pueden ajustar en distintas viscosidades (fluencia diluida, media o elástica y amasable) y relaciones de mezcla (por regla general 1:1). La mezcla de los componentes A y B se puede realizar en peso o en volumen y tiene lugar mediante dispositivos de dosificación y mezcladura adecuados tal como, por ejemplo, dosificación por extrusión y mezcladura manual, sistema de cartuchos con mezclador estático y aparatos de mezcla accionados electro/mecánicamente. Después de la dosificación y mezcladura de los componentes A y B, la pasta resultante, homogéneamente mezclada, se aplica dentro de la boca del paciente dentro del tiempo total de elaboración y con los medios auxiliares adecuados. A continuación, el paciente realiza movimientos funcionales, que son registrados durante el tiempo de elaboración del material de la silicona del relleno, que puede asumir simultáneamente el papel de moldeo funcional.

Una vez endurecido el material (periodo de permanencia dentro de la boca), este material se extrae de la boca del paciente y se sigue elaborando si fuera necesario.

Comparado con el estado de la técnica, el material de silicona de acuerdo con la invención se distingue, en particular, por una alta resistencia al desgarrar y por una excelente unión de adherencia al adhesivo para rellenos de acuerdo con la invención en estado vulcanizado.

ES 2 170 493 T5

Sorprendentemente, se ha demostrado que la longitud de la cadena, el contenido en SiH y la concentración del organohidrógenopolisiloxano tienen una gran influencia sobre la fuerza de adherencia con el adhesivo de 1 componente para rellenos de acuerdo con la invención y también sobre la resistencia al desgarre.

5 Además, la silicona para rellenos de acuerdo con la invención se distingue, además de por una mecanizabilidad orientada a la práctica y un buen comportamiento reológico durante el tiempo de elaboración, por un endurecimiento en la boca sin molestias para el paciente y por un tiempo de elaboración dentro de la boca suficientemente largo, con el fin de que el paciente pueda realizar sus movimientos funcionales.

10 Además, la composición según la invención del material de silicona a base de organopolisiloxanos con dos grupos vinilo en la molécula y una viscosidad de 21 a 200.000 mPa.s permite la realización tanto de una silicona para rellenos blanda (dureza Shore baja), como también de una muy dura (dureza Shore alta). La silicona para rellenos dura no muestra, pese al alto contenido en vinilo, ningún efecto inhibitorio sobre la velocidad de vulcanización. En unión con el reticulante de SiH y el catalizador de platino, las vulcanizaciones se realizan con características de endurecimiento
15 muy favorables para el usuario.

Debido a la alta unión de adherencia, se puede conseguir una mecanizabilidad preestablecida (por ejemplo con escalpelo, fresa) del material de silicona en exceso endurecido en la boca, de manera que la silicona del relleno se puede ajustar con exactitud a los contornos individuales de la boca y la mandíbula, sin que la silicona del relleno se desprenda durante la elaboración de la unión de adherencia con la prótesis dental (véanse los Ejemplos 3, 4, 5 y 8).

Además, el material de silicona de acuerdo con la invención tampoco muestra, después de almacenamiento en agua, ningún desprendimiento de la unión de adherencia con el adhesivo de 1 componente para rellenos de acuerdo con la invención.

25 Las resistencias al desgarre requeridas para este fin y los requisitos exigidos a la unión de adherencia en las condiciones de humedad dentro de la boca se consiguen, conservando las demás propiedades mecánicas y de facilidad para la elaboración, en lo que respecta a unas viscosidades/consistencias sensatamente favorables para la elaboración con los sistemas antes indicados de dosificación y mezcladura, comportamiento de endurecimiento orientado a la práctica, flexibilidad, mecanizabilidad, deformabilidad, comportamiento reológico durante el tiempo de elaboración y, eventualmente, de una textura superficial lisa. En este caso, la formulación de las sustancias constitutivas dispone de una estabilidad al almacenamiento suficiente en el envase primario correspondiente, por ejemplo cartucho o tubo, entendiéndose por estabilidad al almacenamiento a este respecto, por ejemplo, un mantenimiento de las características de rendimiento antes y durante la vulcanización en lo que respecta a viscosidad/consistencia de los distintos componentes y de la mezcla así como de las características de endurecimiento a lo largo de 12 meses como mínimo y después de la vulcanización respecto de la resistencia al desgarre y la fuerza de adherencia durante por lo menos 12 meses.

La silicona para rellenos de acuerdo con la invención presenta la siguiente composición de sustancias constitutivas y las siguientes cantidades de los distintos componentes a) a o) en % en peso, referidas al material total de silicona:

- 45 a1) 0,1 a 80% en peso, de preferencia 1 a 40% en peso, de organohidrógenopolisiloxanos y sus mezclas y un contenido en SiH de 2,00-15 mmol/g, de preferencia de 3,0-11,0 mmol/g, con una viscosidad de 10 a 10.000 mPa.s, de preferencia de 30 a 500 mPa.s
- 50 a2) 0,1 a 80% en peso, de preferencia 1 a 40% en peso, de organohidrógenopolisiloxanos y sus mezclas y un contenido en SiH de 0,03-2,0 mmol/g, con una viscosidad de 10-70.000 mPa.s, de preferencia de 30-2.000 mPa.s.
- 55 b) 1 a 90% en peso, de preferencia 10 a 60% en peso, de organopolisiloxanos con dos grupos vinilo en la molécula y una viscosidad de 21 a 200.000 mPa.s
- c) 0,0001 a 1,0% en peso, de preferencia 0,0005 a 0,2% en peso, de los catalizadores para acelerar la reacción de hidrosililación, referido a metal puro
- d) 0 a 80% en peso, de preferencia 0 a 50% en peso, de las sustancias de carga reforzantes
- e) 0 a 90% en peso, de preferencia 20 a 80% en peso, de las sustancias de carga no reforzantes
- 60 f) 0 a 10% en peso, de preferencia 0 a 2% en peso, de colorantes
- g) 0 a 50% en peso, de preferencia 0 a 10% en peso, de los absorbentes de humedad
- 65 h) 0 a 70% en peso, de preferencia 0 a 20% en peso, de los organopolisiloxanos con más de dos grupos vinilo por molécula
- i) 0 a 1,0% en peso, de preferencia 0 a 0,1% en peso, de inhibidores

ES 2 170 493 T5

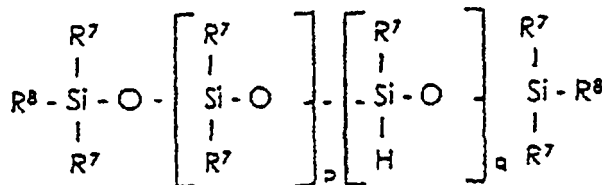
- j) 0 a 90% en peso, de preferencia 0 a 50% en peso, de la resina de silicona MQ, sólida o líquida, que contiene grupos vinilo
- k) 0 a 80% en peso, de preferencia 0 a 50% en peso, de una composición constituida por organopolisiloxanos que contienen grupos vinilo y sustancias de carga reforzantes
- l) 0 a 10% en peso, de preferencia 0 a 5% en peso, de tensioactivos, emulsionantes y estabilizadores
- m) 0 a 90% en peso, de preferencia 0 a 80% en peso, de sustancias radiopacas
- n) 0 a 20% en peso, de preferencia 0 a 10% en peso, de los absorbentes/adsorbentes de H₂ o de las sustancias que reducen o eliminan el desprendimiento de H₂
- o) 0 a 50% en peso, de preferencia 0 a 35% en peso, de los plastificantes, aceites neutros y aceites distribuidores.

La silicona para rellenos de acuerdo con la invención contiene organohidrógenopolisiloxanos a1) con un alto contenido en SiH (2,0 - 15,0 mmol/g de SiH referido al polímero, con especial preferencia entre 2,0 - 9,5 mmol/g), con una viscosidad de 10 a 10000 mPa.s, de preferencia de 30 a 500 mPa.s, que conduce a una unión de adherencia muy fuerte con el adhesivo de 1 componente para rellenos de acuerdo con la invención.

Además, mediante la adición de organohidrógenopolisiloxanos a2) conforme a la reivindicación 4 con un contenido en SiH comparativamente pequeño (0,03-2,0 mmol/g de SiH, referido al polímero), con una viscosidad de 10 a 70000 mPa.s, de preferencia de 30 a 2000 mPa.s, se alcanzan una elasticidad y una resistencia al desgarre altas.

Los organohidrógenopolisiloxanos a1) y a2) antes citados pueden presentar la siguiente estructura:

A. Fórmula estructural de los organohidrógenosiloxanos lineales



con p = 0 a 1500

con q = 0 a 1500

con R⁷ = alquilo (por ejemplo metilo, etilo, isopropilo), arilo (por ejemplo fenilo, naftilo, tolilo, xililo), aralquilo (bencilo, feniletilo) y grupos alquilo y arilo sustituidos con halógeno (p. ej. 3,3,3-trifluoropropilo, clorofenilo, difluorofenilo), cianoalquilo, cicloalquilo y cicloalqueno. De preferencia, R es metilo,

con R⁸ = R⁷, H

B. resinas MQ que contienen SiH, constituidas por: unidades de (R⁷)₃SiO_{1/2}, (R⁷)₂(H)SiO_{1/2} y SiO_{4/2}.

Además, pueden estar presentes también como unidades T la R⁸SiO_{3/2} trifuncional y como unidades D la R⁷R⁸SiO_{2/2} bifuncional,

en donde R⁷ y R⁸ tienen el significado dado en A.

