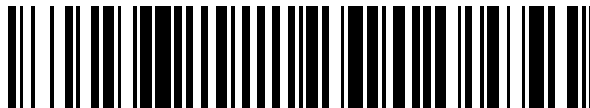


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 451**

51 Int. Cl.:

A61L 27/14 (2006.01)

A61L 27/16 (2006.01)

A61C 13/087 (2006.01)

A61K 6/083 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2009 E 09795896 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 2346539**

54 Título: **Material de partida para prótesis de múltiples componentes polimerizable, en particular para prótesis dentales**

30 Prioridad:

07.11.2008 DE 102008056293

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.05.2013

73 Titular/es:

**RETEC KUNSTSTOFFTECHNIK GMBH (100.0%)
Industriestrasse 2
61191 Rosbach v.d. Höhe, DE**

72 Inventor/es:

REISS, SIEGFRIED

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 402 451 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 de partida para prótesis de múltiples componentes polimerizable, en particular para prótesis dentales.

- 5 La presente invención se refiere a un material de partida para prótesis, de múltiples componentes polimerizable, en particular a un material de partida para prótesis de 2 componentes polimerizable. La invención se refiere además a materiales para prótesis y prótesis, en particular prótesis dentales, fabricados a partir de este material de partida para prótesis, de múltiples o 2 componentes.
- 10 Los materiales para prótesis, en particular también las prótesis dentales, ya sean prótesis totales o parciales, prótesis provisionales o permanentes, tales como coronas, puentes o aparatos de ortodoncia, así como las otoplastias, los denominados moldes auriculares para la industria de los audífonos, deben cumplir hoy en día grandes exigencias en múltiples aspectos. Las prótesis de este tipo no sólo tienen que presentar una buena biocompatibilidad sino que siempre deben destacar también por una alta precisión de ajuste, sobre todo durante la utilización prolongada, una reducida tendencia al deterioro, una baja contracción volumétrica y superficies siempre inmejorables. La comodidad al llevarlas está marcada tanto por el aspecto externo como por la percepción sensorial de la prótesis en la cavidad bucal o en el conducto auditivo.
- 15 Para las prótesis dentales el experto dispone de una pluralidad de materiales adecuados. Según la norma DIN EN ISO 1567, a este respecto puede tratarse de productos de polimerización en caliente a base de polvo y líquido, productos de polimerización en caliente a base de una mezcla plástica, productos de autopolimerización (en frío) a base de polvo y líquido, productos de autopolimerización (en frío) a base de polvo y líquidos para plásticos de moldeo, piezas en bruto o granulados que pueden conformarse de manera termoplástica, materiales de endurecimiento por luz y materiales de endurecimiento por microondas. El límite entre los sistemas de
- 20 endurecimiento en frío y endurecimiento en caliente se encuentra según la norma ISO1567: 2000 en 65°C.
- 25 En el campo de la odontología han dado especialmente buen resultado los materiales de 2 componentes a base de poli(metacrilatos de metilo) (PMMA), y en concreto como productos de polimerización en caliente y como productos de polimerización en frío.
- 30 Los materiales de 2 componentes polimerizables para el campo de la odontología a base de PMMA se conocen por el documento GB 760 344.
- 35 A pesar de los elevados esfuerzos, los materiales conocidos en el mercado debido a las grandes exigencias indicadas anteriormente también dejan todavía bastante que desear. Por ejemplo, en particular en el caso de las prótesis dentales a partir de productos de polimerización en caliente se observa una contracción volumétrica así como una contracción térmica significativas, lo que lleva a imprecisiones de ajuste. En particular en la polimerización en frío se observa un contenido en monómeros residuales elevado que puede tanto influir negativamente en el comportamiento dimensional de las prótesis como incluso llevar a intolerancias de las prótesis, por ejemplo debido a irritaciones de las mucosas. Para cumplir con los contenidos en monómeros residuales máximos exigidos por la
- 40 norma DIN EN ISO 1567:2000 del 2,2% para productos de polimerización en caliente y para el 4,5% para productos de autopolimerización o polimerización en frío, las prótesis se almacenan a menudo durante un periodo de tiempo prolongado en agua, lo que sin embargo puede llevar a cambios de dimensión.
- 45 El comportamiento mecánico de una prótesis dental también es importante para la calidad de la misma. Para no verse afectada inmediatamente en el caso de picos de carga, a las prótesis dentales actuales se les exige una elevada resistencia a la rotura, a la flexión y a los golpes.
- 50 Finalmente en particular en el caso de las prótesis dentales debe prestarse atención a una calidad de superficie especialmente elevada, porque de lo contrario se crean múltiples zonas para la deposición de microorganismos, lo que lleva a la denominada formación de placa. Del mismo modo a menudo es muy desventajoso o incluso imposible procesar irregularidades de superficie por medio de pulido, en todo caso para las áreas de prótesis dental que con una utilización genérica representan superficies de succión.
- 55 Hasta ahora en el estado de la técnica se han llevado a cabo intentos para obtener prótesis dentales optimizadas. Según el documento EP 1 923 037 A2 se obtienen prótesis dentales con una resistencia a los golpes o a la rotura mejoradas a base de poli(metacrilatos de metilo) cuando se parte de un componente de monómero líquido o un oligómero o polímero de metil(met)acrilato de metilo, que adicionalmente contiene un oligómero o polímero de butadieno (met)acrilado o un oligómero o polímero de acrilonitrilo-butadieno (met)acrilado. Con la reacción del componente líquido mencionado
- 60 con un componente en polvo, que contiene un polvo de polímero o un producto de polimerización en perlas a base de metacrilato, podrán obtenerse piezas moldeadas con una transparencia mayor del 70% con un grosor de capa de 3 mm, que además se caracterizan por una elevada tenacidad al impacto.
- 65 Las prótesis dentales con una elevada resistencia a la rotura se obtienen según el documento EP 1 702 633 A2 mediante un material de partida para prótesis, de múltiples componentes de autopolimerización, que se compone de un componente de monómero líquido y un componente con contenido en carga en forma de polvo, que contiene por

