

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 013**

51 Int. Cl.:

A61K 6/027 (2006.01)

A61K 6/083 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2008** **E 08012655 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014** **EP 2016931**

54 Título: **Material compuesto dental con baja tensión por contracción y alta resistencia a la flexión**

30 Prioridad:

20.07.2007 DE 102007034457

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

03.02.2015

73 Titular/es:

**HERAEUS KULZER GMBH (100.0%)
GRÜNER WEG 11
63450 HANAU, DE**

72 Inventor/es:

**UTTERODT, ANDREAS, DR.;
RUPPERT, KLAUS, DR.;
SCHAUB, MATTHIAS;
DIEFENBACH, CHRISTINE;
REISCHL, KURT;
HOHMANN, ALFRED;
ECK, MICHAEL;
SCHÖNHOF, NELLI y
SCHNEIDER, JUTTA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 528 013 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 compuesto dental con baja tensión por contracción y alta resistencia a la flexión

5 La invención se refiere a materiales compuestos dentales con baja tensión por contracción y alta resistencia a la flexión.

10 Los materiales de curado con luz a base de acrilato/metacrilato experimentan una contracción de volumen durante la polimerización por radicales debido a la distancia entre moléculas que se reduce durante la polimerización y el aumento de la densidad que acompaña a ello. Ésta puede reducirse claramente mediante adición de cargas inorgánicas tales como por ejemplo vidrios dentales o ácidos silícicos pirogénicos, dado que resulta una proporción monomérica reducida por unidad de volumen y las cargas no se contraen durante la polimerización.

15 En aplicaciones dentales es de gran importancia clínica la contracción de volumen, dado que mediante la contracción del material se transfieren fuerzas de tracción a la pared de las cavidades. En caso de superación de una fuerza máxima puede conducir esta fuerza de contracción en el caso extremo al desprendimiento de la pared de las cavidades. En la fisura de borde producida debido a ello pueden introducirse bacterias y producirse como consecuencia caries secundarias.

20 De acuerdo con el documento DE102005021332A1 se plantearon ya materiales de curado con luz a base de acrilato/metacrilato, que presentan una fuerza de contracción reducida. Esto se consigue mediante distintas medidas: nanocargas no aglomeradas, una mezcla de cargas de vidrios dentales divididos de manera gruesa y finamente divididos, sustitución predominante del diluyente de alta contracción TEDMA por UDMA (dimetacrilato de uretano), uso de derivados de triciclodecano (a continuación de manera abreviada TCD) así como opcionalmente la reducción de la cantidad de iniciador. A modo de ejemplo se documenta allí únicamente una composición y que no contiene TCD.

Un material compuesto se prepara mezclando íntimamente los siguientes componentes de

Cargas:	nanopartículas no aglomeradas	6	partes en peso
	vidrio dental 1 µm (silanizado)	24	partes en peso
	vidrio dental 8 µm (silanizado)	53	partes en peso
Monómeros:	bis-GMA (Bowen)	11	partes en peso
	UDMA	4	partes en peso
	TEDMA	2	partes en peso
Iniciador(es):	canforquinona	0,1	partes en peso
Total		100,1	partes en peso

30 Es objetivo de la presente invención facilitar un material compuesto para aplicaciones dentales con baja fuerza de contracción y alta resistencia a la flexión. En particular debe optimizarse el cociente de resistencia a la flexión/tensión por contracción.

35 Se ha mostrado que los materiales propuestos en el documento DE102005021332A1 pueden mejorarse esencialmente. Sorprendentemente se encontró que la proporción de resistencia a la flexión con respecto a tensión por contracción puede aumentarse cuando está presente una proporción de monómeros de TCD, del 1-15 %, de manera especialmente preferente por encima del 10 % en peso.

40 La invención se refiere por consiguiente a materiales compuestos dentales con un contenido en cargas total del 70 % al 95 % en peso que contienen

45 A) en el componente de carga del 0,5 % al 10 % en peso de nanocargas no aglomeradas con tamaños de partícula de 1 a 50 nm;

50 B) en el componente de carga al menos el 60 % en peso de una mezcla de cargas compuesta del 50 % al 90 % de vidrios dentales divididos de manera gruesa y del 10 % al 50 % de vidrios dentales finamente divididos, que presentan una proporción de tamaño, con respecto al tamaño de partícula promedio (valor d_{50}), de finamente dividido con respecto a dividido de manera gruesa de 1:4 a 1:30,

C) como componente de monómero una mezcla de monómeros compuesta de

- i. del 60 - 80 % de bis-GMA y de un miembro del grupo TCD-di-HEMA o TCD-di-HEA
- ii. del 10 % al 18 % de UDMA
- iii. resto de TEDMA y/o agentes reticulantes multifuncionales

55 D) hasta el 1 % de iniciador(es) y

E) opcionalmente en el componente de carga al menos otro vidrio dental con tamaño de partícula que se diferencia de los vidrios dentales divididos de manera gruesa y finamente divididos.

