



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 321 281**

(51) Int. Cl.:
A61K 6/10 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **02716081 .1**
(96) Fecha de presentación : **24.01.2002**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1353625**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2003**

(54) Título: **Materiales miscibles en un mezclador y endurecibles en dos etapas.**

(30) Prioridad: **25.01.2001 EP 01101713**
17.02.2001 DE 101 07 519

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.06.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.06.2009

(73) Titular/es: **Kettenbach GmbH & Co. KG.**
Im Heerfeld 7
35713 Eschenburg, DE

(72) Inventor/es: **Bublewitz, Alexander;**
Reber, Jens-Peter y
Nagel, Ulrich

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales miscibles en un mezclador y endurecibles en dos etapas.

5 Son objeto de la presente invención los sistemas multicomponente, componentes, mezclas y procedimientos para la toma de impresiones.

10 Las siliconas reticulantes por adición utilizan la hidrosililación catalizada por metales (nobles) entre un polidimetilsiloxano vinil-terminado (B) y un polimetilhidrogensiloxano (C) para la construcción de una red tridimensional. El grupo SiH del polimetilhidrogensiloxano se añade además al grupo Si-vinil con formación de un puente de etileno. Tan pronto se ponen en contacto los componentes A, B y C, comienza inmediatamente la reacción de reticulación. Para producir condiciones de procesamiento que satisfagan al usuario, las siliconas reticulantes por adición se conservan como materiales bicomponente en forma de componentes independientes 1 y 2 y sólo se mezclan poco antes de la aplicación.

15 El componente 1 contiene, junto a los vinilorganopolisiloxanos (B), el catalizador de metal (noble) (A) (generalmente catalizador de platino) necesario para la reacción de reticulación. El componente 2 contiene obligatoriamente polimetilhidrogensiloxano (C) como reticulante y, si fuera necesario, vinilorganopolisiloxano.

20 Para el ajuste del tiempo de trabajo y/o vida de la mezcla de estas siliconas bicomponente reticulantes por adición se emplean los llamados inhibidores, que intervienen en el ciclo de catálisis y controlan, por tanto, la velocidad de reacción.

25 Son ejemplos de estos inhibidores citados anteriormente: benzotriazol, etinilciclohexanol, organopolisiloxanos de cadena corta conteniendo vinilo como diviniltetrametildisiloxano y siloxanos cíclicos conteniendo vinilo como tetra-viniltetrametilciclotetrasiloxano, dietilmaleato y n-octilsilano ($C_8H_{17}SiH_3$).

30 Como inhibidores se emplean adicionalmente, como, por ejemplo, en la DE19837855 A1 ó WO97/40102, compuestos alquílicos o compuestos dialquínílicos de cadena corta, que complejen o quelaten a los catalizadores de platino.

35 La reticulación de las siliconas reticulantes por adición correlativa a la hidrosililación reacciona muy sensiblemente a los venenos catalíticos, como los compuestos de nitrógeno, fósforo o azufre, tal y como se encuentran en los compuestos orgánicos, como por ejemplo, aminoácidos o, por ejemplo, en los guantes de látex. Es decir, la reacción de fraguado se retarda al entrar en contacto con estos venenos catalíticos y, en el peor de los casos, se agota.

40 Las siliconas reticulantes por adición encuentran amplia aplicación en la técnica al emplearlas como materiales de impresión (por ejemplo, construcción de maquetas), masas de moldeo para la industria electrónica y del automóvil, materiales sellantes para la industria de la construcción y del automóvil (ver Andreas Tomanek, "Siliconas y Técnica", 1990, Editorial Hanser Munich; W. Noll, "Química y Tecnología de las Siliconas", 1968, Editorial Chemistry; Siliconas "Química y Tecnología", 1989, Editorial Vulkan, Essen).

En la odontología se emplean con éxito las siliconas reticulantes por adición para la toma de impresiones dentales, registro de mordidas y para el rebase de prótesis dentales.

45 En caso de empleo como material de impresión dental, pueden utilizarse diferentes técnicas de impresión:

- Técnica de impresión monofase (monofásica y en un tiempo),
- Técnica de sándwich (bifásica y en un tiempo),
- Técnica de dos fases (bifásica y en un tiempo) y
- Técnica de corrección de la impresión (bifásica y en dos tiempos diferentes).

55 En la técnica de sándwich y de corrección de la impresión se emplean dos materiales de impresión de silicona con diferentes consistencias de mezcla (ISO 4823).

60 En el primer paso se alimenta además un material portador amasable (putty) a la cubeta de impresión de confección y en un segundo paso se recubre con una silicona que fluya finamente. Esto ocurre en la técnica de sándwich al mismo tiempo durante el tiempo de trabajo de ambos materiales, después se aplican ambos materiales al mismo tiempo a la boca del paciente.

65 En la técnica de corrección de la impresión se deja endurecer el material putty amasable como material de pre-impresión en la boca del paciente, se recorta tras la extracción de la boca y en un segundo paso posterior se recubre con material que fluya finamente y se deja endurecer de nuevo en la boca del paciente.

El material portador (putty) se emplea conforme al estado actual de la técnica (Dr. Bernd Wöstmann, tesis doctoral 1992, "Respecto al Estado Actual de la Impresión en la Odontología", Universidad de Münster; J. Wirz, "Impresio-

nes en la Práctica Odontológica”, 1993, Editorial Gustav Fischer) predominantemente como material amasable. Esto ofrece la ventaja de que, durante la toma de impresiones, se genera una mayor presión dinámica en la cuchara. En la técnica de sándwich esto conlleva que el material corrector que fluye finamente se introduzca en estrechas cavidades y en el sulcus y garantice, por tanto, una impresión de gran precisión.

Durante la toma de pre-impresiones del material de impresión correctora, el material portador amasable debido a su viscosa consistencia tiene la ventaja de que fluye menos finamente y, por tanto, tiene más espacio disponible para los pasos de impresión de corrección temporalmente posteriores con material que fluya finamente.

Para generar espacio adicional para el material corrector empleado en el paso posterior, puede ser necesario cortar el material portador endurecido, es decir en la pre-impresión se truncan los espacios interdetales impresos y se ponen canales de drenaje.

El material portador endurecido tiene que tener, por este motivo, una buena cortabilidad, por ejemplo, con un escalpelo.

En caso contrario, se originarían en este paso prensados del material portador (Prof. Dr. Wöstmann, Uni Gießen: “Respecto al Estado Actual de la Impresión en la Odontología”, Münster 1992).

El material portador (putty) empleado para las técnicas de impresión citadas anteriormente tiene, sin embargo, los siguientes inconvenientes para el usuario:

La dosificación se lleva a cabo con cubetas dosificadoras con las que se extrae el material amasable con dificultad de las dosis de reserva con un gasto energético relativamente alto. A continuación, se amasan los componentes de diferentes colores con una horquilla de mezcla o con la mano hasta obtener una masa homogénea. Esta operación es también más o menos complicada y, en caso de empleo de una horquilla de amasado, se lleva a cabo con un alto gasto energético. De este tipo de dosificación y mezcla se pueden plantear los siguientes errores:

- existe el riesgo de una dosificación errónea y
- existe el riesgo de una mezcla no homogénea de ambos componentes.

Ambos factores conducen a una reticulación insuficiente, de forma que no se siga siendo preciso en la fabricación de modelos.

Durante la dosificación de materiales de pre-impresión amasables (Putties) existe el riesgo de contaminación de los componentes con los, en cada caso, otros componentes. Conforme a la experiencia no se pueden evitar los errores de aplicación, a pesar de la codificación cromática.

El usuario confunde con frecuencia la cubeta dosificadora o las tapas de los recipientes de los componentes 1 y 2d o los agarra con dedos y/o guantes contaminados en el recipiente. Los materiales de impresión contaminados de este modo son inútiles para el empleo ulterior; presentan por ejemplo, zonas fraguadas en forma de grumos.

Durante el proceso habitual de mezclado de materiales de pre-impresión amasables (Putties) manualmente, existe el riesgo de que se extraigan venenos catalíticos de la piel del usuario o de sus guantes protectores, que puedan conducir a un retardo en el fraguado o, en el peor de los casos, a un impedimento del fraguado del material de impresión.

Se conocen comercialmente los llamados materiales putty-cartridge (por ejemplo, Reporsil Quixx Putty, Fab. Dentsply Caulk), que pueden procesarse con los sistemas comerciales de mezcla y dosificación y que pueden emplearse alternativamente a los materiales de pre-impresión amasables. Son materiales de fluencia fina a compacta según la ISO 4823, que, ya durante el tiempo de trabajo, muestran un grado de reticulación relativamente alto debido a su característica de reticulación rápida. Esto conlleva que la consistencia inicial de viscosidad fina a compacta aumente fuertemente durante el tiempo de trabajo y que durante la toma de impresiones se transmita al usuario la sensación de un material putty (alta presión de contacto).

Estos materiales de impresión tienen el inconveniente de que el tiempo total de trabajo para el dentista es muy limitado. Al superar los tiempos de trabajo predefinidos o para una temperatura ambiente ligeramente elevada existe el riesgo de que el material de impresión haya formado ya porciones altamente elásticas o, en caso extremo, se haya endurecido ya, de forma que las impresiones queden muy falseadas por las tensiones endógenas, fuerzas de reajuste y prensados y sean, por tanto, inútiles.

Es un objetivo de la presente invención preparar materiales de impresión miscible en un mezclador en un mezclador a base de polidimetilsiloxanos reticulantes por adición, que puedan extraerse, debido a sus consistencias de mezcla de viscosa fina a viscosa compacta en la fase inicial, de los sistemas automáticos de mezcla y dosificación recientemente desarrollados y, debido a su mecanismo de reacción en dos etapas, pasen, en un primer paso de reacción durante y después del tiempo de mezcla, a una segunda consistencia de mezcla con viscosidad elevada.

ES 2 321 281 T3

En un segundo paso de reacción, tras un tiempo de trabajo ajustable, durante el que se toma una impresión, el material de impresión debería endurecerse completamente hasta alcanzar un estado final elástico, en el que se retiene un resultado de impresión.

Por material de impresión miscible en un mezclador ha de entenderse un material de impresión multicomponente, que pueda descargarse, por ejemplo, de un cartucho bicomponente-monovía a través de un mezclador estático, por ejemplo, del Fab. Mixpac (Keller EP 0 615 787 A1, EP 0 730 913 A1) o de bolsas tubulares laminares en cartuchos de doble cámara multivía por medio del mezclador dinámico, por ejemplo, en el aparato "Mixstar" del Fab. DMG-Mühlbauer (PCT/EP 98/01993 y PCT/EP 98/01858) o en el aparato "Pentamix I" y/o "Pentamix II" del Fab. Espe (EP-A-0492413 y EP-A-0492412).

Los materiales de impresión, que al inicio del tiempo de mezcla según la ISO 4823 se encuentren en el rango de consistencia de > 26 mm, particularmente > 30 mm, pueden cumplir el requisito de la miscibilidad.

El problema técnico que sirve de base a la invención consiste en producir un material de impresión que evite los inconvenientes mostrados anteriormente y proporcionar un procedimiento, que permita de manera sencilla y eficaz la impresión de artículos a moldear. Existía particularmente el problema de proporcionar un material de impresión multicomponente que pueda mezclarse bien y simplemente y sea miscible en un mezclador, que resulte apropiado para la toma de impresiones y pase a un estado sólido elástico.

Estos problemas se resuelven sorprendentemente con la preparación de un sistema multicomponente para la toma de impresiones, que contenga

(a) al menos un compuesto con al menos dos grupos alquénil,

(b) al menos un polisiloxano organohidrogenado y

(c) al menos un catalizador de hidrosililación,

caracterizado por contener

(d1) al menos un compuesto polimérico con al menos un grupo alquínil y/o

(d2) al menos un compuesto con al menos una unidad estructural Si - OR, siendo R = H, alquil, alcoxialquil o acil, y cuando un compuesto (d2) con al menos una unidad estructural Si - OR,

(e) al menos un catalizador de condensación y/o reticulante de condensación.

Se prefiere además la preparación de un sistema multicomponente para la toma de impresiones con al menos dos componentes A y B,

conteniendo el componente A

(a) al menos un compuesto con al menos dos grupos alquénil y

(b) al menos un polisiloxano organohidrogenado,

así como

(d1) al menos un compuesto polimérico con al menos un grupo alquínil y/o

(d2) al menos un compuesto con al menos una unidad estructural Si - OR, siendo R = H, alquil, alcoxialquil o acil,

conteniendo el componente B

(c) al menos un catalizador de hidrosililación y el componente A y/o B, cuando haya un compuesto

(d2) con al menos una unidad estructural Si - OR,

(e) al menos un catalizador de condensación y/o reticulante de condensación.