lo menos un producto de polimerización en perlas modificado mediante una fase elástica. El plástico para prótesis que puede obtenerse tras el endurecimiento de un material de base para prótesis de este tipo dispone según el documento EP 1 702 633 A2 de una tenacidad a la rotura de $\geq 2 \text{ MPa} \times \text{m}^{0,5}$ y un esfuerzo de rotura de $\geq 900 \text{ J/m}^2$. A este respecto, las fases elásticas adecuadas deben poder seleccionarse del grupo que consiste en poli(acrilato de n-butilo), copolímero de butadieno/estireno y (productos de copolimerización por injerto de) caucho de silicona

El comportamiento de elasticidad de las masas de moldeo dentales a partir de polimetacrilatos puede mejorarse según el documento GB 1.584.530 mediante la utilización de una fase de poliuretano. En el documento DE 27 19 149 OS se da a conocer un enfoque similar.

Del documento WO 99/42078 A2 se desprende una masa dental que puede endurecerse, que dispone de productos de polimerización en perlas reticulados mediante grupos Si-O-Si con tamaños de partículas promedios de desde 1 hasta $10 \mu\text{m}$. Las masas dentales de este tipo presentan una alta resistencia al desgaste así como una superficie lisa, muy brillante y lisa.

Según el documento DE 10 2006 010 075 A1 pueden obtenerse masas de moldeo dentales mejoradas mediante la utilización de un componente de monómero líquido a base de metacrilato y un iniciador que está presente en forma desensibilizada. La desensibilización, es decir, la reducción de la reactividad del iniciador, por ejemplo de un peróxido, será posible mediante el encapsulado del mismo en un producto de polimerización en perlas.

Los cuerpos moldeados dentales con una fragilidad reducida, un comportamiento viscoplástico mejorado y una calidad de superficie elevada pueden obtenerse según el documento EP 1 502 571 A1 mediante la utilización de mezclas que están dotadas de un (met)acrilato monofuncional, un (met)acrilato de reticulación, un polímero de división a partir de un (met)acrilato de reticulación y ácido silícico pirógeno, un producto de polimerización en perlas parcialmente reticulado, un polímero en perlas reforzado de manera inorgánica, un iniciador así como colorantes. Como esencial para los cuerpos moldeados dentales mejorados en el documento EP 1 502 571 A1 se destaca la presencia de un polímero en perlas a base de metacrilato, en el que se polimeriza vidrio dental inorgánico como carga. Con ayuda de materiales de carga inorgánicos, en particular con un tamaño de partícula promedio menor que $1 \mu\text{m}$, también el documento US 4.308.190 trata de llegar a materiales dentales mejorados a base de metacrilatos. En el documento DE 24 03 211 US se describe un enfoque similar, según el cual cargas inorgánicas con un tamaño de partícula promedio menor que $0,7 \mu\text{m}$ llevan a cuerpos moldeados dentales con propiedades mecánicas y ópticas mejoradas.

El documento DE 100 65 501 A1 da a conocer un procedimiento para la fabricación de productos de polimerización en perlas con un tamaño de partícula promedio en el intervalo de desde 1 hasta $40 \mu\text{m}$, en el que se dispersa y polimeriza una composición polimerizable, que presenta por lo menos el 50% en peso de (met)acrilatos, en fase acuosa. La dispersión debe estabilizarse a este respecto con un compuesto de aluminio y prepararse con una velocidad de corte de por lo menos 10^3 s^{-1} . De este modo se obtendrán productos de polimerización en perlas con un tamaño de partícula promedio en el intervalo de desde 1 hasta $40 \mu\text{m}$, que al incorporarse en masas de moldeo muestran un ligero color amarillo. En la fabricación son suficientes también cantidades reducidas de disolventes orgánicos.

Del documento DE 940 493 B se deduce un procedimiento para la fabricación de, por ejemplo, prótesis dentales a partir de compuestos orgánicos polimerizables. A este respecto se mezclan compuestos poliméricos de distribución fina con monómeros líquidos polimerizables o compuestos parcialmente polimerizados para dar una masa plástica, que puede amasarse. Como compuestos poliméricos de distribución fina se utilizarán mezclas de por lo menos dos productos de polimerización diferentes de distribución fina. A este respecto, en el caso del primer componente puede tratarse de un producto de polimerización en perlas de ésteres metílicos del ácido metacrílico y en el caso del segundo componente de productos de polimerización de mezcla de ésteres metílicos del ácido metacrílico con butadieno o sus homólogos o derivados o ésteres metílicos del ácido metacrílico de alcoholes con más de cuatro átomos de carbono o de poli(cloruro de vinilo) clorado posteriormente de polvo fino. Al hinchar las mezclas descritas anteriormente de productos de polimerización con los monómeros líquidos también descritos anteriormente se obtiene según el documento DE 940 493 B un material que puede prepararse bien, que sólo tras un tiempo prolongado pasa al estado plástico que puede amasarse y que mantiene este estado durante un periodo de tiempo prolongado.

