



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 625**

51 Int. Cl.:
A61K 6/083 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07021672 .6**

96 Fecha de presentación : **08.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1923037**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.05.2008**

54 Título: **Material dental polimerizable a base de metacrilatos de metilo adecuado para la fabricación de plástico para prótesis.**

30 Prioridad: **20.11.2006 DE 10 2006 054 879**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.06.2011

73 Titular/es: **Heraeus Kulzer GmbH**
Grüner Weg 11
63450 Hanau, DE

72 Inventor/es: **Kerscher, Kevin;**
Savic, Novica y
Renz, Karl-Heinz

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 625 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material dental polimerizable a base de metacrilatos de metilo adecuado para la fabricación de plástico para prótesis

5 La invención se refiere a material dental polimerizable a base de metacrilatos de metilo adecuado para la fabricación de plástico para prótesis.

Antecedentes técnicos

Para la fabricación de prótesis totales, prótesis parciales, aparatos de ortodoncia, etc. para llevar en la boca pueden obtenerse distintos materiales:

- 10 1. Plásticos de polimerización en caliente (1 ó 2 componentes). Éstos presentan una contracción de volumen muy alta térmicamente inducida que conduce a ajustes inadecuados.
2. Plásticos autopolimerizantes (2 componentes).
3. Plásticos fotopolimerizantes (1 ó 2 componentes).
4. Plásticos termoplásticos (1 componente), aquellos materiales son desde el punto de vista de la técnica dental relativamente difíciles de procesar.
- 15 5. Plásticos de curado por microondas (1 ó 2 componentes). Aquí también, una contracción de volumen muy alta térmicamente inducida conduce a ajustes inadecuados.

20 Las prótesis fabricadas a partir de los materiales mencionados en 1 a 5 pueden romperse fácilmente al caerse o al tratarse de otra forma poco cuidadosa. Por tanto, desde hace tiempo se han hecho esfuerzo por dotar a los plásticos para prótesis de la técnica dental de resistencia a la rotura. La tendencia a la rotura no deseada se elimina algo mediante el uso de los llamados plásticos de alto impacto (de "High Impact")¹.

¹ (El término High-Impact se explica más detalladamente en ISO 1567 - Denture Base Materials (Materiales base para dentaduras). Por consiguiente, el plástico para prótesis es entonces un material base para dentaduras de alto impacto (de "High-Impact-Denture-Base-Material" cuando en la resistencia al impacto según ISO 1567 (según Charpy) supera un valor de 2 kJ/m²):

- 25 6. Plásticos de alto impacto (de "High-Impact") de polimerización en caliente (1 ó 2 componentes). No obstante, éstos presentan a su vez la alta contracción de volumen térmicamente inducida no deseada que conduce a ajustes inadecuados

Ya han llegado al mercado plásticos para prótesis que han resuelto el problema de la contracción mediante la adición de caucho de butadieno-estireno (documento EP 1 702 633 A2).

30 La desventaja de esta tecnología es que los plásticos así obtenidos siempre traen consigo una turbidez. No obstante, se mantiene una impresión opalescente incluso cuando el tamaño de partícula del caucho se elige inferior al intervalo de longitud de onda visible de la luz.

35 En un artículo de Kerby y col. -- "Fracture toughness of modified dental resins" [J. of Oral Rehabilitation 30, 780-4 (2003)] – se describe el uso de terpolímero de 1,3-butadieno-acrilonitrilo-ácido acrílico terminado con metacrilato en material dental, particularmente a base de TEGDMA (dimetacrilato de trietilenglicol). El terpolímero puede obtenerse bajo el nombre comercial Hycar Reactive Liquid Polymer 1300 x 33. La publicación no se ocupa de las propiedades ópticas.

40 Según el documento DE 196 17 876 A1 se usan copolímeros de injerto de polisiloxano como modificadores de la resistencia al impacto: un copolímero de injerto de polisiloxano que presenta un núcleo de polisiloxano elastomérico y una envoltura de polímero no elastomérico, y/o (2) un polisiloxano con grupos (met)acrilato.