ES 2 321 281 T3

Los compuestos (a), (b) y (d1) son compuestos individuales.

Los componentes A y/o B conformes a la invención pueden contener adicionalmente

- 5 (f) inhibidores de las reacciones de condensación de catalizadores de condensación y/o reticulantes de condensación con compuestos conteniendo unidades estructurales Si - OR, siendo R = H, alquil, alcoxialquil o acil,
- (g) agentes liberadores de agua
- 10 (h) agentes secantes
- (i) sustancias portadoras inertes,
- 15 (j) compuestos para la inhibición de la reacción de hidrosililación,
- (k) materiales de relleno de refuerzo,
- (l) materiales de relleno no de refuerzo y/o
- 20 (m) auxiliares.

El objetivo que sirve de base a la invención se resuelve empleando un mecanismo de reacción en dos etapas, que comience durante y después del mezclado de los componentes A y B y que utilice la diferente reactividad durante la reticulación por adición de los grupos alquénil y alquínil frente a los grupos SiH y/o los diversos mecanismos de reacción durante la reticulación por adición entre grupos alquénil y SiH frente a la reticulación por condensación de grupos Si - OR, siendo R = H, alquil, alcoxialquil o acil, con catalizadores de condensación.

Se ha descubierto sorprendentemente para la combinación de la reacción de hidrosililación de grupos Si vinil y Si etinil, que

- a) la reacción transcurre de manera temporalmente sucesiva y es, por tanto, apropiada para su empleo en materiales de impresión endurecibles en dos etapas;
- 35 b) los reactivos pueden repartirse en un material multicomponente, particularmente bicomponente, en los componentes individuales, por ejemplo, cartuchos de doble cámara o bolsas tubulares laminares, de forma que estos sean resistentes al almacenamiento durante un periodo de tiempo de al menos 12 meses a temperatura ambiente, es decir, no presentan ninguna pérdida de reactividad.

Se ha descubierto sorprendentemente para la combinación de la reacción de condensación (hidroxipolisiloxano con catalizadores de condensación, como por ejemplo, ortoéster de titanio) con la reacción de hidrosililación (Si vinil y/o Si etinil con polisiloxanos organohidrogenados en presencia de catalizadores de Pt), que

- a) las reacciones transcurren de manera temporalmente sucesiva, al emplear los inhibidores apropiados;
- 45 b) las reacciones transcurren de manera independiente, sin que los reactivos actúen negativamente sobre la reactividad de, en cada caso, las otras reacciones;
- c) los reactivos pueden repartirse en un material multicomponente, particularmente bicomponente, en los componentes individuales, por ejemplo, cartuchos de doble cámara o bolsas tubulares laminares, de forma que estos sean resistentes al almacenamiento durante un periodo de tiempo de al menos 12 meses a temperatura ambiente, es decir, no presenten ninguna pérdida de reactividad ni reducción de las propiedades mecánicas en el vulcanizado.
- 50 d) el rango de concentraciones de los alcóxidos metálicos utilizados puede seleccionarse de forma que no aparezca, en la operación práctica, es decir, en el empleo en cartuchos y bolsas tubulares, ningún bloqueo de los canales de salida o "silicatación" debida a la entrada de la humedad ambiental.
- 55

Además, los componentes se seleccionan preferentemente de forma que las reacciones de condensación y de hidrosililación se verifiquen a de 10 a 40°C, de forma que las reacciones puedan efectuarse particularmente a la temperatura de la boca y a temperatura ambiente.

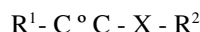
Los compuestos alquílicos (d1) empleados conforme a la invención son compuestos poliméricos (de cadena larga). El motivo de esto es que, en una primera reacción relativamente rápida, en la que el compuesto alquínico reacciona con compuestos Si-H, la viscosidad de la mezcla debería aumentar claramente. Esto sólo se logra, cuando el compuesto alquínico tiene una cierta longitud de cadena. "Polímeros" significa, por tanto, en el sentido de la invención: cuando el compuesto alquínico es esencialmente un polisiloxano, y son, por ejemplo, compuestos con al menos 20, preferentemente 50, de manera especialmente preferente 500 unidades Si-O. Cuando el compuesto alquínico sea

esencialmente un compuesto hidrocarbonado, se preferirán, por ejemplo, aquellos con al menos 15, preferentemente 20, particularmente 25 átomos de carbono. Los compuestos hidrocarbonados elevan generalmente la viscosidad más fuertemente que los compuestos de polisiloxano de longitud comparable. La proporción de compuestos alquílicos en el material de impresión asciende preferentemente a, al menos, un 1%, de manera especialmente preferente a, al menos, un 2 ó 5%.

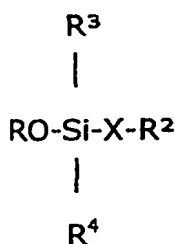
La concentración del compuesto alquínico y la longitud de cadena del compuesto alquínico están en relación recíproca con la selección de la mezcla. Cuanto mayor sea la longitud de la cadena, menor tendrá que seleccionarse la concentración de compuesto alquínico. Por el contrario, puede alcanzarse el aumento de viscosidad deseado cuando se seleccione una concentración relativamente alta de un compuesto alquínico polimérico con una longitud de cadena relativamente corta.

Aquí no se pueden emplear, conforme a la invención los compuestos dialquínicos de cadena corta conformes al estado actual de la técnica (por ejemplo, DE 19837855 A1) como inhibidores para la quelatación de Pt u otros metales. Las longitudes de cadena preferentes para estos inhibidores son de C₆ a C₈, ya que sólo entonces se obtiene un buen efecto quelatante. Estos inhibidores podrían no originar ningún aumento significativo de la viscosidad debido a las cortas longitudes de cadena.

En los modos de ejecución preferentes, el compuesto alquínico (d1) del componente A es



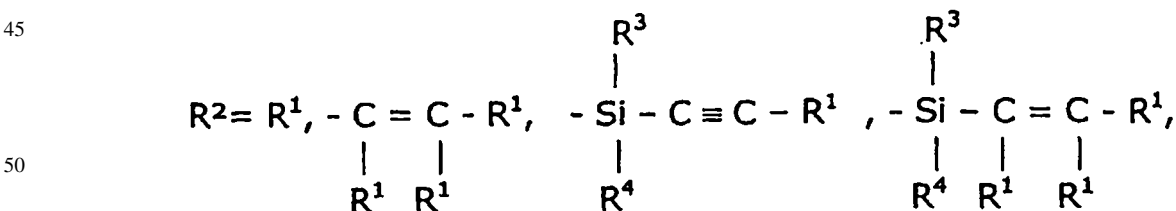
y el compuesto de Si - OR conforme a (d2) es



con

R = H, alquil, alcoxialquil o acil;

R¹ = alquil, aril, arilalquil, grupos alquílicos y arílicos halógeno-sustituídos, cianalquil, cicloalquil, cicloalquénil, particularmente H-, OH-, alcoxi, acil, así como combinaciones de estos,



- C ≡ C - R¹;

R³ = alquénil, alquínil, halógeno, aril, alquilaril, H-, grupos alquílicos y arílicos halógeno-sustituídos, particularmente alquil, alcoxi y hidroxil, así como combinaciones de estos;

ES 2 321 281 T3

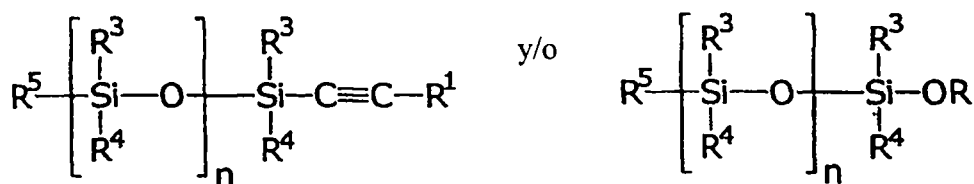
$R^4 = R^3$, o R^4 diferente de R^3 , siendo R^4 particularmente alcoxi, hidroxil, alquil, metil, alquínil, etínil o combinaciones de estos; y

X = polisiloxano, éster del ácido oligosilícico, éster del ácido polisilícico, poliéter, hidrocarburos poliméricos, poliéster y copolímeros de los compuestos citados anteriormente.

En los polímeros puede haber cadenas laterales poliméricas y/o pueden encontrarse los radicales R^1 y/o R^2 . La cadena puede contener grupos alquénil o alquínil.

Los compuestos, en los que R = alquil, alcoxialquil o acil se emplean preferentemente, cuando haya catalizadores de Sn.

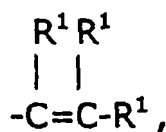
En el componente A puede haber, como compuestos conformes a (d1) o (d2), particularmente aquellos de Fórmula estructural



con $n = 7 - 6000$, preferentemente de 20 a 6000, particularmente de 100 a 6000,

teniendo R y de R^1 a R^4 los significados indicados anteriormente,

$R^5 = -C \equiv C - R^1$, H-, alquil-, aril-,

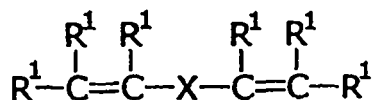


alquilaril-, halógeno, -OH,

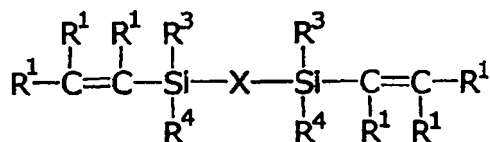
grupos alquílicos y arílicos halógeno-sustituidos, -OR, aminoalquil, epoxi, cianalquil, cicloalquil-, alquilhidroxil, metacrilato, acrilato, mercaptoalquil, carboxilato, carboxialquil o anhídrido succínico.

Estos compuestos se pueden elaborar por procedimientos conocidos gracias a la EP0639622 B1, EP0959095 A2, EP0926206A2, DE19822679 A1 y DE19757308 A1.

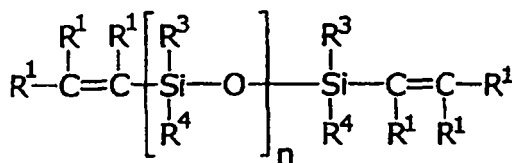
Son compuestos alquénlicos (a) preferentes del componente A aquellos con la estructura



y/o



y/o

con $n = 0 - 6000$ seleccionándose los radicales R^1 , R^2 , R^7 , R^4 y X tal y como se ha indicado anteriormente.

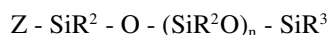
El compuesto alquénflico (a) preferente puede ser también un dendrímero de silano con grupos alquénil terminales.

Los polisiloxanos organohidrogenados (b) preferentes, contenidos en el componente A, son polialquil-, poliaril- y polialquilaril-, polihaloalquil-, polihaloaril- o polihaloalquilaril-siloxanos. Pueden encontrarse como oligómeros o polímeros en forma lineal, ramificada o cíclica o como resina QM y tener al menos un enlace Si-H.

Como catalizadores de condensación y/o reticulantes de condensación (e) se emplean preferentemente, en el componente B, alcóxidos de aluminio, alcóxidos de antimonio, alcóxidos de bario, alcóxidos de boro, alcóxidos de calcio, alcóxidos de cerio, alcóxidos de erbio, alcóxidos de silicio, alcóxidos de galio, alcóxidos de germanio, alcóxidos de hafnio, alcóxidos de indio, alcóxidos de hierro, alcóxidos de lantano, alcóxidos de magnesio, alcóxidos de neodimio, alcóxidos de samario, alcóxidos de estroncio, alcóxidos de tantalio, alcóxidos de titanio, alcóxidos de estaño, alcóxidos de vanadio, alcóxidos de itrio, alcóxidos de zinc, alcóxidos de zirconio, compuestos de titanio o zirconio, particularmente alcóxidos de titanio, zirconio y hafnio, así como alcóxidos de dos metales, quelatos y oligo- y policondensados de los alcóxidos descritos anteriormente, diacetato de dialquilestaño, octoato de estaño(II), diacilato de dialquilestaño, óxido de dialquilestaño y alcóxidos de dos metales. Los alcóxidos de dos metales son aquellos alcóxidos, que contienen dos metales diferentes en una razón determinada. Se emplean particularmente: tetraetilato de titanio, tetrapropilato de titanio, tetraisopropilato de titanio, tetrabutilato de titanio, tetraisooctilato de titanio, isopropilato-triosteaurilato de titanio, triisopropilato-esteaurilato de titanio, diisopropilato-diesteaurilato de titanio, tetrapropilato de zirconio, tetraisopropilato de zirconio, tetrabutilato de zirconio. Adicionalmente pueden utilizarse titanatos, zirconatos y hafnatos, como los descritos en la DE4427528 C2 y EP0639622 B1.

