



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 329**

51 Int. Cl.:
A61L 2/08 (2006.01)
A61K 6/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03012768 .2**
96 Fecha de presentación : **05.06.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1374915**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

54 Título: **Procedimiento para la reducción de gérmenes de materiales de impresión.**

30 Prioridad: **25.06.2002 DE 102 28 421**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.08.2011

73 Titular/es: **HERAEUS KULZER GmbH**
Grüner Weg 11
63450 Hanau, DE

72 Inventor/es: **Grunwald, Martin;**
Esser, Birgit y
Weber, Norbert

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 329 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

Procedimiento para la reducción de gérmenes de materiales de impresión

La presente invención se refiere a un procedimiento para la reducción de gérmenes de materiales de impresión.

5 En sí se conocen diferentes tipos de masas de impresión (véase R.G. Craig, Restorative Dental Materials, The C.V. Mosby-Comp. St. Louis, Toronto, Londres, 1980, pág. 1979 y siguientes). En general, a los materiales de este tipo se les exigen requisitos muy altos (véase K. Eichner, Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung, tomo 1, A. Hüthig Verlag, Heidelberg, 4ª edición, 1981, pág. 45 y siguientes):

1. Olor agradable, sabor y apariencia estética.
2. Las masas no deben contener constituyentes tóxicos ni irritantes.
- 10 3. Las masas deben presentar una estabilidad durante el almacenamiento de varios meses.
4. Las masas deben poder prepararse económicamente y dar una impresión precisa.
5. Las masas deben ser fáciles de manipular.
6. La característica de curado debe satisfacer las exigencias clínicas.
- 15 7. Las masas curadas deben ser elásticas y no deben deformarse permanentemente bajo esfuerzo de tracción.
8. Las masas curadas deben poseer una resistencia a la compresión suficiente y no deben romperse.
9. Las masas curadas deben ser dimensionalmente estables a temperatura ambiente y humedad normal del aire durante un periodo de tiempo tal que moldes de yeso exactos puedan prepararse en un tiempo razonable.
- 20 10. Las masas curadas no deben provocar ningún deterioro del yeso y deben ser compatibles con otras masas de impresión.

Del grupo de los distintos materiales, los materiales de impresión elastoméricos son especialmente ventajosos, entre otras cosas, también debido a las ventajosas propiedades de aplicación técnica y mecánicas en comparación con los materiales de impresión no elastoméricos.

25 Se conocen distintos tipos de materiales de impresión elastoméricos como, por ejemplo, elastómeros con estructura de cadenas de polímero que se curan mediante reacción de adición (como, por ejemplo, materiales de impresión de silicona que van a reticularse por adición (las llamadas siliconas A) que reaccionan entre sí mediante una reacción de hidroxilación de grupos vinilo sobre un polímero que contiene grupos polidiorganilo (polímeros vinílicos) con un polidiorganosiloxano que contiene grupos SiH (reticulante de SiH) y de esta manera forman un elastómero, o materiales de poliéter correspondientes (como se han descrito, por ejemplo, en los documentos DE-A1-3741575 o DE-A1-3838587), o bien masas de impresión que forman elastómeros mediante reacción de condensación como, por ejemplo, materiales de impresión de silicona que van a reticularse por condensación (las llamadas siliconas C) o bien materiales de impresión de poliéter (como se han descrito, por ejemplo, en el documento DE 101 04 079.2-42 y, por ejemplo, en el documento EP 0 269 819 B1 allí apreciado). Otros materiales de impresión elastoméricos frecuentemente usados son aquellos con cadenas de poliéter y enlace mediante grupos aziridino (como se han descrito, por ejemplo, en el documento DE-B-17 45 810); igualmente se conocen materiales de impresión de poliéter con grupos acrilato o metacrilato, por ejemplo, por el documento EP 0 173 085. Estos tipos de materiales de impresión satisfacen esencialmente las propiedades generales previamente mencionadas para materiales de impresión.

40 Generalmente, estos materiales de impresión elastoméricos están presentes antes del "curado" (es decir, formación de la estructura elastomérica) como pastas que generalmente están compuestas por dos componentes (frecuentemente denominados como pasta de base y pasta de catalizador o de endurecedor) y se curan (reticulan) dando el elastómero después del mezclado.

45 Mediante un material de impresión, el molde negativo de una situación de la geometría del propio cuerpo se produce en los sectores de aplicación previamente mencionados, por ejemplo, para la preparación de una pieza de sustitución o por motivos diagnósticos, o bien se genera un material de troquelado. A este respecto, la situación deberá reproducirse lo más precisa en detalles posible. Es decir, por este motivo se recomiendan especialmente materiales de impresión elastoméricos que no sólo presentan una alta precisión en detalles y estabilidad dimensional incluso durante el almacenamiento de la impresión, sino que también pueden desinfectarse bien sin