El peligro del desprendimiento de gas, es decir de la separación de H₂ de los organohidrógenosiloxanos, que puede existir por impurezas y cantidades residuales del proceso de preparación, p. ej. restos de ácidos, bases y metales, se minimiza o elimina por la alta pureza, las concentraciones elegidas referidas a la receta total y por el contenido óptimo de SiH.

Además de ello, se pueden además tomar todas las demás medidas conocidas por el estado de la técnica para impedir el desprendimiento de gases.

Los organopolisiloxanos que contienen vinilo b) con dos grupos vinilo en la molécula presentan la siguiente fórmula general:



ES 2 170 493 T5

en donde

R = alquilo (p.ej. metilo, etilo, isopropilo), arilo (p.ej. fenilo, naftilo, toloilo, xililo), aralquilo (bencilo, feniletilo) y grupos alquilo y arilo sustituidos con halógeno (p.ej. 3,3,3-trifluoropropilo, clorofenilo, difluorofenilo), cianoalquilo, cicloalquilo y ciclo- alqueno. De preferencia, R es metilo,

n = un número entero con un valor de 21 a 1500,

en donde "n" representa valores calculados teóricamente, que se calcularon a partir del contenido en vinilo determinado experimentalmente, en el supuesto de que están contenidos dos grupos vinilo por molécula y de que R sea metilo.

Como catalizadores c) para la hidrosililación son apropiados sales, complejos y formas en estado coloidal de los metales de transición del 8º grupo secundario; de preferencia, los metales platino, paladio y rodio; resultan adecuados, en particular, complejos de platino que, p.ej., se preparan a partir del ácido hexacloroplatínico o a partir de sales de platino. Estos catalizadores se pueden aplicar también sobre un material de soporte tal como, p.ej., zeolita o carbón.

El componente d) es un material de carga activo y altamente dispersado con una superficie según BET de por lo menos 25 m²/g tal como dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de cinc y, de preferencia, ácido silícico precipitado en húmedo u obtenido por pirólisis.

Los materiales citados pueden presentarse en forma hidrófila o hidrófoba.

Pueden emplearse, además, como materiales de carga reforzantes materiales de carga en forma de fibras o de hojitas, utilizándose materiales de carga minerales fibrosos tal como, p.ej., wolastonita, y materiales de carga sintéticos fibrosos tal como, p.ej., fibras de vidrio, fibras cerámicas o fibras de plástico.

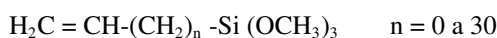
Se incorporan en la receta materiales de carga reforzantes para mejorar el comportamiento de sedimentación de materiales de carga no reforzantes, eventualmente contenidos, y para ajustar las propiedades reológicas tales como viscosidad y tixotropía.

Los materiales de carga e) se incorporan en las formulaciones para lograr formulaciones más económicas y para influir, dentro de límites estrechos, sobre las propiedades mecánicas.

Se emplean óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, óxidos mixtos e hidróxidos mixtos, de preferencia dióxido de silicio, en particular en forma de cuarzo y cristobalita, así como óxido de aluminio, óxido de calcio e hidróxido de aluminio.

También materiales de carga tales como carbonato cálcico, Kieselgur, tierra de diatomeas, talco, vidrio y materiales de carga a base de plásticos, por ejemplo polimerizado en perlas de poli(metacrilato de metilo), policarbonato, poli (cloruro de vinilo), polvo de resina de silicona, polvos a base de compuestos fluororgánicos, así como materiales de carga esféricos y fibras, inorgánicos u orgánicos.

Los materiales de carga citados en d) y e) pueden presentarse también tratados superficialmente ("revestidos"). El tratamiento superficial puede tener lugar, p.ej., con silanos y ácidos grasos, que presentan grupos funcionales que, a su vez, pueden reaccionar con los componentes reactivos a), b) y c), p.ej.



En el caso de los colorantes citados en f) se trata de los mismos compuestos que se describen en el caso del adhesivo para rellenos en f).

Como absorbentes de la humedad g) se pueden utilizar zeolitas, sulfato de aluminio anhidro, tamiz molecular, Kieselgur y gel azul. La acción de los absorbentes de la humedad se basa en la adsorción selectiva de moléculas de agua.

En el caso de los organopolisiloxanos citados en h) con más de dos grupos vinilo en la molécula se trata de organopolisiloxanos con grupos vinilo terminales y grupos vinilo laterales con una viscosidad de 20 a 350.000 mPa.s.

Como inhibidores i) para ajustar la reactividad de la reacción de hidrosililación se emplean organopolisiloxanos de cadena corta de la fórmula general



en donde

ES 2 170 493 T5

R significa radicales de hidrocarburos iguales o diferentes, eventualmente sustituidos tal como, p. ej., alquilo, alqueno, alquino, y

n significa 0 o un número entero de 1 a 6.

R puede ser, además, un radical siloxano terminado con alqueno o alquino.

Para regular la velocidad de reticulación se pueden emplear, además, siloxanos cíclicos que contienen vinilo tal como, p.ej., tetra-viniltetrametilciclotetrasiloxano o com- puestos hidroxilados orgánicos que contienen dobles o triples enlaces terminales.

Las resinas MQ sólidas o líquidas, que contienen grupos vinilo y etoxi, mencionadas en j), se caracterizan porque contienen como unidad Q el $\text{SiO}_{4/2}$ tetrafuncional y como eslabón M el $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ monofuncional, en donde R puede ser vinilo, metilo, etilo, fenilo.

Además de ello, pueden hallarse presentes como unidades T el $\text{RSiO}_{3/2}$ trifuncional y como unidades D el $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ bifuncional con el mismo significado para R que antes.

Estas resinas MQ pueden encontrarse disueltas en organopolisiloxanos con dos o más grupos vinilo en la molécula y una viscosidad de 21 a 350.000 mPa.s.

El contenido en grupos vinilo de las citadas resinas MQ se encuentra en el intervalo de 0,1 a 8 mmol/g y el contenido en grupos etoxi se encuentra en menos de 4 mmol/g.

El contenido en SiOH de las resinas MQ es tan bajo que no se presenta ningún desprendimiento de gases por formación de hidrógeno.

Además, la porción de los componentes volátiles de las resinas MQ es tan pequeña que no queda perjudicada la estabilidad dimensional.

Las composiciones k) se componen de organopolisiloxanos con dos o más grupos vinilo en la molécula y una viscosidad de 21 a 350.000 mPa.s y de los materiales de carga reforzantes citados en d). Estos pueden hidrofobizarse *in situ* empleando agentes auxiliares modificantes, p.ej. hexametildisilazano.

En el caso de los componentes e) empleados como tensioactivos, emulsionantes y estabilizadores se trata de los mismos compuestos que se describen en el caso del adhesivo para rellenos en j).

En el caso de las sustancias radiopacas mencionadas en m), se trata de vidrios que contienen bario, estroncio, lantano o cinc, de sulfato de bario, dióxido de circonio, óxido de lantano o de composiciones de carga cerámicas, que contienen óxidos de lantano, hafnio y metales de las tierras raras.

Pueden emplearse, además, fluoruros complejos de metales pesados de fórmula general $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ o YF_3 , en donde M^{II} significa un ion calcio, estroncio o bario y M^{IV} significa un ion titanio, circonio o hafnio.

Además, átomos o grupos de átomos unidos al polímero de silicona, que poseen propiedades radiopacas tal como, p.ej., yodo unido a silicio.

En el caso de los absorbentes/adsorbentes de H_2 citados en n) se trata de paladio o platino finamente dividido o de sus aleaciones, que eventualmente están contenidos en alúminosilicatos.

Además, se pueden emplear también sustancias que eliminan o reducen el desprendimiento de H_2 tales como, p.ej., 3-metil-1-butil-3-ol y $\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}=\text{CH}]_3$.

En el caso de los plastificantes, aceites neutros y aceites distribuidores que se citan en o) se trata de polidimetilsiloxanos cerrados en sus extremos con trimetilsiloxi, hidrocarburos (aceites minerales, ceras), vaselinas, ésteres tales como ésteres del ácido adípico, ésteres del ácido benzoico, ésteres del ácido butírico, ésteres del ácido acético, ésteres de ácidos grasos superiores, ésteres de ácidos grasos epoxidados, ésteres del ácido glicólico, ésteres de alto peso molecular (plastificadores de polímeros), ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido propiónico, ésteres del ácido sebáico, ésteres de ácidos sulfónicos, ésteres del ácido trimelítico, ésteres del ácido cítrico, ésteres del ácido abiético, ésteres del ácido azelaínico, cetonas tales como, p. ej., alcanfor, hidrocarburos clorados, polioles y poliésteres.