Como catalizadores de hidrosilación (c) se emplean, en el componente B, metales de transición del 8º subgrupo, preferentemente platino, paladio y rodio o sus sales, complejos y coloides, preferentemente complejos de platino y sales del ácido hexacloroplatónico, particularmente complejo platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3 tetrametildisiloxano.

Como inhibidores de las reacciones de condensación (f) se emplean, en el componente A, di-, tri-, oligo- y poli-dialquilsiloxanos de Fórmula general



o



siendo $\text{Z} = \text{OH}$ ó NR^2 , siendo R radicales hidrocarburo iguales o diferentes, si fuera necesario sustituidos, como alquil-, alquénil-, aril- o alquínil- y $n = 0$ ó un número entero de 1 a 100.

Se pueden emplear además dioles alifáticos, diaminas, difosfanos, poliaminas, polifosfanos o polioles, poliéteres OH-, NH- ó PR-funcionales u otros compuestos quelatantes.

Como agentes liberadores de agua (g) se emplean, en el componente A, preferentemente materiales inorgánicos de relleno, conteniendo humedad residual retenida sobre su superficie o agua integrada en su red cristalina, zeolitas, materiales de relleno humedecidos selectivamente o sustancias orgánicas con un contenido definido en agua.

Los agentes secantes (h) preferentes en los componentes A y/o B son zeolitas, materiales de relleno secos o compuestos orgánicos que absorban agua como oxazolidinas y sales alcalinas del ácido poli(met)acrílico (superabsorbentes).

Como sustancias portadoras inertes (i) se emplean preferentemente aceites minerales, hidrocarburos ramificados, vaselinas, ésteres, ésteres del ácido ftálico, acetiltributilcitrato, óxidos de polialquilenos y poliésteres y sus copolímeros.

ES 2 321 281 T3

Como compuestos para la inhibición de la reacción de hidrosililación (j) se emplean organopolisiloxanos de cadena corta de Fórmula general



siendo R radicales hidrocarburo iguales o diferentes, si fuera necesario sustituidos, como alquil-, alquenil-, aril-, alquini-, alquenil-, así como alquini-terminados radicales siloxano, y

$n = 0$ ó un número entero de 1 a 6

También pueden emplearse siloxanos cíclicos conteniendo vinilo, como por ejemplo, tetraviniltetrametilciclotetra-siloxano o dobles o triples enlaces terminales conteniendo, compuestos hidroxílicos orgánicos, dietilmaleato, alquilsilano, arilsilano, alqueniilsilano, alquiniilsilano, benzotriazol, compuestos con unidad estructural 1,4-enino, compuestos con unidad estructural 1,3-enino como 2-metil-1-hexen-3-inos, etil-3-(trimetilsilil) propinoato, bis-(feniletinil)dime-tilsilano, diinos como decadiinos o dodecadiinos, poliinos, dienos, polienos como decatrieno, (1,3-dioxan-2-il-etinil)trialquilsilano, 1,4-diviniltetrametildisililetano, aminas o fosfanos.

Como materiales de relleno de refuerzo (k) se emplean, en el componente A y/o B, preferentemente materiales de relleno activos y altamente dispersos como dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de zinc, preferentemente ácido silícico precipitado u obtenido pirogénicamente, opcionalmente presentes en forma hidrófila o hidrófoba; o materiales minerales de relleno fibrosos, como wolastonita, o materiales fibrosos sintéticos de relleno como las fibras de vidrio, fibras cerámicas o fibras plásticas. La superficie BET de estas sustancias es preferentemente $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Como materiales de relleno no de refuerzo (I) son óxidos metálicos, hidróxidos de óxidos metálicos, óxidos mixtos o hidróxidos mixtos, preferentemente dióxido de silicio, particularmente en forma de cuarzo y sus modificaciones cristalinas, sílice de cuarzo, así como óxido de aluminio, óxido de calcio, hidróxido de aluminio, así como carbonato cálcico, diatomita, tierra de diatomeas, talco, vidrios molidos y materiales de relleno a base de plástico, por ejemplo, polimetilmetacrilato, policarbonato, cloruro de polivinilo, polvo de resina de silicona o polvo a base de compuestos fluoroorgánicos, estando los materiales de relleno no de refuerzo, si fuera necesario, tratados superficialmente (revestidos). El tratamiento superficial puede realizarse, por ejemplo, con silanos y ácidos grasos, que pueden tener grupos funcionales (por ejemplo, vinil-, alil-, -SiH). Son también apropiados como materiales de relleno no de refuerzo las esferas huecas, esferas macizas y fibras orgánicas o inorgánicas. También pueden emplearse partículas macizas o huecas de plástico, por ejemplo, también en forma esférica, sobre cuya superficie se incrustan partículas de material de relleno inorgánico. La superficie BET de los materiales de relleno no de refuerzo es preferentemente $< 50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Los auxiliares (m) son colorantes, tensoactivos, opacificadores, agentes matificantes, por ejemplo, dióxido de titanio o óxido de zinc, plastificantes, adsorbentes/adsorbentes de hidrógeno, sustancias radio-opacas o resinas MQ organosiliconadas con grupos Si-vinil, Si-OR, Si-etinil- y/o SiH-.

El material de impresión puede tener propiedades hidrófilas, por ejemplo, cuando se añadan tensoactivos como auxiliares o cuando haya grupos poliéter contenidos.

En los componentes A y/o B puede haber también sustancias para el ajuste del rango de pH. Entre ellas se cuentan preferentemente: ácido acético, ácido cítrico, acetiltributylcitrato, ácido ascórbico, materiales de relleno de refuerzo o no de refuerzo ácidos, sistemas tampón ácidos como los tampones ácido acético/acetato sódico o tampones ácido cítrico/citrato, así como materiales de relleno de refuerzo o no de refuerzo alcalinos, como por ejemplo, hidróxido de aluminio, sistemas tampón alcalinos, como por ejemplo, tampones carbonato/bicarbonato, o resinas alcalinas o ácidas de intercambio iónico.

La invención hace referencia a también una mezcla de los componentes. La mezcla conforme a la invención pasa, después del mezclado de los componentes, a una primera etapa de una consistencia inicial más fina a una fase plástica más viscosa, en la que el material se somete a una alta presión de estampado durante la impresión dental en la cubeta de impresión y en una segunda etapa se endurezca hasta su forma elástica final.

Las mezclas preferentes conforme a la invención tienen, al principio del proceso de mezcla, en un primer estado, una consistencia apropiada para el mezclado de $> 26 \text{ mm}$, preferentemente $> 30 \text{ mm}$ (según la ISO 4823), después de lo que las mezclas pasan, mediante reacciones de condensación de grupos SiOR y/o mediante reacciones de hidrosililación de grupos alquini- con grupos SiH, a un segundo estado más viscoso con una consistencia de $< 35 \text{ mm}$, preferentemente $< 30 \text{ mm}$ (según la ISO 4823). Esta consistencia se mantiene durante un periodo de tiempo de al menos 15 s, preferentemente de al menos dos minutos. Las mezclas pasan posteriormente mediante una reacción de hidrosililación de grupos alquenil con grupos SiH, tras el endurecimiento, a un tercer estado elástico sólido. La secuencia de reacción citada anteriormente puede recorrerse en sentido contrario.

Para los materiales endurecibles en dos etapas conformes a la invención, esto significa que la primera etapa de reacción, es decir, la transición de la consistencia miscible en un mezclador $> 26 \text{ mm}$, particularmente $> 30 \text{ mm}$, a una consistencia más viscosa $< 35 \text{ mm}$, particularmente $< 30 \text{ mm}$ puede ajustarse temporalmente de forma que la

degradación de la consistencia (aumento de la viscosidad) tenga lugar durante y después del tiempo de mezcla conforme a ISO 4823. El material conforme a la invención se reparte además más favorablemente directamente después del proceso de mezclado, cuando la primera reacción aún no haya transcurrido o sólo en pequeña medida. De este modo no se obstruyen, por ejemplo, los mezcladores estáticos o dinámicos de los sistemas manuales de mezcla o dosificación con, por ejemplo, material de impresión amasable. Sólo después de salir del mezclador aparece entonces el claro aumento de la viscosidad a través de la primera etapa de reacción del mecanismo de reacción en dos etapas. Sin embargo, cuando el material conforme a la invención se seleccione de forma que el material de mayor viscosidad pueda descargarse aún al finalizar la primera etapa de reacción, el reparto puede realizarse también durante o tras la conclusión de la primera etapa de reacción.

Los dos componentes individuales A y B tienen preferentemente consistencias >26 mm, particularmente >30 mm. De este modo se logra que la mezcla de ambos componentes inmediatamente tras el inicio del proceso de mezclado, es decir, cuando la primera reacción aún no haya empezado o sólo de manera poco significativa, tenga una consistencia >26 mm, particularmente >30 mm. Por otro lado, también puede darse el caso de que uno de los dos componentes tenga una menor consistencia y el otro componente una mayor consistencia, cuando ambos componentes se coordinan de forma que, inmediatamente después del comienzo del proceso de mezclado, haya una consistencia de la mezcla >26 mm, particularmente >30 mm.

La invención comprende las mezclas multicomponente tras el proceso de mezclado, en todos los estados descritos y tras el endurecimiento. La mezcla en el tercer estado, es decir, en el estado endurecido, cumple preferentemente los requisitos, planteados según la ISO 4823 para un material de impresión elastomérico en estado endurecido, como por ejemplo, la recuperación tras la deformación.

La modificación de la consistencia de una mezcla multicomponente conforme a la invención se ilustra ejemplarmente en la Fig. 1, en forma idealizada:

En la Fig. 1 se representa la consistencia en mm según la ISO 4823 frente al tiempo tras el proceso de mezclado de los componentes A y B. En base a la cinética se pueden distinguir claramente dos pasos de reacción A y B y tres estados de consistencia, que se mantienen estables durante un cierto periodo de tiempo:

- 1) 1^{er} estado, consistencia apropiada para el mezclado al inicio del proceso de mezclado
 - 2) 2^o estado, consistencia heavy bodied o putty hasta el final del tiempo total de trabajo según la ISO 4823. En este 2^o estado, la consistencia permanece casi constante durante un cierto periodo de tiempo. A consecuencia de las reacciones residuales se observa eventualmente un ligero aumento de la viscosidad.
 - 3) 3^{er} estado, estado sólido elástico endurecido después del tiempo de fraguado según la ISO 4823
- A) transición de la consistencia miscible en un mezclador a la consistencia heavy bodied hasta putty mediante reacción de condensación de los grupos SiOR y/o reacción de hidrosililación entre los grupos alquínil y SiH
- B) transición de la consistencia heavy bodied hasta putty mediante reticulación en el estado endurecido mediante reacción de hidrosililación entre los grupos alquínil y SiH.

En la Fig. 2 se representa, en cambio, una cinética apropiada para la modificación de la consistencia de un material putty conforme al estado actual de la técnica en forma idealizada. Aquí sólo pueden distinguirse dos consistencias relativamente estables temporalmente, unidas por un único paso de reacción:

- 1) 1^{er} estado, consistencia no apropiada para el mezclado durante el tiempo total de trabajo según la ISO 4823
 - 2) 2^o estado, estado sólido elástico endurecido después del tiempo de fraguado según la ISO 4823
- C) transición de la primera consistencia no miscible en un mezclador mediante reticulación en el estado endurecido por reacción de hidrosililación entre los grupos alquínil y SiH

La presente invención hace también referencia al procedimiento para la elaboración de impresiones de artículos a moldear.

En el procedimiento conforme a la invención se elabora primero un material de impresión mezclando los componentes A y B. El material de impresión se extrae primero de un recipiente a través de un mezclador en un primer estado. Pasa, durante y después del proceso de mezcla, a un segundo estado, en el que aumenta claramente la viscosidad del material de impresión, después de lo que se toma una impresión de un objeto a moldear. El material de impresión pasa posteriormente a un tercer estado sólido, en el que se retiene un resultado de impresión, ajustándose el segundo estado mediante reacciones de hidrosililación graduales entre unidades estructurales alquínil y alquénil con compuestos conteniendo grupos Si-H y/o mediante reacción de adición gradual (entre grupos alquénil y SiH) y reacción de condensación (de grupos SiOR con catalizadores de condensación).

ES 2 321 281 T3

La consistencia del material de impresión al principio del proceso de mezcla en el primer estado es > 26 mm, preferentemente > 30 mm (según la ISO 4823). El material de impresión es miscible en un mezclador en este primer estado. La consistencia del material de impresión en el segundo estado es < 35 mm, preferentemente < 30 mm (según la ISO 4823), siendo el material de impresión más compacto (más viscoso) que en el primer estado. El material de impresión se mantiene en este segundo estado hasta el final del tiempo total de trabajo, durante al menos 15 s. El tercer estado sólido es preferentemente un estado elástico.