El documento DE 24 08 640 A1 se refiere a una mezcla de polímeros-monómeros polimerizable con un monómero de acrílico polimerizable como primer componente así como hasta el 30% en peso de un polímero disuelto, que puede mezclarse con el monómero y compatible con el monómero polimerizado como segundo componente así como un polímero en forma de partícula, dispersado en el monómero y compatible con el monómero y que puede reticularse por el mismo como tercer componente. Con estos materiales de partida se producirá una contracción bastante menor en el proceso de endurecimiento.

Las prótesis dentales conocidas por el estado de la técnica todavía dejan bastante que desear, por ejemplo en cuanto a valores de resistencia a la rotura elevados con al mismo tiempo un porcentaje en monómeros residuales

reducido. Según esto la presente invención se basó en el objetivo de poner a disposición materiales para prótesis mejorados, en particular materiales para prótesis dentales, que no sufran las desventajas del estado de la técnica y que en particular dispongan de una elevada tolerancia por parte del usuario y al mismo tiempo de propiedades mecánicas especialmente buenas.

5 Según esto se halló un material de partida para prótesis, de múltiples componentes polimerizable, en particular un material de partida para prótesis de 2 componentes, que comprende

10 a) por lo menos un componente líquido A, que contiene por lo menos un metacrilato de alquilo, en particular metacrilato de metilo,

b) por lo menos un componente sólido B, que contiene

15 i) por lo menos un primer homo y/o copolímero de un (met)acrilato de alquilo, en particular del metacrilato de metilo, en forma de polvo y/o en forma de perlas con un primer tamaño de partícula promedio (también denominado primer producto de (co)polimerización) y

20 ii) por lo menos un segundo homo y/o copolímero de un (met)acrilato de alquilo, en particular del metacrilato de metilo, en forma de perlas con un segundo tamaño de partícula promedio (también denominado segundo producto de (co)polimerización), estando presentes las perlas de este segundo producto de (co)polimerización reticuladas por lo menos en parte,

25 siendo el primer tamaño de partícula promedio mayor que el segundo tamaño de partícula promedio, encontrándose el primer tamaño de partícula promedio entre 30 μm y 125 μm y encontrándose el segundo tamaño de partícula promedio en el intervalo de desde 0,1 μm hasta 15 μm .

30 Como material de partida para prótesis de múltiples o 2 componentes se entiende en el sentido de la presente invención una composición tal a partir de la que pueden obtenerse materiales para prótesis o prótesis o componentes de las mismas, por ejemplo prótesis dentales u otoplastias. Los materiales para prótesis dentales adecuados, que pueden obtenerse a partir de los materiales de partida para prótesis según la invención comprenden en particular la base de prótesis, que puede dotarse de propiedades mejoradas. La base de prótesis comprende en el caso de las prótesis dentales aquellas zonas o elementos constructivos, en los que se incorporan las prótesis dentales y que en última instancia están previstos para su unión a áreas del paladar.

35 El componente sólido B representa por regla general un producto a granel, que preferiblemente está presente con una consistencia en forma de polvo o suelta.

40 El tamaño de partícula de los productos de (co)polimerización primero y segundo se refiere al diámetro de partícula y por ejemplo puede determinarse mediante procedimientos conocidos por el experto tales como el procedimiento de extinción con láser o con ayuda de tomas de microscopio electrónico de barrido. A modo de ejemplo se remite para ello al documento WO 2006/117041 A1.

45 La relación de peso del componente sólido B con respecto al componente líquido A se encuentra ventajosamente en el intervalo de desde 10:8 hasta 10:2, preferiblemente en el intervalo de desde 10:6 hasta 10:2 y en particular en el intervalo de desde 10:5,5 hasta 10:2,5. Por ejemplo pueden ajustarse fácilmente relaciones de peso de 10:4 ó 10:3. Al poder recurrir a mezclas con un porcentaje reducido de componente líquido, es decir, del monómero que va a polimerizarse, resulta con los materiales de partida para prótesis según la invención siempre un contenido en monómeros residuales muy reducido en los materiales para prótesis fabricados, y en concreto con productos de polimerización tanto en caliente como en frío.

50 Mientras que el primer homo y/o copolímero (componente i)) en una configuración especialmente conveniente está presente en por lo menos el 80% en peso en el componente sólido B, aquí el segundo homo y/o copolímero (componente ii)) está presente en cantidades de como máximo el 20% en peso, en particular no más del 15% en peso.

55 El primer tamaño de partícula promedio del primer producto de (co)polimerización se encuentra por encima de 30 μm , y el segundo tamaño de partícula promedio del segundo producto de (co)polimerización se encuentra en el intervalo de desde 0,1 μm hasta 15 μm .

60 El primer tamaño de partícula promedio de las perlas y/o copolímeros (primer producto de copolimerización) se encuentra en el intervalo de desde 30 μm hasta 125 μm , en particular en el intervalo de desde 35 μm hasta 80 μm . El segundo tamaño de partícula promedio de las perlas del segundo producto de (co)polimerización no es mayor que 15 μm , en particular es menor que 12 μm . Los primeros y en particular los segundos tamaños de partícula promedio están distribuidos preferiblemente de manera estrecha.

