

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 290**

51 Int. Cl.:

A61K 6/00 (2006.01)

C08F 18/14 (2006.01)

C08F 218/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2010 E 10790359 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2470153**

54 Título: **Composición dental**

30 Prioridad:

15.12.2009 EP 09015541

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

29.10.2013

73 Titular/es:

**DENTSPLY DETREY GMBH (100.0%)
De-Trey-Strasse 1
78467 Konstanz, DE**

72 Inventor/es:

**KLEE, JOACHIM, E.;
RITTER, HELMUT;
POHLE, SVEN;
ELSNER, OLIVER y
BARDTTS, MAREIKE**

74 Agente/Representante:

ÁLVAREZ LÓPEZ, Fernando

ES 2 427 290 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

Composición dental

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de cemento dental que comprende un polímero poliácido polimerizable que tiene unidades de repetición específica en la estructura del polímero. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación del polímero poliácido polimerizable específico.

10 Finalmente, la presente invención se refiere al uso del polímero poliácido polimerizable- específico que tiene unidades de repetición específicas en la estructura del polímero y, opcionalmente, grupos reticulables adicionales, en una reacción de cementación con un vidrio particulado reactivo.

Un cemento dental endurecido mediante una reacción de cementación que implica el polímero poliácido polimerizable específico y, opcionalmente, grupos reticulables adicionales, tiene propiedades de contracción reducidas y propiedades mecánicas mejoradas, en particular con respecto a la resistencia a la flexión y la tenacidad a la fractura. Además, el polímero poliácido polimerizable específico de la presente invención contiene un elevado número de grupos ácidos que no se reduce por la presencia de restos polimerizables, mientras que la solubilidad en agua de los polímeros sin endurecer no se ve afectada por la presencia de restos polimerizables.

20

Antecedentes de la invención

Los cementos ionómeros de vidrio convencionales contienen generalmente un componente pulverulento que contiene aluminosilicato, y un componente líquido que contiene usualmente una mezcla acuosa que contiene un polímero que comprende grupos ácidos tales como ácido poliacrílico, ácido polimaleico, ácido politacónico, o un copolímero de al menos dos de estos ácidos, véase, "New Aspects of the Setting of Glass-ionomer Cements," Wasson y col., Journal of Dental Research; Vol. 72, Nº 2, Febrero, 1993; páginas 481-483. Los polímeros más comunes que comprenden grupos ácidos se derivan de ácido poliacrílico o copolímeros de ácido acrílico y ácido itacónico (S. Crisp), ácido acrílico y ácido maleico.

30

En cementos ionómeros de vidrio, las reacciones primarias que ocasionan el endurecimiento del cemento ionómero de vidrio se deben a la reticulación basada en fuerzas iónicas entre iones metálicos liberados desde el vidrio y el polímero que comprende grupos ácidos. Además, los ácidos del cemento ionómero de vidrio diluyen de forma parcial los cationes metálicos procedentes de la estructura de vidrio durante el fraguado de tal manera que se pueden formar carboxilatos iónicos de cationes metálicos durante el procedimiento de fraguado.

35

Los ionómeros de vidrio utilizados como empastes dentales tienen ventajas por diversos motivos sobre las resinas convencionales que contienen materiales compuestos. Por ejemplo, los ionómeros de vidrio son tolerantes a la aplicación sobre superficies húmedas, tienen una baja contracción y son autoadherentes. Debido a que los ionómeros de vidrio contienen polímeros en lugar de monómeros, no hay riesgo de que se lixivien monómeros acrílicos, que pueden conducir a la sensibilización y a reacciones alérgicas. Además, los monómeros de vidrio se unen químicamente a los tejidos dentales duros, y pueden proporcionar también un nivel beneficioso de liberación de fluoruro, que ayuda a evitar la caries recurrente. De acuerdo con esto, en el campo dental se utilizan ampliamente cementos ionómeros para el relleno de una cavidad, cementación de las coronas, engastes, puentes, o bandas ortodónticas, relleno de una cavidad, oclusión de un canal de la raíz, reconstrucción del núcleo, y sellado preventivo.

45

Una debilidad clave de los ionómeros de vidrio comerciales, sin embargo, es su baja resistencia a la flexión, que se manifiesta por sí misma como una fragilidad indeseable que puede conducir a la fractura en los bordes de una restauración y, en el peor de los casos, a la fractura completa de una restauración. Por tanto, la aplicación de cementos ionómeros en la restauración en los dientes posteriores está limitada normalmente a las zonas que no soportan tensión. Los materiales de cementos ionómeros continúan teniendo significativas limitaciones para el uso en las restauraciones posteriores permanentes, particularmente con respecto a las grandes restauraciones.

50

Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a la flexión y la tenacidad a la fractura, se han llevado a cabo numerosas investigaciones, tales como el uso de polímeros modificados con aminoácidos (Z. Ouyang, S.K. Sneckberger, E.C. Kao, B.M. Culbertson, P.W. Jagodzinski. Appl. Spectros 53 (1999) 297-301, B.M. Culbertson, D. Xie, A. Thakur, J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem A 36 (1999) 681-96), la aplicación de copolímeros solubles en agua mediante el uso de poli(N-vinilpirrolidona) (D. Xie, B.M. Culbertson, G. J. Wang, J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A 35 (1998) 54761), uso de poliácidos con una distribución de pesos moleculares

55

estrecha (documento DE 100 58 829) y de poliácidos ramificados (documento DE 100 58 830). Se han propuesto poliácidos adicionales que tienen una masa molecular limitada que varía de 20.000 a 50.000 Da (documento EP 0 797 975) 1.000 a 50.000 Da (documento WO 02/41845). Una solución adicional fue la aplicación de partículas esféricas de ionómero (documento WO 00/05182).

5

Se han introducido cementos de ionómero de vidrio modificados con resina con el objetivo de superar los problemas asociados con la tendencia hacia la fractura frágil de un ionómero de vidrio convencional, aunque reteniendo a la vez ventajas tales como la liberación de fluoruros y la adhesión (documentos EP 0323120, US-A 4.872.936, y US-A 5.154.762). De acuerdo con esto, se ha sugerido sustituir parte del agua en un cemento de ionómero de vidrio convencional por un monómero hidrófilo o bien modificar el ácido polimérico de tal manera que algo de los grupos ácidos se sustituya con restos polimerizables, de tal manera que el ácido polimérico podría tomar parte en la reacción de polimerización.

Además, para resolver el problema de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales de cemento ionómero, el documento US-A 5.369.142 sugiere el uso de un componente ácido específico, concretamente copolímeros de derivados de acrilóilo o metacrilóilo de aminoácidos con ácido acrílico o ácido metacrílico. El documento WO-A 02/062861 da a conocer composiciones poliméricas para uso en restauraciones dentales con ionómero de vidrio que tienen una resistencia mejorada a la flexión y una resistencia a la torsión, donde los polímeros se forman a partir de al menos dos polímeros específicos. El documento WO-A 03/061606 da a conocer cementos de ionómero que contienen aminoácidos que mejoran las propiedades mecánicas.

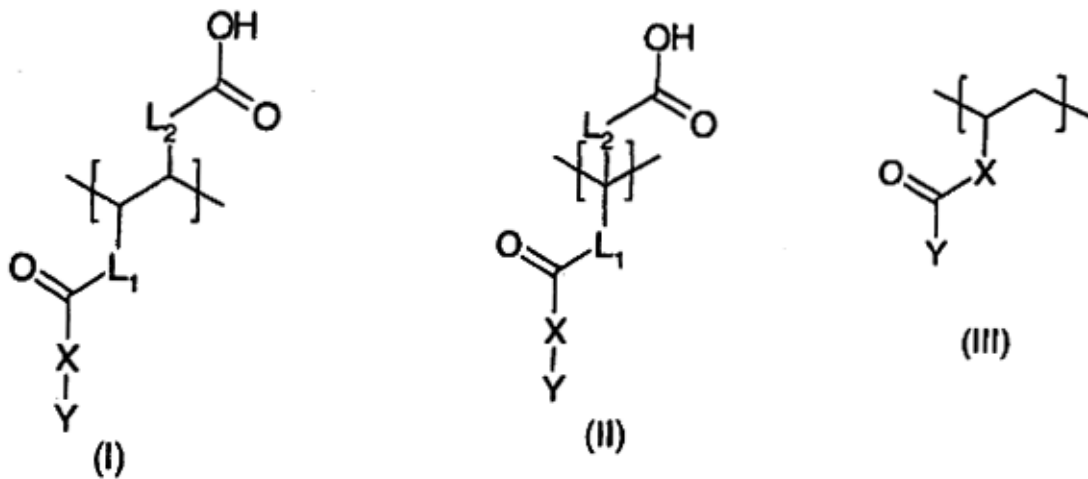
El documento US 2002/0010227 da a conocer polímeros que contienen ácido que se pueden endurecer mediante la luz en disolución acuosa, que se pueden obtener haciendo reaccionar polímeros que tienen grupos de ácido carboxílico reactivos con una oxazolina u oxazina metacrilada. El documento WO03/011232 da a conocer cementos de ionómero de vidrio modificados por resina que comprenden un polímero que tiene una pluralidad de restos ácidos y una pluralidad de grupos vinilo polimerizables. En el documento US 2002/0010227 o el documento WO03/011232 se muestra la introducción de restos polimerizables en un ácido poliacrílico de acuerdo con la técnica anterior, lo que significa que la solubilidad en agua del ácido poliacrílico se deteriora, lo que no es deseable a la vista de la viscosidad y de las propiedades de manipulación de un cemento dental. Además, en el caso del documento WO03/011232, el lixiviado de HEMA procedente de la composición endurecida y la expansión en volumen del cemento endurecido representan problemas principales para la aplicación en el campo dental

Resumen de la invención

El problema de la presente invención es proporcionar sistemas de cemento dental novedosos y mejorados que fraguan mediante una reacción del cemento en la que el cemento endurecido tiene una resistencia a la flexión y una tenacidad a la fractura mejoradas mientras que al mismo tiempo, la solubilidad en agua del polímero poliácido polimerizable no se deteriora en comparación con un polímero poliácido correspondiente que no contiene los restos polimerizables unidos a un grupo ácido.