El barniz para el sellado de rellenos de acuerdo con la invención consta de dos componentes, que se reticular químicamente a través de una reacción de hidrosililación catalizada por metales nobles.

Los componentes A y B del barniz para el sellado de rellenos pueden ajustarse en distintas relaciones de mezcla. Por regla general, los dos componentes se mezclan en una relación de mezcla de 1:1, en peso o en volumen, en dispositivos apropiados de dosificación y mezcladura tales como dosificación por extrusión y mezcladura manual, sistemas de cartuchos con mezclador estático o aparatos mezcladores accionados eléctrica/mecánicamente.

ES 2 170 493 T5

Las viscosidades de los componentes A y B, así como la viscosidad de la mezcla homogénea de A y B en el momento de después del final de la mezcladura se ajustan, de preferencia, en 25 a 10.000 mPa.s. Queda de esta manera asegurado que el barniz de sellado de los rellenos se pueda aplicar, durante su tiempo de elaboración, en forma de la capa más delgada con medios auxiliares apropiados tales como pincel, esponja y espátula, sobre las zonas de la prótesis con relleno interno que han de sellarse.

En la preparación de un relleno es necesario, para la exacta adecuación del material de silicona del relleno endurecido en la boca a los contornos individuales de la boca y las mandíbulas, elaborar el material con una fresa o un escalpelo.

Las superficies asperizadas de la silicona del relleno, "heridas" por esta elaboración mecánica y la zona de transición del adhesivo del relleno a la silicona del relleno se pueden sellar con el barniz de sellado del relleno de acuerdo con la presente invención por aplicación de una capa delgada de la pasta homogéneamente mezclada durante el periodo total de elaboración.

De esta manera se evitan porosidades y asperezas que podrían favorecer durante el periodo de uso de la prótesis con relleno la acumulación de sarro, restos de comida, bacterias y hongos. Al evitar las asperezas, se aumenta simultáneamente la comodidad de uso de la prótesis provista de relleno, pues las zonas selladas reducen el roce entre la prótesis dotada de relleno y las mucosas. Con esto, la mucosa bucal, que queda lesionada muchas veces en los pacientes que llevan un relleno, por inflamación de la mucosa, aristas vivas de los huesos, extracciones recientes o zonas operadas, queda liberada adicionalmente y se evitan los llamados "efectos de goma de borrar".

El barniz de sellado del relleno de acuerdo con la invención se caracteriza, frente al estado de la técnica, por una resistencia al desgarre especialmente alta y por la textura tersa de su superficie.

Sorprendentemente, se ha comprobado que es posible lograr altas resistencias al desgarre pese a viscosidades bajísimas del barniz de sellado del relleno. Las resistencias al desgarre de los barnices de sellado del relleno según el estado de la técnica muestran no estar en condiciones de resistir sin deterioro posibles movimientos de dilatación, compresión o flexión de la silicona del relleno en que se basan. Debido a su elevada fragilidad, se puede llegar, después de la carga mecánica, a la formación de grietas en la capa del barniz de sellado del relleno, lo que, de nuevo, hace al relleno pasible de acumulación de impurezas.

El barniz de sellado del relleno de acuerdo con la invención satisface las resistencias al desgarre exigidas y los requisitos sobre la unión de adherencia a las unidades funcionales silicona del relleno y adhesivo del relleno, manteniéndose las demás propiedades mecánicas y de facilidad de elaboración en lo que respecta a viscosidades racionalmente elaborables con los sistemas de mezcladura y dosificación antes citados o los medios auxiliares de aplicación tales como pinceles o esponjas, a un comportamiento de endurecimiento orientado a la práctica a la temperatura ambiente, comportamiento reológico durante todo el periodo de elaboración y textura lisa de las superficies.

Además, el barniz de sellado del relleno se caracteriza, junto a una mecanizabilidad orientada a la práctica y un buen comportamiento reológico durante el periodo de elaboración, por un endurecimiento cómodo para el usuario sobre la superficie a sellar a la temperatura ambiente.

Mediante las descritas características de rendimiento del barniz de sellado del relleno, se mejora aún más la comodidad de uso y la exactitud de ajuste de la prótesis provista de relleno y conduce a un alto grado de aceptación por parte de los pacientes.

Sorprendentemente, se ha comprobado que se pueden conseguir una elasticidad y una resistencia al desgarre particularmente altas en comparación con el estado de la técnica, mediante la combinación de organohidrógenopolisiloxanos con un alto contenido en SiH (2,0 a 15 mmol/g), referido al polímero y, de especial preferencia, entre 3,0 y 11 mmol/g, con organohidrógenopolisiloxanos con bajo contenido en SiH (0,05 a 2 mmol/g).

Mediante el empleo de organopolisiloxanos de cadena correspondientemente corta con dos grupos vinilo en la molécula, se pueden alcanzar las viscosidades de 25 a 10.000 mPa.s, necesarias para la capacidad de aplicación en capa delgada del barniz de sellado del relleno.

Los organohidrógenopolisiloxanos contenidos en el barniz de sellado de rellenos garantizan una alta fuerza de adherencia tanto con la silicona del relleno como también con el adhesivo del relleno.

Las formulaciones del barniz de sellado de rellenos presentan una estabilidad al almacenamiento suficiente en el envase primario correspondiente (p. ej., tubo o cartucho). En este contexto, ha de entenderse por estabilidad al almacenamiento la conservación de las características de rendimiento, antes de y durante la vulcanización, en lo que respecta a las viscosidades de los componentes individuales A y B de la mezcla, así como las características de endurecimiento a lo largo de por lo menos 12 meses, y después de la vulcanización en lo que respecta a la resistencia al desgarre y a la fuerza de adherencia a lo largo de por lo menos 12 meses.

Además, el barniz de sellado de rellenos no presenta ningún descenso de la resistencia al desgarre después de su almacenamiento en agua y después de hervir en agua. Igualmente, se conserva también la unión de adherencia con la silicona del relleno y con el adhesivo del relleno después del tratamiento antes citado (véase la Tabla 4).

ES 2 170 493 T5

De acuerdo con la invención se emplea la siguiente composición de sustancias constitutivas y las siguientes cantidades de los distintos componentes a) a n) en % en peso, referido al material de silicona total (componentes A y B):

- 5 a1) 0,1 a 80% en peso, de preferencia 1 a 40% en peso, de organohidrógenopolisiloxanos y sus mezclas y un contenido en SiH de 2,0-15 mmol/g, de preferencia de 3,0-11,0 mmol/g, con una viscosidad de 10 a 10.000 mPa.s, de preferencia de 30 a 500 mPa.s
- 10 a2) 0,1 a 80% en peso, de preferencia 1 a 40% en peso, de organohidrógenopolisiloxanos conforme a la reivindicación 9 y sus mezclas y un contenido en SiH de 0,5 - 2,0 mmol/g, con una viscosidad de 10 a 10.000 mPa.s, de preferencia de 30 a 2000 mPa.s
- 15 b) 1 a 90% en peso, de preferencia 10 a 60% en peso, de organopolisiloxanos con dos grupos vinilo en la molécula y una viscosidad de 21 a 200.000 mPa.s
- 20 c) 0,0001 a 1,0% en peso, de preferencia 0,0005 a 0,2% en peso, de catalizadores para acelerar la reacción de hidrosililación, referido a metal puro
- 25 d) 0 a 80% en peso, de preferencia 0 a 50% en peso, de los materiales de carga reforzantes
- e) 0 a 90% en peso, de preferencia 20 a 80% en peso, de los materiales de relleno no reforzantes
- f) 0 a 10% en peso, de preferencia 0 a 2% en peso, de colorantes
- 30 g) 0 a 50% en peso, de preferencia 0 a 10% en peso, de absorbentes de humedad
- h) 0 a 70% en peso, de preferencia 0 a 20% en peso, de organopolisiloxanos con más de dos grupos vinilo por molécula
- 35 i) 0 a 1,0% en peso, de preferencia 0 a 0,1% en peso, de inhibidores
- j) 0 a 90% en peso, de preferencia 0 a 50% en peso, de la resina MQ, sólida o líquida, que contiene grupos vinilo
- 40 k) 0 a 80% en peso, de preferencia 0 a 50% en peso, de una composición a base de organopolisiloxanos que contienen grupos vinilo y materiales de carga reforzantes
- l) 0 a 10% en peso, de preferencia 0 a 5% en peso, de tensioactivos, emulsionantes y estabilizadores
- 45 m) 0 a 90% en peso, de preferencia 0 a 80% en peso, de sustancias radiopacas
- n) 0 a 20% en peso, de preferencia 0 a 10% en peso, de los absorbentes/adsorbentes de H₂ o de las sustancias que reducen o eliminan el desprendimiento de H₂.

45 Las sustancias constitutivas del barniz del relleno corresponden a las sustancias constitutivas de la silicona del relleno o del adhesivo del relleno, respectivamente.

50 Para preparar según la invención el relleno, se limpian y/o raspan primeramente las zonas que han de pegarse del plástico de la prótesis de PMMA, por ejemplo con ayuda de un chorro de corindón empleando corindón de un tamaño de partículas de aproximadamente 100 μm a una presión de 2 bares.