cambio esencial en las propiedades físicas, lo que es en este aspecto de especial importancia en el uso en el sector médico ya que las partes del cuerpo impresas presentan una colonización de gérmenes más o menos intensa que conducen a una contaminación con estos gérmenes en las siguientes etapas de trabajo como la fabricación del modelo, creación del trabajo de restauración, etc., y finalmente también pueden poner considerablemente en peligro a las personas que trabajan con estas impresiones y con las piezas de sustitución fabricadas con ayuda de estas impresiones. Por tanto, existen muchos procedimientos para la desinfección de impresiones curadas (por ejemplo, mediante H₂O₂, irradiación con UV, aplicación de desinfectantes (por ejemplo, en F.M. Blair, R.W. Wassell, *British Dental Journal*, vol. 180, nº 10, 1996, pág. 369 y siguientes o G.L. Adabo, E. Zonarotti, R.G. Fonseca, C.A. Cruz, *Journal of Prosthetic Dentistry* 81 (5), 1999, pág. 621 y siguientes) o esterilización por rayos γ de impresiones (por ejemplo, en J. Setz, U. Benzing, *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift*, 44, 1989, pág. 106 y siguiente)). Sin embargo, todos estos procedimientos se realizan en las impresiones ya "curadas", es decir, elastoméricas.

Sin embargo, en los sectores de aplicación médica previamente mencionados, el problema se produce frecuentemente en la toma de impresión ya que el material de impresión en estado no curado o no reticulado se pone en contacto con tejido de la piel o de la mucosa o tejido óseo dañado (por ejemplo, debido a hemorragias de la mucosa en la toma de impresión dental o en impresiones al colocar implantes o bien en impresiones en tejido de la piel todavía no curado en la impresión en el marco de cuidados epitélicos o en impresiones de la piel).

A este respecto, naturalmente existe el riesgo de que estas partes del cuerpo que se ponen en contacto con el material de impresión se contaminen con gérmenes (como, por ejemplo, bacterias, bacilos, hongos, levaduras, virus) del material de impresión o del embalaje primario o del accesorio necesario para la aplicación (como, por ejemplo, cánulas de mezcla para materiales de impresión que se ofrecen en cartuchos de doble cámara, o bien espátulas de mezcla); esta contaminación por gérmenes pueden conducir a graves problemas para la salud que pueden tener repercusiones especialmente negativas en personas con una función limitada del sistema inmunitario.

Además, en las llamadas técnicas de troquelado (como se describen, en rasgos generales, entre otros, en Y. Xia, G.M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 550 - 575; E. Delamarche, H. Schmid, B. Michel, H. Biebuyck, *Adv. Mater.* 1997, 9, 741 - 746; H. Schmid, B. Michel, *Macromolecules* 2000, 33, 3042 - 3049), en las que sustratos o estructuras se transfieren a superficies mediante un troquel, se desea que estos materiales de troquelado estén libres de gérmenes, especialmente cuando mediante esta técnica se transfieren materiales biológicos o médicamente activos. Naturalmente, aquí se suprime la desinfección posterior del troquel (que puede usarse varias veces) (ya que de esta manera se transfieren restos de desinfectante al sustrato biológico y puede influirse en la acción biológica), así como la adición de sustancias antimicrobianamente activas al material de troquelado (que también pueden transferirse al sustrato biológico o bien pueden producir una inactivación superficial del sustrato biológico).

Por tanto, no han faltado intentos por encontrar medidas que eliminen este riesgo de la infestación por gérmenes.

Así, D.N. Firtell, D.J. Moore, G.B. Pelleu Jr. en *Journal of Prosthetic Dentistry*, 1972, pág. 419 - 422, describieron un procedimiento para esterilizar polvo de alginato con gasificación con óxido de etileno. Sin embargo, este procedimiento adecuado para materiales pulverulentos no puede transferirse de una manera sencilla a pastas de materiales de impresión.

Igualmente se probó generar un molde libre de gérmenes o incluso estéril mediante la adición de agentes germicidas a los materiales de impresión añadiendo el agente que previene el crecimiento de gérmenes a los materiales (por ejemplo, los documentos DE 37 24 243, JP 07112910, WO 99/15132, WO 00/07546). Este tipo de solución de problema esconde el riesgo de un cambio en las propiedades del material de impresión así equipado y, sobre todo, todos los aditivos correspondientes tienen la desventaja de que de esta manera también se contamina la parte del cuerpo correspondiente con todas las desventajas asociadas a ello como, por ejemplo, irritaciones locales hasta posibles intolerancias básicas o reacciones alérgicas debidas a los constituyentes activos. Además, los principios activos antimicrobianamente activos tienen generalmente un espectro de acción limitado a gérmenes especiales. Como ya se ha explicado, una manera de proceder tal se prohíbe en la aplicación de la llamada técnica de troquelado.

En la patente de EE.UU. 4.033.774 se describe un material de impresión dental termoplástico no elastomérico que antes de uso podrá esterilizarse en un autoclave sin que para este fin se especifiquen más detalles. Mediante ésta no se ha descrito ninguna solución de problemas generalmente aplicable para una posible reducción de gérmenes en materiales de impresión elastoméricos. Th. Kaus, A. Sethi describe en *ZWR*, 110º año de publicación, 2001, pág. 22 - 26, el uso de una cuchara de impresión esterilizada por rayos γ y de una cánula de mezcla esterilizada por rayos γ para un material de impresión en un sistema de cartucho, pero no el uso de un material de impresión esterilizado.