5 Las nanocargas no aglomeradas se conocen en sí y se describen por ejemplo en el documento WO 0130305 A1 o en el ejemplo de SiO₂ en el documento DE 196 17 931 A1. Estas pertenecen de acuerdo con la invención preferentemente al grupo que está compuesto por: SiO₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃ así como mezclas de al menos dos de estas sustancias.

10 Estas pueden estar dispersas (tal como se describe en el documento DE 196 17 931 A1) en disolventes orgánicos, aunque también en agua o mezclas de disolventes que contienen agua.

15 Como vidrios dentales son adecuados especialmente polvo de vidrio de bario y/o polvo de vidrio de estroncio. El tamaño de partícula promedio de los vidrios dentales divididos de manera gruesa asciende preferentemente a 5-10 µm, en particular aproximadamente 7 µm y aquél de los finamente divididos a de 0,5 µm a 2 µm, en particular a 1 µm. Otros vidrios dentales opcionalmente existentes tienen por ejemplo tamaños de grano promedio de 2-5 o 10-50 µm.

20 El componente de carga puede presentar según esto vidrios dentales con en total tres o más fracciones de grano. Éste puede contener también otras cargas, convencionales, habituales en el campo dental, tal como por ejemplo cuarzo, vitrocerámica o mezclas de los mismos. Además, los materiales compuestos pueden contener cargas para obtener una elevada opacidad a los rayos X. El tamaño de partícula promedio de la carga opaca a los rayos X se encuentra preferentemente en el intervalo de 100 a 300 nm, en particular de 180 a 300 nm. Como cargas opacas a los rayos X son adecuadas por ejemplo los fluoruros descritos en el documento DE 35 02 594 A1 de los metales de tierras raras, es decir los trifluoruros de los elementos 57 a 71. Una carga usada de manera especialmente preferente es fluoruro de yterbio, en particular trifluoruro de yterbio con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 300 nm. La cantidad de la carga opaca a los rayos X asciende preferentemente a del 10 % al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 % al 30 % en peso, con respecto al contenido en carga total.

30 Además pueden usarse como cargas óxidos mixtos precipitados, tales como por ejemplo ZrO₂/SiO₂. Se prefieren óxidos mixtos con un tamaño de partícula de 200 a 300 nm y en particular de aproximadamente 200 nm. Las partículas de óxidos mixtos son preferentemente esféricas y presentan un tamaño homogéneo. Los óxidos mixtos tienen preferentemente un índice de refracción de 1,52 a 1,55. Los óxidos mixtos precipitados se usan preferentemente en cantidades del 25 % al 75 % en peso y especialmente del 40 % al 75 % en peso.

35 Las cargas están silanizadas preferentemente para la mejora de la adherencia entre la carga y la matriz orgánica. Como agente adhesivo es adecuado especialmente alfa-metacriloxipropiltrimetoxisilano. La cantidad del agente adhesivo usado depende del tipo y la superficie BET de la carga.

40 Como agentes reticulantes multifuncionales se tienen en cuenta a parte de TEDMA y UDMA: di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de decanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol así como di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol.

45 Para la iniciación de la polimerización, los materiales compuestos contienen un iniciador de polimerización, por ejemplo un iniciador para la polimerización por radicales. Dependiendo del tipo del iniciador usado pueden polimerizarse las mezclas en frío, por medio de luz o en caliente.

50 Como iniciadores para la polimerización en caliente pueden usarse los peróxidos conocidos tales como peróxido de dibenzoílo, peróxido de dilauroílo, peroctoato de terc-butilo o perbenzoato de terc-butilo, son embargo son adecuados también alfa,alfa'-azo-bis(éster isobutiroetílico), benzopinacol y 2,2'-dimetilbenzopinacol.