55 Sobre estas zonas se aplica el adhesivo de un componente de acuerdo con la invención en un espesor de capa de 0,1 a 500 μm , de preferencia de 0,1 a 20 μm . En este caso, el adhesivo de acuerdo con la invención se puede aplicar en forma líquida o disuelta sobre el plástico de la prótesis de PMMA. Una vez evaporado el disolvente, se puede aplicar inmediatamente la silicona del relleno de acuerdo con la invención.

60 Para acelerar la formación de la capa inductora de la adherencia (p. ej., cuando se emplean disolventes de alto punto de ebullición) o para aumentar la unión de adherencia de la capa inductora de la adherencia entre silicona y el plástico de PMMA de la prótesis, se puede realizar también un templado a temperaturas de $>30^{\circ}\text{C}$.

En el método del relleno directo (junto al sillón del paciente), se introduce en la boca del paciente la prótesis provista de adhesivo del relleno y silicona del relleno.

65 Durante el periodo de elaboración de la silicona del relleno, se emprende un moldeo funcional, es decir se registran los movimientos mímicos del paciente con la silicona del relleno. Una vez extraído el relleno endurecido, se puede seguir trabajando éste rápidamente por corte o fresado.

ES 2 170 493 T5

Las asperezas superficiales que se forman por la mecanización se sellan con el barniz de sellado del relleno de acuerdo con la invención en un espesor de capa de 0,1 a 1000 μm , de preferencia de 0,1 a 200 μm .

En las reivindicaciones se caracterizan otras realizaciones ventajosas de la invención.

A continuación se explica la invención en mayor detalle con la ayuda de Ejemplos.

1. Preparación de un adhesivo del relleno

A 1,5 partes de peróxido de dibenzoílo se añaden 400 partes de metacrilato de metilo y 100 partes de α -metacriloxi-propil- ω -viniltetrametildisiloxano. La mezcla se agita a la temperatura ambiente hasta que se ha disuelto el peróxido de dibenzoílo. A continuación, se añaden, en corriente de argón, 1,5 partes de N,N-dimetiltoluidina. La solución de reacción obtenida se calienta a 40°C agitando y con la protección de gas argón. Una vez expirado el tiempo de reacción, por ejemplo al cabo de 40 min, se obtiene un producto de color débilmente amarillento.

2. Preparación de un adhesivo del relleno en forma de solución

5 partes del producto preparado en el Ejemplo 1 se disuelven en 95 partes de diclorometano. La solución obtenida representa una forma de realización del adhesivo de 1 componente del relleno de acuerdo con la invención.

3. Preparación de una silicona blanda para el relleno

a) Preparación del componente A

En una amasadora cerrada se homogeneizan durante 1,5 horas 82 partes de un polidimetilsiloxano con extremos terminados con vinilo, de una viscosidad de 10.000 mPa.s a 20°C, con 17 partes de un ácido silícico hidrofobizado, muy disperso y preparado por pirólisis con una superficie de 200 m^2/g según BET y 1 parte de un catalizador de platino disuelto en polidimetilsiloxano con un contenido en platino puro de 1%, y después se desgasifica durante 15 minutos en vacío.

Se obtiene una pasta de fluencia media. Esta pasta constituye una posible forma de realización del componente A de la silicona blanda para el relleno de acuerdo con la invención.

Después de almacenamiento a 23°C a lo largo de un mes, la viscosidad y la reactividad de la pasta permanecían inalteradas dentro del intervalo de los valores teóricos.

b) Preparación del componente B

En una amasadora cerrada se homogeneizan durante 1,5 horas 68 partes de un polidimetilsiloxano con extremos terminados con vinilo, de una viscosidad de 10.000 mPa.s a 20°C, con 7 partes de una mezcla 1:1 de dos polidimetilhidrógenosilixanos con contenidos respectivos en SiH de 0,33 y 4,3 mmol/g y 25 partes de un ácido silícico hidrofobizado, muy disperso y preparado por pirólisis, con una superficie de 200 m^2/g según BET, y después se desgasifica durante 15 minutos en vacío.

Se obtiene una pasta de fluencia media (DIN EN 24823). Esta pasta representa una posible forma de realización del componente B de la silicona para el relleno de acuerdo con la invención.

Después de almacenamiento a 23°C a lo largo de un mes, la viscosidad y la reactividad de la pasta permanecían inalteradas dentro del intervalo de los valores teóricos.

c) Mezcla de los componentes A y B de la silicona del relleno

50 partes del componente A descrito en 3a) y 59 partes del componente B descrito en 3b) se extraen por presión de un cartucho y se mezclan hasta alcanzar la homogeneidad a través de una amasadora estática. El producto permanece elaborable un minuto a la temperatura ambiente y, adicionalmente, dos minutos a una temperatura de 35°C y se endurece por completo en el espacio de diez minutos después de comenzar la mezcladura.

Como vulcanizado se obtienen cuerpos moldeados blandos y muy elásticos, que alcanzan al cabo de 1 semana en el ensayo de tracción (DIN 53455) resistencias al desgarre de 502 N/cm^2 con una dilatación de 718%.

La elaborabilidad mecánica del vulcanizado resultante es perfectamente posible, a diferencia de los productos comerciales 2 y 3, con una fresa rotatoria (tipo Meisinger HM72SX, número de revoluciones: 25000 rpm). Incluso en capas delgadas, se pueden fresar estructuras finas, sin que se produzca un efecto de goma de borrar o que se desprendan de un modo incontrolado fragmentos de silicona de tamaño considerable.

ES 2 170 493 T5

4. Preparación de una silicona blanda para rellenos de resistencia al desgarre extremadamente alta

a) Preparación del componente A

5 En una amasadora cerrada se homogeneizan durante 1,5 horas 69 partes de un polidimetilsiloxano con vinilo terminal, de una viscosidad de 1000 mPa.s a 20°C, con 30 partes de un ácido silícico hidrofobizado, muy disperso y obtenido por pirólisis, con una superficie de 200 m²/g según BET y 1 parte de un catalizador de platino disuelto en polidimetilsiloxano, con un contenido en platino puro de 1%, y después se procede a una desgasificación durante 15 minutos en vacío.

10 Se obtiene una pasta de fluencia media. La pasta representa una posible forma de realización del componente A de la silicona blanda para rellenos de acuerdo con la invención.

15 Después de almacenamiento a 23°C a lo largo de un mes, la viscosidad y la reactividad de la pasta permanecían inalteradas dentro del intervalo de los valores teóricos.

b) Preparación del componente B

20 En una amasadora cerrada se homogeneizaron durante 1,5 horas 50 partes de un polidimetilsiloxano con vinilo terminal, con una viscosidad de 1.000 mPa.s a 20°C, con 6 partes de un polidimetilsiloxano con grupos vinilo terminales con una viscosidad de 10000 mPa.s a 20°C, 32 partes de un ácido silícico hidrofobizado, muy disperso y obtenido por pirólisis, con una superficie de 200 m²/g según BET, 1 parte de un polidimetilsiloxano con vinilos terminales y laterales, con una viscosidad de 5000 mPa.s a 20°C y con un contenido en vinilo de 0,8 mmol/g, 1 parte de una resina sólida de silicona MQ con un contenido en vinilo de 0,7 mmol/g y con 10 partes de una mezcla 1:1 de dos polidimetilhidrógenosiloxanos con contenidos en SiH de 0,13 y 4,3 mmol/g, respectivamente, y después se procede a una desgasificación durante 15 minutos en vacío.

30 Se obtiene una pasta de fluencia media. La pasta representa una posible forma de realización del componente B de la silicona para rellenos de acuerdo con la invención.

35 Después de almacenamiento a 23°C a lo largo de un mes, la viscosidad y la reactividad de la pasta permanecieron inalteradas dentro del intervalo de los valores teóricos.

c) Mezcla de los componentes A y B de la silicona para rellenos

40 Se extraen de un cartucho 50 partes del componente A descrito en 4a) y 50 partes del componente B descrito en 4b) y se mezclan homogéneamente en una amasadora estática.

45 El producto permanece elaborable durante un minuto a la temperatura ambiente y, adicionalmente, durante un minuto a una temperatura de 35°C y se endurece por completo en el espacio de diez minutos desde el comienzo de la mezcladura.

50 Se obtienen como vulcanizado cuerpos moldeados blandos y con alta resistencia al desgarre que, al cabo de 24 horas, alcanzan en el ensayo de tracción (DIN 53455) resistencias al desgarre de 670 N/cm² con una dilatación de 120%.

La elaborabilidad mecánica es análoga a la del Ejemplo 3c).

5. Preparación de una silicona dura para rellenos

a) Preparación del componente A

55 En una amasadora cerrada se homogeneizan durante 1,5 horas 650 partes de un polidimetilsiloxano con vinilo terminal, con una viscosidad de 200 mPa.s a 20°C, con 340 partes de un ácido silícico hidrofobizado, muy disperso y preparado por pirólisis, con una superficie de 200 m²/g según BET, y 10 partes de un catalizador de platino disuelto en polidimetilsiloxano con un contenido en platino puro de 1%, y después se procede a una desgasificación durante 15 minutos en vacío.