Un ejemplo de tratamiento con rayos γ de plásticos aplicables en el sector dental se facilita por el documento JP 52013234 B4, describiéndose un considerable cambio en la elasticidad de un plástico que puede usarse en el sector dental mediante radiación γ de polvo de poli(metacrilato de metilo). Este material descrito no puede usarse como material de impresión y no se entra en una reducción de gérmenes.

- 5 La patente de EE.UU. 5.540.876 describe una poli(epsilon-caprolactona) tratada con rayos γ termoplástica no elastomérica y sus cambios en las propiedades debidos al tratamiento con rayos γ que hace útil el material para el uso en la técnica dental; el material tampoco puede usarse como material de impresión elastomérico.

10 Por tanto, debe constatarse que según el estado actual de la técnica no se conoce ningún procedimiento que pueda aplicarse en general para la generación de una masa de impresión reducida en gérmenes o estéril o masa para la creación de un troquel que está presente en esta forma pobre en gérmenes antes de la toma de impresión o antes de la creación del troquel.

En objetivo de la invención se basa en especificar un procedimiento para la reducción de gérmenes segura de materiales de impresión.

15 El objetivo se alcanza según la invención mediante el procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 en el que los componentes de los materiales de impresión se someten a una esterilización por rayos. A este respecto se usan materiales de impresión de dos componentes reticulados dando un material elastomérico. Además, según la invención pueden usarse masas de impresión reticulables por adición, condensación o mediante grupos (met)acrilato o masas de impresión de poliéter reticulables por adición, condensación, mediante apertura de anillo o mediante grupos (met)acrilato. Además, según la invención puede usarse un material de impresión de silicona que va a reticularse por adición que en la formulación presenta polisiloxanos que contienen grupos vinilo con unidades estructurales de difenilsiloxano y/o fenilmetilsiloxano al menos parcialmente presentes. También se usan preferiblemente polímeros que presentan al menos el 3 % en moles, preferiblemente al menos el 10 % en moles de unidades de difenilsiloxano y/o fenilmetilsiloxano.

25 Según la invención, el procedimiento se usa en el sector médico, especialmente en el sector dental, en la otoplastia, ortopedia, epitética, cirugía de defectos, en el sector de las impresiones en la medicina otorrinolaringológica, la veterinaria o la impresión de partes del cuerpo, además de como material de troquelado para técnicas de troquelado, especialmente en el uso de sustratos biológicos o médicamente activos. Pudo constatarse que las masas de impresión, especialmente para uso en el sector médico previamente mencionado y/o como material de troquelado en las llamadas técnicas de troquelado, pueden reducirse en gérmenes o esterilizarse especialmente antes de la reticulación mediante radiación rica en energía, preferiblemente mediante radiación gamma o radiación electrónica (radiación β). Por el término esterilización por rayos se entenderá tanto una reducción de gérmenes como también una esterilización.

30 No cabría esperar esto en vista de, por ejemplo, los cambios en las propiedades (reticulación por rayos, degradación de estructuras de polímeros) descritos en el documento JP 52013234 B4 y la patente de EE.UU. 5.540.876. Para altas dosis de rayos se conocen mecanismos de degradación y recomposición de las cadenas de polidimetilsiloxano usadas en parte en las masas de impresión previamente mencionadas (D.J.T. Hill, C.M.L. Preston, A.K. Whittaker, S.M. Hunt, Macromol. Sym. 156, 95 - 102 (2000)). En vista de una posible reticulación por rayos como se describe, por ejemplo, en W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim, 2ª edición, 1968, pág. 199 y siguiente, no cabría esperar una resistencia tal de masas de impresión de silicona correspondientes.

35 Las esterilizaciones mediante radiaciones son en principio conocidas (por ejemplo, en K.H. Wallhäuser, Praxis der Sterilisation - Desinfektion - Konservierung - Keimidentifizierung - Betriebshygiene, 3ª edición, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - Nueva York, 1984, Cap. 3.4) sin que se esterilizaran correspondientemente masas de impresión para los fines previamente mencionados.

45 Los principios de la esterilización por rayos γ y β se describen detalladamente en la monografía anteriormente mencionada de K.H. Wallhäuser o también en otras monografías. La esterilización por radiación electrónica se realiza con ayuda de aceleradores de electrones que bombardean los electrones acelerados sobre el material que va a irradiarse y así se deja actuar una gran dosis en el transcurso de un corto tiempo. La capacidad de penetración claramente más baja de los rayos β es desventajosa en comparación con la esterilización por rayos γ que va a considerarse como especialmente preferida, de manera que la irradiación con rayos β trae consigo desventajas económicas en comparación con la irradiación con γ debido a los problemas para esterilizar en masa las masas de impresión o de troquelado previamente mencionadas (y la necesidad asociada de esterilizar los envases con el material en sólo delgados espesores de capa).

50 La capacidad de penetración en el tratamiento con rayos gamma es mucho mayor. En el tratamiento con rayos

gamma, el artículo que va a esterilizarse se pasa por una fuente de radiación, generalmente un isótopo de ^{60}Co encapsulado hasta que se alcance la dosis deseada. La mayor capacidad de penetración de la esterilización por rayos γ conduce además a que las masas que van a esterilizarse puedan esterilizarse en mayores unidades.

Las técnicas de tratamiento con rayos γ o β son por sí conocidas.