65

El experto conoce en general los productos de polimerización en perlas, en particular aquellos a partir de (met)acrilatos. Los productos de polimerización en perlas a base de poli((met)acrilatos de alquilo), en particular poli(metacrilatos de metilo), sobre todo aquéllos con tamaños de partícula promedio pequeños, por ejemplo en el intervalo de desde 1 µm hasta 30 µm, pueden obtenerse por ejemplo por medio de polimerización por precipitación. Mediante la polimerización por suspensión pueden obtenerse fácilmente y de manera habitual productos de polimerización en perlas con tamaños de partícula promedio mayores que 35 µm. A modo de ejemplo en este contexto se remite a la publicación del documento EP 0 443 609 A2, al que de este modo se hace referencia expresamente. Según el documento DE 100 65 501 A1 por medio de la polimerización por suspensión se consiguen productos de polimerización en perlas con tamaños de partícula promedio en el intervalo de desde 1 µm hasta 40 µm, cuando la composición polimerizable presenta por lo menos el 50% en peso de (met)acrilatos y cuando se dispersa y polimeriza en fase acuosa. La suspensión puede estabilizarse con la ayuda de compuestos de aluminio. Del documento DE 28 50 916 se deducen productos de polimerización en perlas reticulados con un diámetro de partícula promedio de desde 10 hasta 100 µm a base de polímeros de metacrilato. Como moléculas de agente reticulante multifuncionales adecuadas se mencionan en el mismo de manera explícita dimetacrilato de etilenglicol y divinilbenceno.

Para el primer producto de (co)polimerización presente en forma de perlas, también denominado primer producto de polimerización en perlas, y/o para el segundo producto de (co)polimerización, también denominado segundo producto de polimerización en perlas, se recurre como componente principal preferiblemente a metacrilato de metilo.

Además pueden estar polimerizados también otros comonómeros. A modo de ejemplo se mencionan como comonómeros monofuncionales estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno, viniltoluenos sustituidos tales como cloruro de vinilbencilo, butadieno, isobutileno, 2-clorobutadieno, 2-metilbutadieno, vinilpiridina, ciclopenteno, así como ésteres del ácido (met)acrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acrilato de butilo y metacrilato de hidroxietilo, además acrilonitrilo, acetato de vinilo y propionato de vinilo así como mezclas de estos comonómeros. Entre los comonómeros preferidos se encuentran entre otros los halogenuros de vinilo tales como cloruro de vinilo, éster vinílico, tal como acetato de vinilo, compuestos de vinilo heterocíclicos tales como 2-vinilpiridina, ácido maleico y derivados del ácido maleico, tales como por ejemplo anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico y derivados del ácido fumárico tales como éster del ácido fumárico, ácido acrílico, ácido metacrílico así como (met)acrilatos de arilo tales como metacrilato de bencilo o metacrilato de fenilo.

En una configuración preferida en las perlas del primer producto de (co)polimerización y en las perlas del segundo producto de (co)polimerización se han polimerizado por lo menos en parte agentes reticulantes. Los productos de polimerización en perlas primero y segundo comprenden de este modo también productos de polimerización en perlas reticulados y parcialmente reticulados.

Para la reticulación se recurre por regla general a comonómeros multifuncionales u oligómeros multifuncionales. Además de (met)acrilatos di, tri y polifuncionales son adecuados para ello también agentes reticulantes de injerto con por lo menos dos dobles enlaces C-C reactivos diferentes, por ejemplo metacrilatos de alquilo y acrilatos de alquilo, así como agentes reticulantes aromáticos tales como 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno. Como (met)acrilatos difuncionales se mencionan en particular los (met)acrilatos del propanodiol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol y eicosanodiol así como los di(met)acrilatos de etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dodecaetilenglicol, tetradecaetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y tetradecapropilenglicol, además di(met)acrilato de glicerina, 2,2-bis[(gamma-metacriloxi-beta-oxipropoxi)-fenilpropano], bis-GMA, dimetacrilato de bisfenol A, di(met)acrilato de neopentilglicol, 2,2-dimetacriloxipolietoxifenil)propano con de 2 a 10 grupos etoxilo por molécula así como 1,2-bis(3-metacriloxi-2-hidroxipropoxi)butano. A modo de ejemplo se destacan los (met)acrilatos multifuncionales, por ejemplo, di, tri y/o tetra(met)acrilatos tales como dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de etilenglicol y dimetacrilato de uretano, así como compuestos di o trivinílicos tales como divinilbenceno. Evidentemente también pueden utilizarse mezclas de las moléculas de agente reticulante mencionadas. Son especialmente adecuados aquellos compuestos multifuncionales, en particular compuestos di y/o trifuncionales, que presentan unidades elásticas y por lo tanto son adecuados para dotar a los materiales para prótesis obtenidos a partir de los materiales de partida para prótesis de propiedades flexibles.

Evidentemente no sólo en el componente ii), sino también en el componente i) puede estar polimerizado un agente reticulante, por ejemplo tal como se describió anteriormente para el componente ii). Estas moléculas de agente reticulante pueden estar presentes en los componentes i) o ii) preferiblemente en el intervalo de desde el 0,1% en peso hasta el 10% en peso, en particular en el intervalo de desde el 0,5% en peso hasta el 5% en peso.

Según una forma de realización preferida adicional los componentes i) y/o ii) representan un producto de polimerización en perlas modificado con por lo menos una fase elástica. De manera especialmente preferida el componente ii) comprende un producto de polimerización en perlas modificado con por lo menos una fase elástica. La fase elástica se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en poli(acrilato de n-butilo), copolímeros de butadieno-estireno, productos de copolimerización por injerto de caucho de silicona, (met)acrilatos de uretano, oligómero o polímero de butadieno acrilado o metacrilado, y oligómero o polímero de acrilonitrilo-butadieno acrilado

o metacrilado o mezclas de estos componentes. Los productos de polimerización en perlas dotados de fases elásticas de este tipo permiten obtener materiales para prótesis con propiedades flexibles.