60 Se obtiene una pasta de fluencia media, que representa una posible forma de realización del componente A de la silicona dura para rellenos según la invención.

65 Después de almacenamiento a 23°C a lo largo de un mes, la viscosidad y la reactividad de la pasta permanecieron inalteradas dentro del intervalo de los valores teóricos.

b) Preparación del componente B

En una amasadora cerrada se homogeneizan durante 1,5 horas 400 partes de un polidimetilsiloxano con vinilo terminal, de una viscosidad de 200 mPa.s a 20°C, con 400 partes de una mezcla de dos polidimetilhidrógenosiloxanos

ES 2 170 493 T5

con contenidos en SiH de 0,33 y 6,9 mmol/g, respectivamente, y 300 partes de un ácido silícico hidrofobizado, muy disperso y preparado por pirólisis, con una superficie de 200 m²/g según BET, y después se procede a una desgasificación durante 15 minutos en vacío. Se obtiene una pasta de fluencia media (DIN EN 24823). La pasta representa una posible forma de realización del componente B de la silicona para rellenos de acuerdo con la invención.

Después de almacenamiento a 23°C a lo largo de un mes, la viscosidad y la reactividad de la pasta permanecieron inalteradas dentro del intervalo de los valores teóricos.

c) Mezcla de los componentes A y B de la silicona para rellenos

Se extraen de un cartucho 50 partes del componente A descrito en 5a) y 50 partes del componente B descrito en 5b) y se mezclan homogéneamente en una amasadora estática.

El producto permanece elaborable durante un minuto a la temperatura ambiente y adicionalmente durante dos minutos a una temperatura de 35°C y se endurece por completo en el espacio de diez minutos desde el comienzo de la mezcladura.

Se obtienen como vulcanizado cuerpos moldeados duros, elásticos y viscosos que, al cabo de 1 semana, alcanzan en el ensayo de tracción (DIN 53455) resistencias al desgarre de 533 N/cm² con una dilatación del 77%.

La elaborabilidad mecánica es análoga a la del Ejemplo 3c).

6. Preparación de una silicona dental estándar con una consistencia de fluencia media

a) Preparación del componente A

En una amasadora cerrada se homogeneizan durante 1,5 horas 20 partes de un polidimetilsiloxano con vinilos terminales, con una viscosidad de 1000 mPa.s, y 20 partes de un polidimetilsiloxano con vinilos terminales, con una viscosidad de 10000 mPa.s, con 3 partes de un ácido silícico hidrofobizado, muy disperso y preparado por pirólisis, con una superficie de 200 m²/g según BET, 56 partes de harina fina de cuarzo y 1 parte de un catalizador de platino disuelto en polidimetilsiloxano, con un contenido en platino duro de 1%, y después se desgasifica durante 15 minutos en vacío.

Se obtiene una pasta de fluencia media, que representa el componente A de una masa dental estándar.

b) Preparación del componente B

En una amasadora cerrada se homogeneizan durante 1,5 horas 20 partes de un polidimetilsiloxano con vinilos terminales, con una viscosidad de 10000 mPa.s y 7 partes de un polidimetilsiloxano con vinilos terminales, con una viscosidad de 65000 mPa.s, con 6 partes de un organohidrógenopolisiloxano con un contenido en SiH de 2,3 mmol/g y una viscosidad de 230 mPa.s, y 3 partes de un ácido silícico hidrofobizado, muy disperso y preparado por pirólisis, con una superficie de 200 m²/g según BET y 55 partes de una harina fina de cuarzo, y después se desgasifica durante 15 minutos en vacío.

Se obtiene una pasta de fluencia media, que representa el componente B de una masa dental estándar.

c) Mezcla de los componentes A y B de la silicona dental estándar

Se mezclan homogéneamente 50 partes del componente A descrito en 6a) y 50 partes del componente B descrito en 6b) con ayuda de una espátula de mezcla sobre el bloque de mezclar. El producto presenta un tiempo de elaborabilidad de 1 min 30 s y se endurece en el espacio de 6 min después del comienzo de la mezcladura.

Se obtiene como vulcanizado un cuerpo moldeado de dureza media y una resistencia al desgarre moderada que, al cabo de un almacenamiento durante 1 semana a la temperatura ambiente, alcanza en el ensayo de tracción (DIN 53455) resistencias al desgarre de 200 N/cm² con una dilatación de 190%.

7. Preparación del barniz de sellado para rellenos

a) Componente A

En un disolventor planetario de laboratorio se homogeneizan durante 1,5 horas 60 partes de un polidimetilsiloxano con vinilos terminales, con una viscosidad de 200 mPa.s a 20°C, y 15 partes de una resina sólida de silicona MQ disuelta en organopolisiloxano con un contenido en vinilo de 1,0 mmol/g y una viscosidad de 2000 mPa.s a 20°C, con 15 partes de un ácido silícico hidrofobizado, muy disperso y preparado por pirólisis con una superficie de 200 m²/g según BET, y una parte de un polidimetilsiloxano con grupos terminales trimetilsiloxi, con una viscosidad de 50 mPa.s a 20°C, así como 0,5 partes de un catalizador de platino disuelto en polidimetilsiloxano con un contenido en platino puro de 1%, y después se desgasifica durante 15 minutos en vacío.

ES 2 170 493 T5

b) *Componente B*

En un disolvedor planetario de laboratorio se homogeneizan durante 1,5 horas 35 partes de un polidimetilsiloxano con grupos vinilo terminales, con una viscosidad de 200 mPa.s a 20°C, 20 partes de una solución de una resina MQ en α -, ω -divinilpolidimetilsiloxano con un contenido en vinilo de 1,0 mmol/g y una viscosidad de 2000 mPa.s a 20°C, una parte de un polidimetilsiloxano con grupos terminales trimetilsiloxi, con una viscosidad de 50 mPa.s a 20°C, 16 partes de un ácido silícico hidrofobizado, muy disperso y preparado por pirólisis con una superficie de 200 m²/g según BET, 18 partes de un organohidrógenopolidimetilsiloxano con un contenido en SiH de 7 mmol/g y 15 partes de un organohidrógenopolidimetilsiloxano con un contenido en SiH de 0,33 mmol/g, y después se desgasifica durante 15 minutos en vacío.

Se obtiene una pasta que fluye muy bien con una viscosidad de 3000 mPa.s, que representa una posible modalidad de realización del componente B del barniz de sellado para la silicona de relleno de acuerdo con la invención.

Después de almacenamiento a 23°C a lo largo de un mes, la viscosidad y la reactividad de la pasta permanecían inalteradas dentro del intervalo de los valores teóricos.

c) *Mezcla de los componentes A y B del barniz de sellado para la silicona de rellenos*

Se extraen de un cartucho 50 partes del componente A descrito en 7a) y 50 partes del componente B descrito en 7b) y se mezclan homogéneamente a través de una mezcladura estática.

El producto permanece elaborable a la temperatura ambiente durante dos minutos, es decir se puede aplicar con un pincel durante dos minutos, y se endurece por completo en el espacio de 8 minutos después del comienzo de la mezcladura a la temperatura ambiente.

Se obtienen como vulcanizado cuerpos moldeados elásticos y blandos, que alcanzan resistencias al desgarre de 115 N/cm² con una dilatación de 144% al cabo de 48 horas en el ensayo de tracción (DIN 53455).

8. *Unión de adherencia: PMMA - adhesivo de acuerdo con la invención - silicona de acuerdo con la invención*

A partir de un plástico para prótesis que se endurece en frío (polimerizado en frío, polimerizado en caliente y plástico para prótesis colado por inyección) se preparan siguiendo las instrucciones del fabricante dos probetas de dimensiones 40 mm x 12,5 mm x 5 mm (longitud x anchura x espesor), se raspan con papel de lija (grano 240) y se limpian soplando con aire comprimido.

El adhesivo del punto 2 y, para comparación, el adhesivo del producto comercial 2, se aplican con un pincel en capa fina sobre las dos probetas de PMMA limpiadas y se dejan en reposo durante un minuto, para que el disolvente pueda evaporarse por completo.

A continuación, la silicona para rellenos mezclada según el punto 3c) y, para comparación, la silicona para rellenos mezclada del producto comercial 2 se aplican sobre la cara de un probeta de PMMA untada con el adhesivo del punto 2 o del adhesivo de producto comercial 2, respectivamente. La segunda probeta de PMMA se coloca por la cara untada con adhesivo sobre la silicona de la primera probeta de PMMA de manera que se produzca un solapamiento de una superficie cuadrada de 1 cm² entre ambas probetas.

La disposición se carga sobre la superficie de solapamiento con un peso de 500 g durante 15 segundos, y después se conserva durante 15 minutos en un baño de agua a 35°C y, a continuación, durante 16 horas a la temperatura ambiente.

La unión de adherencia de la disposición de probetas se determina en el ensayo de tracción.