- 5 Dependiendo de la dosis de radiación pueden conseguirse diferentes tasas de reducción de gérmenes que, sin embargo, también dependen de los gérmenes presentes como colonización de gérmenes. Frecuentemente, en esterilizadores por radiación de productos médicos se trabaja con 25 kGy (véase la monografía previamente mencionada de K.H. Wallhäuser, pág. 233). Especialmente en las masas de impresión o materiales para la técnica de troquelado, como la carga de gérmenes inicial se considera pequeña debido a las medidas higiénicas en la
- 10 empresa durante la preparación (frecuentemente biocargas medias de 5 - 10), la dosis de radiación se reduce eventualmente aún más para tener garantizada una probabilidad todavía suficiente de "esterilidad" (es decir, la probabilidad de encontrar un producto infestado por gérmenes se encuentra a menos de 1 : 1 millón) (las notas a esto pueden extraerse de la Tabla B1 de ISO 11137: 1995 (E)), de manera que 20 kGy deben ser frecuentemente suficientes como dosis de radiación. Como dosis de radiación se usan, dependiendo del material de impresión
- 15 usado, como máximo 50 kGy, o como máximo 30 kGy, preferiblemente 20 a 30 kGy.

Dosis de radiación más bajas que incluso no garantizan una esterilidad segura pueden producir al menos una reducción de gérmenes considerable.

La dosis de radiación puede fijarse dependiendo de las biocargas y dependiendo de la finalidad (reducción de gérmenes, esterilidad).

- 20 En principio, todos los tipos de masas de impresión que en los sectores médicos mencionados o como material de troquelado pueden reducirse en gérmenes o esterilizarse mediante radiación. Según la invención son las masas de impresión elastoméricas después de la reticulación anteriormente descritas basadas en esqueletos de polímero de poliéter o polisiloxano reticulables.

- 25 En este contexto es importante que en el caso del material irradiado sólo aparezcan pequeños cambios de las propiedades físicas o de aplicación técnica en comparación con el material sin tratar.

- Se encontró sorprendentemente que los materiales de impresión de poliéter y los materiales de impresión de silicona que van a reticularse por condensación no mostraron cambios esenciales para la aplicación incluso a dosis de radiación comparativamente altas de, por ejemplo, 40 kGy. Interesantemente, las masas de impresión de silicona que van a reticularse por adición con esqueleto de polímero de polidimetilsiloxano son más sensibles a
- 30 dosis de radiación mayores de, por ejemplo, 40 kGy; aquí se produce una reticulación (reticulación por rayos de los grupos vinilo) que limita la capacidad de uso. Incluso a dosis de radiación más pequeñas, en los materiales de impresión de silicona que van a reticularse por adición también se muestran reticulaciones previas que lógicamente también muestran en cinéticas de reticulación más rápidas. Es decir, aunque en materiales de impresión de silicona que van a reticularse por adición habituales basados en polímeros de polidimetilsiloxano es posible esterilizar éstos
- 35 a dosis de radiación adecuadas y propiedades de aplicación técnica todavía aceptables, los materiales así obtenidos muestran claros cambios en comparación con los materiales de partida.

De G.G. Delidest, Radiat. Phys. Chem., 16, (1980), pág. 345 - 352 se conoce un efecto "protector" de grupos fenilo sobre el comportamiento de dimetildifenilsiloxanos irradiados. Informaciones similares también se encuentran en W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim, 2ª edición, 1968, pág. 407 y siguiente y 447.

- 40 Se encontró interesantemente que el uso de polímeros de polidimetilsiloxano que contienen grupos fenilo y que contienen grupos vinilo en masas de impresión de silicona que van a reticularse por adición conduce a cambios significativamente más pequeños, de manera que se prefiere usar polímeros de siloxano con al menos el 3 % en moles, con especial preferencia al menos el 10 % en moles de unidades de difenilsiloxano y/o metilfenilsiloxano.

- 45 Es decir, para cada tipo de material de impresión, la dosis de radiación máxima resultante de los cambios en las propiedades físicas o de aplicación técnica debe fijarse considerando la infestación por gérmenes de partida y el grado deseado de reducción de gérmenes. Para las masas de impresión o de troquelado de dos componentes que van a reticularse dando un elastómero basadas en polímeros de silicona reticulables por poliéter o condensación o reticulables mediante grupos (met)acrilato se prefieren dosis de radiación máximas de 40 kGy, con especial preferencia dosis de radiación máximas de 30 kGy.

- 50 Según la invención es esterilizar estas masas de impresión o de troquelado en el embalaje primario, también es especialmente ventajoso esterilizar conjuntamente el accesorio necesario para la mezcla o la aplicación (siendo naturalmente también absolutamente posible que el embalaje primario se reduzca en gérmenes o se esterilice por fuera o también el accesorio (por ejemplo, espátula de mezcla, boquillas de mezcla, etc.) por otro procedimiento

(por ejemplo, esterilización mediante óxido de etileno, esterilización con plasma de baja temperatura con H₂O₂ o similares)).