55 Como fotoiniciadores se tienen en cuenta por ejemplo éter o éster benzoinalquílico, monocetales de bencilo, óxidos de acilfosfina o compuestos 1,2-dicetonícos alifáticos y aromáticos, tales como por ejemplo 2,2-dietoxiacetofenona, 9,10-fenantrenoquinona, diacetilo, furilo, anisilo, 4,4'-diclorobencilo y 4,4'-dialcoxibencilo o canforquinona. Los fotoiniciadores se usan preferentemente de manera conjunta con un agente reductor. Ciertos ejemplos de agentes reductores son aminas tales como aminas terciarias alifáticas o aromáticas, por ejemplo N,N-dimetil-p-toluidina o trietanolamina, cianoetilmetilanilina, trietilamina, N,N-dimetilanilina, N-metildifenilamina, N,N-dimetil-sim-xilidina, N,N-3,5-tetrametilaminilina y éster etílicos del ácido 4-dimetilaminobenzoico o fosfitos orgánicos. Los sistemas de fotoiniciador habituales son por ejemplo canforquinona más 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de etilo, 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de 2-(etilhexilo) o metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo.

60 Como iniciador para la polimerización iniciada por medio de luz UV es adecuado especialmente óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina. Los fotoiniciadores de UV pueden usarse solos, en combinación con un iniciador para luz visible, un iniciador para el curado en frío y/o un iniciador para el curado en caliente.

65 Como iniciadores para la polimerización en frío se usan sistemas que proporcionan radicales, por ejemplo peróxido de benzoílo o lauroílo junto con aminas tales como N,N-dimetil-sim-xilidina o N,N-dimetil-p-toluidina.

Pueden usarse también sistemas de curado dual, por ejemplo fotoiniciadores con aminas y peróxidos.

Los iniciadores se usan preferentemente en cantidades del 0,01 % al 1 % en peso, con respecto a la masa total de la mezcla.

5 En la polimerización en frío puede ser conveniente cuando el material compuesto se encuentra dividido en dos componentes, que están previstos para el curado mediante mezclado. Es también posible proporcionar el material de modo que pueda curarse tanto por medio de luz como mediante mezclado de dos componentes.

10 Los materiales compuestos de acuerdo con la invención muestran como materiales dentales preferentemente un cociente de resistencia a la flexión/tensión por contracción de ≥ 35 , preferentemente ≥ 40 , de manera especialmente preferente ≥ 50 .

15 Los siguientes ejemplos explican en más detalle la invención. Los datos de partes y porcentajes se refieren como en el resto de la descripción al peso, siempre que no se indique lo contrario.

Ejemplos

20 Los resultados de medición (tabla II) para las mezclas expuestas en la siguiente tabla I 312, 349, 357, 363, 307 y 206 (comparación, optimizada sin TCD) muestran que con contenido creciente en TCD aumenta el cociente de resistencia a la flexión/tensión por contracción. Las proporciones de TCD superiores al 10 % muestran valores por encima de 50.

Tabla I Formulaciones

Componentes	Formulación 363	Formulación 312	Formulación 357	Formulación 349	Formulación 307
				Comparación	Comparación
UDMA	4,03	4,02	4,03	2,00	3,92
bis-GMA	10,76	9,15	9,15		
TEGDMA	1,11	1,11	1,11	2,66	0,95
TCDDIHEA		1,61	1,61	10,50	12,35
monómero de uretano mutifuncional	0,50	0,50	0,50	0,50	1,18
BHT	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
nano SiO ₂ (dispersión)	4,00	4,00	4,00	4,00	4,8
carga de vidrio de aluminosilicato de bario 0,85 μ silanizado	39,50	15,80	39,50	40,00	50,28
carga de vidrio de aluminosilicato de bario 2 μ silanizado		23,70			7,66
carga de vidrio de aluminosilicato de bario 5 μ silanizado	39,50	39,50	39,50	40,00	18,53
fotoestabilizador 1	0,09	0,09	0,09	0,05	0,07
fotoestabilizador 2	0,26	0,26	0,26	0,13	0,02
DL canforquinona	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
coiniador	0,14	0,14	0,14	0,07	0,17
PPD	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
pigmentos	0,02	0,03	0,02	0,02	
Total	100	100	100	100	100