40

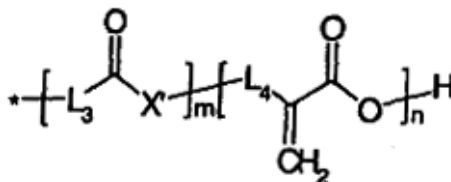
Este problema se resuelve de acuerdo con la invención con una composición de cemento dental que comprende un polímero poliácido polimerizable que tiene unidades de repetición en la estructura del polímero, que se representan por la siguiente fórmula (I), (II), y/o (III):



en la que

- 5 X representa O, S, o NR' , en el que R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, un grupo cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$, o un grupo cicloalquilalquilo $\text{C}_4\text{-C}_8$ de cadena lineal o ramificada,

Y un grupo de la siguiente fórmula (IV)



10

en la que cada uno de L_1 , L_2 , L_3 y L_4 ,

- 15 que son independientes entre sí representan un enlace simple, un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_6$ de cadena lineal o ramificada, un grupo alquilenilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ de cadena lineal o ramificada, o un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ de cadena lineal o ramificada que incluye 1 a 8 átomos seleccionados entre átomos de oxígeno y azufre.

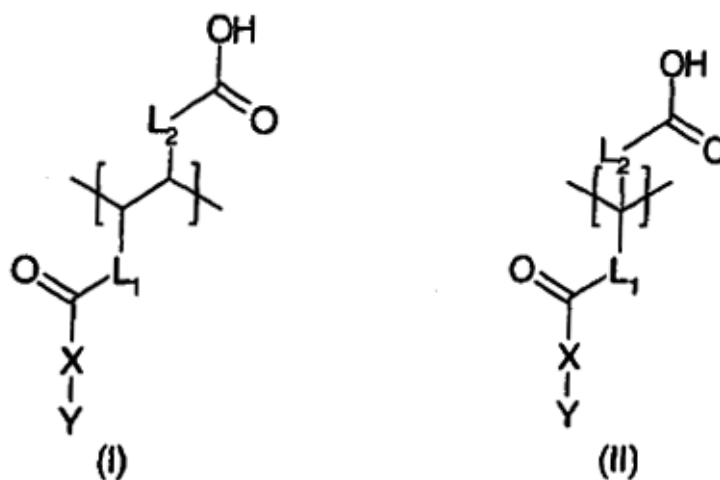
X' representa O, S, o NR'' , en el que R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, un grupo cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$, o un grupo cicloalquilalquilo $\text{C}_4\text{-C}_8$ de cadena lineal o ramificada.

20

m es 0 a 3, y

n es 1 a 3.

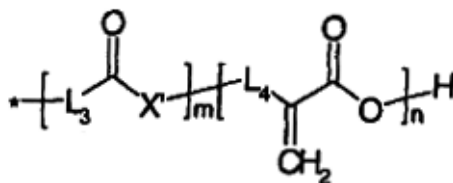
- 25 Además, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un polímero poliácido polimerizable que tiene unidades de repetición en la estructura del polímero que se representan por la siguiente fórmula (I) y/o (II):



5 en la que

X representa O, S, o NR', en el que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o ramificada,

10 Y representa un grupo de la siguiente fórmula (IV)



en la que cada uno de L₁, L₂, L₃ y L₄,

15

que son independientes entre sí representan un enlace simple, un grupo alquileo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, un grupo alquenileo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, o un grupo alquileo C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificada que incluye 1 a 8 átomos seleccionados entre átomos de oxígeno y azufre,

20 X' representa O, S, NR'', en el que R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o ramificada,

m es 0 a 3, y

25 n es 1 a 3,

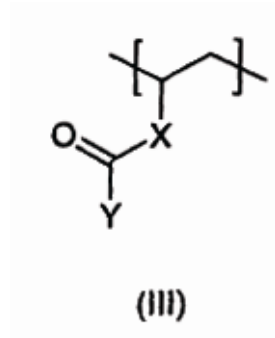
comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

(i) copolimerizar una mezcla que contiene ácido acrílico y uno o más monómeros seleccionados entre el grupo de
30 anhídrido maleico y anhídrido itacónico, y

(ii) hacer reaccionar el producto de reacción de (i) con HXY, en el que X e Y son tal como se ha definido anteriormente.

35 Además, la presente invención proporciona también un procedimiento para preparar un polímero poliácido

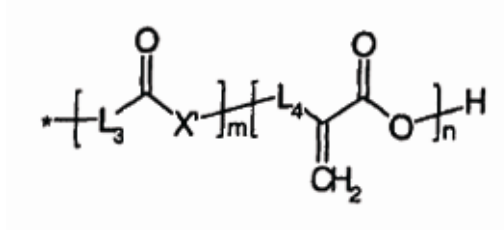
polimerizable que tiene unidades de repetición en la estructura del polímero que se representan mediante la siguiente fórmula (III)



5 en la que

X representa O, S, o NR', en el que R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o ramificada.

10 Y un grupo de la siguiente fórmula (IV)



15 en la que cada L₃ y L₄

que son independientes entre sí representan un enlace simple, un grupo alquileo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, un grupo alquenileno C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, o un grupo alquileo C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificada que incluye 1 a 8 átomos seleccionados entre átomos de oxígeno y átomos de azufre.

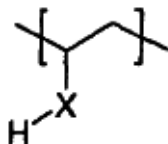
20 X' representa O, S, o NR'', en el que R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o ramificada,

m es 0 a 3, y

25 n es 1 a 3

comprendiendo dicho procedimiento las etapas de hacer reaccionar un anhídrido de ácido carboxílico de YCOOH, en el que Y es tal como se definido en la reivindicación 1, con un polímero o copolímero que contiene unidades de repetición de la siguiente fórmula (V):

30



(M)

en la que X es tal como se ha definido anteriormente.

- 5 Finalmente, la presente invención proporciona el uso de un polímero poliácido polimerizable, que puede reaccionar con un vidrio particulado reactivo en una reacción de cementación, en una reacción de cementación con un vidrio particulado reactivo.

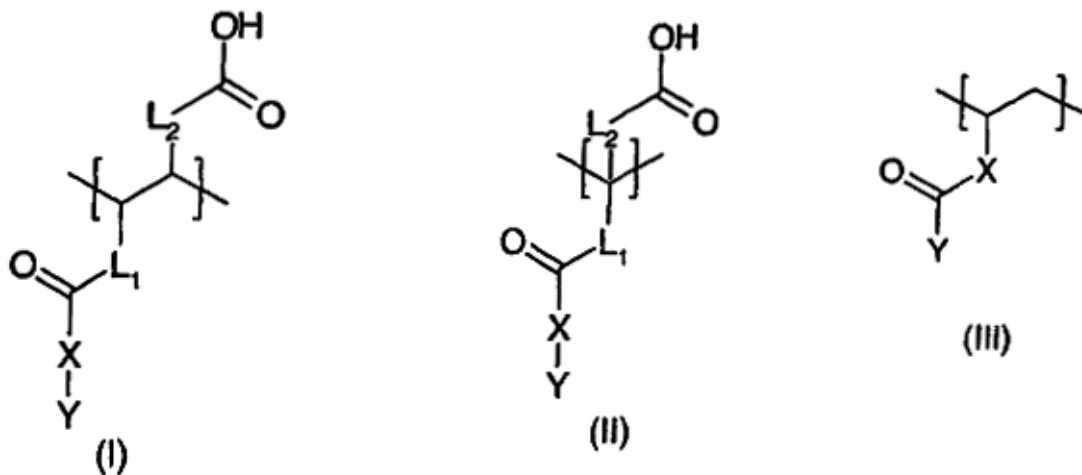
Descripción detallada de las realizaciones preferidas

10

De acuerdo con la invención, un grupo alquilo C_{1-6} puede incluir grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, y n-hexilo. Un grupo cicloalquilo puede ser un grupo cicloalquilo C_{3-6} . Los ejemplos del grupo cicloalquilo pueden incluir aquellos que tienen 3 a 6 átomos de
15 carbono, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Un grupo cicloalquilalquilo puede incluir aquellos que tienen 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos para un grupo cicloalquilalquilo pueden incluir una combinación de un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1 a 6 átomos de carbono y un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo cicloalquilo pueden por ejemplo, incluir, metilciclopropilo, metilciclobutilo, metilciclopentilo, metilciclohexilo, etilciclopropilo, etilciclobutilo, etilciclopentilo,
20 etilciclohexilo, propilciclopropilo, propilciclobutilo, y propilciclopentilo.

El grupo alquilo C_{1-6} y el grupo cicloalquilo C_{3-6} se pueden sustituir de forma opcional por uno o más miembros del grupo seleccionado entre un grupo alcoxi C_{1-4} y un grupo hidroxilo. Los ejemplos para un grupo alquilo C_{1-4} pueden incluir grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-
25 propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo. Los ejemplos para un grupo alcoxi C_{1-4} pueden incluir grupos alcoxi de cadena lineal o ramificada que tienen 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, y terc-butoxi.

La composición de cemento dental de acuerdo con la presente invención comprende un polímero poliácido
30 polimerizable que tiene unidades de repetición en la estructura del polímero, que se representan por la siguiente fórmula (I), (II), y/o (III).



En una primera realización específica, el polímero poliácido polimerizable contiene solo unidades de repetición en la estructura del polímero, que se representan únicamente mediante una de las anteriores fórmulas (I), (II), o (III).

5

En una segunda realización específica, el polímero poliácido polimerizable contiene unidades de repetición en la estructura del polímero, que se representan mediante dos de las siguientes fórmulas (I), (II), o (III).

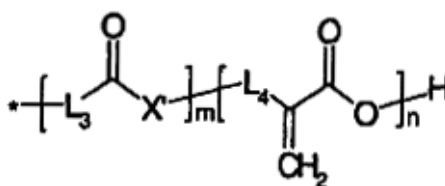
En una tercera realización específica, el polímero poliácido polimerizable contiene unidades de repetición en la estructura del polímero, que se representan mediante las anteriores fórmulas (I), (II), y (III).

10

En las fórmulas (I), (II), y (III) anteriores, X representa O, S, o NR', en el que R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o ramificada. Preferiblemente, X representa O, o NR', en el que R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ de

15

En las fórmulas anteriores (I), (II), y (III), Y es un grupo de la siguiente fórmula (IV)



20

Cada uno de L₁, L₂, L₃ y L₄ en una cualquiera de las fórmulas (I), (II), (III), y (IV), que son independientes entre sí, puede representar un enlace simple, un grupo alquileo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, un grupo alquenileo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, un grupo alquileo C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificada que incluye 1 a 8 átomos seleccionados entre átomos de oxígeno y azufre. Se prefieren un enlace simple, un grupo alquileo C₁-C₆ de

25

En la fórmula (IV), X' representa O, S, o NR'', en el que R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o ramificada. Preferiblemente, X' representa O, o NR'', mientras que R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o

30

En la fórmula (IV), m es 0 a 3, preferiblemente 0,1 o 2,

En la fórmula (IV) anterior, n es 1,2 o 3.