5 Es ventajosa una esterilización mediante radiación γ o β de material en el embalaje primario, dado el caso junto con el accesorio necesario en un envase final sellado (por ejemplo, bolsa soldada); es especialmente ventajoso un cartucho de doble cámara como embalaje primario y boquillas de mezcla (puntas de mezcla, de Mixing Tips) como accesorio. Es muy especialmente ventajoso poner a disposición de forma reducida en gérmenes o esterilizada la masa de impresión o de troquelado en el embalaje primario, además del accesorio, en una cantidad suficiente para una única aplicación.

10 A este respecto debe tenerse naturalmente en cuenta que los embalajes usados, el accesorio y los materiales de lámina o para volver a envasar deben soportar las condiciones de esterilización mediante radiación de alta energía. Aquellos embalajes o accesorios estables a la esterilización por rayos son en sí conocidos.

Naturalmente, en la selección del embalaje primario y el accesorio debe tenerse adicionalmente en cuenta que los materiales usados muestren una buena resistencia en comparación con los tipos de materiales de impresión correspondientes.

15 Los siguientes ejemplos describirán la presente invención sin limitarla.

Ejemplo 1:

20 En estos ensayos se irradiaron distintos tipos de masas de impresión (masa de impresión de silicona (de reticulación por condensación), masas de impresión de poliéter (de reticulación por condensación o de reticulación por apertura de anillo)) en cartuchos de doble cámara con rayos gamma de 25 kGy y después se investigaron comparativamente con las muestras sin tratar. Los resultados se reúnen en la siguiente tabla y muestran buena estabilidad de los tipos de masas de impresión investigados. Todos los cambios atribuibles al tratamiento con rayos en la cinética y en las viscosidades están en un intervalo también absolutamente aceptable desde el punto de vista de su aplicación.

25 **Resultados de los ensayos comparativos de muestras sin esterilizar en comparación con esterilizadas con una irradiación γ de 25 kGy**

Material	Aziridinopoliéter		Material de impresión de poliéter que va a reticularse por condensación		Material de impresión de silicona (de reticulación por condensación)	
	Sin tratar	Irradiado	Sin tratar	Irradiado	Sin tratar	Irradiado
	Impregum Garant L Duo Soft (2:1)		URH 0234-1/URH 0234-2 (4:1)		Xantopren Comfort Medium (4:1)	
Viscosidad de la base [Pa·s]	84	86	85	71	24	26
Viscosidad del catalizador [Pa·s]	249	220	90	76	3	3
Tiempo de procesamiento según el procedimiento OSC [min]	2,45	2,40	1,65	2,30	2,60	2,25
Tiempo de curado según el procedimiento OSC [min]	3,50	3,50	2,75	3,65	3,85	3,55
Retorno después de la deformación [%]	97,7	97,7	98,4	98,2	97,5	97,8

Ejemplo 2:

5 Se expusieron diferentes tipos de masas de impresión a un tratamiento con rayos γ con diferentes dosis de radiación γ y se investigaron físicamente las masas de impresión irradiadas y no irradiadas ("Muestras O"). Los resultados se extraen de la siguiente tabla. Debe tenerse en cuenta que las masas de impresión de poliéter (tanto de apertura de anillo mediante un grupo aziridino como también de reticulación mediante reacción de condensación) retengan las buenas propiedades de uso tanto en la irradiación a 20 kGy como también a 40 kGy. Esto también es aplicable a materiales de impresión de silicona que van a reticularse por condensación.

10 En las masas de impresión de silicona que van a reticularse por adición se producen elevaciones de la viscosidad debidas a la "reticulación previa" y aceleraciones de la cinética de reticulación asociadas a ellas que son no deseadas incluso cuando la muestra de Provil Novo Medium C.D. 2 tratada a 20 kGy produzca la masa de impresión todavía útil a pesar de los cambios (con propiedades de goma después de la impresión que no han mostrado cambios esenciales).

15 En el material de impresión de silicona que va a reticularse por adición previamente mencionado "Provil Novo Medium C.D. 2", en la pasta de base están presentes reticulantes de SiH, además de polidimetilsiloxanos con grupos vinilo terminales. La separación del reticulante de SiH y los polímeros de siloxano que contienen grupos vinilo conduce, especialmente en el uso de polímeros que contienen unidades de difenilsiloxano, a cambios en la viscosidad más pequeños, pero que todavía van acompañados de cambios de la cinética de reticulación y, por tanto, no representa un solución del problema general. Dosis de radiación de 40 kGy conducen en principio en las masas de impresión de silicona que van a reticularse por adición a una polimerización e, inherentemente a ella, a un comportamiento viscoelástico de las pastas que hacen imposible un uso. También puede apreciarse que los materiales de impresión de silicona que van a reticularse por adición se comportan de forma más sensible en la esterilización mediante irradiación rica en energía que otras masas de impresión (sin tener que cuestionarse la aplicabilidad básica de materiales de impresión de silicona que van a reticularse por adición irradiados) y que aquí puede apreciarse un límite superior para la dosis de radiación tolerable relacionada con el material.