La fase elástica puede estar presente en el producto de polimerización en perlas en diferentes formas. Se consideran, por ejemplo, un núcleo elástico en una corteza sólida, varios núcleos elásticos en una matriz sólida o varias denominadas partículas de núcleo/corteza en una matriz sólida. También es posible que la fase elástica y la sólida formen una red de interpenetración.

Como metacrilatos de alquilo adecuados para el componente líquido A se remite a metacrilatos de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo, bencilo y furfurilo o sus mezclas. El metacrilato de metilo se prefiere especialmente como monómero para el componente líquido A.

En una configuración conveniente en el componente líquido A además de por lo menos uno de los monómeros de metacrilato de alquilo monofuncionales mencionados anteriormente está presente por lo menos un agente reticulante. En principio para el componente líquido A puede recurrirse a los agentes reticulantes tal como se describió anteriormente para los componentes B)i) y B)ii). A modo de ejemplo se remite a los dimetacrilatos tales como dimetacrilato de 1,4-butanodiol. Tales moléculas de agente reticulante pueden estar presentes en el componente líquido A en cantidades en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 20% en peso, preferiblemente en el intervalo de desde el 1 hasta el 10% en peso, por ejemplo el 5% en peso.

En una configuración preferida del material de partida para prótesis según la invención está previsto que el segundo producto de (co)polimerización esté formado a partir de una mezcla de comonómeros, que comprende metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y por lo menos un comonómero de agente reticulante. Como comonómeros de agente reticulante se consideran por ejemplo los agentes reticulantes especificados anteriormente para los componentes A), B)i) y B)ii) así como sus mezclas aleatorias de manera expresa. De manera preferida se recurre a dimetacrilato de etilenglicol.

En una forma de realización adicional en el componente líquido A además de, por ejemplo, metacrilato de metilo pueden estar presentes otros comonómeros como monómero principal preferido (> 50% en peso).

El sistema de iniciador radical necesario para la polimerización está contenido, según las condiciones de reacción o el sistema de polimerización, en el componente líquido A y/o el componente sólido B. Los detalles a este respecto los conoce el experto. Por ejemplo, en el caso de las mezclas de base para productos de polimerización en frío el sistema de iniciador está presente en la mayoría de los casos en los dos componentes, el componente líquido y el componente sólido y según esto se junta en la mezcla de estos componentes. En el caso de los materiales de base para productos de polimerización en caliente el iniciador está presente en la mayoría de los casos en el componente de polímero, es decir, el componente sólido. Sólo con la mezcla el iniciador llega entonces al componente de monómero líquido. Según esto pueden estar previstos materiales de partida para prótesis, en los que en el componente sólido B) i) y/o el componente sólido B) ii) está presente un contenido en componente de iniciador reactivo, en particular en forma de peróxidos, peracetales, perésteres y/o compuestos azoicos. A este respecto puede tratarse, por ejemplo, también de contenidos residuales en componente de iniciador que no ha reaccionado en la preparación de los componentes sólidos, por ejemplo, de peróxidos tales como peróxido de dibenzoilo.

Como iniciadores para la reacción de polimerización de mezclas de partida de productos de polimerización en frío y en caliente se consideran en principio aquéllos con los que pueden iniciarse reacciones de polimerización radicales.

Iniciadores preferidos son peróxidos tales como peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, perbenzoato de t-butano y peróxido de di-t-butilo así como compuestos azoicos tales como azobis(isobutironitrilo) (AIBN) o azobis(ácido 4-cianoaléico). Para el endurecimiento en caliente puede recurrirse además también a peracetales y benzopinacoles.

Para acelerar la iniciación de la polimerización radical mediante peróxidos, pueden añadirse activadores adecuados, por ejemplo, aminas aromáticas. A modo de ejemplo se mencionan como aminas adecuadas N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dihidroxietil-p-toluidina y éster dietílico del ácido p-dibencilaminobenzoico. A este respecto las aminas funcionan por regla general como coiniciadores y están presentes habitualmente en una cantidad de hasta el 0,5% en peso.

Como sistemas de iniciador radicales son adecuados además los sistemas redox, en particular combinaciones de peróxido de dibenzoilo, dilauroilo o canforquinona con aminas tales como N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dihidroxietil-p-toluidina y éster dietílico del ácido p-dimetilaminobenzoico. Además como sistemas redox también pueden utilizarse aquéllos que además de un peróxido también contienen ácido ascórbico o sus derivados, ácido barbitúrico o un derivado del ácido barbitúrico o un ácido sulfínico como agente de reducción. En una forma de realización conveniente un sistema redox de este tipo contiene ácido barbitúrico o ácido tiobarbitúrico o un derivado del ácido barbitúrico o del ácido tiobarbitúrico (por ejemplo del 25 al 80% en peso), por lo menos un compuesto de peróxido, por ejemplo, un compuesto de peroxodisulfato y/o de peroxodifosfato (por ejemplo del 25 al 65% en peso), por lo menos una sal de cobre o un complejo de cobre (por ejemplo del 0,1 al 8% en peso) y por lo menos un compuesto con un átomo de halógeno presente de manera ionógena (por ejemplo del 0,05 al 7% en peso). A modo de ejemplo

se mencionan como componentes adecuados del sistema redox mencionado anteriormente ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico, peroxodisulfato de sodio, acetilacetato de cobre y cloruro de bencilbutilamonio.

5 Alternativamente también pueden utilizarse fotoiniciadores, que se inician por medio de luz UV o por medio de luz visible. Fotoiniciadores adecuados son, por ejemplo, dialquilbencil cetil, dialcoxiacetofenona, diacetilo, canforquinona, óxido de acetilfosfina, óxido de bisacilfosfina, alfa-dicetona, forilo, anisilo o 4,4-diclorobencilo o sus mezclas.