5

El polímero poliácido polimerizable que tiene unidades de repetición en la estructura del polímero que se representan por la siguiente fórmula (I) y/o (II) se puede preparar mediante un procedimiento que comprende las etapas de

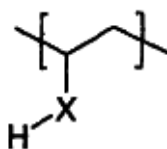
10 (i) copolimerizar una muestra que contiene ácido acrílico y uno o más monómeros seleccionados entre el grupo de anhídrido maleico y anhídrido itacónico, y

(ii) hacer reaccionar el producto de reacción de (i) con HXY, en el que X e Y son tal como se ha definido anteriormente

15

Un polímero poliácido polimerizable que tiene unidades de repetición en la estructura del polímero que se representan mediante la fórmula (III), se pueden preparar mediante un procedimiento que comprende las etapas de hacer reaccionar un anhídrido de ácido carboxílico de YCOOH, en el que Y es tal como se ha definido anteriormente, con un polímero o copolímero que contiene unidades de repetición de la siguiente fórmula (V):

20



(V)

en la que X es tal como se ha definido anteriormente

25 Una composición de cemento dental es preferiblemente una composición acuosa de ionómero de vidrio dental que comprende un vidrio particulado reactivo y el polímero poliácido polimerizable que tiene unidades específicas de repetición en la estructura del polímero como el ionómero reactivo. El polímero poliácido polimerizable de acuerdo con la presente invención puede contener preferiblemente grupos de ácido carboxílico. Sin embargo, una porción de los grupos de ácido carboxílico pueden estar presentes en la forma de una sal. Las sales de ácido carboxílico
30 adecuadas se basan en iones de metales alcalinos e iones de amonio.

Un vidrio particulado reactivo es un óxido o hidróxido metálico, silicato mineral, o vidrio o material cerámico lixiviable en iones en polvo, que puede reaccionar con un ionómero en la presencia de agua para formar un hidrogel. El vidrio particulado puede contener óxidos mixtos de Ca, Ba, Sr, Al, Si, Zn, Na, K, B, Ag, o P. Los ejemplos de materiales
35 particulados de vidrio reactivo incluyen materiales comúnmente conocidos en la técnica de los cementos de ionómero de vidrio tales como materiales que contienen calcio o estroncio y materiales que contienen aluminio. Preferiblemente, las cargas particuladas reactivas contienen iones de fluoruro lixiviables.

Los ejemplos específicos de vidrios particulados reactivos se seleccionan entre vidrio de aluminosilicato de calcio,
40 vidrio de aluminofluorosilicato de calcio, vidrio de aluminiofluoroborosilicato de calcio, vidrio de aluminosilicato de estroncio, vidrio de aluminofluorosilicato de estroncio, vidrio de aluminofluoroborosilicato de estroncio.

Los vidrios particulados reactivos adecuados incluyen además óxidos metálicos tales como óxido de cinc y óxido de magnesio, y vidrios lixiviables en iones, por ejemplo, tal como se describe en los documentos US-A 3.655.605, US-A
45 3.814.717, US-A 4.143.018, US-A 4.029.434, US-A 4.360.605 y US-A 4.376.835. En una realización preferida, el vidrio particulado es un vidrio de fluoroaluminosilicato de bario y/o estroncio.

De acuerdo con una realización preferida, el vidrio particulado reactivo contiene silicio, aluminio, cinc, fósforo y flúor

como elementos esenciales, mientras que silicio, aluminio, cinc y fósforo están contenidos en la composición predominantemente como óxidos. Específicamente, el vidrio particulado reactivo puede comprender

- a. 10-35% en peso de sílice
 - 5 b. 10-35% en peso de alúmina
 - c. 3-30% en peso de óxido de cinc
 - d. 4-30% en peso de P₂O₅
 - e. 3-25% en peso de fluoruro,
- 10 La sílice (calculada como SiO₂) está contenida preferiblemente en la composición de vidrio en una cantidad de entre 10 – 35% en peso. En una realización más preferida, la sílice está contenida en una cantidad de entre 20 – 25% en peso. La alúmina (calculada como Al₂O₃) está preferiblemente contenida en una cantidad de entre 10 – 35% en peso. En una realización más preferida, la alúmina está contenida en una cantidad de entre 20 – 25% en peso. La relación en peso entre sílice y alúmina está preferiblemente en un intervalo de entre 1,2 a 0,8, de forma más
- 15 preferible en un intervalo de entre 1,15 a 1,0.

El óxido de cinc (calculado como ZnO) está contenido preferiblemente en la composición de vidrio utilizada de acuerdo con la invención en una cantidad de entre 3 – 30% en peso. En una realización más preferida, el óxido de cinc está contenido en una cantidad de entre 13 – 18% en peso.

- 20 El pentóxido de fósforo (calculado como P₂O₅) está contenido preferiblemente en la composición de vidrio utilizada de acuerdo con la invención en una cantidad de entre 4 – 30% en peso. En una realización preferida, el pentóxido de fósforo está contenido en una cantidad de entre 14 a 18% en peso.

- 25 El fluoruro está contenido preferiblemente en la composición de vidrio de acuerdo con la invención en una cantidad de entre 3-25% en peso. En una realización preferida, el fluoruro está contenido en una cantidad de entre 4 – 7% en peso.

- Junto con los elementos esenciales preferidos, la composición de vidrio particulado de la presente invención puede
- 30 comprender además entre 18 – 21% en peso de óxido de calcio más óxido de estroncio.

- La composición de vidrio particulado no contiene esencialmente de forma preferible ningún óxido de metal alcalino. En particular, la composición de vidrio contiene como máximo un 2% en peso, preferiblemente como máximo un 1,5% en peso, de óxidos de metales alcalinos, M₂O, en los que M es Li, Na, o K. En una realización preferida, el
- 35 contenido de Na₂O en el vidrio particulado es menor de 1% en peso.

- El vidrio particulado reactivo puede tener modificada su superficie mediante un agente modificador de la superficie. El compuesto modificador es capaz de reaccionar con átomos superficiales del vidrio particulado reactivo, formando de este modo un enlace covalente entre los átomos de la superficie del vidrio particulado reactivo y el compuesto
- 40 modificador.

- El agente modificador de la superficie puede contener un compuesto modificador que proporciona una doble función. Por ejemplo, el compuesto modificador puede contener uno o más grupos funcionales capaces de tomar parte en una reacción de reticulación, facilitando de este modo la reticulación adicional, mientras que el cemento endurecido
- 45 tiene una resistencia a la flexión y una tenacidad a la fractura mejoradas. El agente modificador puede contener uno o más compuestos modificadores.

- Preferiblemente, el agente modificador de la superficie contiene un compuesto de silicio organofuncional hidrolizable. El compuesto de silicio organofuncional hidrolizable puede ser un compuesto de una de las siguientes fórmulas (II),
- 50 (III) y (IV), o uno de sus productos de hidrólisis.



- 55 en los que

X' representa un grupo hidrolizable;

R representa un grupo alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, aralquilo o arilo

L, L', L'', y L''' que pueden ser iguales o diferentes representan de forma independiente entre sí un grupo orgánico que contiene uno o más grupos -S_xH, en el que x es un número entero de entre 1 a 6;

5

m es un número entero de al menos 1

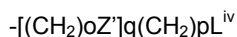
en el que la suma de X, R, L, L', L'', y L''' es 4 para cada una de las fórmulas (II'), (III'), y (IV').

10 Preferiblemente, X es un átomo de halógeno u OR¹, en el que R¹ es un grupo alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, aralquilo o arilo. De manera preferible, R o R¹ son, de forma independiente, un grupo alquilo.

Con el fin de impartir capacidad de reticulación al compuesto de silicio organofuncional, L, L', L'', y L''' pueden contener grupos -S_xH, en los que x es un número entero de entre 1 a 6, preferiblemente 1, o un grupo polimerizable, tal como un grupo (met)acrilato, un grupo (met)acrilamida, un grupo alilo o un grupo vinilo.

15

En una realización preferida, L, L', L'', y L''' pueden representarse mediante la siguiente fórmula



20

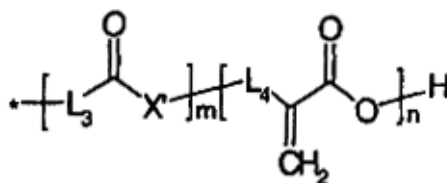
en la que

los Z' que pueden ser iguales o diferentes y son independientes entre sí, representan -NR', -O-, S o PR', en el que R' representa de forma independiente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilalquilo, un grupo aralquilo o un grupo arilo.

25

L^{iv} representa un resto de polímero lineal o ramificado que comprende las unidades específicas de repetición (I), (II) y/o (III) tal como se ha definido anteriormente en la estructura del polímero, o S_xH, o un doble enlace polimerizable tal como un grupo (met)acrilato, un grupo (met)acrilamida, un grupo alilo o un grupo vinilo, o un grupo de la siguiente fórmula (IV)

30



en la que cada L₃ y L₄ que son independientes entre sí representa un enlace simple o un grupo alquilenos C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada o un grupo alquilenos C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, X' representa O, S, o NR'', en el que R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o ramificada,

35

o y p, que son independientes entre sí, pueden ser iguales o diferentes y representan un número entero de entre 1 a 6,

40

q representa un número entero de entre 0 a 12, y

x es un número entero de entre 1 a 6.

45

En una realización adicional preferida, L, L', L'', y L''' pueden representarse mediante la siguiente fórmula:

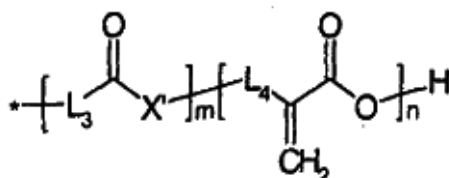


50

en la que

R', que son independientes entre sí, pueden ser iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilalquilo, un grupo aralquilo o un grupo arilo,

L^{iv} representa un resto de polímero de cadena lineal o ramificada que comprende grupos ácidos y que tiene una estructura del polímero que contienen las unidades específicas de repetición (I), (II) y/o (III) tal como se ha definido anteriormente, o SxH, o un doble enlace polimerizable tal como un grupo (met)acrilato, un grupo (met)acrilamida, un grupo alilo o un grupo vinilo, o un grupo de la siguiente fórmula (IV)



en la que cada L₃, L₄, y X' son tal como se ha definido anteriormente,

10

o y p, que son independientes entre sí, pueden ser iguales o diferentes y representan un número entero de entre 1 a 6,

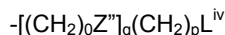
q representa un número entero de entre 0 a 12 y

15

x es un número entero de entre 1 a 6.