25 **Resultados de los ensayos con radiación γ con distintas dosis de radiación con distintos tipos de masas de impresión**

Material		Material de impresión de poliéter						Materiales de impresión de silicona					
		ESPE Impregum Garant L Duo Soft, B: 007/C: 007		B: URH 0246-4/ C: URH 0196-2		Xantopren Comfort Medium, Lote:160182		Provil Novo Medium* C.D. 2, Lote 150352		BER 083-2/BER 083-3*		BER 083/BER 083-1*	
Mecanismo de reticulación que da el elastómero		Mediante grupo azetidino		De reticulación por condensación		De reticulación por condensación		De reticulación por adición		De reticulación por adición		De reticulación por adición	
Embalaje		Cartucho de doble cámara, 2:1		Cartucho de doble cámara, 4:1		Cartucho de doble cámara, 4:1		Cartucho de doble cámara, 1:1		Cartucho de doble cámara, 4:1		Cartucho de doble cámara, 4:1	
Dosis		"Muestra O"	20 kGy	40 kGy	"Muestra O"	20 kGy	40 kGy	"Muestra O"	20 kGy	40 kGy	"Muestra O"	20 kGy	40 kGy
Viscosidad de la base	[Pa·s]	84	77	78	43	42	43	25	27	31	60	164	43
Viscosidad del catalizador	[Pa·s]	249	162	146	35	31	34	3	3	3	58	102	71
Tiempo de procesamiento según la medición OSC	[min]	2,45	2,40	2,30	1,60	1,85	1,70	2,40	2,40	2,50	2,20	1,00	2,20
Tiempo de curado según la medición OSC	[min]	3,50	3,40	3,30	3,25	4,05	3,60	3,95	4,03	4,23	3,00	2,30	3,10
Retorno después de la deformación	[%]	97,7	97,5	97,2	98,2	98,5	98,0	96,1	96,5	96,6	99,7	99,8	98,2
Dureza Shore A después de 1 h		-	52	52	40	39	38	39	40	42	56	55	62
*40 kGy: Base y catalizador viscoelásticos, no miscibles													
BER 083: Pasta de base, entre otras cosas, con reticulante de SiH, sin aceite vinílico; BER 083-1: pasta de catalizador, entre otras cosas, con polidimetilsiloxanos con grupos vinilo terminales y una viscosidad de 1.000 mPa·s o 65.000 mPa·s													
BER 083-2: Pasta base, entre otras cosas, con reticulante de SiH, sin aceite vinílico; BER 083-3: pasta de catalizador, entre otras cosas, con aceites vinílicos de la estructura general H ₂ C = CH-Si(CH ₃) ₂ -O-[Si(CH ₃) ₂ -O] _m -[Si(C ₆ H ₅) ₂ -O] _n -Si(CH ₃) ₂ -CH = CH ₂ con respectivamente 3,0 - 3,5 % en moles de unidades de difenilsiloxano y una viscosidad de 1.000 ó 60.000 mPa·s.													

Ejemplo 3:

En esta serie de ensayos se probaron cambios de masas de impresión de silicona de dos componentes que van a reticularse por adición en lo referente al cambio en las propiedades con esterilización por rayos gamma a 25 kGy en comparación con muestras no esterilizadas.

5 A este respecto, la variante BER 091-12/091-13 representa una variante que, en lo referente a los polímeros que contienen grupos vinilo, está constituida por dos polidimetilsiloxanos con respectivamente dos grupos vinilo terminales. Estos polímeros presentan viscosidades de aproximadamente 1000 mPa·s o 65000 mPa·s.

10 Por el contrario, la variante BER 091-4/091-5 contiene polímeros que contienen grupos vinilo correspondientes que, además de las unidades de dimetilsiloxano, también presentan un contenido del 3,0 - 3,5 % en moles de unidades de difenilsiloxano.

En BER 091-10/091-11 se usa un polímero correspondiente con aproximadamente el 10 % en moles de unidades de fenilmetilsiloxano de la empresa Wacker Chemie GmbH.

La tabla adjunta muestra los datos correspondientes.

15 Como cabría esperar, en la esterilización por rayos γ de BER 091-12/091-13 se muestra a su vez un aumento de la viscosidad con aceleración de la cinética de reticulación asociada que resulta ser claramente menor con el polímero que contiene grupos difenilsiloxano que se usa en BER 091-4/091-5.

20 Los cambios mínimos pueden lograrse con el polímero usado en BER 091-10/091-11. Es decir, mediante la variación de los polímeros usados en las masas de impresión de silicona que van a reticularse por adición puede influirse específicamente los cambios de la consistencia o de la cinética. De esta manera, las masas de impresión correspondientes se optimizan en lo referente a su aplicabilidad después de la esterilización por rayos gamma.

Resultados de distintos materiales de impresión de silicona que van a reticularse por adición, esterilizados con rayos γ a 25 kGy (sin esterilizar para la comparación):

BER		091-4/091-5	091-10/091-11	091-12/091-13
Viscosidad de la base	[Pa·s]	230 (100)	25 (34)	351 (72)
Viscosidad del catalizador	[Pa·s]	178 (154)	86 (70)	198 (132)
Tiempo de procesamiento (OSC)	[min]	1,70 (3,10)	2,25 (3,15)	1,30 (3,10)
Tiempo de curado (OSC)	[min]	3,10 (4,20)	3,25 (4,15)	2,80 (4,35)
Retorno después de la deformación	[%]	99,5 (99,6)	99,4 (99,0)	99,5 (99,5)