Con la presente invención es posible preparar materiales de impresión miscibles en un mezclador a base de polímeros reticulantes por adición, particularmente polidimetilsiloxanos, para la impresión dental, que puedan extraerse, debido a su consistencia miscible en un mezclador, de los sistemas automáticos de mezcla y dosificación recientemente desarrollados.

Esta consistencia de “heavy bodied” a “putty” se mantiene durante un periodo de tiempo ajustable, particularmente el tiempo de trabajo necesario para el dentista.

Al final del tiempo de trabajo se introduce el material de impresión en la boca. Ahora empieza la segunda etapa de reacción y el material se endurece completamente. El vulcanizado obtenido tiene las propiedades mecánicas de un material de impresión dental endurecido según la ISO 4823.

De este modo se alcanzan los requisitos y ventajas de un material portador de consistencia “heavy bodied” a “putty”, evitándose los citados inconvenientes por errores de mezcla y dosificación y contaminación.

Con los materiales miscibles en un mezclador endurecibles en dos etapas conformes a la invención es posible extraer materiales amasables de sistemas automáticos de mezcla y dosificación. El aumento de la viscosidad por parte del mecanismo de reacción en dos etapas puede ajustarse de forma que un material de impresión multicomponente inicialmente miscible en un mezclador, que se pueda extraer de sistemas manuales y automáticos de mezcla y dosificación, pase durante y después del tiempo de mezcla (según la ISO 4823) rápidamente a una consistencia amasable. Esta consistencia amasable se mantiene hasta el final del tiempo total de trabajo del material de impresión.

El material de impresión multicomponente miscible en un mezclador conforme a la invención puede elaborarse de forma que un material de impresión amasable tras la extracción de un sistema manual o automático de mezcla o dosificación posea el comportamiento no-adherente de un material putty clásico. Es posible un procesamiento y aplicación no-adherentes del material de impresión con los dedos. En la técnica de impresión de sándwich, el usuario puede imprimir con los dedos las cavidades necesarias, sin quedar adherido.

Además, con otro modo de ejecución de los materiales miscibles en un mezclador conformes a la invención es posible, preparar materiales de sustitución del alginato especialmente favorables para la impresión de situación. Aquí se emplea la fuerte degradación de la consistencia (aumento de la viscosidad) a través de la primera etapa de reacción del mecanismo de reacción en dos etapas para obtener consistencias especialmente estables y compactas.

Esta consistencia similar a la del alginato se mantiene durante el tiempo total de trabajo del material de impresión según la ISO 4823 y posibilita al usuario, antes de la introducción de la cubeta de impresión, extender el material con los dedos por los dientes a imprimir, sin que el material se quede pegado a los dedos.

La transición conforme a la invención de las mezclas de un primer estado a un segundo estado de mayor viscosidad y a un tercer estado compacto descrita se logra, entre otros, con los siguientes modos de ejecución preferentes:

En un modo de ejecución conforme a la invención, por ejemplo, a base de polisiloxano, el aumento de viscosidad del material de impresión hasta la consistencia heavy bodied y/o putty se obtiene ligando principalmente α -monoetnilpolisiloxanos mediante hidrosililación al polimetilhidrogensiloxano. A partir de la cadena de polimetilhidrogensiloxano se origina, mediante el “acoplamiento” de los monoetnilpolisiloxanos, una estructura fuertemente ramificada, que puede describirse ilustrativamente como “polímero erizo”. De este modo se generan polímeros con masa molar muy alta, que no presentan, sin embargo, ninguna reticulación.

Una adición de dialquínipolisiloxanos puede elevar mucho el salto en la masa molar adicionalmente.

Tan pronto como haya reaccionado la mayor parte de los alquínipolidimetilsiloxanos que reaccionan en primer lugar, comienza el segundo paso de reacción tras un tiempo de trabajo ajustable con inhibidores.

Los dialquénipolisiloxanos reaccionan aquí con los restantes grupos SiH del “polímero erizo” altamente ramificado en el primer paso. Este segundo paso conlleva la reticulación y endurecimiento completo del material elastomérico de impresión dental durante la aplicación dental en la boca del paciente.

Mediante el empleo selectivo de inhibidores puede ajustarse la respectiva cinética en el primer y segundo paso de reacción a los respectivos requisitos prácticos.

Otro modo de ejecución de la invención emplea dialquínipolisiloxanos para el primer paso de reacción. La reacción de los dialquínipolisiloxanos con un exceso de dihidrógenopolisiloxanos lineales para dar cadenas poliméricas

ES 2 321 281 T3

lineales largas de alta masa molar origina el salto de viscosidad deseado, que es equivalente a la transición del primer estado al segundo estado.

Tan pronto como haya reaccionado la mayor parte de los alquínildimetilsiloxanos que reaccionan en primer lugar, comienza el segundo paso de reacción. Los polisiloxanos ramificados con al menos tres grupos vinilo reaccionan aquí con los grupos SiH de los dihidrógenopolisiloxanos, localizados ahora en el extremo del polímero.

Este segundo paso conlleva la reticulación y endurecimiento completo del material elastomérico de impresión dental durante la aplicación dental en la boca del paciente.

Una adición de tri- o polihidrogensiloxanos puede elevar mucho el salto de masa molar adicionalmente.

En otro modo de ejecución de la invención reaccionan, en un primer paso de reacción, una concentración exactamente definida de un dialquínildimetilsiloxano con un polihidrogensiloxano, preferentemente de alta masa molar (de 1000 a 450 000 g/mol). Mediante el enlace se generan rápidamente polisiloxanos con alta masa molar. Esto se manifiesta en el comportamiento del material de impresión mediante un salto de viscosidad conforme a la invención.

Después de que hayan reaccionado todos los etilsiloxanos, en un segundo paso de reacción, reaccionan los grupos SiH excedentes con los dialquénildimetilsiloxanos existentes. Este segundo paso conlleva la reticulación y endurecimiento completo del material elastomérico de impresión dental durante la aplicación dental en la boca del paciente.

El primer paso de reacción es, en los tres últimos modos de ejecución especificados anteriormente, una hidrosilación entre el grupo alquínil y el grupo SiH. En este paso de reacción sólo puede aparecer una reticulación mínima, ya que, de lo contrario, se forman porciones elásticas ya durante el tiempo de trabajo. Las porciones elásticas originadas conducirían durante el tiempo de trabajo para la toma de impresiones a prensados (tensiones endógenas), que conllevarían, como consecuencia, a una prótesis dental inadecuada.

En otro modo de ejecución de la invención, reaccionan, en un primer paso de reacción, un α,ω -dihidroxi- o dialcoxipolisiloxano con un ortoéster de titanio, como por ejemplo, tetrapropilato de titanio (IV). Mediante la reacción de condensación que surge se forman polisiloxanos con alta masa molar de manera relativamente rápida. Esto se manifiesta en el comportamiento del material de impresión mediante un salto de viscosidad.

Después de que los hidroxi- o alcoxisiloxanos hayan reaccionado, reaccionan en un segundo paso de reacción, en una reacción de adición catalizada por platino, siloxanos organohidrogenados con los dialquénildimetilsiloxanos disponibles. Este segundo paso conlleva la reticulación y endurecimiento completo del material elastomérico de impresión dental durante la aplicación dental en la boca del paciente. El mecanismo descrito puede desarrollarse naturalmente también a la inversa, es decir, en primer lugar la adición y después la condensación, en función del tipo y concentración de los catalizadores y del tipo y concentración de los inhibidores empleados.

En otro modo de ejecución de la presente invención, reaccionan, en un primer paso de reacción, tanto el grupo alquínil de un dialquínildimetilsiloxano con un polihidrogensiloxano como también un α,ω -dihidroxi- o dialcoxipolisiloxano con un ortoéster de titanio. Mediante la reacción de adición de alquinos que surge y la reacción de condensación se forman rápidamente polisiloxanos con alta masa molar. Esto se manifiesta en el comportamiento reológico del material de impresión mediante un salto de viscosidad.

Después de que los grupos alquínil y los grupos hidroxílicos o alcoxílicos hayan reaccionado, reaccionan en otro paso de reacción, en una reacción de adición catalizada por platino, polisiloxanos organohidrogenados con los dialquénildimetilsiloxanos disponibles. Este paso conlleva la reticulación y endurecimiento completo del material elastomérico de impresión dental durante la aplicación dental en la boca del paciente. El mecanismo descrito puede desarrollarse naturalmente también a la inversa en lo que a la reacción de condensación y a la reacción de adición con SiH y alquénil se refiere, es decir, sólo la adición y después la condensación, en función del tipo y concentración de los catalizadores y del tipo y concentración de los inhibidores.

En otro modo de ejecución conforme a la invención, por ejemplo, a base de polisiloxano, el aumento de viscosidad del material de impresión hasta la consistencia heavy bodied y/o putty se obtiene ligando principalmente α -monohidroxipolisiloxanos mediante condensación a, por ejemplo, el alcóxido de titanio. Así se origina, a partir del alcóxido de titanio y mediante el "acoplamiento" de los monohidroxipolisiloxanos, una estructura ramificada, que puede describirse ilustrativamente como "polímero erizo". De este modo se generan polímeros con masa molar muy alta, que no presentan, sin embargo, ninguna reticulación. Una adición de dihidroxipolisiloxano puede elevar mucho el salto en la masa molar adicionalmente.

Tan pronto como haya reaccionado la mayor parte de los hidroxipolidimetilsiloxanos que reaccionan en primer lugar, comienza el segundo paso de reacción tras un tiempo de trabajo ajustable con inhibidores.

Los dialquénildimetilsiloxanos reaccionan aquí con los grupos SiH existentes del polisiloxano organohidrogenado. Este segundo paso conlleva la reticulación y endurecimiento completo del material elastomérico de impresión dental durante la aplicación dental en la boca del paciente.

ES 2 321 281 T3

Mediante el empleo selectivo de inhibidores puede ajustarse la respectiva cinética en el primer y segundo paso de reacción a los respectivos requisitos prácticos.

Si en vez de los monohidroxisiloxanos se emplean ω -hidroxi- ω -vinilpolisiloxanos, los polímeros erizo originados por los grupos Si-vinilo aún libremente disponibles en el segundo paso de reacción pueden incorporarse por hidrosililación en la matriz polimérica.

Ejemplos

Ejemplo 1

Investigaciones Cinéticas en Sistemas de Modelado para la Velocidad de Reacción de Grupos Etinil y Vinilo en la Hidrosililación Catalizada por Platino (Conforme a la Invención)

Montaje y ejecución de los ensayos cinéticos: análisis GC: 30 m columna de capilaridad de FS, película 1,0 μ m, ocupada por un 100% de polidimetilsiloxano (capilares Econo-Cap EC-1 de Alltech GmbH). Presión previa de la columna 0,35 bar H_2 . Distribución de temperatura y FID a 250°C.

Alimentación de la catálisis: alimentación de catalizador de Pt, adición de pentametildisiloxano, agitación a 33°C durante de 20 a 40 min. Inyección del sustrato insaturado. Toma de muestras de muestras de 1 ml en el instante de la reacción a examinar en cada caso, dilución con 4 ml de una disolución de TMEDA (contiene 0,5 mmol de TMEDA/4 ml) para enfriar la reacción. Inyección de 1 μ l de esta disolución para el análisis GC.

a) Investigación Cinética de la Hidrosililación del Viniltrimetilsilano

0,5 g (5 mmol) de viniltrimetilsilano se transforman por el método descrito anteriormente con 1,5 g de pentametildisiloxano (10 mmol) en 5,2 g de polidimetilsiloxano trimetilsilil-terminado (MD14M) como disolvente en presencia de 0,1 mg de catalizador de platino (en forma de complejo de diviniltetrametildisiloxano-platino, al 1% en xilol), lo que corresponde a un contenido de platino puro de 50 ppm. La evolución de la reacción no puede observarse por análisis GC, ya que el viniltrimetilsilano está completamente transformado después de aprox. 30 s con sobrecalentamiento.

b) Investigación Cinética de la Hidrosililación del Etiniltrimetilsilano

0,5 g (5 mmol) de etiniltrimetilsilano se transforman por el método descrito anteriormente con 3,0 g de pentametildisiloxano (20 mmol) en 5,2 g de polidimetilsiloxano trimetilsilil-terminado (MD14M) como disolvente en presencia de 0,1 mg de catalizador de platino (empleado en forma de complejo de diviniltetrametildisiloxano-platino, al 1% en xilol), lo que corresponde a un contenido de platino puro de 50 ppm. La mezcla de reacción se estudia en diferentes instantes a través de análisis GC. Se forma un producto de mono- y diadición. Después de 1000 s se ha consumido completamente el etiniltrimetilsilano con formación de un 80% de producto de mono adición y un 20% de producto de diadición. Después de 3 días a 35°C se forma el producto de diadición hasta el 98%.

c) Investigación Cinética de la Hidrosililación de una Mezcla de Etiniltrimetilsilano y Viniltrimetilsilano

Una mezcla de 0,3 g de viniltrimetilsilano y 0,3 g de etiniltrimetilsilano se transforma por el método descrito anteriormente con 1,5 g de pentametildisiloxano en 5,2 g de polidimetilsiloxano trimetilsilil-terminado (MD14M) como disolvente en presencia de 0,1 mg de catalizador de platino (empleado en forma de complejo de diviniltetrametildisiloxano-platino, al 1% en xilol), lo que corresponde a un contenido de platino puro de 50 ppm. El etiniltrimetilsilano se consume más rápidamente en esta reacción que el viniltrimetilsilano. Después de 600 s se ha transformado todo el etiniltrimetilsilano en un 80% de producto de mono adición y un 20% de producto de diadición. La reacción parcial entre viniltrimetilsilano y pentametildisiloxano es, en cambio, claramente más lenta que el Ejemplo 1a). Tras 1500 s se ha consumido todo el viniltrimetilsilano.