45 El documento US 5.182.332 describe el uso de cauchos de butadieno injertados con (met)acrilato como adición al material base de prótesis. Se trata de los plásticos para prótesis de alto impacto (de "High-Impact") ya mencionados habituales en el mercado. No obstante, con los materiales allí descritos no pueden realizarse materiales transparentes. En el documento US 5.182.332 se usan además preferiblemente cauchos de varias capas sólidos (véase la reivindicación 1).

Los sistemas de polvo-líquido de dos componentes están constituidos por lo general principalmente por metacrilatos. Los metacrilatos pueden obtenerse como polvo y como líquidos. El polvo polimérico es hoy en día

principalmente un polímero en perlas. Se mezcla con monómero líquido en la relación en peso de 2,5-3 : 1. Después de un tiempo de hinchamiento resulta una masa que puede prensarse, colarse o moldearse. Composiciones típicas de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos DE 737 058 A y DE 37 25 502 A1.

5 Se planteó el objetivo de proporcionar material dental polimerizable a base de metacrilatos de metilo adecuado para la fabricación de plástico para prótesis con el que se evitaban completa o parcialmente las desventajas anteriormente descritas o se mejoraran sus propiedades.

Invencción

10 Sorprendentemente se ha comprobado que oligómeros o polímeros de butadieno y/o acrilonitrilo acrilados o metacrilados también producen propiedades ventajosas en sistemas basados en metacrilato de metilo (MMA) cuando se añaden como polímeros líquidos (oligómeros). Resultan productos transparente que después del curado presentan una transparencia de > 70 % a un espesor de capa de 3 mm. Además, es ventajoso que después del curado aumenten la tenacidad a la rotura, la energía de rotura y la resistencia al impacto ya a partir de una proporción de aproximadamente el 1 % - con al mismo tiempo valores de resistencia a la flexión y del módulo de flexión constantes.

15 De esto resulta una elevada resistencia a la rotura durante la vida útil/aplicación del material dental polimerizado.

Como agentes de modificación pueden usarse especialmente:

- oligómero de butadieno metacrilado,
- oligómero de butadieno acrilado,
- oligómero de acrilonitrilo-butadieno metacrilado,
- 20 - oligómero de acrilonitrilo-butadieno acrilado,
- otros oligómeros/polímeros acrilados/metacrilados que contienen butadieno y/o acrilonitrilo.

Se prefiere especialmente usar un oligómero de acrilonitrilo-butadieno metacrilado.

Por tanto, la invención se refiere a un material dental polimerizable que presenta: un componente líquido que contiene

25 A) al menos un componente monomérico de metacrilato de metilo líquido,

B) al menos

- un oligómero o polímero de butadieno acrilado o metacrilado y/o
- un oligómero o polímero de acrilonitrilo-butadieno acrilado o metacrilado,

así como un componente en polvo que contiene un polvo polimérico o un polímero en perlas.

30 El material posee después del curado una transmitancia de la luz (transparencia) en el intervalo visible de > 70 % a un espesor de capa de 3 mm.

Adicionalmente pueden estar contenidas una o varias sustancias de los grupos de otros monómeros, cargas, pigmentos, estabilizadores, reguladores, aditivos antimicrobianos, absorbentes de UV, agentes tixotrópicos, catalizadores y reticulantes.

35 Como otros monómeros se consideran los monómeros habituales en el sector dental:

ejemplos son monómeros monofuncionales radicalicamente polimerizables como mono(met)acrilatos, (met)acrilato de metilo, etilo, butilo, bencilo, furfurilo o fenilo, monómeros di o polifuncionales como acrilatos o metacrilatos di o polifuncionales, por ejemplo, di(met)acrilato de bisfenol A, bis-GMA (un producto de adición de ácido metacrílico y éter diglicídilico de bisfenol A), UDMA (un producto de adición de metacrilato de 2-hidroxi-etilo y 2,2,4-hexametilendiisocianato), di(met)acrilato de di, tri o tetraetilenglicol, di(met)acrilato de decanodiol, di(met)acrilato de dodecanodiol, di(met)acrilato de hexildecandiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, así como di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilatos de polietilenglicol, di(met)acrilatos de bisfenol A etoxilados/proxilados.