En otra realización preferida adicional, L, L', L'', y L''' pueden representarse mediante la siguiente fórmula

20



en la que

Zⁿ representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre,

25

L^{iv} representa un resto de polímero lineal o ramificado que comprende grupos ácidos y que tiene una estructura del polímero que comprende las unidades específicas de repetición (I), (II) y/o (III) tal como se ha definido anteriormente, o y p, que son independientes entre sí, pueden ser iguales o diferentes y representan un número entero de entre 1 a 6, y

30

q representa un número entero de entre 0 a 12.

Los ejemplos específicos de compuestos modificadores contenidos en el agente modificador de la superficie utilizados en la presente invención son 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, 3-mercaptopropildimetildimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-mercaptopropilmetildietoxisilano, 3-mercaptopropildimetiletoxisilano. Los compuestos se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más compuestos diferentes.

35

Basándose en el tratamiento del vidrio particulado reactivo con el agente tensioactivo, la superficie de la carga reactiva puede presentar grupos funcionales tales como grupos L^{iv} o grupos de la fórmula (IV) que se pueden utilizar en reacciones de endurecimiento adicionales tales como adiciones de Michael de grupos SxH a grupos éster alfa, beta insaturados, reacciones de acoplamiento oxidativo de grupos SxH, reacciones de tipo eno, reacciones de condensación o polimerizaciones radicales.

40

Se puede utilizar el agente modificador de la superficie como tal o disuelto o disperso en un disolvente adecuado, los ejemplos de disolventes adecuados son tolueno, metanol, etanol, isopropanol y acetato de etilo.

45

El vidrio particulado reactivo tiene normalmente un tamaño de partícula promedio de entre 0,005 a 100 μm, preferiblemente de entre 0,01 a 40 μm tal como se ha medido utilizando, por ejemplo, el microscopio de electrones o utilizando un procedimiento convencional de dimensionado de partículas mediante difracción laser como se ha realizado mediante los equipos MALVERN Mastersizer S o MALVERN Mastersizer 2000. El vidrio particulado reactivo puede ser un vidrio particulado reactivo multimodal que representa una mezcla de dos o más fracciones

50

particuladas que tienen diferentes tamaños de partículas. El vidrio particulado reactivo puede ser también una mezcla de partículas de diferente composición química. En particular, es posible utilizar una mezcla de material particulado reactivo y de un material particulado no reactivo.

- 5 La composición acuosa de ionómero de vidrio dental de acuerdo con la invención comprende de forma preferible de 20 a 80 por ciento en peso, de forma más preferible de 40 a 70 por ciento en peso, del vidrio particulado reactivo, basándose en el peso de la composición completa.

Además, la composición de cemento dental de la presente invención puede comprender además opcionalmente nanopartículas dispersas que comprenden cadenas de polímeros lineales o ramificadas injertadas que comprenden grupos ácidos, y que tienen una estructura de polímero. La estructura de polímero puede comprender también unidades de repetición en la estructura del polímero, que se representan mediante la fórmula (I), (II), y/o (III), tal como se ha definido anteriormente, que es reactiva con el vidrio particulado en un reacción de cemento.

15 La composición de cemento dental acuosa de acuerdo con la presente invención comprende además un polímero de poliácido polimerizable que tiene unidades de repetición en la estructura del polímero, que se representan mediante la fórmula (I), (II), y/o (III), tal como se ha definido anteriormente, que es reactiva con el vidrio particulado en un reacción de cemento.

20 En una primera realización preferida, el polímero poliácido polimerizable contiene unidades de repetición en la estructura del polímero, que se representan mediante la fórmula (I).

En una segunda realización preferida, el polímero poliácido polimerizable contiene unidades de repetición en la estructura del polímero, que se representan mediante la fórmula (II).

25 En una tercera realización preferida, el polímero poliácido polimerizable contiene unidades de repetición en la estructura del polímero, que se representan mediante la fórmula (I) y (II).

30 En una cuarta realización preferida, el polímero poliácido polimerizable contiene unidades de repetición en la estructura del polímero, que se representan mediante la fórmula (III).

El polímero poliácido polimerizable puede ser un polímero lineal o ramificado y puede comprender grupos ácidos. El polímero poliácido polimerizable tiene una estructura de polímero y grupos pendientes opcionalmente adicionales. La estructura puede comprender grupos ácidos y opcionalmente, los grupos pendientes pueden comprender grupos ácidos. Los grupos ácidos son preferiblemente grupos de ácidos carboxílicos.

El polímero poliácido polimerizable que tiene unidades de repetición en la estructura del polímero que se representan mediante la fórmula (I) y/o (II) tal como se ha definido anteriormente pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende las etapas de

40 (i) copolimerizar una mezcla que contiene ácido acrílico y uno o más monómeros seleccionados entre el grupo de anhídrido maleico, anhídrido itacónico, y

45 (ii) hacer reaccionar el producto de reacción de (i) con HXY, en el que X e Y son tal como se ha definido anteriormente.

Las condiciones de copolimerización no están particularmente limitadas. Preferiblemente, en la etapa (i) una mezcla que contiene monómeros polimerizables se disuelve en un disolvente adecuado tal como agua destilada o una mezcla acuosa que contiene un alcohol miscible en agua tal como etanol, y tras purgar con nitrógeno, se añade una molécula iniciadora tal como 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]diclorhidrato. La mezcla puede contener monómeros adicionales según requiera el caso. Los comonómeros preferidos son el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de fenilo, acrilato de bencilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de 2-feniletilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de hidroxipropilo, estireno, 8-metilestireno, vinilpiridina, N-vinilpirrolidona, vinil carbazol, haluro de vinilideno, acrilonitrilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de etil trietilenglicol, acrilato de n-dodecilo, metacrilato de n-dodecilo, metacrilato de 1-tetradecilo, acrilato de 1-hexadecilo, metacrilato de 1-hexadecilo, acrilato de n-octadecilo, metacrilato de n-

octadecilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de tetrahidropirano, acrilato de fenilo, acrilato de bencilo, acrilato de 2-cianoetilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de 2,3-dihidroxipropilo, metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo, monometacrilato de poli(etilenglicol) (n) siendo n = 200 y 400 (n) monometiléter monometacrilato de poli(etilenglicol)(n) siendo n=200; 400 y 1000, 5 acrilato de 2-isocianoetilo, metacrilato de 2-isocianoetilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, acrilato de 3-sulfopropilo, acrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, estireno, a-metilestireno, 4-cianoestireno, 4-cloroestireno, clorometilestireno, vinilpiridina, vinilcarbazol, haluros de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N-bencilacrilamida,

10 N-(Hidroximetil)acrilamida, hidroximetildiacetona acrilamida, N-(2-hidroxipropil)metacrilamida, acetato de vinilo, y N-vinilpirrolidona.

Los compuestos polimerizables se pueden seleccionar preferiblemente entre el grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido de ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, acrilato 15 de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de fenilo, acrilato de bencilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de 2-feniletilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, estireno, 8-metilestireno, vinilpiridina, n-vinilpirrolidona, vinilcarbazol, haluro de vinilideno, y acrilonitrilo.

20 El tiempo de reacción puede ser de 5 minutos a 120 horas, preferiblemente de 2 a 48 horas para completar la reacción. La temperatura de reacción puede estar entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición del disolvente. Después que ha finalizado la reacción, el producto de reacción puede aislarse mediante precipitación en acetona. El copolímero puede purificarse mediante disolución en agua y liofilización.

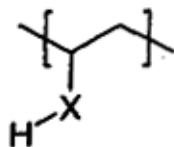
25 Posteriormente, el copolímero se hace reaccionar con HXY, en el que X e Y son tal como se ha definido anteriormente. De acuerdo con esto, el copolímero se puede añadir a una disolución de HXY en un disolvente adecuado tal como diclorometano en presencia de un catalizador adecuado tal como N-etil-diisopropilamina y un inhibidor tal como 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol (BHT). La reacción está preferiblemente acelerada mediante la 30 irradiación de energía microondas, preferiblemente con una energía de 0,5 a 100 Watios, de forma más preferible 1 a 100 Watios. El tiempo de reacción puede ser de 1 minuto a 12 horas, preferiblemente de 2 minutos a 30 minutos a fin de completar la reacción. La temperatura de reacción puede estar entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición del disolvente. Preferiblemente, la irradiación de la energía microondas está de acuerdo con la siguiente fórmula a temperatura ambiente y presión atmosférica.

35
$$5 \text{ W min (W de energía de irradiación) (tiempo en minutos de irradiación)} \leq 100 \text{ W por minuto}$$

Preferiblemente, la irradiación de energía de microondas es $\leq 80 \text{ W por minuto}$. Se puede llevar a cabo la síntesis de acuerdo a Goretzki Ch. y col. Macromol. Rapid Commun. 2004, 25, 513-516.

40 El producto puede aislarse mediante disolución en agua, y purificarse mediante reprecipitación en acetona. La purificación se puede llevar a cabo mediante liofilización.

45 El polímero poliácido polimerizable que tiene unidades de repetición en la estructura del polímero que se representan mediante la fórmula (III) se puede preparar mediante un procedimiento que comprende las etapas de hacer reaccionar un anhídrido de ácido carboxílico de YCOOH, en el que Y es tal como se ha definido anteriormente con un polímero o copolímero que contiene unidades de repetición de la siguiente fórmula (V):



(V)

en la que X es tal como se ha definido anteriormente.

- 5 En una cualquiera de las fórmulas (I), (II), y (III), X representa O, S, o NR', en el que R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilalquilo de cadena lineal o ramificada. De acuerdo con una realización preferida, X representa O, o NH a fin de proporcionar un polímero poliácido polimerizable que tenga una buena solubilidad en agua.
- 10 Es posible crear una fuente de reticulación covalente adicional, que transmita resistencia adicional a la composición ionomérica de cemento definitiva, haciendo reaccionar una parte de los grupos de ácido carboxílico o grupos de anhídrido de ácido carboxílico con un monómero bifuncional adicional que contiene un doble enlace carbono-carbono que puede participar en una reacción de tipo eno con grupos -SxH presentes en la composición, y/o con un monómero bifuncional que contiene un resto beta insaturado, alfa reactivo que puede tomar parte en una reacción
- 15 de adición de Michael con los grupos -SxH presentes en la composición, y opcionalmente en una reacción de polimerización radical.