Discusión de los Resultados de las Investigaciones Cinéticas de los Ejemplos 1a) a c)

La hidrosililación de etiniltrimetilsilano es más lenta en el único experimento que la hidrosililación de viniltrimetilsilano (Ejemplos 1a y 1b).

Si se emplea una mezcla de etiniltrimetilsilano y viniltrimetilsilano para la hidrosililación (Ejemplo 1c), preferentemente reacciona primero el etiniltrimetilsilano. Esto se atribuye al hecho de que etiniltrimetilsilano se coordina más firmemente o más rápidamente con el platino que el viniltrimetilsilano. Sólo cuando el etiniltrimetilsilano se haya consumido casi completamente, aparece una reacción notable del viniltrimetilsilano.

Esta evolución en dos etapas de la reacción puede utilizarse, conforme a la invención, para la elaboración de materiales de silicona endurecibles en dos etapas empleando la hidrosililación de etinilgrupos para la generación de altos pesos moleculares y/o viscosidades y empleando la hidrosililación temporalmente retardada de grupos vinilo para la reticulación.

ES 2 321 281 T3

Ejemplo 2

Comportamiento del Etiniltrimetilsilano como Compuesto de Modelado en un Material de Silicona Reticulante por Adición (Conforme a la Invención)

- a) Se disuelven 2 partes de etiniltrimetilsilano en un mezclador con 38 partes de un polidimetilsiloxano vinil-terminado con una viscosidad de 1000 mPas y un contenido en vinilo de 0,13 mmol/g. Se obtiene una disolución incolora clara al 5%.
- b) En 100 partes del componente 2 (componente SiH) de un material de impresión no inhibido de fluencia media se incorporan homogéneamente 3 partes de la mezcla elaborada en a) en un mezclador.
- c) 50 partes del componente 2 elaborado en b) se mezclan de manera homogénea con 50 partes del componente 1 (componente de Pt) de un material de impresión de fluencia media de un cartucho de dos cámaras, con un mezclador estático.

Se obtiene un material de impresión de fluencia media (según la DIN EN 24823) con un tiempo total de trabajo de un minuto y un final del fraguado de 2,5 minutos.

El Ejemplo 2 muestra que los grupos Si-etinil en un material de silicona reticulante por adición no tienen ninguna influencia fuertemente inhibitoria sobre el comportamiento de fraguado. La concentración de etinil se seleccionó con 1,5 mmol/100 g, tal y como sería necesario en caso de empleo de monoetinilpolidimetilsiloxano para el ajuste del aumento deseado de la masa molar. La transición del medium bodied a la putty consistency concluye, conforme a esta reacción de modelado, después de un minuto.

Ejemplo 3

Ensayos de Modelado para Materiales de Silicona Miscibles en un Mezclador Reticulantes por Adición y por Condensación Endurecibles en Dos Etapas (Conformes a la Invención)

- a) En un mezclador en vacío se mezclan de manera homogénea 196 partes de un α,ω -divinilpolidimetilsiloxano con una viscosidad de 1000 mPas (a 23°C), una masa molar de aprox. 15000 g/mol y un contenido en vinilo de 0,13 mmol/g con 2,5 partes de un complejo de platino-siloxano disuelto en divinilpolidimetilsiloxano con un contenido de platino puro de 1% y 1,5 partes de tetrapropilato de titanio (IV). Se obtiene una mezcla que fluye muy finamente con una viscosidad de aprox. 800 mPas (a 23°C), que representa al material de silicona reticulante por adición y por condensación endurecible en dos etapas.
- b) En un mezclador en vacío se mezcla de manera homogénea 113 partes de un polimetilhidrogensiloxano con una viscosidad de 200 mPas (a 23°C), una masa molar de aprox. 7000 g/mol y un contenido de SiH de 1,8 mmol/g con 83 partes de un α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad de 2000 mPas (a 23°C), 0,34 partes de 1,2-diviniltetrametildisiloxano y 3 partes de α,ω -divinilpolidimetilsiloxano con una viscosidad de 1000 mPas (a 23°C). Se obtiene una mezcla que fluye muy finamente con una viscosidad de 500 mPas (a 23°C), que representa al componente 2 del material de silicona reticulante por adición y por condensación endurecible en dos etapas conforme a la invención.
- c) 3 partes del componente 1 del Ejemplo 3a) y 1 parte del componente 2 del Ejemplo 3b) se mezclan durante 30 s en un bloque de mezcla con ayuda de una espátula de mezcla. El material experimenta un aumento de la viscosidad en un breve periodo de tiempo. La viscosidad de la mezcla asciende, inmediatamente después de la mezcla, a 20 000 mPas. Esta alta viscosidad se mantiene durante un periodo de tiempo de aprox. cinco minutos. Al final de este tiempo de trabajo se implanta la segunda etapa de reacción y el material se endurece durante 12 minutos a temperatura ambiente.

Este ejemplo aclara que es posible configurar un mecanismo de reacción en dos etapas con la composición conforme a la invención, que pueda transformar un material miscible en un mezclador que fluya inicialmente muy finamente, mediante un salto de la viscosidad, en un material que fluya más compactamente, que se reticule después de un tiempo de trabajo apropiado, en una segunda etapa de reacción, en un cuerpo sólido elastomérico.

Este comportamiento puede aprovecharse, conforme a la invención, para la elaboración de materiales de impresión que fluyen compactamente hasta amasables, que pueden extraerse fácilmente de los aparatos comerciales de mezcla y dosificación. En el Ejemplo 3c conforme a la invención se ha descubierto sorprendentemente que, para la reacción del reticulante por condensación con los polímeros con grupos SiOH, no se precisa ninguna adición de agua. Al contrario, una baja adición de agua evita también la aparición de un salto de la viscosidad. En contraste con esto, en los sistemas para materiales de impresión (dental) conocidos en la literatura es necesaria una adición de agua ("Química y Tecnología de las Siliconas", Editorial Vulkan, Essen 1989, pág. 55; W. Noll, "Química y Tecnología de las Siliconas", 2ª Edición, Editorial Química 1968, pág. 340).

ES 2 321 281 T3

La elaboración de materiales de impresión endurecibles en dos etapas apropiados se describe en los Ejemplos 4 y 5.

5 Ejemplo 4

Formulaciones de Materiales de Silicona Miscibles en un Mezclador Reticulantes por Adición y por Condensación Endurecibles en Dos Etapas (Conforme a la Invención)

- 10 a) 67 partes de harina de cuarzo, 1 parte de ácido silícico altamente disperso con una superficie BET de 200 m²/g y 2 partes de un tamiz molecular, se mezclan de manera homogénea en una amasadora con 8 partes de aceite mineral con 200 mPas, 0,5 partes de un complejo de Pt-siloxano disuelto en divinilpolisiloxano con un contenido de platino puro del 1,0%, 21,0 partes de un polidimetilsiloxano vinil-terminado con una viscosidad de 1000 mPas (a 23°C) y 0,5 partes de tetrapropilato de titanio(IV).
- 15 b) 67 partes de harina de cuarzo, 1 parte de ácido silícico altamente disperso hidrófobo con una superficie BET de 200 m²/g y 2 partes de un tamiz molecular se mezclan de manera homogénea en una amasadora con 8 partes de aceite mineral con una viscosidad de 200 mPas (a 23°C), 5 partes de un polimetilhidrogensiloxano con una masa molar de aprox. 7000 g/mol y un contenido en SiH de 1,8 mmol/g y 7 partes de un divinilpolidimetilsiloxano con una viscosidad de 1000 mPas (23°) y un contenido en vinilo de 0,13 mmol/g, 10 partes de α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano y con una viscosidad de 2000 mPas y un contenido en SiOH de 0,1 mmol/g. Se obtiene una pasta de fluencia media, que representa al componente 2 (componente SiH) del material de silicona endurecible en dos etapas conforme a la invención.
- 25 c) 50 partes del componente 1 del Ejemplo 4a) y 50 partes del componente 2 del Ejemplo 4b) se mezclan de manera homogénea desde un cartucho de dos cámaras con una pistola dosificadora a través de un mezclador estático. Como el material de impresión se encuentra en sus componentes individuales en consistencia de fluencia media, se puede extraer fácilmente a través de sistemas de mezcla y dosificación eléctricos, neumáticos o manuales conocidos (Fab. Mixpac, EP 0615787 A1). Durante y después de la conclusión del proceso de mezcla y comienza la primera etapa de reacción. La mezcla se extrae tras el proceso de mezclado, de forma que la primera etapa de reacción se verifique en gran medida fuera del mezclador.
- 30

El material experimenta un aumento de la viscosidad en un breve periodo de tiempo y pasa a un material de pre-impresión de putty consistency según la ISO 4823. Esta putty consistency se mantiene durante un determinado periodo de tiempo. Al final del tiempo de trabajo se introduce el material de impresión en la boca. Ahora se implanta la segunda etapa de reacción y el material se endurece completamente. El vulcanizado obtenido presenta las propiedades mecánicas de un material putty según la ISO 4823.

35

40 Ejemplo 5

Formulaciones de Materiales de Silicona Miscibles en un Mezclador Reticulantes por Adición y por Condensación Endurecibles en Dos Etapas (Conforme a la Invención)

- 45 a) 67 partes de harina de cuarzo, 1 parte de ácido silícico altamente disperso hidrófobo con una superficie BET de 200 m²/g y 2 partes de un tamiz molecular se mezclan de manera homogénea en una amasadora con 8 partes de aceite mineral con 200 mPas, 6 partes α,ω -dietinilpolidimetilsiloxano con una viscosidad de 1000 mPas, una masa molar de aprox. 15000 g/mol y un etinilcontenido de aprox. 0,13 mmol/g y 15 partes de un α,ω -divinilpolidimetilsiloxano con una viscosidad de 1000 mPas, una masa molar de aprox. 15000 g/mol y un contenido en vinilo de 0,13 mmol/g, 0,5 partes de un complejo de platino-siloxano disuelto en vinilsiloxano con un contenido de platino puro del 1,0% y 0,5 partes de tetrapropilato de titanio(IV). Se obtiene una pasta de fluencia media, que representa al componente 1 del material de silicona reticulante por adición endurecible en dos etapas conforme a la invención.
- 50
- 55 b) 67 partes de harina de cuarzo, 1 parte de ácido silícico altamente disperso hidrófobo con una superficie BET de 200 m²/g y 2 partes de un tamiz molecular se mezclan de manera homogénea en una amasadora con 8 partes de aceite mineral con una viscosidad de 200 mPas, 6 partes de polimetilhidrogensiloxano con una masa molar de aprox. 7000 g/mol y un contenido en SiH de 1,8 mmol/g y 6 partes de un α,ω -divinilpolidimetilsiloxano con una viscosidad de 1000 mPas, una masa molar de aprox. 15000 g/mol y un contenido en vinilo de 0,13 mmol/g, y 10 partes de α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano y con una viscosidad de 2000 mPas(a 23°C). Se obtiene una pasta de fluencia media, que representa al componente 2 del material de silicona reticulante por adición y reticulante por condensación endurecible en dos etapas conforme a la invención.
- 60
- 65 c) 50 partes del componente 1 del Ejemplo 5a) y 50 partes del componente 2 del Ejemplo 5b) se mezclan de manera homogénea desde un cartucho de dos cámaras con una pistola dosificadora a través de un mezclador estático. Como el material de impresión se encuentra en sus componentes individuales en consistencia de fluencia media, se puede extraer fácilmente a través de sistemas de mezcla y dosificación eléctricos, neu-

ES 2 321 281 T3

máticos o manuales conocidos (Fab. Mixpac, EP 0615787 A1). Después del proceso de mezcla comienza la primera etapa de reacción. La mezcla se extrae tras el proceso de mezclado, de forma que la primera etapa de reacción se verifique en gran medida fuera del mezclador. El material experimenta un aumento de la viscosidad en un breve periodo de tiempo y pasa a una putty consistency según la ISO 4823. El material experimenta un aumento de la viscosidad en un breve periodo de tiempo y pasa a una putty consistency según la ISO 4823. Esta putty consistency se mantiene durante un determinado periodo de tiempo. Al final del tiempo de trabajo se introduce el material de impresión en la boca. Ahora se implanta la segunda etapa de reacción y el material se endurece completamente. El vulcanizado obtenido presenta las propiedades mecánicas de un material putty según la ISO 4823.