40

Como cargas se consideran, por ejemplo, ácido silícicos pirógenos o de precipitación, vidrios dentales como vidrios

5 de aluminosilicato o vidrios de fluoroaluminosilicato, silicato de estroncio, borosilicato de estroncio, silicato de litio, silicato de aluminio y litio, silicatos en capas, zeolitas, cargas esféricas amorfas basadas en óxido u óxido mixto (SiO_2 , ZrO_2 y/o TiO_2), óxidos metálicos con tamaño de partículas primarias de aproximadamente 40 a 300 nm, polímeros fragmentados con 10-100 μm de tamaño de partícula (véase R. Janda, Kunststoffverbundsysteme, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990, página 225 y siguientes) o sus mezclas. Además, pueden incorporarse agentes de refuerzo como fibras de vidrio, fibras de poliamida o de carbono.

Las cargas se usan generalmente del 0 al 80 % en peso, preferiblemente del 0 al 3 % en peso, referido a la composición de plástico para prótesis total o a la suma de los componentes A y B.

Como reguladores para el ajuste del peso molecular se consideran, por ejemplo:

- 10 TGEH: éster 2-etilhexílico de ácido tioglicólico,
 t-DDM: *terc*-dodecilmercaptano,
 GDMA: dimercaptoacetato de glicol.

Ejemplos de iniciadores son:

- 15 LPO: peróxido de dilauroílo,
 BPO: peróxido de dibenzoílo,
 t-BPEH: per-2-etilhexanoato de *terc*-butilo,
 ADMV: 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo),
 AIBN: 2,2'-azobis-(isobutironitrilo),
 DTBP: peróxido de di-*terc*-butilo.

20 Estabilizadores adecuados son, por ejemplo, éter monometílico de hidroquinona o 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT).

Además, los materiales base para prótesis según la invención pueden contener otros aditivos habituales, por ejemplo, de los grupos de los aditivos antimicrobianos, absorbentes de UV, agentes tixotrópicos, catalizadores y reticulantes.

25 Los aditivos de este tipo, lo mismo que los pigmentos, estabilizadores y reguladores, se usan en cantidades relativamente pequeñas, en total del 0,01 al 3,0, especialmente del 0,01 al 1,0 % en peso referido a la masa total del material.

30 El curado de las composiciones se realiza preferiblemente mediante polimerización por radicales inducida por rédox a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente elevada bajo una ligera presión para evitar la formación de burbujas.

35 Como iniciadores para la polimerización realizada a temperatura ambiente se usan, por ejemplo, combinaciones de iniciadores rédox como, por ejemplo, combinaciones de peróxido de benzoílo o laurilo con N,N-dimetil sim.-xilidina o N,N-dimetil-p-toluidina. Un sistema de iniciadores especialmente preferido es una combinación de ácidos barbitúricos junto con iones cobre y cloruro, así como los peróxidos anteriormente mencionados. Este sistema destaca por una alta estabilidad del color.

Los materiales de la invención se usan preferiblemente en el sector dental, sobre todo para la fabricación de prótesis o aparatos ortodóncicos para la corrección de la posición de los dientes.

40 La proporción de componente en las composiciones A) según la invención asciende preferiblemente a más del 20 % en peso, preferiblemente > 20 al 99 % en peso, especialmente > 20 al 98 % en peso, muy especialmente al 20 al 50 % en peso.

La proporción de componente B) asciende preferiblemente a más del 1 % en peso, más preferiblemente al 99 %, especialmente al 2-80 % en peso, muy especialmente al 50-80 % en peso.

Los materiales según la invención son especialmente adecuados para la aplicación en el sector dental en la fabricación de prótesis. Existen otras posibilidades en todos los sectores en los que un cuerpo moldeado a prueba

de roturas debe crearse individualmente, por ejemplo, en

- cementos óseos con resistencia al impacto mejorada,
 - aplicaciones veterinarias en las que la resistencia al impacto deba ser alta, por ejemplo, material de reparación de cadera o sustitución de dientes para animales,
- 5 - aparatos ortodóncicos para la corrección de la posición de los dientes.