25

Tabla II Resultados de medición

Material	Carga	Módulo de elasticidad en Mpa		Monómero de TCD	Tensión por contracción en Mpa ¹		Resistencia a la flexión en 3 puntos en Mpa		Cociente	Desviación estándar de cociente
		Módulo E	Desviación estándar		Valor medio tras 24 h	Desviación estándar	Resistencia a la flexión	Desviación estándar		
Tetric Evo Ceram (Ivoclar Vivadent)	n.º G 20087	9172	308		3,603	0,158	105,0	5,6	29,14	2,0
Premise (Kerr)	n.º 438811	7840	239		3,679	0,143	93,0	5,5	25,28	1,8
In Ten-S (Ivoclar Vivadent)	n.º G 02023	9506	690		3,822	0,181	109,0	11,9	28,52	3,4
Filtek Supreme XT (3M Espe)	n.º 4 AP	6528	374		4,228	0,336	111,0	10,6	26,25	3,3
EsthetX (Dentsply)	n.º 305000182	11606	585		4,388	0,240	109,0	13,6	24,84	3,4
Herculite XR (Kerr)	n.º 06-1262	9585	305		4,636	0,124	138,0	11,9	29,77	2,7
Filtek Z250 (3M Espe)	n.º 4 LPJ 1	2174	420		4,887	0,289	153,0	15,3	31,31	3,6
Spectrum TPH (Dentsply)	n.º 0612001961	10367	334		4,900	0,250	127,0	10,5	25,92	2,5
Xtra Fil (VOCO)	n.º 530835	16377	669		4,912	0,212	132,0	8,0	26,87	2,0
Quixfil (Dentsply)	n.º 0404000401	16257	783		5,041	0,126	130,0	10,5	25,79	2,2
Venus (Heraeus)	n.º 010119	9160	539		5,180	0,252	120,0	9,6	23,17	2,2
TPH3 (Dentsply)	n.º 0409171	9804	330		5,515	0,167	128,0	13,0	23,21	2,5
Grandio (VOCO)	n.º 441238	16498	544		5,686	0,202	136,0	13,3	23,92	2,5
Ejemplo comparativo 363		13658	548	0	3,845	0,193	149,0	6,2	38,75	2,5
Ejemplo 312		15767	560	1,61	3,250	0,087	130,0	10,4	40,00	3,4
Ejemplo 357		13727	272	1,61	4,060	0,185	145,0	9,4	35,71	2,8
Ejemplo comparación 349		14262	661	10,5	3,330	0,143	171,0	7,6	51,35	3,2
Ejemplo comparación 307		13836	272	12,35	3,269	0,189	172,0	11,0	52,62	4,5

¹ medida según el procedimiento *bonded disc* - Dental Materials (2004) 20, 88-95)

REIVINDICACIONES

1. Materiales compuestos dentales con un contenido de cargas total del 70 al 95 % en peso que contienen

- 5 A) en el componente de carga del 0,5 al 10 % en peso de nanocargas no aglomeradas con tamaños de partícula de 1 a 50 nm;
- B) en el componente de carga al menos el 60 % en peso de una mezcla de cargas compuesta del 50 al 90 % de vidrios dentales divididos de manera gruesa y del 10 al 50 % de vidrios dentales finamente divididos, que presentan una proporción de tamaño, con respecto al tamaño de partícula promedio (valor d_{50}), de finamente dividido con respecto a dividido de manera gruesa de 1:4 a 1:30,
- 10 C) como componente de monómero una mezcla de monómeros de
- i. del 60 - 80 % en peso de bis-GMA y un miembro del grupo TCD-di-HEMA y TCD-di-HEA,
- 15 ii. del 10 al 18 % en peso de UDMA,
- iii. resto TEDMA y/o agentes reticulantes multifuncionales,
- D) hasta el 1 % en peso de iniciador(es) y
- E) opcionalmente en el componente de carga al menos otro vidrio dental con tamaño de partícula que se diferencia de los vidrios dentales divididos de manera gruesa y finamente divididos,
- 20 **caracterizados por que** la proporción de monómeros de TCD en la composición total asciende a del 1-15 % en peso y por que el cociente de resistencia a la flexión/tensión por contracción asciende a ≥ 35 .

2. Materiales compuestos dentales según la reivindicación 1, **caracterizados por que** la proporción de monómeros de TCD en la composición total asciende a del 10 - 15 % en peso.

25 3. Materiales compuestos dentales según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados por que** el cociente de resistencia a la flexión/tensión por contracción asciende a ≥ 40 .

30 4. Materiales compuestos dentales según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados por que** el cociente de resistencia a la flexión/tensión por contracción asciende a ≥ 50 .