En una cualquiera de las fórmulas (I), (II), y (III), X representa O, S, o NR', en el que R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o

20 ramificada

Preferiblemente X representa O, o NR', en el que R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada.

25 En una cualquiera de las fórmulas (I), (II), y (III), Y representa un grupo de la fórmula (IV) en el que cada uno de L₁, L₂, L₃ y L₄, que son independientes entre sí representan un enlace simple o un grupo alquileo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada o un grupo alquilenilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, X' representa O, S, o NR', en el que R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupos alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilalquilo C₄-C₈.

30

Preferiblemente, Y representa un grupo de la fórmula (IV) en la que cada uno de L₁, L₂, L₃ y L₄, que son independientes entre sí, representan un enlace simple o un grupo alquileo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, X' representa O, o NR'', en el que R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada.

35

Mediante la incorporación de la estructura de polímero específica de acuerdo con la invención en el cemento de ionómero no solo se puede mejorar adicionalmente la fragilidad, sino que también se mejoran las propiedades de resistencias mecánicas y físicas, mientras que al mismo tiempo no se deteriora la solubilidad en agua del polímero poliácido polimerizable en comparación con un polímero poliácido correspondiente que no contiene restos

40 polimerizables unidos a un grupo ácido.

El polímero de cadena lineal o ramificada que comprende grupos ácidos tiene preferiblemente un peso molecular Mw en el intervalo de entre 1.000 a 1.000.000, de forma más preferible de 5.000 a 400.000.

45 La composición acuosa de ionómero de vidrio dental de acuerdo con la invención comprende preferiblemente 10 a 80 por ciento en peso, de forma más preferible 15 a 55 por ciento en peso, del polímero de cadena lineal o ramificada que contiene grupos ácidos, basándose en el peso de la composición completa.

La composición acuosa de ionómero de vidrio dental de acuerdo con la invención puede comprender de un 0 a un 75 por ciento en peso de nanopartículas dispersas basándose en el peso de la composición completa. Preferiblemente, la composición contiene de un 5 a un 50 por ciento en peso de nanopartículas dispersas basándose en el peso de la composición completa. En una realización preferida, las nanopartículas dispersas tienen un tamaño de partículas promedio de entre 1 a 100 nm.

La composición del ionómero de vidrio de la presente invención puede contener opcionalmente de forma adicional un compuesto de bajo peso molecular. El compuesto de bajo peso molecular puede tener un peso molecular Mw en el intervalo de entre 100 a 5000, preferiblemente, en el intervalo de entre 200 a 2000. El compuesto de bajo peso molecular puede contener uno o más grupos $-S_xH$, en los que x es un número entero de entre 1 a 6. De forma alternativa, el compuesto de bajo peso molecular puede contener restos que pueden reaccionar con los grupos $-S_xH$ presentes en la composición de ionómero de vidrio en una reacción de tipo eno o una reacción de adición de Michael. Los ejemplos específicos de compuestos de politiol adecuados son PEG ditiol (por ejemplo, Aldrich 704369, peso molecular promedio: 1.500; Aldrich 704539, peso molecular promedio: 3.400), 1,16-hexadecanoditiol, péptidos tales como Asn-Arg-Cys-Ser-Gln-Gly-Ser-Cys-Trp-Asn, reducido = 85% (HPLC) C44H67N17O16S2, 1154,24, derivados de ácido tritiocianúrico, tetratiol y tetrapirrol tetratiofulvaleno sustituidos, pentaeritritil tetratiol, trimetilolpropano tris(2-mercaptoacetato), trimetilolpropano tris(3-mercaptopropionato), 2,2'-(etilenodioxi) dietanotiol y pentaeritritol tetrakis (3-mercaptopropionato).

La composición de ionómero de vidrio de la presente invención puede comprender grupos $-S_xH$, en los que x es un número entero de entre 1 a 6, que reticula el vidrio particulado y/o el polímero lineal que comprende grupos ácidos y/o las nanopartículas opcionalmente dispersas y/o el compuesto de bajo peso molecular. Los grupos $-S_xH$, en los que x es un número entero de entre 1 a 6, son grupos sulfano o polisulfano, en los que x es preferiblemente 1 a 3 ($-S-SH$) o grupos trisulfano ($-S-S-SH$). En una realización más preferida, los grupos $-S_xH$ son grupos tiol que pueden ser grupos tiol primarios o secundarios.

Cuando la reacción de reticulación se basa en un acoplamiento oxidativo de grupos $-S_xH$, los grupos $-S_xH$ en los que x es un número entero de entre 1 a 6 pueden estar presentes en cualquiera del vidrio particulado reactivo, el polímero lineal o ramificado que contiene grupos ácidos, las nanopartículas dispersas opcionales, o en el compuesto de bajo peso molecular presente en la composición. Preferiblemente, el acoplamiento oxidativo es un acoplamiento oxidativo catalizado por metal en presencia de un agente oxidante. De acuerdo con esto, la composición contiene preferiblemente iones metálicos de transición y un agente oxidante. Los ejemplos de iones metálicos de transición son iones de hierro y manganeso. Además, la composición contiene preferiblemente un agente oxidante. Los ejemplos de un reactivo oxidante adecuado son peróxidos tales como peróxido de hidrógeno o un compuesto de peróxido utilizado comúnmente como iniciadores de la polimerización de radicales libres.

En una primera realización preferida, los grupos $-S_xH$ están presentes exclusivamente tanto en el vidrio particulado reactivo, el polímero lineal o ramificado que contiene grupos ácidos, o las nanopartículas dispersas opcionales. En el caso en el que los grupos $-S_xH$ estén presentes exclusivamente en un componente de bajo peso molecular adicional presente en la composición, será necesario entonces que el vidrio particulado reactivo, el polímero lineal o ramificado que contiene grupos ácidos, y/o las nanopartículas opcionales dispersas contengan dobles enlaces carbono-carbono reactivos que pueden tomar parte en una reacción de tipo eno o una adición de Michael con los grupos $-S_xH$. Específicamente, los grupos $-S_xH$ pueden estar presentes en el polímero de cadena lineal o ramificada que contiene grupos ácidos.

En una segunda realización preferida, los grupos $-S_xH$ están presentes en al menos dos miembros seleccionados entre el grupo tanto de vidrio particulado reactivo, el polímero lineal o ramificado que contiene grupos ácidos, las nanopartículas dispersas opcionales, o el compuesto de bajo peso molecular opcional. Cualquier otro miembro seleccionado de este grupo puede contener dobles enlaces carbono-carbono reactivos que pueden tomar parte en una reacción de tipo eno o la adición de Michael con los grupos $-S_xH$.

En una tercera realización preferida, cada uno de los miembros seleccionados entre el grupo del vidrio particulado reactivo, el polímero lineal o ramificado que contiene grupos ácidos, las nanopartículas dispersas opcionales, o el compuesto de bajo peso molecular que contiene tanto los grupos $-S_xH$ o los dobles enlaces carbono-carbono reactivos que pueden tomar parte en una reacción de tipo eno con los grupos $-S_xH$.

De acuerdo con esto, en la composición acuosa de ionómero de vidrio dental de acuerdo con la invención, los grupos $-S_xH$ pueden reticular el vidrio particulado y/o el polímero lineal o ramificado que contiene grupos ácidos y/o

las nanopartículas opcionalmente dispersas mediante acoplamiento oxidativo.

En una realización preferida adicional, los grupos sulfano o polisulfano de la composición acuosa del ionómero de vidrio dental de acuerdo con la invención reticulan el vidrio particulado y/o el polímero lineal que contiene grupos ácidos y/o las nanopartículas opcionalmente dispersas en ausencia de oxígeno. Preferiblemente, los grupos –SxH en la composición acuosa de ionómero de vidrio dental de acuerdo con la invención se reticulan mediante una reacción de tipo –SxH eno o una adición de Michael.

Las composiciones de ionómero de vidrio dental de la presente invención pueden contener además catalizadores para la reacción de reticulación, un retardante, iniciadores de la polimerización de radicales libres, estabilizantes, cargas no reactivas, disolventes, pigmentos, cargas no vítreas, secuestrantes de radicales libres, inhibidores de la polimerización, diluyentes reactivos y no reactivos, agentes de acoplamiento para potenciar la reactividad de las cargas, modificadores de la reología, y tensioactivos (tales como para potenciar la solubilidad de un inhibidor, por ejemplo, polioxietileno).

Los catalizadores adecuados para la reacción de reticulación pueden comprender cationes metálicos, complejos metálicos y/o partículas metálicas tales como polvo metálico o coloides metálicos, tanto solos como en combinación con un agente oxidante tal como oxígeno, un peróxido y/o un complejo metálico oxidante. En un aspecto, el catalizador y el agente oxidante pueden comprender el mismo material. Los cationes metálicos, complejos metálicos y/o partículas metálicas pueden comprender átomos de hierro, níquel, cobre, cobalto o platino, o sus correspondientes iones. Los peróxidos pueden comprender peróxido de hidrógeno, peróxido de urea-hidrógeno, peróxido de etilmetilcetona, o peróxido de benzoilo.

Los retardantes adecuados son compuestos de bajo peso molecular que tienen múltiples grupos de ácido carboxílico tales como ácido tartárico.

Los iniciadores de la polimerización de radicales adecuados se pueden seleccionar entre los siguientes tipos de sistemas iniciadores:

Combinaciones de un peróxido orgánico y una amina, en las que el peróxido orgánico puede ser peróxido de benzoilo o un peróxido térmicamente más estable tal como 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, peróxido de terc-butilamilo, peróxido de di-(terc-butilo), hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butilo, terc-butil-peroxi (3,5,5-trimetil hexanoato), peroxibenzoato de terc-butilo y peroxi-2-etilhexil carbonato de terc-butilo. El compuesto de amina puede ser un compuesto de amina aromática tal como DMABE.

Combinaciones de un peróxido orgánico, un agente reductor y un ion metálico adecuado. El peróxido se puede seleccionar entre peróxido de benzoilo, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, peróxido de terc-butilamilo, peróxido de di-(terc-butilo), hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butilo, terc-butil-peroxi-(3,5,5-trimetil hexanoato), peroxibenzoato de terc-butilo y peroxi-2-etilhexil carbonato de terc-butilo. El agente reductor puede ser un agente reductor protegido en una forma inactiva, que forma un agente reductor activo tal como se da a conocer en el documento EP 0 951 894. El ion metálico puede ser una sal de un metal de un compuesto organometálico, que puede estar presente como un acetato, salicilato, nafenato, complejo de tiourea, acetilacetato, ácido etilen-tetra-amino-acético. Los iones metálicos adecuados se seleccionan entre cobre, hierro, y plata.