Se discutirán los resultados en relación con el Ejemplo 6.

Ejemplo 6

Formulaciones de Materiales de Silicona Miscibles en un Mezclador Reticulantes por Adición y por Condensación Endurecibles en Dos Etapas (Conforme a la Invención)

- a) 47 partes de harina de cuarzo, 15 partes de ácido silícico altamente disperso hidrófobo con una superficie BET de 200 m²/g se mezclan de manera homogénea en una amasadora con 18 partes de aceite mineral con 200 mPas y 15 partes de vaselina, 3 partes de un complejo de platino-siloxano disuelto en vinilsiloxano con un contenido de platino puro del 1,0% y 2 partes de tetrapropilato de titanio(IV). Se obtiene una pasta de fluencia media, que representa al componente 1 del material de silicona reticulante por adición endurecible en dos etapas conforme a la invención.
- b) 66 partes de harina de cuarzo, 2,5 partes de ácido silícico altamente disperso hidrófobo con una superficie BET de 200 m²/g se mezclan de manera homogénea en una amasadora con 7 partes de polimetilhidrogensiloxano con una masa molar de 7000 g/mol y un contenido de SiH de 1,8 mmol/g y 17 partes de una mezcla de α,ω -divinilpolidimetilsiloxanos, con una viscosidad de 1200 mPas y un contenido en vinilo de 0,13 mmol/g, 4 partes α -hidroxi- ω -vinilpolidimetilsiloxano con una viscosidad de 5000 mPas y 2 partes de un α,ω -dihidroxipolidimetilsiloxano con una viscosidad de 5000 mPas (a 23°C). Se obtiene una pasta de fluencia media, que representa al componente 2 del material de silicona reticulante por adición y reticulante por condensación endurecible en dos etapas conforme a la invención.
- c) 1 parte del componente 1 del Ejemplo 6a) y 5 partes del componente 2 del Ejemplo 6b) se mezclan de manera homogénea desde un cartucho de dos cámaras con una pistola dosificadora a través de un mezclador estático. Como el material de impresión se encuentra en sus componentes individuales en consistencia de fluencia media, se puede extraer fácilmente de cartuchos y bolsas tubulares a través de sistemas de mezcla y dosificación eléctricos (Fab. Espe, Pentamix, EP 0492413 D1; Fab. DMG, Mixstar, DE 10013812 A1, Fab. Mixpac EP 0956908 A1), neumáticos o manuales conocidos. Durante y después del proceso de mezcla comienza la primera etapa de reacción.

La mezcla se extrae tras el proceso de mezclado, de forma que la primera etapa de reacción se verifique en gran medida fuera del mezclador. El material experimenta un aumento de la viscosidad en un breve periodo de tiempo y pasa a una putty consistency según la ISO 4823. El material experimenta un aumento de la viscosidad en un breve periodo de tiempo y pasa a una putty consistency según la ISO 4823. Esta putty consistency se mantiene durante un determinado periodo de tiempo. Al final del tiempo de trabajo se introduce el material de impresión en la boca. Ahora se implanta la segunda etapa de reacción y el material se endurece completamente. El vulcanizado obtenido presenta las propiedades mecánicas de un material putty según la ISO 4823:

Deformación bajo presión:	2,5%
Recuperación tras la deformación:	99,4%
Modificación lineal de la medida:	-0,2%
Dureza Shore A (DIN 53505)	70
Resistencia a la rotura (DIN 53504)	160 N/cm ²

Discusión de los Ejemplos 5 y 6

En la combinación conforme a la invención de reticulación por adición de alquénil con SiH- y reacción de condensación de SiOR con alcóxidos metálicos con o sin adición de alquínil- con SiH se ha comprobado, tal y como se describe en los Ejemplos 5c y 6c, que la reacción de adición y la reacción de condensación se desarrollan por separado en la práctica y no ejercen ninguna influencia mutua negativa. La reacción entre SiOH y SiH en presencia de platino

con desarrollo de hidrógeno (formación de burbujas de gas) esperada por el experto y conocida en la literatura (“Química y Tecnología de las Siliconas”, Editorial Vulkan, Essen 1989, pág.55; W. Noll, “Química y Tecnología de las Siliconas”, 2ª Edición, Editorial Chemistry 1968, pág. 340) no aparece aquí sorprendentemente.

- 5 La combinación conforme a la invención descrita anteriormente muestra una modificación lineal de la medida según la ISO 4823 en el mismo orden de magnitud que en las siliconas reticulantes por adición comerciales. La modificación lineal de la medida se encuentra entre -0,1% y -0,3%, mientras que las siliconas reticulantes por condensación comerciales se encuentran entre -0,6% y -1,5% (J. Wirz, “Impresión en la Práctica Odontológica”, Editorial Gustav Fischer 1993, pág. 56, 57; Dr. Wöstmann “Respecto al Actual Estado de la Impresión en la Odontología”, tesis doctoral, Universidad de Münster, pág. 18 y siguientes). El Ejemplo 6c conforme a la invención presenta una modificación
10 lineal de la medida de -0,2%.

- Los componentes individuales de los Ejemplos 5a y 6a, en los que hay una combinación reticulante/catalizado-, compuesta por alcóxidos metálicos, particularmente titanatos y catalizadores de hidrosilación, particularmente
15 complejos de Pt, muestran una alta resistencia al almacenamiento en empaquetamientos primarios apropiados tanto a temperatura ambiente como también en condiciones de ensayo de estrés térmico a 60°C. De este modo se alcanza la estabilidad exigida en la práctica del producto comercial de al menos 6 meses.

- El reticulante por condensación (alcóxidos metálicos, particularmente titanatos) contenido en los componentes
20 individuales de los Ejemplos 5a y 6a presenta, en la composición conforme a la invención, una alta resistencia al almacenamiento, suficiente para las condiciones prácticas en el empaquetamiento primario apropiado, como por ejemplo, bolsas tubulares laminares recubiertas de aluminio o cartuchos de plástico impermeables al vapor de agua. Es decir, la actividad de los alcóxidos metálicos reticulantes por condensación, particularmente titanatos, conlleva, a pesar de la presencia de trazas potenciales de agua, un aumento suficiente de la masa molar y, por tanto, un salto de visco-
25 sidad asociado. De este modo se alcanza la estabilidad exigida en la práctica del producto comercial de al menos 6 meses.

- Los componentes individuales de los Ejemplos 5b y 6b, en los que hay polímeros con SiH y grupos SiOH unos
30 junto a otros, no muestran sorprendentemente ninguna reacción para la ligadura de un enlace Si-O-Si con eliminación del hidrógeno, tanto a temperatura ambiente como también en condiciones de ensayo de estrés térmico a 60°C, es decir, que no puede observarse ningún aumento de la viscosidad de los componentes individuales descritos anteriormente y ningún ahuecamiento del empaquetamiento primario por parte de los gases de hidrógeno.

35 Ejemplos 7

Ejemplo Comparativo: Material de Pre-Impresión Amasable Comercial (No Conforme a la Invención)

- Se envasan materiales putty comerciales Panasil Putty (Kettenbach # 7399) y Porvil novo putty casi set (Heraeus
40 - Kulzer, Lot.-nº 090554/090439), en cada caso, por separado en componente 1 y componente 2, en cartuchos de dos cámaras EP 0723807A2) y/o bolsas tubulares laminares (comp. EP-A-0541972, PCT/EP 98/0193).

- No es posible una extracción de los materiales putty descritos anteriormente del cartucho de dos cámaras con una
45 pistola dosificadora (Fab. Mixpac) a través de un mezclador estático (Fab. Mixpac MA 7,5 - 12-D) y un llenado de una cubeta de impresión de confección, según la ISO 4823, debido a las altas fuerzas de extracción, durante el tiempo total de trabajo.

- No es posible una extracción de los materiales putty descritos anteriormente de un tubo laminar con un aparato de
50 mezcla y dosificador eléctrico (Fab. Mixpac tipo BD 400-230-0000, nº serie de preserie 00029, EP 0956908 A1; Fab. Espe, Pentamix 2; EP-A-0492413) a través de un mezclador dinámico (EP-A-0492412) y un llenado de una cubeta de impresión de confección, debido a las altas fuerzas de extracción y de fricción, durante el tiempo total de trabajo.

- Este ejemplo aclara que un material putty comercial no puede procesarse, en comparación con el material de
55 impresión conforme a la invención, con sistemas de mezcla y dosificación automáticos.

Ejemplo 8

Ejemplo Comparativo: Material Putty-Cartridge Comercial (No Conforme a la Invención)

- 60 Se estudia el producto comercial Reporsil Quixx Putty, Fab. Dentsply Caulk, en cuyo suplemento de envasado se pone el siguiente mensaje:

- “Tras la extracción de un cartucho de doble cámara por medio de un mezclador estático pasa de una viscosidad
65 inmediata de mezcla, a través de una viscosidad para cubeta a una viscosidad putty, un minuto tras el inicio de la mezcla”. La viscosidad putty ideal se ultranza tras entre 1 minuto y 15 segundos y 1 minuto y 30 segundos. Durante esta ventana temporal, el material se comporta como un material putty tradicional.

ES 2 321 281 T3

El producto comercial descrito anteriormente es una conforme al estado actual de la técnica conocido silicona reticulante por adición, es decir, los polímeros de siloxano con grupos vinilo reaccionan con hidrógenopolisiloxanos y conducen a una reticulación transversal.

Esto significa que la viscosidad aumenta de manera continua mediante la reticulación, sin que se conserve una consistencia similar a la putty (en comparación con el mecanismo de reacción en 2 - etapas conforme a la invención).

De esto se deducen las siguientes consecuencias:

La ventana temporal, en la que se alcanza la consistencia putty, es extremadamente corta y, por tanto, sólo difícilmente calculable para el usuario (dentista) (por ejemplo, influencia de la temperatura externa sobre la cinética).

La breve ventana temporal de 15 segundos contiene los siguientes riesgos:

En caso de quedar por debajo del tiempo prefijado de 1 minuto y 15 segundos, por ejemplo tras un minuto, las consistencias de mezcla son aún suficientemente altas, de forma que durante la toma de impresiones sólo se logre una baja toma de impresiones con el material de impresión.

En caso de superación del tiempo prefijado de 1 minuto y 30 segundos, la reticulación ha progresado ya mucho, de forma que prevalezcan las propiedades elásticas frente a las propiedades plásticas y, por tanto, el riesgo de tensiones endógenas y prensados sea extremadamente alto durante la toma de impresiones.

Esto conlleva inevitablemente resultados de impresión no aceptables.

Por otra parte, el producto comercial Reporsil Quixx Putty no muestra, en la ventana temporal identificada entre un minuto y 15 segundos y un minuto y 30 segundos, al manipularlo entre los dedos de la mano, las propiedades de amasabilidad y no viscosidad habituales del putty tradicional, sino que se comporta como un material de impresión de fluencia media, que se endurece tras el mecanismo de hidrosililación en una etapa y se encuentra en la fase de transición del estado plástico al elástico. Es viscoso al tacto entre los dedos.

Los Ejemplos 3 a 5 muestran que con los materiales compuestos de silicona conforme a la invención es posible producir un material, que se encuentre en sus componentes individuales en consistencia de fluencia fina hasta compacta, se pueda extraer fácilmente a través de sistemas de mezcla y dosificación eléctricos, neumáticos o manuales conocidos y experimente un aumento de la viscosidad en un breve periodo de tiempo, (es decir la consistencia del material de impresión durante y después del proceso de mezcla conforme a la ISO 4823 pasa de light bodied consistency (tipo 3) hasta medium bodied consistency (tipo 2) a una heavy bodied consistency (tipo 1) y/o putty consistency (tipo 0) o de una heavy bodied consistency (tipo 1) a una putty consistency (tipo 0)).