Los siguientes ejemplos explican más detalladamente la invención sin limitarla. Los datos de partes y porcentajes se refieren como en el resto de la descripción al peso, siempre y cuando no se especifique de otro modo:

Ejemplo:

10 La siguiente tabla de ensayos muestra que sobre todo el módulo de elasticidad cambia muy ventajosamente en el caso de la adición según la invención del copolímero. La base para los experimentos fue el material para prótesis convencional polimerizado en frío² con peróxido de dibenzoilo PalaXpress (polvo/líquido respectivamente a base de metacrilato), homogeneizándose el modificador con el líquido.

15 ² Los **polímeros fríos** (también “**polímeros calientes**”) (nombres comerciales: *Trigon 40*, *PalaXpress*, *Castodon it*) presentan un sistema de catalizadores especiales que, aunque inicia la polimerización, la retrasa simultáneamente hasta tal grado que garantiza un tiempo de procesamiento suficientemente largo. Por tanto, estos plásticos también pueden colarse antes de hincharse y, por tanto, tienen un intervalo de procesamiento universal (técnica de colada, técnica de inyección, protésica total, protésica parcial).

Los resultados del análisis de las muestras polimerizadas son los siguientes:

Proporción de modificador [% en peso]	Tipo de modificador	Resistencia a la flexión en MPa	Módulo de flexión en MPa	Resistencia al impacto en kJ/m ²	Tenacidad a la rotura en MPa · m ^{1/2}	Energía de rotura en J/m ²
0,0	-	67	2017	0,95	1,53	239
2,0	Oligómero de butadieno metacrilado	63	1867	1,08	1,98	515
2,0	Oligómero de butadieno acrilado	65	1953	1,17	1,83	496
2,0	Oligómero de acrilonitrilo-butadieno metacrilado	68	2020	1,55	2,5	926
1,0	Oligómero de acrilonitrilo-butadieno metacrilado	69	2054	1,36	2,22	519
2,4	Oligómero de acrilonitrilo-butadieno metacrilado	66	1975	1,65	2,49	1042
3,6	Oligómero de acrilonitrilo-butadieno metacrilado	64	1896	1,84	2,59	1138
4,8	Oligómero de acrilonitrilo-butadieno metacrilado	60	1723	1,65	2,26	979

REIVINDICACIONES

- 1.- Material dental polimerizable que presenta las características I-III, concretamente
- I un componente líquido que contiene
- A) al menos un componente monomérico de metacrilato de metilo líquido,
- 5 B) al menos un oligómero o polímero de butadieno acrilado o metacrilado añadido como polímero líquido (oligómero) y/o
- un oligómero o polímero de acrilonitrilo-butadieno acrilado o metacrilado,
- II un componente en polvo que contiene un polvo polimérico o un polímero en perlas a base de metacrilato,
- III después del curado una transparencia de > 70 % a un espesor de capa de 3 mm,
- 10 en el que la proporción de componente B) asciende a > 1 % en peso referido al material dental y la proporción de componente A) a > 20 % en peso.
- 2.- Material dental según la reivindicación 1 que contiene adicionalmente una o varias sustancias de los grupos de otros monómeros, cargas, pigmentos, estabilizadores, reguladores, aditivos antimicrobianos, absorbentes de UV, agentes tixotrópicos, catalizadores y reticulantes.
- 15 3.- Material dental según una de las reivindicaciones precedentes con una proporción de componente B) de > 1 al 99 % en peso.
- 4.- Material dental según una de las reivindicaciones precedentes con una proporción de componente B) del 2 al 80 % en peso.
- 20 5.- Material dental según una de las reivindicaciones precedentes con una proporción de componente B) del 50 al 80 % en peso.
- 6.- Material dental según una de las reivindicaciones precedentes con una proporción de componente A) de > 20 al 99 % en peso.
- 7.- Material dental según una de las reivindicaciones precedentes con una proporción de componente A) > 20 al 50 % en peso.
- 25 8.- Uso de material dental según una de las reivindicaciones precedentes para proporcionar
- a. cemento óseo con resistencia al impacto mejorada,
 - b. material de reparación de cadera o sustitución de dientes para animales,
 - c. aparatos ortodóncicos para la corrección de la posición de los dientes.