Combinaciones de un hidroperóxido y un ion metálico. Un hidroperóxido adecuado es peróxido de hidrógeno. Se puede seleccionar un metal adecuado entre hierro y cobre.

Compuestos de carbonilo de metales de transición tales como complejos de octocarbonilo de dicobre que pueden proceder de especies de radicales.

Compuestos de alquilboro tales como alquil boranos.

Combinaciones de sales de peroxidisulfato y compuestos de tiol.

Con la condición de que la composición restauradora dental se aplique como una capa fina, o en el caso de que el índice de refracción de la matriz polimerizable y la carga sean similares, es posible al uso de un iniciador de la fotopolimerización. Los iniciadores de la fotopolimerización adecuados pueden incluir una alcanforquinona en combinación con una amina.

Se pueden seleccionar los estabilizantes adecuados a partir de agentes reductores tales como vitamina C, sulfuros inorgánicos y polisulfuros y similares.

Las cargas no reactivas adecuadas se pueden seleccionar entre las cargas actualmente utilizadas en composiciones restauradoras dentales. La carga debe dividirse finamente y preferiblemente tiene un diámetro máximo de partículas menor de aproximadamente 100 µm y un diámetro promedio de partículas menor de aproximadamente 10 µm. La carga puede tener una distribución de tamaño de partículas unimodal o multimodal (por ejemplo, bimodal). La carga puede ser un material inorgánico. Puede ser también un material orgánico reticulado que es insoluble en la resina polimerizable, y está cargado opcionalmente con una carga inorgánica. La carga puede ser radiopaca, radiolúcida o no radiopaca.

Los ejemplos de cargas inorgánicas no reactivas adecuadas son materiales naturales o sintéticos tales como cuarzo, nitruros tales como nitruro de silicio, vidrios derivados de, por ejemplo Ce, Sb, Sn, Zr, Sr, Ba y Al, sílice coloidal, feldespato, vidrio de borosilicato, caolín, talco, titanio, y vidrio de cinc, y partículas de sílice submicrométricas tales como sílices pirógenas.

Los ejemplos de partículas de carga orgánica no reactivas adecuadas incluyen policarbonatos o poliepóxidos cargados o no cargados.

Preferiblemente, la superficie de las partículas cargadas se trata con un agente de acoplamiento con el fin de potenciar el enlace entre la carga y la matriz. El uso de agentes de acoplamiento adecuados incluye gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano, gamma-mercaptopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, y similares.

Los disolventes o diluyentes no reactivos adecuados incluyen alcoholes tal como etanol y propanol. Los diluyentes reactivos adecuados son monómeros alfa, beta insaturados para proporcionar propiedades alteradas tales como tenacidad, adhesión, y tiempo de fraguado, por ejemplo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo (HEMA), metacrilato de hidroxi-propilo.

Los monómeros alfa, beta insaturados adecuados pueden ser solubles en agua, miscibles en agua o dispersables en agua. Se pueden mencionar acrilatos y metacrilatos solubles en agua, miscibles en agua o dispersables en agua tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo (HEMA), acrilato de hidroxi-propilo, metacrilato de hidroxi-propilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, el metacrilato de diglicidilo de bis-fenol A ("bis-GMA"), mono y diacrilato de glicerol, mono y dimetacrilato de glicerol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de polietilenglicol (en el que el número de unidades de repetición de óxido de etileno varía de 2 a 30), dimetacrilato de polietilenglicol (en el que el número de unidades de repetición de óxido de etileno varía de 2 a 30, especialmente, dimetacrilato de trietilenglicol ("TEGDMA"), diacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, mono, di, tri y tetraacrilatos y metacrilatos de pentaeritritol y dipentaeritritol, diacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dicarbamato de di-2-metacriloloiloxietil hexametileno, dicarbamato de di-2-metacriloloiloxietil trimetilhexametileno, dicarbamato de di-2-metacriloloil oxietil dimetilbenceno, carbamato de metilen-bis-2-metacriloloiloxietil-4-ciclohexilo, dicarbamato de di-2-metacriloloiloxietil-dimetilciclohexano, carbamato de metilen-bis-2-metacriloxietil-4-ciclohexilo, dicarbamato de di-1-metil-2-metacriloxietil-trimetil-hexametileno, dicarbamato de di-1-metil-2-metacriloxietil-dimetilbenceno, dicarbamato de di-1-metil-2-metacriloxietil-dimetilciclohexano, carbamato de metilen-bis-1-metil-2-metacriloxietil-4 ciclohexilo, dicarbamato de di-1-clorometil-2-metacriloxietil-hexametileno, dicarbamato de di-1-clorometil-2-metacriloxietil-trimetilhexametileno, dicarbamato de di-1-clorometil-2-metacriloxietil-dimetilbenceno, dicarbamato de di-1-clorometil-2-metacriloxietil-dimetilciclohexano, carbamato de metilen-bis-2-metacriloxietil-4-ciclohexilo, dicarbamato de di-1-metil-2-metacriloxietil-hexametileno, dicarbamato de di-1-metil-2-metacriloxietil-trimetilhexametileno, dicarbamato de di-1-metil-2-metacriloxietil-dimetilbenceno, dicarbamato de di-1-metil-2-metacriloxietil-dimetilciclohexano, carbamato de metilen-bis-1-metil-2-metacriloxietil-4-ciclohexilo, dicarbamato de di-1-clorometil-2-metacriloxietil-hexametileno, dicarbamato de di-1-clorometil-2-metacriloxietil-trimetilhexametileno, dicarbamato de di-1-clorometil-2-metacriloxietil-dimetilbenceno, dicarbamato de di-1-clorometil-2-metacriloxietil-dimetilciclohexano, carbamato de metilen-bis-1-metil-2-metacriloxietil-4-ciclohexilo, 2,2'-bis(4-metacriloxifenil)propano, 2,2'-bis(4-acriloxifenil)propano, 2,2'-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxi-fenil)]propano, 2,2'-bis-[(2-hidroxi-3-acriloxi-fenil)propano], 2,2'-bis(4-acriloxifenil)propano, 2,2'-bis[4(2-hidroxi-3-metacriloxi-fenil)]propano, 2,2'-bis[4(2-hidroxi-3-acriloxi-fenil)]propano, 2,2'-bis(4-metacriloxietoxifenil)propano, 2,2'-bis(4-acriloxietoxifenil)propano, 2,2'-bis(4-metacriloxipropoxifenil)propano, 2,2'-bis(4-acriloxipropoxifenil)propano,

metacriloxidietoxifenil)propano, 2,2'-bis(4-acriloxidietoxifenil)propano, 2,2'-bis[3(4-fenoxi)-2-hidroxiopropano-1-metacrilato]propano, y 2,2'-bis[3(4-fenoxi)-2-hidroxiopropano-1-acrilato]propano. Otros ejemplos adecuados de componentes polimerizables son isopropenil oxazolona, vinil azalactona, vinil pirrolidona, estireno, divinilbenceno, acrilatos o metacrilatos de uretano, epoxiacrilatos o epoximetacrilatos y poli(acrilatos) o poli(metacrilatos).

5

Además, un grupo preferido adicional de compuestos son los compuestos de dialilo tales como dialil amina.

Se pueden añadir, si se desea, mezclas de monómeros alfa, beta insaturados. Preferiblemente, los cementos mixtos pero sin fraguar de la invención contendrán un peso combinado de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 40%, de forma más preferible aproximadamente 1 a aproximadamente 30%, y lo más preferible aproximadamente 5 a 20% de agua, disolventes, diluyentes y monómeros alfa, beta insaturados, basándose en el peso total (que incluye la mencionada agua, los disolventes, diluyentes y monómeros alfa, beta insaturados) de los componentes mixtos pero sin fraguar.

15

Un ejemplo de secuestrante de radicales libres adecuado es 4-metoxifenol.

Se pueden seleccionar inhibidores de la polimerización adecuados a partir de hidroxitolueno, hidroxitolueno butilado (BHT), hidroquinona, 1-4-benzoquinona, terc-butilpirocatecol, toluhidroquinona, y 3,4-di.terc-butil-p-cresol. Se puede seleccionar la cantidad de inhibidor desde 0,001 a 2% y preferiblemente desde 0,02 a 0,5% basándose en el peso total de la mezcla de copolímero/comonómero/agua.

20

Puede emplearse de forma alternativa o adicional la energía externa a fin de reticular los grupos $-SxH$ mediante acoplamiento oxidativo. Se pueden seleccionar fuentes de energía externa a partir de fuentes de energía radiante tales como fuentes de energía térmica, fuentes de energía de ultrasonidos, y/o fuentes de energía luminosa tales como lámparas ultravioleta o lámparas de luz visible. En el caso de que la energía luminosa se emplee para reticular los grupos $-SxH$ mediante acoplamiento oxidativo, la composición de ionómero de vidrio dental puede comprender adicionalmente fotoiniciadores y/o fotosensibilizadores tales como oxígeno molecular, alfa-dicetonas, ortoquinonas, colorantes orgánicos, colorantes fluorescentes o colorantes y/o azo-compuestos tales como azobisisobutironitrilo y 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo).