10 Además puede dotarse el componente sólido B y/o el componente líquido A de manera conocida, según las condiciones de polimerización (polimerización en frío/caliente) de aditivos adicionales, por ejemplo de por lo menos un estabilizador, por lo menos un absorbedor UV, por lo menos un agente tixotrópico, por lo menos una carga o mezclas de los componentes anteriores.

15 Como cargas se consideran, por ejemplo, ácidos silícicos de precipitación o pirógenos, vidrios dentales tales como vidrios de silicato de aluminio o vidrios de silicato de flúor y aluminio, silicato de estroncio, borosilicato de estroncio, silicatos en capas, zeolitas, óxidos de metal o fibras o sus mezclas. Fibras adecuadas comprenden por ejemplo fibras de vidrio así como fibras de poliamida o carbono.

20 Además el componente sólido B y/o el componente líquido A pueden estar dotados de aditivos adicionales, por ejemplo, aditivos antimicrobianos. Tales aditivos adecuados que actúan de manera biocida pueden comprender, por ejemplo, en particular en forma de mezcla, por lo menos una sal de cobre inorgánica, por lo menos una sal de plata inorgánica y por lo menos una sal de bario inorgánica así como opcionalmente plata. A este respecto se prefiere que la sal de cobre represente sulfato de cobre, que la sal de plata represente fosfato de plata y que la sal de bario represente sulfato de bario. Según una configuración adicional preferida está previsto que la sal de cobre inorgánica, en particular sulfato de cobre, y/o la sal de plata inorgánica, en particular fosfato de plata, y/o la sal de bario inorgánica, en particular sulfato de bario, y/o dado el caso plata, esté o estén presente/s sobre un material de soporte inerte. Preferiblemente la sal de cobre inorgánica, en particular sulfato de cobre, la sal de plata inorgánica, en particular fosfato de plata, y la sal de bario inorgánica, en particular sulfato de bario, así como dado el caso plata están presentes de manera común sobre un soporte. Los materiales de soporte inertes adecuados comprenden, por ejemplo, materiales de polímero presentes en forma particulada y también otras sustancias, por ejemplo, silicatos.

35 Los materiales o cuerpos de prótesis que pueden obtenerse a partir de los materiales de partida para prótesis, de múltiples componentes, descritos según la invenciones caracterizan por regla general por un contenido en monómeros residuales menor que el 2,0% en peso, determinado según la norma ISO 1567.

40 De manera interesante con los materiales de partida para prótesis, de múltiples componentes según la invención pueden conseguirse resultados satisfactorios con respecto a la resistencia a la rotura y al contenido en monómeros residuales independientemente de si se polimeriza en caliente o en frío. La variante de procedimiento específica, es decir, si la parte de prótesis se ha fabricado en el procedimiento de colada o en el procedimiento de inyección por regla general tampoco tiene importancia.

Para una mejor ilustración se explica la presente invención en detalle mediante los siguientes ejemplos. Evidentemente la presente invención no se limita a estos ejemplos.

45 Ejemplos:

1. Cuerpo de prótesis obtenido en el procedimiento de colada a partir de un producto de (auto)polimerización en frío

50 a) Según la invención

El componente líquido A estaba compuesto por el 94,8% en peso de metacrilato de metilo, el 5,0% en peso de dimetacrilato de 1,4-butanodiol como agente reticulante y aproximadamente el 0,2% en peso de cloruro de triocilmetilamonio y naftenato de cobre como componentes del sistema de iniciador. El componente sólido o en polvo B estaba compuesto por un producto de polimerización en perlas de metacrilato de metilo con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 50 μm en una cantidad de aproximadamente el 88,5% en peso, un producto de polimerización en perlas de metacrilato de metilo reticulado a partir de metacrilato de metilo y dimetacrilato de etilenglicol como agente reticulante con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 8 μm en una cantidad del 10% en peso y un derivado del ácido barbitúrico como componente adicional del sistema de iniciador (aproximadamente el 1,5% en peso). La razón de mezcla (p/p) del componente B con respecto al componente A ascendió a 10:5.

La mezcla obtenida podía colarse durante aproximadamente 3 min. La contracción volumétrica ascendió a aproximadamente el 7%. El contenido en monómeros residuales según la norma ISO 1567 se determinó con 1,9. La resistencia a la rotura según la norma ISO 1567 estaba en 75 y el módulo de elasticidad según la norma ISO 1567 estaba en 2550.

b) No según la invención

El componente líquido A estaba compuesto por el 94,8% en peso de metacrilato de metilo, el 5,0% en peso de dimetacrilato de 1,4-butanodiol como agente reticulante y aproximadamente el 0,2% en peso de cloruro de triocilmetilamonio y naftenato de cobre como componentes del sistema de iniciador.

El componente sólido o en polvo B estaba compuesto por una mezcla de poli(metacrilato de metilo), que contenía el 63,5% en peso de producto de polimerización en perlas con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 40 μm , el 25% en peso de un producto de polimerización en perlas con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 64 μm y el 10% en peso de un producto de polimerización en perlas con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 66 μm y un derivado del ácido barbitúrico como componente adicional del sistema de iniciador (aproximadamente el 1,5% en peso). La razón de mezcla (p/p) del componente B con respecto al componente A ascendió a 10:7.

La mezcla obtenida podía colarse durante aproximadamente 3 min. La contracción volumétrica teórica ascendió a aproximadamente el 9%. El contenido en monómeros residuales según la norma ISO 1567 se determinó con 2,7. La resistencia a la rotura según la norma ISO 1567 estaba en 73 y el módulo de elasticidad según la norma ISO 1567 estaba en 2400.