La elaboración mecánica de la silicona del relleno que está adherida al plástico de la prótesis con una fresa rotatoria (tipo: Meisinger HM 72 SX número de revoluciones 25000 rpm) es perfectamente posible, incluso en el caso de capas delgadas. Además de ello, en esta elaboración mecánica no se observa ningún desprendimiento de la silicona del relleno respecto del plástico de la prótesis.

Como ponen de manifiesto los valores de la Tabla 2b), el sistema de relleno de acuerdo con la invención (ejemplos de los puntos 2 y 3c) presenta, en comparación con el producto comercial 2, las más altas uniones de adherencia en todos los tres plásticos de las prótesis.

9. *Ensayo de la resistencia de la unión entre el material básico de las prótesis y la silicona del relleno después de soportar una carga alternativa continua*

El ensayo de la carga alternativa continua simula las fuerzas que se ejercen durante el tiempo que se lleva la prótesis, por ejemplo las cargas de la masticación.

Según Haraldson, Karlsson y Carlsson (J Oral Rehab 6, 41-48 (1979)), el portador de una prótesis ejerce sobre un "punto comfortable" una fuerza máxima de 77 N. Si se estima ésta hacia arriba en 100 N (correspondiente apro-

ES 2 170 493 T5

ximadamente a tres veces la fuerza normal de la masticación) y se supone, con una carga por un solo lado sobre la prótesis, una superficie receptora de la presión de 300 mm^2 , resulta un esfuerzo de compresión de aproximadamente $0,3 \text{ N/mm}^2$, que sería el máximo a que estaría expuesta la prótesis o el material del relleno. En el caso de una silicona “blanda” (módulo de elasticidad E , aproximadamente 1 N/mm^2), este valor corresponde a una deformación ε del 30%, que habría de realizarse durante el ensayo de carga alternativa. Para tomar en cuenta el esfuerzo cortante que se produce en la práctica, se aplica simultáneamente a la probeta un esfuerzo cortante γ del mismo orden de magnitud. Como en la realidad, debería tratarse de cargas pulsantes (que oscilan entre cero y un máximo) con una amplitud del esfuerzo de compresión de $0,3 \text{ N/mm}^2$ y, en consecuencia, con una amplitud del esfuerzo cortante de aproximadamente $0,1 \text{ N/mm}^2$ (correspondiente a $\varepsilon = 0,3$ y $\gamma = 0,3$).

La fig. 1 ilustra las variaciones geométricas que experimenta la probeta durante la carga pulsante, estando el plástico blando, sombreado en oscuro, entre dos bloques de PMMA bajo la acción combinada de una carga de compresión y un esfuerzo cortante. Las dimensiones se indican en mm.

Los ensayos se realizan simultáneamente en tres probetas, para poder juzgar una muestra aleatoria representativa con el consumo mínimo de tiempo. La simulación del medio que se da dentro de la boca se realiza regando con agua (37°C). 10^6 cambios de carga que corresponden a 500-1000 días de duración clínica de la función. La calidad de la unión PMMA/plástico blando se determina en la variante de probetas representada del modo más elegante y más sensible en el ensayo de tracción y se enjuicia en comparación directa con las probetas almacenadas en un baño de agua a 37°C durante 48 horas.

Como muestran los resultados de la Tabla 2c, no aparece ningún descenso de la unión de adherencia después de 10^6 cambios de la carga en la resistencia de la unión entre la silicona del relleno (Ejemplo 4.3.c) de acuerdo con la invención y el adhesivo del relleno (Ejemplo 2) de acuerdo con la invención en comparación con los productos comerciales.

La Tabla 3 representa la resistencia al desgarre/unión de adherencia del sistema de relleno de acuerdo con la invención para distintas condiciones de almacenamiento. Como demuestran los valores, no se observa ningún descenso digno de mención de la resistencia al desgarre/unión de adherencia.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1

Investigaciones comparativas relativas a siliconas para rellenos

	Resistencia al desgarre (N/cm ²) ¹⁾			Dilatación (%) ¹⁾			Fuerza manual para la extracción (N) ²⁾
	1 sem. T Amb.	2 sem. 60°C	12 h 100°C	1 sem. T Amb.	1 sem. 60°C	12 h 100°C	
Ejemplo 4.3c)	502	553	556	718	628	582	332
Ejemplo 4.4c)	670	680	680	120	110	105	380
Ejemplo 4.5c)	530	446	482	77	54	39	353
Ejemplo 4.6c)	200	-	-	190	-	-	-
Producto comercial 1 (lote: 587)	138	177	202	351	327	365	757
Producto comercial 2 (lote: 72123)	250	242	300	711	545	586	730
Producto comercial 3 (lote: 01)	210	146	171	651	420	402	396

ES 2 170 493 T5

- 1) Las resistencias al desgarre y las dilataciones se miden en una máquina universal de ensayo de la sociedad Zwick Z010 basándose en DIN 53455 (varillas de hombro S2, velocidad del ensayo 50 mm/min).
 - 2) La fuerza manual para la extracción se determina en un cartucho lleno de 48 ml con mezcladora estática colocada en el ensayo de compresión (velocidad del ensayo 50 mm/min) en una máquina universal de ensayo de la sociedad Zwick Z011 con una fijación especial para el cartucho.
 - 3) Producto comercial 1: Tokuyama Soft Relining de Tokuyama Corp., Tokyo
- Producto comercial 2: Ufi-Gel C de la sociedad VOCO, Cuxhafen
- Producto comercial 3: Mollosil Plus, de la sociedad Detax, Karlsruhe

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 2a)

Investigaciones comparativas relativas a la unión de adherencia entre las siliconas para rellenos y el adhesivo para rellenos

	15 min./35°C		1 sem./60°C		12 h/100°C baño de agua	
	Unión de adherencia tensión a la rotura N/cm ²	imagen de rotura	Unión de adherencia tensión a la rotura N/cm ²	imagen de rotura	Unión de adherencia tensión a la rotura N/cm ²	imagen de rotura
Ejemplo 4.3c)	179	100 %	284	100 %	412	100 %
Producto comercial 1 (lote: 587)	75	100 %	67	100 %	114	100 %
Producto comercial 2 (lote: 72123)	114	60 %	109	100 %	141	70 %
Producto comercial 3 (lote: 01)	101	80 %	132	100 %	233	90 %

Tabla 2b)

Investigaciones comparativas relativas a la unión de adherencia entre las siliconas para rellenos y el adhesivo para rellenos con distintos plásticos para prótesis (medición después de 16 horas de almacenamiento a la temperatura ambiente)

	Polimerizado en frío		Polimerizado en caliente		Plástico para prótesis colado por inyección	
	Unión de adherencia tensión a la rotura N/cm ²	imagen de rotura [%]	Unión de adherencia tensión a la rotura N/cm ²	imagen de rotura [%]	Unión de adherencia tensión a la rotura N/cm ²	imagen de rotura [%]
Ejemplo 4.3.c) Producto comercial 2 (lote: 72123)	186	100	216	100	144	80
	103	100	99	50	111	40

¹ = Paladur, Kulzer

² = Paladon 65, Kulzer

³ = SR Ivocap plus, Ivoclar

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabla 2c

Resistencia de unión entre el material base de las prótesis y la silicona del relleno después de una carga alternativa continua:

	48 h/37°C valor de partida antes de carga alternativa	después de 10 ⁶ cambios de carga
	[MPa]	[MPa]
Ejemplo 4.3c)	2,0	2,1
Producto comercial 1	0,9	0,8
Producto comercial 2	1,8	1,5
Producto comercial 3	1,7	1,2

Tabla 3

Ensayo de esfuerzos en el sistema del relleno tomado de los Ejemplos 4.1c) y 4.3c)

Almacenamiento	Duración [semanas]	tensión a la rotura [N/cm ²] probetas de unión	imagen de rotura [%]	tensión a la rotura varilla de hombro S2 [N/cm ²]
aire ²⁾	5	224	100	483
agua ³⁾	5	200	100	463
saliva ⁴⁾	6	229	100	529
café ⁵⁾	6	243	100	473
agua, saturada de humo de cigarrillo ⁶⁾	5	171	100	584
Fernet Branca ⁷⁾	6	211	100	468
Brandy ⁸⁾	6	194	100	434
agente de limpieza Helon ⁹⁾	5	239	100	493
2-fases ¹⁰⁾	5	221	100	494
Corega para fumadores ¹¹⁾	5	217	100	515
Express ¹²⁾	5	216	100	508
Corega Bio ¹³⁾	5	200	100	528

Tabla 3 (Continuación)

Almacenamiento	Duración [semanas]	tensión a la rotura [N/cm ²] probetas de unión	imagen de rotura [%]	tensión a la rotura varilla de hombro S2 [N/cm ²]
Colutorio Corega ¹⁴⁾	5	196	100	506
Desinfectantes Perform ¹⁵⁾	4	329	100	579
Stamm Z ¹⁶⁾	4	320	100	532
Desinfectantes Lyso P ¹⁷⁾	4	301	100	532
Lyso D ¹⁸⁾	4	274	100	565
Stamm D ¹⁹⁾	4	281	100	521
Cambios de temperatura 50 ²⁰⁾	5	206	100	551