30

Se puede usar la composición de ionómero de vidrio dental en un cemento de ionómero dental. Se pueden distinguir dos tipos principales de dichos cementos. El primer tipo se refiere a ionómeros de vidrio convencionales que emplean como ingredientes principales un homopolímero o un copolímero de un ácido carboxílico alfa, beta insaturado (por ejemplo, ácido poliacrílico, copoli (ácido acrílico, itacónico, etc.), una carga reactiva particulada modificada tal como un vidrio de fluoroaluminosilicato modificado, agua, y un agente quelante tal como ácido tartárico. Dichos cementos de ionómero dental pueden suministrarse en formulaciones de polvo/líquido que se mezclan exactamente antes del uso. La mezcla experimentará un autoendurecimiento en la oscuridad debido a una reacción iónica entre los grupos ácidos del ácido policarboxílico y los cationes lixiviados procedentes del vidrio así como la reacción de reticulación basada en los grupos $-SxH$. El segundo tipo principal se refiere a cementos de ionómero de vidrio modificados por resina. De la misma forma que un ionómero de vidrio convencional, un cemento de ionómero de vidrio modificado por resina emplea una carga reactiva particulada modificada obtenible de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, en el que la porción orgánica de un cemento de ionómero de vidrio modificado por resina es diferente. En un tipo de cemento de ionómero de vidrio modificado por resina, el ácido policarboxílico está modificado para sustituir algo del extremo protegido de las unidades de repetición de ácido con grupos que se pueden endurecer colgantes y se añade un fotoiniciador que proporciona un segundo mecanismo de endurecimiento, por ejemplo, como en el documento US-A 5.130.347. Se pueden emplear grupos acrilato o metacrilato como grupos que se pueden endurecer colgantes. Se puede añadir un sistema de endurecimiento redox para proporcionar un tercer mecanismo de endurecimiento, por ejemplo, como en el documento US-A 5.154.762. En otro tipo de cemento de ionómero de vidrio modificado por resina, el cemento incluye un ácido policarboxílico, un monómero de acrilato o metacrilato funcional y un fotoiniciador, por ejemplo, como en Mathis y col., "Properties of a New Glass Ionomer/Composite Resin Hybrid Restorative", Resumen N° 51, J. Dent Res., 66: 113 (1987) y como en los documentos US-A 5.063.257, US-A 5.520.725, US-A 5.859.089 y US-A 5.962.550. Se muestran también diversos cementos que contienen monómeros o que contienen resina en los documentos US-A 4.872.936, US-A 5.227.413, US-A 5.367.002 y US-A 5.965.632. Los cementos de ionómero de vidrio modificados por resina se pueden formular como sistemas de polvo/líquido o de pasta/pasta, y contienen agua que se mezcla y aplica. Endurecen en la oscuridad debido a la reacción iónica entre los grupos ácidos del ácido policarboxílico y cationes lixiviados procedentes del vidrio así como la reacción de reticulación del vidrio particulado y/o del ácido policarboxílico lineal y/o las nanopartículas opcionalmente dispersas cuando el pH de la composición acuosa del ionómero de vidrio

55

dental tiene al menos 6 en el extremo de la reacción de fraguado principal del ácido policarboxílico lineal reactivo con el vidrio particulado. Además, los cementos de ionómero de vidrio modificados por resina endurecen también en la exposición del cemento a la luz procedente de una lámpara de endurecimiento dental.

- 5 Se conocen bien los procedimientos para preparar las composiciones de ionómero de vidrio (Crisp y col., "Glass ionomer cement formulations. II. The synthesis of novel polycarboxylic Acids", en J. Dent. Res. 59 (6): 1055-1063 (1980)). Se prepara un cemento de ionómero dental mezclando el ionómero con la carga reactiva particulada y, opcionalmente, nanopartículas en presencia de agua. Los componentes del sistema de cemento de ionómero se pueden combinar (tal como mezclando o combinando en una variedad de maneras y cantidades a fin de formar
- 10 cementos de ionómero de la presente invención. Por ejemplo, se puede mezclar una disolución acuosa concentrada del ionómero con la carga reactiva particulada modificada y opcionalmente, componentes adicionales en el momento del uso. La composición resultante de ionómero, carga reactiva particulada modificada y agua permiten que se inicie la reacción de fraguado. De forma alternativa, se proporcionan el ionómero y la carga reactiva particulada modificada como una mezcla en polvo criocongelada o liofilizada en condiciones en las que no hay agua suficiente para permitir
- 15 que proceda la reacción de fraguado. A continuación se pueden combinar dichos sistemas con agua en el momento del uso a fin de que se inicie la reacción de fraguado. Una vez que ha comenzado la reacción de fraguado, se puede formar la mezcla resultante en su forma deseada, seguida por endurecimiento, y permitir que la mezcla se endurezca completamente. En general, la concentración de ionómero en agua varía de 25 a 90% en peso, y preferiblemente de 40 a 65% en peso. La disolución acuosa resultante tiene una relación de polímero a líquido que
- 20 varía generalmente de aproximadamente 1,5 a 8.

La mezcla de reacción puede incluir también un agente retardante o modificador tal como ácido tartárico, para ajustar el tiempo de trabajo y el tiempo de fraguado, respectivamente, cuando se prepara el cemento tal como se describe en los documentos US-A 4.089.830, US-A 4.209.434, US-A 4.317.681 y US-A 4.374.936. En general, un

25 aumento en el tiempo de trabajo da como resultado también un aumento en el tiempo de fraguado. El "tiempo de trabajo" es el tiempo entre el comienzo de la reacción de fraguado cuando el ionómero y la carga particulada reactiva se combinan en presencia de agua, y el tiempo de la reacción de fraguado procede al punto cuando no es una práctica más larga de llevar a cabo que el trabajo físico adicional sobre el sistema, por ejemplo, trabajarlo con una espátula o remodelarlo, para su aplicación dental o médica prevista. El "tiempo de fraguado" es el tiempo

30 medido desde el comienzo de la reacción de fraguado en una restauración al tiempo que se ha producido un endurecimiento suficiente para permitir los procedimientos clínicos o quirúrgicos posteriores que se van a llevar a cabo en la superficie de la restauración.

En la reacción de fraguado, el vidrio reactivo particulado modificado se comporta de la misma forma que una base y reacciona con el ionómero ácido para formar una polisal metálica que actúa como la matriz de unión (Prosser, J. Chem. Tech. Biotechnol. 29: 69-87 (1979)). Además, debido a la presencia de grupos $-SxH$, la reticulación del vidrio particulado y/o del ácido policarboxílico lineal y/o de las nanopartículas opcionalmente dispersas cuando el pH de la composición acuosa de ionómero de vidrio dental es al menos de 6 durante la reacción que tiene lugar del ácido policarboxílico lineal reactivo con el vidrio particulado. Por tanto, la unión en el cemento no solo se basa en puentes

40 salinos iónicos que son problemáticos con respecto a las propiedades mecánicas, sino también en una unión covalente y compleja. La reacción de fraguado se caracteriza por tanto como un sistema duplicado de endurecimiento químico que procede de forma automática en presencia de agua. El cemento fragua en un estado de tipo gel en unos pocos minutos y se endurece rápidamente hasta desarrollar resistencia. Las reacciones adicionales son reacciones de polimerización y reacciones de poliadición.

45 La composición dental es una composición multicomponente, preferiblemente una composición de dos componentes. La composición puede ser un sistema pasta/pasta, un sistema polvo/líquido, o un sistema líquido/pasta. La composición se diseña con el fin de evitar el endurecimiento prematuro de los componentes. Para este fin, el componente reactivo de la carga inorgánica y cualquier grupo ácido que contiene el componente deben

50 formularse con el fin de evitar una reacción prematura del cemento. En una primera realización, el vidrio inorgánico reactivo está contenido en un primer componente y cualquier grupo ácido que contiene el componente está contenido en un segundo componente. El primer componente puede ser un polvo o una pasta. El segundo componente puede ser un líquido o una pasta. En una segunda realización, el primer componente es un polvo que comprende la carga inorgánica reactiva y un polímero poliácido sólido tal como un ácido poliacrílico, y el segundo

55 componente es una pasta o un líquido y contiene un grupo ácido adicional que contiene el componente.

La relación de polvo a líquido afecta la capacidad de trabajo de los sistemas mixtos de cemento de ionómero. Relaciones en peso mayores de 20:1 tienden a presentar una mala capacidad de trabajo, mientras que relaciones por debajo de 1:1 tienden a presentar malas propiedades mecánicas, por ejemplo, resistencia, y por tanto, no se

prefieren. Las relaciones preferidas son del orden de 1:3 a aproximadamente 6:1 y de forma preferible aproximadamente 1:1 a 4:1.

La invención se ilustrará ahora de manera adicional mediante los siguientes Ejemplos. Todos los porcentajes se refieren a porcentajes en peso a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplos

Ejemplo 1

10

Síntesis de hidroximetilacrilato de acuerdo con J. W. Stansbury, *Macromolecules*, 1993, 26, 2981-2982.

10,0 g (100,0 mmol) de éster de ácido acrílico, 2,2 g (72,0 mmol) de paraformaldehído y 0,8 g (7,2 mmol) de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) se mezclaron y agitaron a temperatura ambiente hasta que la disolución llegó a ser transparente. 3,0 g (23%) de acrilato de hidroximetilo se aislaron mediante cromatografía en columna utilizando acetato de etilo y n-hexano (1:1) como eluyentes.

15 RMN- H^1 [ppm]: δ (500 MHz, $CDCl_3$) = 1,3 (CH_3-CH_2), 3,2 ($HO-CH_2$); 4,2 ($HO-CH_2$); 4,3 (CH_3-CH_2-O); 5,85 ($=CH_2$); 6,25 ($=CH_2$)

20

Ejemplo 2

Síntesis de ácido hidroximetilacrílico

25 1,0 g (7,7 mmol) de acrilato de hidroximetilo se disolvieron en 1,5 mol 5% en peso de disolución de hidróxido de sodio (0,46 g; 11,6 mmol de NaOH) y se agitaron durante 4 horas a temperatura ambiente. Tras algunas extracciones con dietil éter, se lavó la fase éter con agua, se secó con cloruro de calcio y el producto se secó a vacío. Resultado: 0,47 g (60%)

30 RMN- H^1 [ppm]: δ (500 MHz, $CDCl_3$) = 3,2 ($HO-CH_2$); 4,2 ($HO-CH_2$); 5,85 ($=CH_2$); 6,25 ($=CH_2$); 12,5 ($O=C-OH$)

Ejemplo 3

Copolimerización de ácido acrílico (AA) y anhídrido itacónico (IA)

35

1,0 g (13,9 mmol) de ácido acrílico y 1,56 g (13,9 mmol) de anhídrido itacónico se disolvieron en agua destilada. Tras purgar con nitrógeno durante 30 minutos, se añadieron 0,4494 g (0,139 mmol) de diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] como iniciador. Se agitó a 60° C durante 24 horas con nitrógeno. Se volvió a precipitar el polímero en acetona, se disolvió en agua y se liofilizó. Para eliminar todos los residuos, el polvo de polímero se agitó en cloroformo durante una hora, se filtró y se secó a vacío. Rendimiento: 2,23 g

40

RMN- C^{13} [ppm]: δ (500 MHz, D_2O) = 33,4-47,5 (CH/CH_2); 174,4 (anhídrido $C=O$); 177-180 (ácido $C=O$)

Ejemplo 4

45

Apertura del anillo de anhídrido itacónico en el copolímero de ácido acrílico y anhídrido itacónico