BER	091-4/091-5	091-10/091-11	091-12/091-13
* demasiado rápido * demasiado lento			
091-4: 18,00 % de PDV 0331 (ABCR); 9,50 % de PDV 0346 (ABCR); 16 % de reticulante de SiH; 55,5 % de carga, otros agentes de fijación y estructurales			
091-5: 7,50 % de PDV 0346 (ABCR); 36,00 % de PDV 0331 (ABCR); 55,4 % de carga; 80 ppm de Pt como catalizador de Pt-dvds (referido a la pasta de catalizador); otros agentes de fijación y estructurales			
091-10: 28,0 % de SLM 435064/10; 16 % de reticulante de SiH; 54,7 % de carga; otros agentes de fijación y estructurales			
091-11: 42,0 % de SLM 435064/10; 56,4 % de carga, 80 ppm de Pt como catalizador de Pt-dvds (referido a la pasta de catalizador); otros agentes de fijación y estructurales			
091-12: 18,0 % de Silopren U1; 9,50 % de Silopren U65; 16 % de reticulante de SiH; 55,5 % de carga; otros agentes de fijación y estructurales			
091-13: 36,0 % de Silopren U1; 7,00 % de Silopren U65; 55,4 % de carga; 80 ppm de Pt como catalizador de Pt-dvds (referido a la pasta de catalizador); otros agentes de fijación y estructurales			
Silopren U1, Silopren U65: productos comerciales de la empresa GE Bayer Silicones; polidimetilsiloxano con grupos vinilo terminales en ambos extremos de la cadena			
dvds: 1,3-divinildisiloxano			
PDV 0331 (ABCR): viscosidad 1000 mPa·s; PM: 27.000; 3,0 - 3,5 % en moles de difenilsiloxanos; con grupos terminales divinilo			
PDV 0346 (ABCR): viscosidad 60.000 mPa·s; PM: 78.000; 3,0 - 3,5 % en moles de difenilsiloxanos; con grupos terminales divinilo			
SLM 435064 (Wacker): unidades de fenilmetilsiloxano: aproximadamente el 10 % en moles; con grupos terminales divinilo; viscosidad 600 mPa·s			

Ejemplo 4:

Los resultados recogidos en la siguiente tabla de las determinaciones del número de gérmenes muestran que después de la esterilización por rayos gamma ya no pudieron detectarse microorganismos que pudieran multiplicarse.

5

Resultados de las determinaciones del número de gérmenes según DIN EN 1174-1, -2, ISO 11737-1:

Material	Muestra sin tratar		Tratada con rayos gamma	
	Número de gérmenes Bacterias [KBE/g]	Número de gérmenes Hongos, levaduras [KBE/g]	Dosis	Resultado de la prueba de esterilidad
C-Silicon Xantopren Comfort Medium	< 10	< 10	25 kGy	No se detectaron microorganismos que pudieran multiplicarse
Masas de impresión de poliéter Aziridinopoliéter Impregum Garant L Duo Soft	Soft < 10	< 10	20 kGy	No se detectaron microorganismos que pudieran multiplicarse
Masa de impresión de poliéter reticulable por condensación (URH 0246-4/URH 0196-2)	< 10	< 10	20 kGy	No se detectaron microorganismos que pudieran multiplicarse

Material	Muestra sin tratar		Tratada con rayos gamma	
	Número de gérmenes Bacterias [KBE/g]	Número de gérmenes Hongos, levaduras [KBE/g]	Dosis	Resultado de la prueba de esterilidad
Masa de impresión de silicona que va a reticularse por adición BER 083-2/083-3	< 10	< 10	20 kGy	No se detectaron microorganismos que pudieran multiplicarse

Ejemplo 5:

Ensayo de esterilización por radiación electrónica en distintos tipos de masas de impresión:

5 Las dos siguientes tablas muestran datos comparativos de distintos tipos de masas de impresión en estado sin esterilizar y después de una esterilización por radiación electrónica con una dosis de respectivamente 25 kGy. Las muestras tratadas con radiación electrónica investigadas no presentaron microorganismos que pudieran multiplicarse.

10 En analogía con los resultados en el tratamiento con radiación gamma, las masas de impresión de silicona o las masas de impresión de poliéter que van a reticularse por condensación sólo muestran una baja influencia sobre las propiedades físicas.

15 En otra tabla se encuentran ejemplos de masas de impresión de silicona que van a reticularse por adición, conteniendo la variante BER 091-12/091-13 polidimetilsiloxanos con grupos vinilo respectivamente terminales como aceites que contienen grupos vinilo. El aumento de la viscosidad es claro, igualmente la aceleración de la cinética asociada al mismo, que, incluso después de la esterilización por rayos, todavía conduce a materiales de impresión de silicona que pueden manipularse bien. Con PDV 0331/0346 o SLM 435064 en BER 091-4/091-5 o BER 091-10/091-11 todavía pueden lograrse cambios claramente menores.