ES 2 170 493 T5

- 1) Los ensayos de esfuerzos se realizaron en cada caso en tres probetas por serie de ensayos, preparadas según el procedimiento del Ejemplo 4.8. La tensión a la rotura se midió en un ensayo de tracción con una máquina universal de ensayo de la sociedad Zwick Z010 (velocidad del ensayo 10 mm/min). La imagen de rotura se juzga visualmente después de la determinación de la tensión de rotura. Una imagen de rotura de 100% significa el caso ideal de una rotura cohesiva pura en la silicona. Después de la rotura se cubren ambos lados de las probetas de PMMA al 100% con silicona. La unión de adherencia entre PMMA y silicona permanece inalterada y completa. Una fracción de 0% corresponde a una rotura adhesiva entre PMMA y silicona. La silicona permanece inalterada. Las imágenes de rotura entre 0 y 100% significan los correspondientes grados en la apreciación.
- 2) Atmósfera normal de referencia 23°C y 50% de humedad del aire según DIN 24823.
- 3) El agua se tiñó con 0,1% de colorante para alimentos. No pudo observarse una coloración de la silicona del relleno y de la zona de pegadura.
- 4) Hidroxietilalmidón al 10% (HEX 200/0,5) en solución isotónica de NaCl de la sociedad Fresenius, N° de lote GC 1011, líquido sin diluir.
- 5) Eduscho Business Daytime, dosificación: 60 g en 1 l de agua, hervido a 100°C.
- 6) Agua saturada con humo de cigarrillos (de la forma Marlboro), N° lote 03111.
- 7) Gold Krone, de la sociedad Nordbrand Nordhausen GmbH, N° de lote L340609, líquido sin diluir.
- 8) Fernet Branca, de la sociedad Fratelli Branca, N° de lote L5891, líquido sin diluir.
- 9) Limpiador de prótesis dentales Helon, de la sociedad Dental Kosmetik GmbH High Dent, Dresden, N° de lote 17063141, dosificación: 3 g en 150 ml de agua (solución al 2%), solución diariamente renovada.
- 10) Limpiador de 2 fases Blend a dent, de la sociedad Wick Pharma, Schwalbach, N° de lote 62368, dosificación: 1 tableta en 150 ml de agua, solución diariamente renovada.
- 11) Tabletas para fumadores Corega, de la sociedad Block Drug Company Inc., Ratingen, N° de de lote 6F03A 1, dosificación: 1 tableta en 150 ml de agua, solución diariamente renovada.
- 12) Granulado de limpieza Blend a dent Express, de la sociedad Wick Pharma, Schwalbach, N° de lote 6145, dosificación: 1 porción en 150 ml de agua, solución diariamente renovada.
- 13) Tabletas Bio Formel Corega, de la sociedad Block Drug Company, Inc., Ratingen, N° de lote T6132, dosificación: 1 tableta por 150 ml de agua, solución diariamente renovada.
- 14) Colutorio Corega, de la sociedad Block Company, Inc., Ratingen, N° de lote 94627, líquido sin diluir.
- 15) Perform, de la sociedad Kettenbach, Eschenburg, dosificación: 40 g en 2 l de agua (al 2%), solución diariamente renovada.
- 16) Stammopur Z, de la sociedad Stamm, Berlín N° de lote 961211, dosificación: solución en agua al 5%, solución diariamente renovada.
- 17) Lysoform P, de la sociedad Dr. H. Rosemann GmbH, N° de lote 101225, dosificación: solución en agua al 6%, solución diariamente renovada.
- 18) Lysoform D, de la sociedad Dr. H. Rosemann GmbH, N° de lote 021306, dosificación: solución en agua al 2,5%, solución diariamente renovada.
- 19) Stammform D, de la sociedad Stamm, Berlín, N° de lote 1041269, dosificación: 10 g en 500 ml de agua (al 2%), solución diariamente renovada.
- 20) En el espacio de 5 semanas las probetas almacenadas en agua se expusieron a cambios de temperatura de +5°C a +60°C y de +60°C a +5°C, respectivamente. No pudo comprobarse ningún deterioro ni de la tensión de rotura ni de la imagen de rotura.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabla 4

Investigaciones comparativas relativas a los barnices de sellado para siliconas de rellenos

	Resistencia al desgarre	Dilatación	Unión de adherencia con la silicona	Unión de adherencia con el adhesivo
Ejemplo 4.6.c)	115	144	100 %	100 %
Producto comercial 1 (lote: 91121 P)	18	80	2)	2)
Producto comercial 2 (lote: 72091)	2)	2)	2)	2)
Producto comercial 3 (lote: 970301/401)	2)	2)	2)	2)

La resistencia al desgarre y la dilatación se miden basándose en DIN 53504 al cabo de 2 días en varillas de hombro S 2. Las propiedades mecánicas des producto comercial 2 y del producto comercial 3, así como en parte del producto comercial 1, son tan insuficientes que no pueden determinarse los datos técnicos.

ES 2 170 493 T5

REIVINDICACIONES

1. Adhesivo para rellenos de la siguiente composición:

5

- | | | |
|----|---|-----------------|
| a) | componente Z del adhesivo como sustancia pura | 0 a 99% en peso |
| b) | copolímero con el componente Z del adhesivo como ingrediente | 0 a 99% en peso |
| c) | copolímero en la mezcla con los materiales de partida de la síntesis procedentes de la polimerización (componente Z del adhesivo, monómero) | 0 a 99% en peso |

10

15 siendo la suma de las fracciones en peso de los componentes a), b) y c) por lo menos de 0,01% en peso y componiéndose la mezcla c) del copolímero con los materiales de partida de la síntesis procedentes de la polimerización, componente Z del adhesivo y monómero, de los siguientes componentes:

20

- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| - el copolímero | 0,1 a 99,9% en peso |
| - el componente Z del adhesivo | 0,1 a 99,9% en peso |
| - el monómero | 0,1 a 99,9% en peso |

25

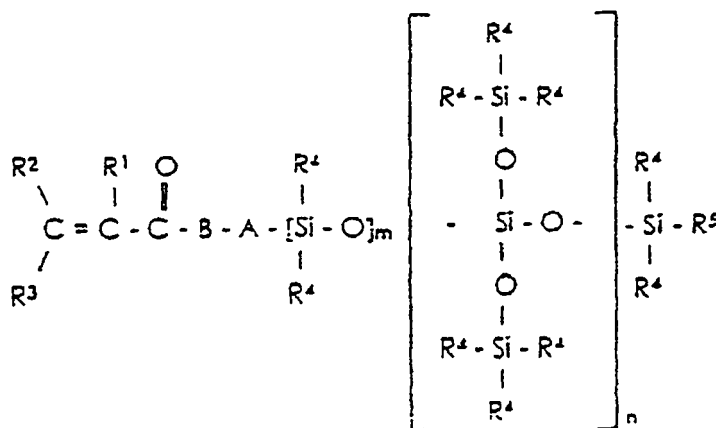
siendo la suma de los tres componentes 100%,

- | | | |
|----|--|---------------------|
| d) | catalizadores para acelerar la formación de la unión de adherencia con la silicona que ha de pegarse | 0 a 10% en peso, |
| e) | disolventes | 1 a 99,99% en peso, |
| f) | colorantes | 0 a 20% en peso, |
| g) | tensioactivos, emulsionantes y estabilizadores | 0 a 20% en peso, |
| h) | organohidrógenosiloxano | 0 a 40% en peso, |
| i) | α, ω -divinilpolidialquil-siloxano | 0 a 40% en peso, |

40

presentando Z la siguiente fórmula general:

45



65

siendo n y m números enteros en el intervalo de cero a 1.000, y representando

R¹: H, halógeno, alquilo, alquilo sustituido, CN,

ES 2 170 493 T5

R², R³: H, halógeno, alquilo, alquilo sustituido y

B = O, S, NH, NR, PH, PR,

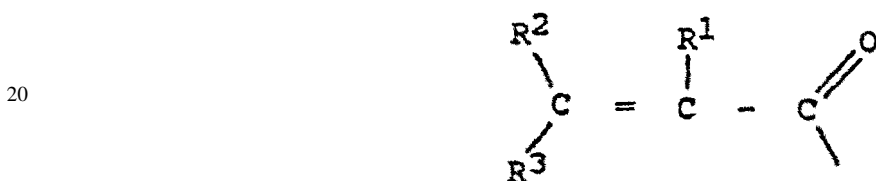
5 A = espaciador, radical de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada, con 0 a 30 átomos de C, que puede contener también un anillo aromático insaturado o cicloalifático,

R⁴ un grupo insaturado y/o uno de los siguientes grupos: alquilo, arilo, aralquilo y grupos alquilo y arilo sustituidos con halógeno, cianoalquilo, cicloalquilo,

10 y

R⁵ puede ser igual a R⁴ o R⁶, componiéndose R⁶ de las unidades estructurales, a saber

15 A, B, unidad de polidialquilsiloxi y de la unidad etilénicamente insaturada:



25 2. Adhesivo para rellenos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como monómeros se emplean metacrilatos y acrilatos, de preferencia metacrilatos monofuncionales o polifuncionales, en particular metacrilato de alquilo, metacrilato de cicloalquilo, metacrilato de isoalquilo, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de decanodiol, dimetacrilato de dodecanodiol, dimetacrilato de bisfenol-A, trimetacrilato de trimetilolpropano, 2,2-bis-4(3-metacriloxi-2-hidroxi)-fenilpropano (bis-GMA), así como productos de reacción de di- y/o tri-isocianatos y metacrilatos que contienen grupos OH.