El material de silicona conforme a la invención combina las ventajas de los materiales putty cartridge, como mezclabilidad y dosificabilidad automáticas, con las ventajas de los materiales portadores amasables clásicos, como la generación de la presión de estampado durante la impresión, ausencia de adherencia en el estado tipo putty y tiempo total de trabajo medido mediante un mecanismo de reacción en dos etapas, y evita, de este modo, los inconvenientes descritos anteriormente de los materiales portadores conformes al estado actual de la técnica.

Ejemplo 9

Para definir el término “miscible en un mezclador” de manera más precisa, se determinó la descargabilidad de los materiales conformes al estado actual de la técnica. la descargabilidad se determinó para 7 materiales, en cada caso, con un sistema de mezcla y dosificador automático y uno manual. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

ES 2 321 281 T3

TABLA 1

Miscibilidad de los Materiales Conformes al Estado Actual de la Técnica

Tipo de Material según la ISO 4823	Consistencia de la Mezcla según la ISO 4823	Descargabilidad de Sistemas Automáticos de Mezcla y Dosificadores ¹⁾	Descargabilidad de Sistemas Manuales de Mezcla y Dosificadores ²⁾
putty ³⁾	22 mm	no descargable	no descargable
putty ⁴⁾	24 mm	no descargable	no descargable
putty ¹⁰⁾	27 mm	extremadamente difícil de descargar	no descargable
heavy bodied ⁵⁾	26 mm	muy difícilmente descargable	no descargable
heavy bodied ⁶⁾	28 mm	difícilmente descargable	no descargable
heavy bodied ⁷⁾	30 mm	aceptable	muy difícilmente descargable
heavy bodied ⁸⁾	32 mm	aceptable	difícilmente descargable
heavy bodied ⁹⁾	34 mm	aceptable	aceptable
¹⁾ Pentamix 1, Fab. Espe, mezclador dinámico, cartucho con tubo laminar Pentamix II, Fab. Espe, mezclador dinámico, cartucho con tubo laminar Mixstar, Fab. DMG, mezclador dinámico, cartucho con tubo laminar BDG 400 Bulk Dispenser (prototipo), Fab. Mixpac, mezclador dinámico, cartucho CDB 400-01-V02 ²⁾ Sistema S 50, Fab. Mixpac, mezclador estático MB 7,5-11-D, cartucho CS			

050-01-09, dispensador DS 50-01-00 sistema 50, Fab. Mixpac, mezclador
estático MA 7,5-12-D, cartucho CD 051-01-09, aparato extractor DM 51-KE-
1 Pa. TAH, mezclador estático 190-712 D, cartucho BS-101-01, pistola
dispensadora DK-104

³⁾ Panasil Putty regular set, Kettenbach

⁴⁾ Panasil Putty soft, Kettenbach

⁵⁾ Producto de ensayo Panasil Plus heavy, Kettenbach

⁶⁾ Producto de ensayo Panasil Plus heavy, Kettenbach

⁷⁾ Producto de ensayo Panasil Plus heavy, Kettenbach

⁸⁾ Panasil Tray casi set, Kettenbach

⁹⁾ Kettosil, Kettenbach

¹⁰⁾ Aquasil soft putty, Fab. DeTrey Dentsply, Pentamix II y BDG 400.
(Durante la extracción se comprobó un aumento no aceptable de temperatura.
La cantidad volumétrica extraída fue únicamente de 17 ml tras 1 min y fue,
por tanto, demasiado pequeña).

Ejemplo 10

En la Tabla 2 se representa la cantidad descargada de diferentes productos comerciales en comparación con el material de impresión conforme a la invención, por ejemplo, conforme al Ejemplo 6c) con diversos aparatos de descarga.

Se evalúan además las consistencias de mezcla y las propiedades de "amasabilidad" y "pegajosidad".

Como conclusión de la Tabla 2 se aclara que sólo el Ejemplo 6c) conforme a la invención tiene una consistencia de mezcla extremadamente baja de 22 mm, es amasable y no viscoso, pero aún así puede descargarse en cantidades de descarga prácticas de aparatos de descarga comerciales. Conforme a la invención, es posible la descarga del material con una consistencia de sólo 22 mm, porque esta consistencia en el mezclador sólo se obtiene mediante un aumento continuo de la viscosidad. Por tanto, en el mezclador, únicamente la parte del material, que está a punto de descargarse, tiene una viscosidad relativamente alta de este tipo. La viscosidad relativamente alta deja de perjudicar entonces a la descargabilidad. En cambio, un material conforme al estado actual de la técnica, que se introduce en un mezclador ya con una consistencia de 22 mm, tal y como se muestra en el Ejemplo 9, no puede descargarse.

ES 2 321 281 T3

TABLA 2

Empresa: Producto y Carga:	Cantidad Extraída en g/min Aparato Extractor:			Consistencia ¹⁾ de la Mezcla en mm	Amasable ²⁾	Viscosa ³⁾
	Mixstar ^{a)}	Penta I ^{b)}	Penta II ^{c)}			
Espe: Permados Penta H Cat 551, base 270, Pentamatic	48,6,	57	82,4	32	no	sí
Espe: Impregum Penta Cat N80, base E30, Pentamatic	47,8	56,4	82,6	35 no	sí	
Espe: Dimension Penta H Cat 459, base 094	69,6	81	121,6	28	no sí	
Dentsply: Aquasil heavy body Cat 000327, base 0003000367	57,6	68	93,6 29	no	sí	
Coltene: President heavy body Cat 07, base 11	58,2	69,4	92,2	29	no	sí
Kettenbach: Panasil Tray casi Cat 00021, base 00021	63	75,6	118,6	32	no	sí
Ejemplo 6c)	54	67	103	22	sí	No

ES 2 321 281 T3

conforme a la invención						
a¹): n° serie:99-678, b¹): n° serie:535617, Espe; c¹): n° serie: 5106647, Espe 1¹): determinación según la ISO 4823; 2¹): el material puede amasarse entre los dedos de la mano inmediatamente después de la descarga automática; 3¹): es decir: no es posible amasar el material inmediatamente después del proceso de mezclado, debido a la pegajosidad.						

REIVINDICACIONES

1. Sistema multicomponente para la toma de impresiones, conteniendo

- (a) al menos un compuesto con al menos dos grupos alquénil,
- (b) al menos un polisiloxano organohidrogenado y
- (c) al menos un catalizador de hidrosililación,

caracterizado por contener

- (d1) al menos un compuesto polimérico con al menos un grupo alquínil y/o
- (d2) al menos un compuesto con al menos una unidad estructural Si - OR, siendo R = H, alquil, alcoxialquil o acil, y

cuando haya un compuesto (d2) con al menos una unidad estructural Si - OR,

- (e) al menos un catalizador de condensación y/o reticulante de condensación.

2. Sistema multicomponente para la toma de impresiones conforme a la Reivindicación 1 con al menos dos componentes A y B, **caracterizado** porque el componente A contiene

- (a) al menos un compuesto con al menos dos grupos alquénil y
- (b) al menos un polisiloxano organohidrogenado,

así como

- (d1) al menos un compuesto polimérico con al menos un grupo alquínil y/o
- (d2) al menos un compuesto con al menos una unidad estructural Si - OR, siendo R = H, alquil, alcoxialquil o acil,

el componente B contiene

- (c) al menos un catalizador de hidrosililación y el componente A y/o B, cuando haya un compuesto
- (d2) con al menos una unidad estructural Si - OR,
- (e) al menos un catalizador de condensación y/o reticulante de condensación.

3. Sistema multicomponente para la toma de impresiones conforme a la Reivindicación 1 ó 2 con al menos dos componentes A y B, **caracterizado** porque el componente A contiene

- (a) al menos un compuesto con al menos dos grupos alquénil y
- (b) al menos un polisiloxano organohidrogenado,

el componente B contiene

- (c) al menos un catalizador de hidrosililación y
- (d2) al menos un compuesto con al menos una unidad estructural Si - OR, siendo R = H, alquil, alcoxialquil o acil,

y el componente A o B contiene

- (e) al menos un catalizador de condensación y/o reticulante de condensación.

4. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 2 a 3, **caracterizado** porque el componente A y/o B contiene

- (f) inhibidores de las reacciones de condensación de catalizadores de condensación y/o reticulantes de condensación con compuestos conteniendo unidades estructurales Si - OR, siendo R = H, alquil, alcoxialquil o acil,

(g) agentes liberadores de agua

(h) agentes secantes

(i) sustancias portadoras inertes,

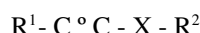
(j) compuestos para la inhibición de la reacción de hidrosililación,

(k) materiales de relleno de refuerzo,

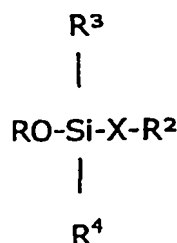
(l) materiales de relleno no de refuerzo y/o

(m) auxiliares.

5. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el compuesto alquínico (d1) es



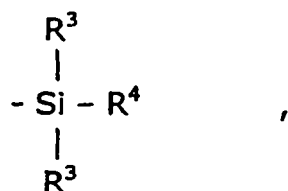
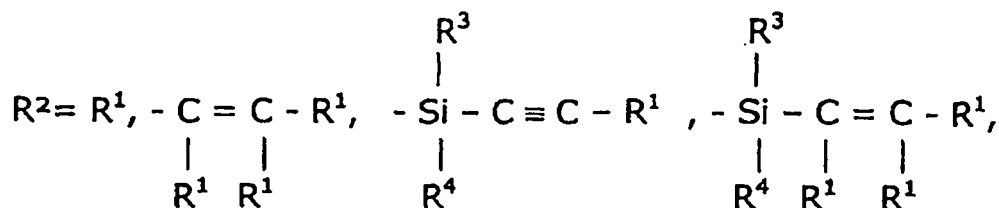
y el compuesto de Si - OR conforme a (d2) es



con

R = H, alquil, alcoxialquil o acil;

R¹ = alquil, aril, arilalquil, grupos alquílicos y arílicos halógeno-sustituidos, cianalquil, cicloalquil, cicloalquenil, particularmente H-, OH-, alcoxi, acil, así como combinaciones de estos,



- C ≡ C - R¹;

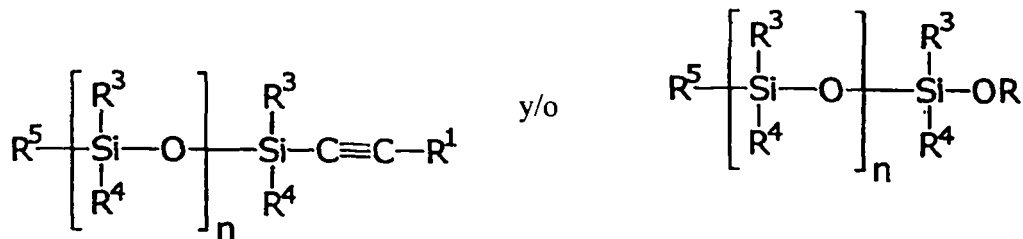
R³ = alquenil, alquínil, halógeno, aril, alquilaril, H-, grupos alquílicos y arílicos halógeno-sustituidos, particularmente alquil, alcoxi y hidroxil, así como combinaciones de estos;

R⁴ = R³, o R⁴ diferente de R³, siendo R⁴ particularmente alcoxi, hidroxil, alquil, metil, alquínil, etínil o combinaciones de estos; y

ES 2 321 281 T3

X = polisiloxano, éster del ácido oligosilícico, éster del ácido polisilícico, poliéter, hidrocarburos poliméricos, poliéster y copolímeros de los compuestos citados anteriormente.

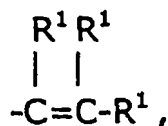
6. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el compuesto conforme a (d1) o (d2) es



con $n = 7 - 6000$, preferentemente de 20 a 6000, particularmente de 100 a 6000,

teniendo R y de R^1 a R^4 los significados indicados en la Reivindicación 4,

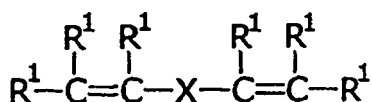
$\text{R}^5 = -\text{C}^\circ - \text{C} - \text{R}^1$, H-, alquil-, aril-,



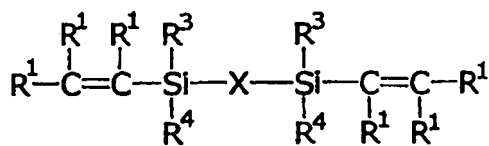
alquilaril-, halógeno-, -OH,

grupos alquílicos y arílicos halógeno-sustituídos, -OR, aminoalquil, epoxi, cianalquil, cicloalquil-, alquilhidroxil, metacrilato, acrilato, mercaptoalquil, carboxilato, carboxialquil o anhídrido succínico.