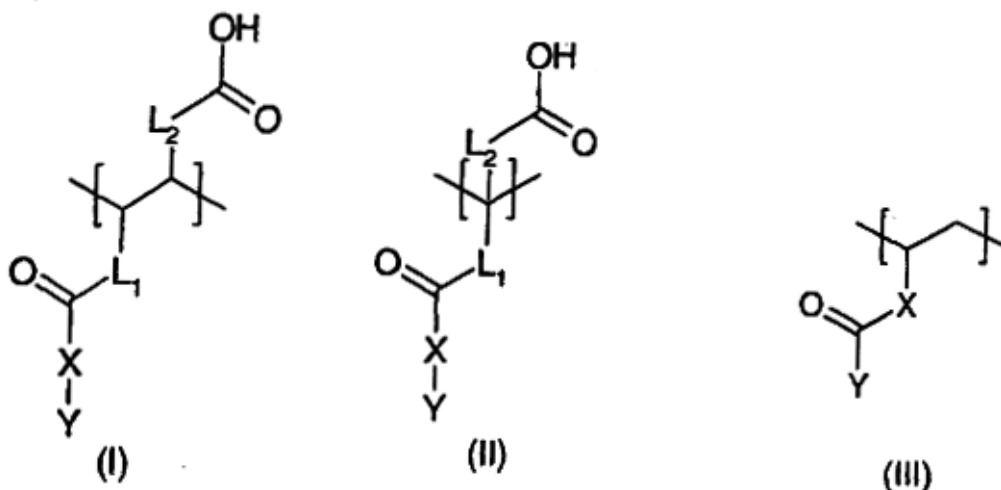
0,20 g (1,62 mmol) de 4-dimetilamino piridina, 1,40 g (10,86 mmol) de N-etil-diisopropilamina, 0,55 g (5,4 mmol) de ácido hidroximetilacrílico y 0,04 g (0,18 mmol) de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol (BHT) se disolvieron en 2,80 g de diclorometano. Se añadió 1,00 g de copolímero de ácido acrílico y anhídrido itacónico y se eliminó el diclorometano a vacío. La mezcla de reacción se colocó en un vial y se cerró para la reacción de microondas. Se irradió ésta durante 10 minutos con 5 W. Posteriormente, el producto se disolvió en agua, se volvió a precipitar en acetona, y a continuación se disolvió en agua para la liofilización. El polvo de polímero se agitó en isopropanol durante una hora y se secó a vacío. Rendimiento: 0,83 g

55

RMN- C^{13} [ppm]. δ (500 MHz, D_2O) = 33,4-47,5 (esqueleto de CH/CH_2); 174,4 (anhídrido $C=O$); 177-180 (ácido $C=O$), monómero. 62 ($O-CH_2-C=$); 127 ($CH_2=C$); 142 ($C=CH_2$); 173 ($C=O$)

REIVINDICACIONES

1. Composición de cemento dental que comprende un polímero poliácido polimerizable que tiene unidades de repetición en la estructura del polímero, que se representan mediante la siguiente fórmula (I), (II), y/o (III):



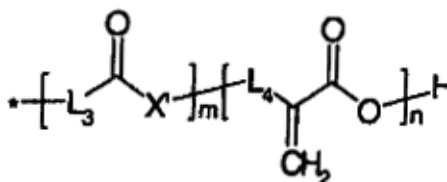
en la que

10

X representa O, S, o NR', en el que R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o ramificada,

Y un grupo de la siguiente fórmula (IV)

15



en la que cada uno de L₁, L₂, L₃ y L₄,

20 que son independientes entre sí representan un enlace simple, un grupo alquileo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, un grupo alquenileno C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, o un grupo alquileo C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificada que incluye 1 a 8 átomos seleccionados entre átomos de oxígeno y azufre,

X' representa O, S, o NR'', en el que R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o ramificada,

25

m es 0 a 3, y

n es 1 a 3.

30

2. La composición de cemento dental de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero poliácido polimerizable se puede obtener mediante un procedimiento que comprende las etapas de

(i) copolimerizar una mezcla que contiene ácido acrílico y uno o más monómeros seleccionados entre el grupo de anhídrido maleico y anhídrido itacónico, y

(ii) hacer reaccionar el producto de reacción con HXY, en el que X e Y son tal como se ha definido en la reivindicación 1.

3. La composición de cemento dental de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dicho polímero poliácido polimerizable se puede obtener mediante la copolimerización de una mezcla que contiene ácido acrílico y anhídrido de ácido itacónico.

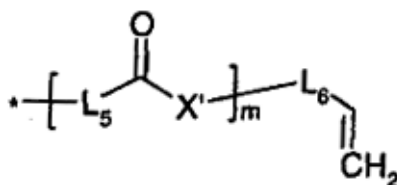
10

4. La composición de cemento dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que XY es $-\text{OCH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{-COOH}$.

5. La composición de cemento dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero poliácido polimerizable es soluble en agua.

6. La composición de cemento dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene un polímero poliácido polimerizable que tiene unidades de repetición representadas por la fórmula (I) en la que una porción de los grupos Y es un grupo de la siguiente fórmula (V)

20



en la que

25 L_5 representa un enlace simple o un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_6$ de cadena lineal o ramificada,

L_6 representa un grupo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_3$ de cadena lineal o ramificada

m es tal como se ha definido en la reivindicación 1.

30

7. La composición de cemento dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un sistema iniciador de la polimerización y, opcionalmente, un monómero polimerizable que tiene al menos dos grupos funcionales polimerizables.

35 8. La composición de cemento dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un vidrio particulado que comprende

a. 20 – 25% en peso de sílice

b. 20 – 25% en peso de alúmina

40 c. 18 – 21% en peso de CaO más SrO

d. 13 – 18% en peso de óxido de cinc

e. 14 – 18% en peso de P_2O_5

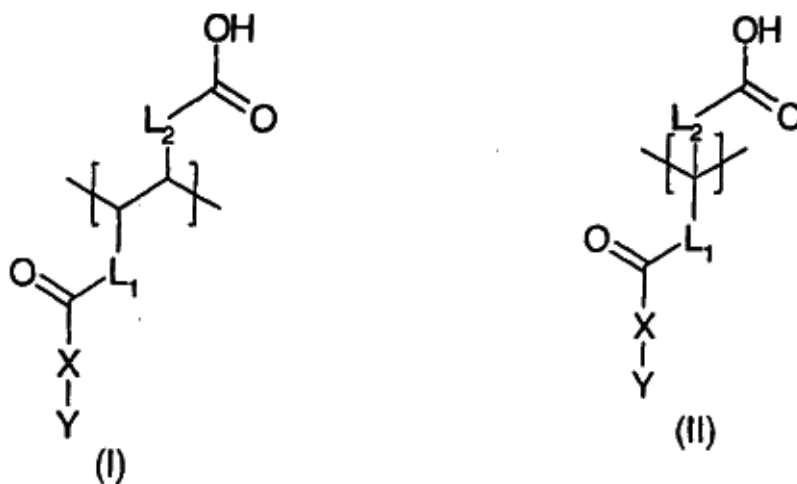
f. 4 – 7% en peso de fluoruro

45 y en el que el contenido de Na_2O es menor de 1% en peso

9. La composición de cemento dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño promedio de partículas del vidrio particulado está en el intervalo de entre 0,1 a 100 μm .

50 10. La composición de cemento dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho polímero poliácido polimerizable tiene un peso molecular promedio, M_w , entre 10000 y 500000.

11. Procedimiento para preparar un polímero poliácido polimerizable que tiene unidades de repetición en la estructura del polímero que se representan mediante la siguiente fórmula (I) y/o (II):

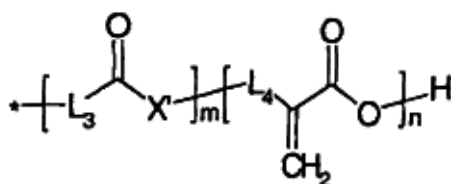


5

en la que

X representa O, S, o NR', en el que R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo
10 cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o ramificada.

Y un grupo de la siguiente fórmula (IV)



15

en la que cada uno de L₁, L₂, L₃ y L₄,

que son independientes entre sí representan un enlace simple, un grupo alquileo C₁-C₆ de cadena lineal o
20 ramificada, un grupo alquilenilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, o un grupo alquileo C₁-C₂₀ de cadena lineal o
ramificada que incluye 1 a 8 átomos seleccionados entre átomos de oxígeno y azufre.

X' representa O, S o NR'', mientras que R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo
cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o ramificada,

25 m es 0 a 3, y

n es 1 a 3,

dicho procedimiento comprende las etapas de

30

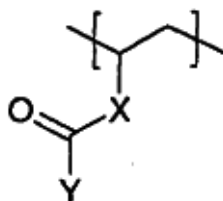
(i) copolimerizar una mezcla que contiene ácido acrílico y uno o más monómeros seleccionados entre el grupo de

anhídrido maleico, anhídrido itacónico, y

(ii) hacer reaccionar el producto de reacción de (i) con HXY, en el que X e Y son tal como se ha definido en la reivindicación 1.

5

12. Procedimiento para preparar un polímero poliácido polimerizable que tiene unidades de repetición en la estructura del polímero que se representan por la siguiente fórmula (III)



(III)

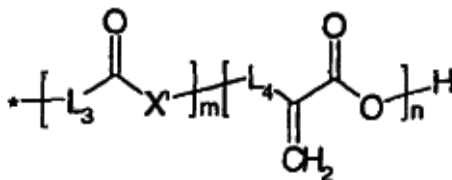
10

en la que

X representa O, S, o NR', en el que R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o ramificada,

15

Y un grupo de la siguiente fórmula (IV)



20 en la que cada L₃ y L₄

que son independientes entre sí representan un enlace simple, un grupo alqueno C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, un grupo alqueno C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada, o un grupo alqueno C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificada que incluye 1 a 8 átomos seleccionados entre átomos de oxígeno y azufre,

25

X' representa O, S, o NR'', en el que R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo cicloalquilo C₃-C₆, o un grupo cicloalquilalquilo C₄-C₈ de cadena lineal o ramificada,

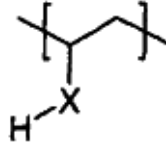
m es 0 a 3, y

30

n es 1 a 3,

comprendiendo dicho procedimiento las etapas de hacer reaccionar un anhídrido de ácido carboxílico de YCOOH, en el que Y es tal como se ha definido en la reivindicación 1, con un polímero o copolímero que contiene unidades de repetición de la siguiente fórmula (V):

35



(V)

en la que X es tal como se ha definido en la reivindicación 1.

- 5 13. Polímero poliácido polimerizable obtenible de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 11 o 12.
14. Uso del polímero poliácido polimerizable tal como se ha definido mediante la reivindicación 13 en una composición de cemento dental.