Tipo de material		Materiales de impresión de silicona, de reticulación por adición							
Embalaje		Cartuchos de doble cámara 1 : 1							
BER		091-4/091-5		091-10/091-11		091-12/091-13			
		Antes de la esterilización	Esterilizado por radiación electrónica, 25 kGy	Antes de la esterilización	Esterilizado por radiación electrónica, 25 kGy	Antes de la esterilización	Esterilizado por radiación electrónica, 25 kGy	Antes de la esterilización	Esterilizado por radiación electrónica, 25 kGy
Viscosidad de la base	[Pa·s]	100	132	34	29	72	132		
Viscosidad del catalizador	[Pa·s]	154	183	70	80	132	152		
Tiempo de procesamiento (ensayo de manipulación)	[min]	4,68	3,85	5,45	5,23	5,40	3,45		
Tiempo de procesamiento (según el procedimiento OSC)	[min]	3,10	2,50	3,15	2,80	3,10	2,10		
Tiempo de curado (según el procedimiento OSC)	[min]	4,20	4,05	4,15	3,90	4,35	3,55		
Retorno después de la deformación	[%]	99,6	99,5	99,0	98,2	99,5	99,7		
Número de gérmenes Bacterias	[KBE/g]	-	-	< 10	*	< 10	*		
Número de gérmenes Hongos/levaduras	[KBE/g]	-	-	< 10	*	< 10	*		
BER 091-12/-13:		con Silopren U 1/U 65, es decir, polidimetilsiloxano con grupos vinilo terminales de las viscosidades 1 Pa·s o 65 Pa·s							
BER 091-10/-11:		con SLM 435064							
BER 091-4/-5:		con PDV 0331/PDV 0346 (ABCR), es decir, polidimetilsiloxanos con grupos vinilo terminales con un contenido del 3,0 - 3,5 % en moles de unidades de difenilsiloxano en la cadena con viscosidades de 1 Pa·s o 60 Pa·s							

* No se detectaron microorganismos que pudieran multiplicarse

Tipo de material	Material de impresión de silicona, de reticulación por condensación		Material de impresión de poliéter, de reticulación por condensación			
Material	Xantopren Comfort Medium		URH 265-1/URH 234-2		URH 260-1/URH 258-2	
	Antes de la esterilización	Después de la esterilización por rayos electrónica	Antes de la esterilización	Después de la esterilización por rayos electrónica	Antes de la esterilización	Después de la esterilización por rayos electrónica
Dosis	-	25 kGy*	-	25 kGy*	-	25 kGy
Embalaje	Cartucho de doble cámara, 4 : 1		Cartucho de doble cámara, 4 : 1		Cartucho de doble cámara, 2 : 1	
Viscosidad de la base [Pa·s]	16	21	116	104	112	114
Viscosidad del catalizador [Pa·s]	-	3	75	67	83	71
Tiempo de procesamiento (procedimiento OSC)	2,25	2,15	1,57	1,93	1,50	1,70
Tiempo de curado (procedimiento OSC)	3,35	4,00	2,70	3,53	2,40	2,50
Retorno después de la deformación [%]	98,1	98,2	99,0	98,9	98,7	98,4
Prueba de no adhesión [min]	-	-	-	-	-	-
* No se detectaron microorganismos que pudieran multiplicarse						

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la reducción de gérmenes de componentes de materiales de impresión de dos componentes que van a reticularse dando un material elastomérico antes de la reticulación, seleccionándose los materiales de impresión del grupo que está constituido por (i) masas de impresión de silicona reticulables por condensación, (ii) masas de impresión de silicona reticulables mediante grupos (met)acrilato, (iii) masas de impresión de poliéter reticulables por adición, (iv) masas de impresión de poliéter reticulables por condensación, (v) masas de impresión de poliéter reticulables mediante apertura de anillo y (vi) masas de impresión de poliéter reticulables mediante grupos (met)acrilato, caracterizado porque
- 10 los componentes están dispuestos en un embalaje primario y allí se someten a una esterilización por rayos, seleccionándose la radiación del grupo que está constituido por radiación gamma y radiación electrónica, y la dosis de radiación se encuentra en el intervalo de 20 kGy a 50 kGy.
- 15 2.- Procedimiento para la reducción de gérmenes de componentes de materiales de impresión de dos componentes que van a reticularse dando un material elastomérico antes de la reticulación, seleccionándose los materiales de impresión del grupo que está constituido por masas de impresión de silicona reticulables por adición que en la formulación presenta polisiloxanos que contienen grupos vinilo con unidades estructurales de difenilsiloxano y/o fenilmetilsiloxano al menos parcialmente presentes, caracterizado porque
- los componentes están dispuestos en un embalaje primario y allí se someten a una esterilización por rayos, seleccionándose la radiación del grupo que está constituido por radiación gamma y radiación electrónica, y la dosis de radiación se encuentra en el intervalo de 20 kGy a 30 kGy.
- 20 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se usan polímeros que presentan al menos el 3 % en moles, preferiblemente al menos el 10 % en moles de unidades de difenilsiloxano y/o fenilmetilsiloxano.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el embalaje primario con el material de impresión se trata al mismo tiempo con el accesorio para la mezcla o para la aplicación del material de impresión.
- 25 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque como embalaje primario se usa un cartucho de doble cámara y como accesorio una boquilla de mezcla.
- 6.- Uso del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5 para masas de impresión usadas en el sector médico.
- 30 7.- Uso según la reivindicación 6 para masas de impresión en el sector dental, en la ortopedia, en la otoplastia, en la epitética, en la cirugía de defectos, la veterinaria, en el sector de la impresión en la medicina otorrinolaringológica o para la impresión de partes de piel.