2. Cuerpo de prótesis obtenido en el procedimiento de inyección a partir de un producto de (auto)polimerización en frío

a) Según la invención

El componente líquido A estaba compuesto por el 94,8% en peso de metacrilato de metilo, el 5,0% en peso de dimetacrilato de 1,4-butanodiol como agente reticulante y aproximadamente el 0,2% en peso de cloruro de triocilmetilamonio y naftenato de cobre como componentes del sistema de iniciador. El componente sólido o en polvo B estaba compuesto por un producto de polimerización en perlas de metacrilato de metilo con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 50 μm en una cantidad de aproximadamente el 88,5% en peso, un producto de polimerización en perlas de metacrilato de metilo reticulado a partir de metacrilato de metilo y dimetacrilato de etilenglicol como agente reticulante con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 8 μm en una cantidad del 10% en peso y un derivado del ácido barbitúrico como componente adicional del sistema de iniciador (aproximadamente el 1,5% en peso). La razón de mezcla (p/p) del componente B con respecto al componente A ascendió a 10:4.

La mezcla obtenida podía rellenarse durante aproximadamente 3 min. en un cilindro de inyección. La contracción volumétrica teórica ascendió a aproximadamente el 6%. El contenido en monómeros residuales según la norma ISO 1567 se determinó con 1,7. La resistencia a la rotura según la norma ISO 1567 estaba en 80 y el módulo de elasticidad según la norma ISO 1567 estaba en 2400.

b) No según la invención

El componente líquido A estaba compuesto por 94,8% en peso de metacrilato de metilo, 5,0% en peso de dimetacrilato de 1,4-butanodiol como agente reticulante y aproximadamente 0,2% en peso de cloruro de triocilmetilamonio y naftenato de cobre como componentes del sistema de iniciador.

El componente sólido o en polvo B estaba compuesto por una mezcla de poli(metacrilato de metilo), que contenía el 63,5% en peso de producto de polimerización en perlas con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 40 μm , el 25% en peso de un producto de polimerización en perlas con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 64 μm y el 10% en peso de un producto de polimerización en perlas con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 66 μm y un derivado del ácido barbitúrico como componente adicional del sistema de iniciador (aproximadamente el 1,5% en peso). La razón de mezcla (p/p) del componente B con respecto al componente A ascendió a 10:5.

La mezcla obtenida podía rellenarse durante aproximadamente 3 min. en un cilindro de inyección. La contracción volumétrica teórica ascendió a aproximadamente el 7%. El contenido en monómeros residuales según la norma ISO 1567 se determinó con 2,3. La resistencia a la rotura según la norma ISO 1567 estaba en 78 y el módulo de elasticidad según la norma ISO 1567 estaba en 2350.

3. Cuerpo de prótesis obtenido en el procedimiento de compresión/compactación a partir de un producto de polimerización en caliente

a) Según la invención

5 El componente líquido A estaba compuesto por el 95,0% en peso de metacrilato de metilo y el 5,0% en peso de dimetacrilato de 1,4-butanodiol como agente reticulante. El componente sólido o en polvo B estaba compuesto por un producto de polimerización en perlas de metacrilato de metilo con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 86 μm en una cantidad de aproximadamente el 90% en peso y un producto de polimerización en perlas de metacrilato de metilo reticulado a partir de metacrilato de metilo y dimetacrilato de etilenglicol como agente reticulante con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 8 μm en una cantidad del 10% en peso, estando presente en el producto de polimerización en perlas de metacrilato de metilo peróxido de dibenzoilo como iniciador (aproximadamente el 1% en peso), es decir, el producto de polimerización en perlas y el iniciador se suman para dar el 90% en peso. La razón de mezcla (p/p) del componente B con respecto al componente A ascendió a 10:3.

10 El tiempo de hinchado ascendió a de 4 a 6 min., la fase de masa estaba en aproximadamente 20 min. La contracción volumétrica teórica ascendió a aproximadamente el 5%. El contenido en monómeros residuales según la norma ISO 1567 se determinó con 0,5. La resistencia a la rotura según la norma ISO 1567 estaba en 75 y el módulo de elasticidad según la norma ISO 1567 estaba en 2600.

b) No según la invención

20 El componente líquido A estaba compuesto por el 95,0% en peso de metacrilato de metilo y el 5,0% en peso de dimetacrilato de 1,4-butanodiol como agente reticulante.

25 El componente sólido o en polvo B estaba compuesto por una mezcla de poli(metacrilato de metilo), que contenía el 70% en peso de un producto de polimerización en perlas de poli(metacrilato de metilo) con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 86 μm y el 30% en peso de un producto de polimerización en perlas de poli(metacrilato de metilo) con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 40 μm , estando presente en los productos de polimerización en perlas en total el 1% en peso de peróxido de dibenzoilo como iniciador. Los productos de polimerización en perlas y el iniciador se suman para dar el 100% en peso. La razón de mezcla (p/p) del componente B con respecto al componente A ascendió a 10:4.

30 El tiempo de hinchado ascendió a de 5 a 10 min., la fase de masa estaba en aproximadamente 30 min. La contracción volumétrica teórica ascendió a aproximadamente el 6%. El contenido en monómeros residuales según la norma ISO 1567 se determinó con 0,7. La resistencia a la rotura según la norma ISO 1567 estaba en 78 y el módulo de elasticidad según la norma ISO 1567 estaba en 2600.