35 3. Adhesivo para rellenos según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque como disolventes se emplean disolventes orgánicos tales como compuestos aromáticos, bencinas, éteres, ésteres, alcoholes, cetonas, aldehídos, aminas, ácidos carboxílicos, disolventes halogenados, p. ej. cloroformo, y agua, así como las posibles combinaciones de los disolventes antes citados.

40 4. Silicona de 2 componentes para rellenos de la siguiente composición

a1) 0,1 - 80% en peso de organohidrógenopolisiloxanos o sus mezclas con un contenido en SiH de 2,0 - 15,0 mmol/g de SiH referido al polímero, con una viscosidad de 10 a 10.000 mPa.s,

45 a2) 0,1 - 80% en peso de organohidrógenopolisiloxanos o de sus mezclas con un contenido en SiH de 0,03 - 2,0 mmol/g de SiH referido al polímero, con una viscosidad de 10 a 70.000 mPa.s,

b) 1 a 90% en peso de organosiloxanos con dos grupos vinilo en la molécula,

c) 0,0001 a 1,0% en peso de catalizadores, referido al contenido en metal noble puro,

50 d) 0 a 80% en peso de sustancias de carga reforzantes,

e) 0 a 90% en peso de sustancias de carga no reforzantes,

55 f) 0 a 10% en peso de colorantes,

g) 0 a 50% en peso de absorbentes de la humedad,

h) 0 a 70% en peso de organopolisiloxanos, con más de dos grupos vinilo en la molécula,

60 i) 0 a 1,0% en peso de inhibidores,

j) 0 a 90% en peso de resina de silicona MQ sólida o líquida,

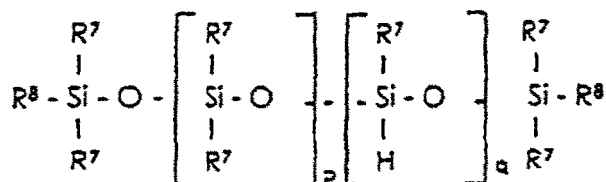
65 k) 0 a 80% en peso de composición,

l) 0 a 10% en peso de tensioactivos, emulsionantes, estabilizadores,

ES 2 170 493 T5

- m) 0 a 90% en peso de sustancias radiopacas,
- n) 0 a 20% en peso de absorbentes/adsorbentes de H₂ o de sustancias que reducen o eliminan el desprendimiento de H₂,
- o) 0 a 50% en peso de plastificantes, aceites neutros, aceites distribuidores, en donde los organohidrogenopolisiloxanos a2) presentan la siguiente estructura:

A. Fórmula estructural de los organohidrogenosiloxanos lineales



con p = 0 a 1500

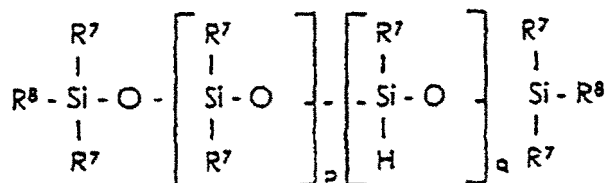
con q = 0 a 1500

con R⁷ = alquilo, arilo, aralquilo y grupos alquilo y arilo sustituidos con halógeno, cianoalquilo, cicloalquilo y cicloalqueniilo.

con R⁸ = H.

5. Silicona de 2 componentes para rellenos según la reivindicación 4, en la que los organohidrogenopolisiloxanos a1) presentan la siguiente estructura:

A. Fórmula estructural de los organohidrogenosiloxanos lineales



con p = 0 a 1500

con q = 0 a 1500

con R⁷ = alquilo, arilo, aralquilo y grupos alquilo y arilo sustituidos con halógeno, cianoalquilo, cicloalquilo y cicloalqueniilo.

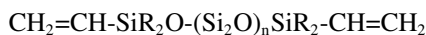
con R⁸ = R⁷, H,

B. resinas MQ que contienen SiH que constan de:

unidades (R⁷)₃SiO_{1/2}, (R⁷)₂(H)SiO_{1/2} y SiO_{4/2}, pudiendo estar presentes también como unidades T el R⁸SiO_{3/2} trifuncional y como unidades D el R⁷R⁸SiO_{2/2} bifuncional,

teniendo R⁷ y R⁸ los significados indicados en A.

6. Silicona de 2 componentes para rellenos según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizada** porque los organopolisiloxanos que contienen vinilo con dos grupos vinilo en la molécula presentan la siguiente fórmula general:



ES 2 170 493 T5

en donde

R = alquilo, aralquilo y grupos alquilo y arilo sustituidos con halógeno, cianoalquilo, cicloalquilo y cicloalqueno, y

n = un número entero con un valor de 21 a 1.500, representando "n" valores calculados teóricamente, que se han calculado a partir del contenido en vinilo determinado experimentalmente, bajo la suposición de que están contenidos dos grupos vinilo por molécula y de que R es metilo.

7. Silicona de 2 componentes para rellenos según una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizada** porque el catalizador representa una sal, un complejo o una forma coloidal de los metales de transición del 8º grupo secundario.

8. Silicona de 2 componentes para rellenos según una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizada** porque los materiales de carga d) de la silicona para rellenos son hidrófobos o hidrófilos y/o porque los materiales de carga d) y/o e) de la silicona para rellenos han sido tratados superficialmente, empleando silanos y/o ácidos grasos que presentan grupos funcionales que pueden reaccionar con los componentes a), b) y c).

9. Barniz de sellado de 2 componentes, en el que los dos componentes se reticulan químicamente a través de una reacción de hidrosililación catalizada por metales nobles, en los que se trata de un organohidrógenopolisiloxano con alto contenido en SiH de 2,0 a 15 mmol/g referido al polímero y de un organohidrógenopolisiloxano con un bajo contenido en SiH de 0,05 a 2 mmol/g referido al polímero, presentando el barniz de sellado una viscosidad de 25 a 10.000 mPa.s, presentando el barniz de sellado de 2 componentes las mismas sustancias constitutivas que la silicona de 2 componentes para rellenos según una de las reivindicaciones 4 a 8, que pueden presentarse en las mismas proporciones porcentuales.

10. Barniz de sellado de 2 componentes según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el barniz de sellado de 2 componentes se presenta dentro de un cartucho.

11. Procedimiento para preparar directamente un relleno, constituido según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque

- el plástico de la prótesis, que debe ser dotado de un relleno, se limpia y/o se raspa,
- a continuación se aplica el adhesivo de 1 componente según una de las reivindicaciones 1 a 3 en un espesor de capa de 0,1 a 500 μm ,
- eventualmente, a continuación se temple a $>30^\circ\text{C}$ durante por lo menos 5 minutos,
- después de evaporarse el disolvente, se aplica la silicona de 2 componentes para rellenos según una de las reivindicaciones 4 a 8,
- durante el tiempo de elaboración de la silicona para rellenos se emprende un moldeado funcional,
- después de endurecida la silicona del relleno tiene lugar una elaboración por corte o fresado y porque las asperezas superficiales originadas en la elaboración se sellan con el barniz de sellado según la reivindicación 9 con un espesor de capa de 0,1 a 1.000 μm .

12. Procedimiento para preparar indirectamente un relleno, constituido según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque

- el plástico de la prótesis, que debe ser dotado de un relleno, se limpia y/o raspa,
- a continuación se aplica el adhesivo de 1 componente según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3 en un espesor de capa de 0,1 a 500 μm ,
- eventualmente, a continuación se temple a $>30^\circ\text{C}$ durante por lo menos 5 minutos,
- después de evaporar el disolvente, se aplica la silicona de 2 componentes para rellenos según por lo menos una de las reivindicaciones 4 a 8,
- después de endurecerse la silicona del relleno, tiene lugar una elaboración por corte o fresado y
- las asperezas superficiales originadas por la elaboración se sellan con el barniz de sellado según la reivindicación 9 con un espesor de capa de 0,1 a 1.000 μm .

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 ó 12, **caracterizado** porque el adhesivo se emplea en forma líquida o disuelta según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3.

ES 2 170 493 T5

14. Sistema de relleno, **caracterizado** porque contiene un adhesivo para rellenos según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, una silicona de 2 componentes para rellenos según por lo menos una de las reivindicaciones 4 a 8 y un barniz de sellado según por lo menos una de las reivindicaciones 9 ó 10.

5 15. Relleno, **caracterizado** porque se prepara a partir de un adhesivo para rellenos según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, una silicona de 2 componentes para rellenos según por lo menos una de las reivindicaciones 4 a 8 y un barniz de sellado según por lo menos una de las reivindicaciones 9 ó 10.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