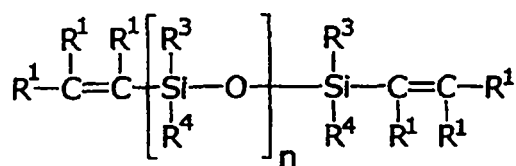
7. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el compuesto alquenílico (a) es



y/o



y/o



con $n = 0 - 6000$

y/o un dendrímero de silano con grupos alquénil terminales,

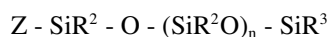
teniendo los radicales R^1 , R^2 , R^7 , R^4 y X tienen los significados indicados en las Reivindicaciones 4 y 5.

8. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque los polisiloxanos organohidrogenados (b) son polialquil-, poliaril- y polialquilaril-, polihaloalquil-, polihaloaril- o polihaloalquilaril-siloxanos, presentes como oligómeros o polímeros en forma lineal, ramificada o cíclica o como resina QM y presentan al menos un enlace Si-H.

9. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque los catalizadores de condensación y/o reticulantes de condensación (e) son alcóxidos de aluminio, alcóxidos de antimonio, alcóxidos de bario, alcóxidos de boro, alcóxidos de calcio, alcóxidos de cerio, alcóxidos de erbio, alcóxidos de silicio, alcóxidos de galio, alcóxidos de germanio, alcóxidos de hafnio, alcóxidos de indio, alcóxidos de hierro, alcóxidos de lantano, alcóxidos de magnesio, alcóxidos de neodimio, alcóxidos de samario, alcóxidos de estroncio, alcóxidos de tantalio, alcóxidos de titanio, alcóxidos de estaño, alcóxidos de vanadio, alcóxidos de itrio, alcóxidos de zinc, alcóxidos de zirconio, compuestos de titanio o zirconio, particularmente alcóxidos de titanio, zirconio y hafnio, así como alcóxidos de dos metales, quelatos y oligo- y policondensados de los alcóxidos descritos anteriormente, diacetato de dialquilestaño, octoato de estaño(II), diacilato de dialquilestaño o óxido de dialquilestaño.

10. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque los catalizadores de hidrosililación (c) son metales de transición del 8º subgrupo, preferentemente platino, paladio y rodio o sus sales, complejos y coloides, preferentemente complejos de platino y sales del ácido hexacloroplatínico.

11. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 4 a 10, **caracterizado** porque los inhibidores de las reacciones de condensación (f) son di-, tri-, oligo- y polidialquilsiloxanos de Fórmula general



o



siendo Z OH ó NR², R son radicales hidrocarburo iguales o diferentes, si fuera necesario sustituidos, como alquil-, alquénil-, aril- o alquínil y n= 0 ó un número entero de 1 a 100; o dioles alifáticos, diaminas, difosfanos, poliaminas, polifosfanos o polioles, poliéteres OH-, NH- ó PR-funcionales u otros compuestos quelatantes.

12. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 4 a 11, **caracterizado** porque los agentes liberadores de agua (g) son materiales inorgánicos de relleno, conteniendo humedad residual retenida sobre su superficie o agua integrada en su red cristalina, zeolitas, materiales de relleno humedecidos selectivamente o sustancias orgánicas con un contenido definido en agua.

13. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 4 a 12, **caracterizado** porque los agentes secantes (h) empleados son zeolitas, materiales de relleno secos o compuestos orgánicos que absorban agua como oxazolidinas y sales alcalinas del ácido poli(met)acrílico (superabsorbentes).

14. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 4 a 13, **caracterizado** porque las sustancias portadoras inertes (i) son aceites minerales, hidrocarburos ramificados, vaselinas, ésteres, ésteres del ácido ftálico, acetiltributilcitrate, óxidos de polialquilenos y poliésteres y sus copolímeros.

15. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 4 a 14, **caracterizado** porque los compuestos para la inhibición de la reacción de hidrosililación (j) son organopolisiloxanos de cadena corta de Fórmula general



siendo R radicales hidrocarburo iguales o diferentes, si fuera necesario sustituidos, como alquil-, alquénil-, aril-, alquínil-, alquénil-, así como alquínil-terminados radicales siloxano, y

n= 0 ó un número entero de 1 a 6

o siloxanos cíclicos conteniendo vinilo, como por ejemplo, tetraviniltetrametilciclotetrasiloxano o dobles o triples enlaces terminales conteniendo, compuestos hidrofílicos orgánicos, dietilmaleato, alquilsilano, arilsilano, alquénilsilano, alquínilsilano, benzotriazol, compuestos con unidad estructural 1,4-enino, compuestos con unidad estructural 1,3-enino como 2-metil-1-hexen-3-inos, etil-3-(trimetilsilil) propionato, bis-(feniletinil)dimetilsilano, diinos como decadiinos o dodecadiinos, poliinos, dienos, polienos como decatrieno, (1,3-dioxan-2-il-etinil)trialquilsilano, 1,4-diviniltetrametildisililetano, aminas o fosfanos.

16. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 4 a 15, **caracterizado** porque los materiales de relleno de refuerzo (k) son materiales de relleno activos y altamente dispersos como dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de zinc, preferentemente ácido silícico precipitado u obtenido pirogénicamente, opcionalmente presentes en forma hidrófila o hidrófoba; o materiales minerales de relleno fibrosos, como wolastonita, o materiales fibrosos sintéticos de relleno como las fibras de vidrio, fibras cerámicas o fibras plásticas.

17. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 4 a 16, **caracterizado** porque los materiales de relleno no de refuerzo (l) son óxidos metálicos, hidróxidos de óxidos metálicos, óxidos mixtos o hidróxidos mixtos, preferentemente dióxido de silicio, particularmente en forma de cuarzo y sus modificaciones cristalinas, sílice de cuarzo, así como óxido de aluminio, óxido de calcio, hidróxido de aluminio, así como carbonato cálcico, diatomita, tierra de diatomeas, talco, vidrios molidos y materiales de relleno a base de plástico, por ejemplo, polimetilmetacrilato, policarbonato, cloruro de polivinilo, polvo de resina de silicona o polvo a base de compuestos fluoroorgánicos, estando los materiales de relleno no de refuerzo, si fuera necesario, tratados superficialmente (revestidos).

18. Sistema multicomponente para la toma de impresiones según al menos una de las Reivindicaciones 4 a 17, **caracterizado** porque los auxiliares (m) son colorantes, tensioactivos, opacificadores, agentes matificantes, por ejemplo, dióxido de titanio o óxido de zinc, plastificantes, adsorbentes/adsorbentes de hidrógeno, sustancias radio-opacas o resinas MQ organosiliconadas con grupos Si-vinil, Si-OR, Si-etinil- y/o SiH- ó compuestos o tampones y sustancias para el ajuste del rango de pH.

19. Mezclas obtenibles mezclando los componentes A y B de las Reivindicaciones 2 a 18.

20. Mezclas conforme a la Reivindicación 19, **caracterizado** porque la mezcla pasa durante y después del mezclado de los componentes, en una primera etapa, de una consistencia inicial más fina a una fase plástica más viscosa, en la que el material se someta a una alta presión de estampado durante la impresión dental en la cubeta de impresión y en una segunda etapa se endurezca hasta su forma elástica final.

21. Mezclas conformes a la Reivindicación 19, **caracterizadas** porque las mezclas están endurecidas.

22. Mezclas conforme a la Reivindicación 19, **caracterizado** porque las mezclas tienen, al principio del proceso de mezcla, en un primer estado, una consistencia apropiada para el mezclado de > 26 mm, preferentemente > 30 mm (según la ISO 4823), después de lo que las mezclas pasan, mediante reacciones de condensación de grupos SiOR y/o mediante reacciones de hidrosililación de grupos alquínil con grupos SiH, a un segundo estado más viscoso con una consistencia de < 35 mm, preferentemente < 30 mm (según la ISO 4823), manteniéndose esta consistencia durante un periodo de tiempo de al menos 15 s, y pasando las mezclas posteriormente mediante una reacción de hidrosililación de grupos alquénil con grupos SiH, tras el endurecimiento, a un tercer estado elástico sólido.

23. Empleo de un sistema multicomponente según al menos una de las Reivindicaciones 1 a 18 para la elaboración de una impresión de un objeto a moldear, elaborándose el material de impresión mezclando los componentes, pudiendo descargarse el material de impresión primero de un recipiente en un primer estado, pasar posteriormente a un segundo estado, en el que aumenta la viscosidad del material de impresión, después de lo que se toma una impresión de un objeto a moldear, y el material de impresión pasa posteriormente a un tercer estado sólido, en el que se retiene un resultado de impresión, ajustándose el segundo estado mediante reacciones de hidrosililación graduales entre unidades estructurales alquénil y alquénil con compuestos conteniendo grupos Si-H y/o mediante reacción de adición gradual (entre grupos alquénil y SiH) y reacción de condensación (de grupos SiOR con catalizadores de condensación).

24. Empleo conforme a la Reivindicación 23, **caracterizado** porque la consistencia del material de impresión al principio del proceso de mezcla en el primer estado es > 26 mm, preferentemente > 30 mm (según la ISO 4823) y el material de impresión es miscible en un mezclador en este primer estado, porque la consistencia del material de impresión en el segundo estado es < 35 mm, preferentemente < 30 mm (según la ISO 4823), siendo el material de impresión más viscoso que en el primer estado, y porque el material de impresión se mantiene en este segundo estado hasta el final del tiempo total de trabajo, durante al menos 15 s.

25. Mezclas conformes a la Reivindicación 19, **caracterizadas** porque las mezclas tienen, al principio del proceso de mezcla, en un primer estado, una consistencia apropiada para el mezclado de > 26 mm, preferentemente > 30 mm (según la ISO 4823), después de lo que las mezclas pasan mediante una reacción de hidrosililación de grupos alquénil con grupos SiH a un segundo estado más viscoso con una consistencia de < 35 mm, preferentemente < 30 mm (según la ISO 4823), manteniéndose esta consistencia durante un periodo de tiempo de al menos 15 s, y las mezclas pasan posteriormente, mediante reacciones de condensación de grupos SiOR y/o mediante reacciones de hidrosililación de grupos alquínil con grupos SiH, a un tercer estado elástico sólido.

Fig.1

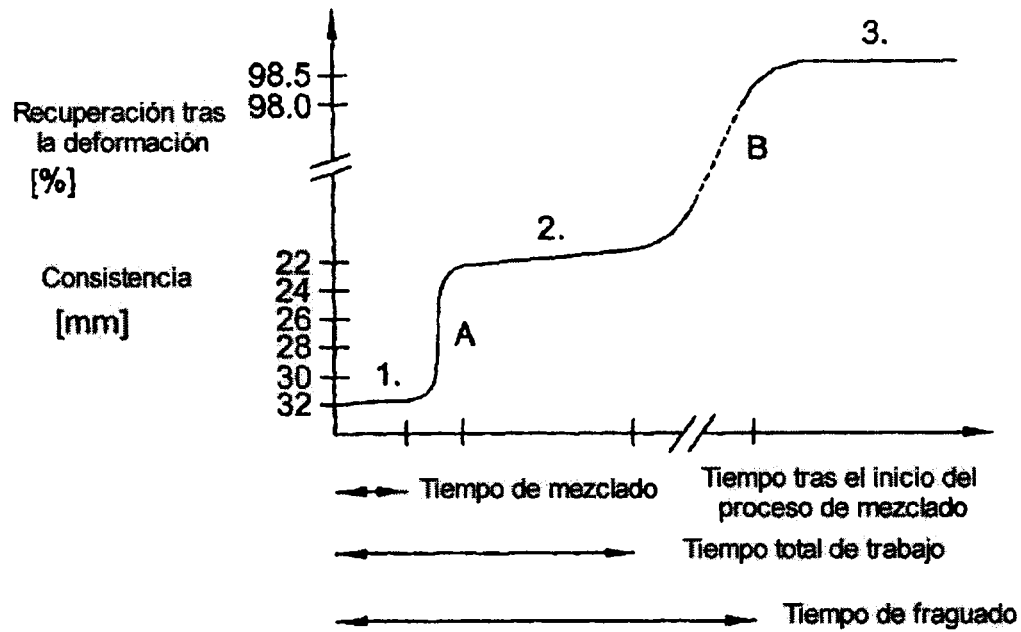


Fig.2