35 Las características de la invención dadas a conocer en la descripción anterior y en las reivindicaciones pueden ser esenciales tanto de manera individual como en cualquier combinación aleatoria para llevar a cabo la invención en sus diferentes formas de realización.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material de partida para prótesis, de múltiples componentes polimerizable, en particular material de partida para prótesis de 2 componentes, que comprende
- 10 a) por lo menos un componente líquido A, que contiene por lo menos un metacrilato de alquilo, en particular, metacrilato de metilo,
- 15 b) por lo menos un componente sólido B, que contiene
- 20 i) por lo menos un primer homo y/o copolímero de un (met)acrilato de alquilo, en particular del metacrilato de metilo, en forma de polvo y/o en forma de perlas con un primer tamaño de partícula promedio (también denominado primer producto de (co)polimerización) y
- 25 ii) por lo menos un segundo homo y/o copolímero de un (met)acrilato de alquilo, en particular del metacrilato de metilo, en forma de perlas con un segundo tamaño de partícula promedio (también denominado segundo producto de (co)polimerización), estando presentes las perlas de este segundo producto de (co)polimerización reticuladas por lo menos en parte,
- 30 siendo el primer tamaño de partícula promedio mayor que el segundo tamaño de partícula promedio, estando el primer tamaño de partícula promedio comprendido entre 30 μm y 125 μm y estando el segundo tamaño de partícula promedio en el intervalo comprendido entre 0,1 μm y 15 μm .
- 35 2. Material de partida para prótesis según la reivindicación 1, caracterizado porque las perlas del primer producto de (co)polimerización están por lo menos parcialmente reticuladas.
- 40 3. Material de partida para prótesis según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el primer tamaño de partícula promedio de las perlas del primer producto de (co)polimerización se encuentra en el intervalo comprendido entre 35 μm y 80 μm .
- 45 4. Material de partida para prótesis según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el componente sólido B está presente no más del 20% en peso, del componente ii) y por lo menos el 80% en peso, del componente i).
- 50 5. Material de partida para prótesis según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de peso del componente B con respecto al componente A se encuentra en el intervalo comprendido entre 10 : 8 y 10 : 2, en particular en el intervalo comprendido entre 10 : 5,5 y 10 : 2,5.
- 55 6. Material de partida para prótesis según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el componente i) y/o ii) está presente por lo menos un agente reticulante, en particular en el intervalo comprendido entre el 0,1% en peso y el 10% en peso o en el intervalo comprendido entre el 0,5% en peso y el 5% en peso, polimerizado como comonomero reticulado.
- 60 7. Material de partida para prótesis según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los agentes reticulantes representan di, tri y/o tetra(met)acrilatos.
- 65 8. Material de partida para prótesis según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente reticulante representa di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de uretano, oligómero de butadieno acrilado o metacrilado o una mezcla de estos componentes.
9. Material de partida para prótesis según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los componentes i) y/o ii) representan un producto de polimerización en perlas modificado con por lo menos una fase elástica.
10. Material de partida para prótesis según la reivindicación 9, caracterizado porque la fase elástica se selecciona de entre el grupo constituido por poli(acrilato de n-butilo), copolímeros de butadieno-estireno, productos de copolimerización por injerto de caucho de silicona, (met)acrilatos de uretano, oligómero o polímero de butadieno acrilado o metacrilado, y oligómero o polímero de acrilonitrilo-butadieno acrilado o metacrilado o mezclas de estos componentes.
11. Material de partida para prótesis según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente líquido A) y/o el componente sólido B) contienen por lo menos un aditivo antimicrobiano, en particular que comprende por lo menos una sal de cobre inorgánica, por lo menos una sal de plata inorgánica, por lo menos una sal de bario inorgánica y/o plata.

- 5 12. Material de partida para prótesis según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente líquido A contiene por lo menos un componente de comonomero de agente reticulante apto para la reticulación y/o por lo menos un acelerador de la polimerización y/o porque el componente sólido B contiene por lo menos un iniciador.
- 10 13. Material de partida para prótesis según la reivindicación 12, caracterizado porque el iniciador comprende por lo menos un peróxido, hidroperóxido, percetal, peréster o un compuesto azoico o una mezcla de los componentes mencionados o un sistema redox, que contiene además de por lo menos un peróxido, percetal, peréster y/o un compuesto azoico también ácido ascórbico o sus derivados, ácido barbitúrico o un derivado del ácido barbitúrico, ácido tiobarbitúrico o un derivado del ácido tiobarbitúrico, un ácido sulfínico o sus mezclas.
- 15 14. Material de partida para prótesis según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente líquido A y/o el componente sólido B contienen además por lo menos un estabilizador, por lo menos un absorbedor UV, por lo menos un agente tixotrópico, por lo menos una carga o mezclas de los componentes mencionados anteriormente.
- 20 15. Material de partida para prótesis según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el segundo producto de (co)polimerización está formado a partir de una mezcla de comonomeros, que comprende metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y por lo menos un comonomero de agente reticulante, en particular dimetacrilato de etilenglicol.
- 25 16. Material de partida para prótesis según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el componente sólido B) i) y/o el componente sólido B ii) está presente un contenido en componente de iniciador reactivo, en particular en forma de peróxidos, percetales, perésteres y/o compuestos azoicos.
- 30 17. Material para prótesis, en particular prótesis dentales, fabricado a partir de por lo menos un material de partida para prótesis, de múltiples componentes según una de las reivindicaciones anteriores.
18. Material para prótesis según la reivindicación 17, caracterizado porque representa un material de base para prótesis, en particular para prótesis dentales.
19. Utilización de un material de partida para prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 16 para la fabricación de material para prótesis, en particular de prótesis dentales.