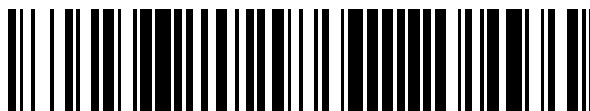


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 347**

51 Int. Cl.:

**A61K 6/00** (2006.01)

**A61K 6/083** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2014** E 14160824 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017** EP 2921154

54 Título: **Materiales dentales fotopolimerizables y de curado dual a base de derivados de tiourea y de compuestos de bisacildialquilgermanio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.07.2017**

73 Titular/es:

**IVOCLAR VIVADENT AG (100.0%)**  
**Bendererstrasse 2**  
**9494 Schaan, LI**

72 Inventor/es:

**MOSZNER, NORBERT;**  
**BURTSCHER, PETER y**  
**GIANASMIDIS, ALEXANDROS**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 622 347 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

Materiales dentales fotopolimerizables y de curado dual a base de derivados de tiourea y de compuestos de bisacildialquilgermanio.

5 La presente invención se refiere a materiales dentales polimerizables y de curado dual que son en particular aptos para su utilización como material dental de relleno o como cemento de fijación.

10 Los materiales compuestos dentales contienen habitualmente una matriz orgánica polimerizable y uno o varios materiales de carga. Como matriz orgánica polimerizable se utiliza en la mayor parte de los casos una mezcla de monómeros, componentes iniciadores, estabilizantes y pigmentos, utilizándose como monómeros a menudo mezclas de dimetacrilatos. El curado de materiales de este tipo se puede realizar mediante polimerización radicalaria térmica, iniciada mediante reacción rédox o inducida por luz. Se utilizan también, cada vez más, monómeros ácidos para la producción de materiales dentales. Estos confieren a los materiales propiedades autograbantes y mejoran su adherencia a la sustancia natural del diente.

15 Para el curado de los materiales se utilizan en el caso de materiales de relleno indirecto principalmente iniciadores térmicos, tales como, por ejemplo, peróxido de dibenzoílo (DBPO), o derivados de ácido barbitúrico, tales como, por ejemplo, ácido trimetilbarbitúrico. Para el curado a temperatura ambiente se combinan los peróxidos con aminas tales como N,N-dimetil-sim.-xilidina o N,N-dimetil-p-toluidina y los derivados de ácido barbitúrico con percompuestos tales como, por ejemplo, peroxosulfato de potasio o perésteres. Tanto los peróxidos como también los derivados de ácido barbitúrico, debido a su estabilidad térmica limitada, deben almacenarse en el frigorífico.

20 Como fotoiniciadores para materiales curables mediante la luz se ha demostrado que son adecuadas  $\alpha$ -dicetonas, tales como, por ejemplo, canforquinona (1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-diona) (CQ) y 9,10-fenantrenoquinona. Los fotoiniciadores se utilizan generalmente conjuntamente con aminas tales como éster etílico del ácido 4-(N,N-dimetilamino)-benzoico como reductores. Los materiales dentales de curado dual contienen una mezcla de un fotoiniciador y un sistema iniciador rédox.

25 La utilización de aminas como componentes iniciadores tiene una serie de desventajas. Así, la oxidación del acelerador de amina puede producir decoloraciones del material. Además, las aminas reaccionan fácilmente con sustancias ácidas y, por lo tanto, no son estables en presencia de monómeros ácidos.

30 Una estabilidad frente a ácidos muy buena la muestran los sistemas iniciadores rédox a base de derivados de tiourea.

35 El documento US n.º 3.991.008 y el documento DE 26 35 595 A1 divulgan masas de relleno dental polimerizables a base de monómeros de metacrilato que contienen como iniciador un oxidante de hidroperóxido en combinación con una tiourea sustituida como reductor. Un oxidante preferido es el hidroperóxido de cumeno, un derivado de tiourea preferido es la acetiltiourea. Las composiciones se caracterizarán por una solidez del color y una estabilidad en almacenamiento mejoradas y por no precisar almacenamiento en el refrigerador. Además, se menciona que presentan una velocidad de curado sobresaliente.

40 Por el documento EP 1 479 364 A1 se conocen materiales dentales autograbantes que además de una tiourea sustituida y un hidroperóxido contienen por lo menos un componente ácido. Se menciona que los materiales presentan una buena estabilidad en almacenamiento y se proporcionan preferentemente en forma de dos componentes, conteniendo el primer componente la tiourea sustituida y el segundo componente el hidroperóxido. Para la producción de materiales de curado dual puede añadirse un fotoiniciador.

45 El documento US n.º 2003/0134933 divulga materiales de relleno del canal de la raíz autocurables de dos componentes que se menciona que se caracterizan por una estabilidad elevada a temperaturas de hasta 60 °C. Los materiales contienen como iniciador un hidroperóxido en combinación con un derivado de tiourea. Para acelerar la reacción rédox a temperatura ambiente, el componente que contiene tiourea puede contener adicionalmente un compuesto ácido. Para posibilitar un curado rápido de los materiales en la parte superior del canal de la raíz pueden utilizarse fotoiniciadores.

50 El documento WO 03/057792 A2 describe la utilización de derivados de urea y de tiourea polimerizables como reductores en sistemas iniciadores rédox. Se menciona que los derivados de urea o, respectivamente, de tiourea, en combinación con un segundo reductor, tal como, por ejemplo, ácido ascórbico o un derivado de tiourea no polimerizable proporcionan una estabilidad del color elevada, así como estabilidad en almacenamiento y buenas propiedades de curado. El reductor se combina con un oxidante y dado el caso un fotoiniciador.

55 Según el documento EP 1 754 465 A1 se puede mejorar el efecto iniciador de sistemas iniciadores de tiourea/hidroperóxido mediante la adición de cantidades catalíticas de compuestos de cobre. Como compuestos de cobre adecuados se mencionan sales y complejos de cobre, tales como, por ejemplo, benzoato de cobre, di(metacrilato) de cobre, acetilacetato de cobre y naftenato de cobre.

5 El documento EP 1 693 046 A1 divulga composiciones dentales que contienen como sistema iniciador un derivado de 2-piridiltiourea y un hidroperóxido. Se menciona que las composiciones se caracterizan por una tolerancia a ácidos elevada y que son adecuadas para la producción de imprimadores dentales ácidos y de adhesivos. Pueden contener adicionalmente sistemas fotoiniciadores habituales.

10 El documento WO 2008/134024 A2 propone como sistema iniciador para cementos dentales autograbantes ácidos la utilización de hidroperóxido de cumeno en combinación con benzoiltiourea. Se menciona que la actividad de este sistema iniciador no se ve perjudicada por monómeros ácidos, sino que más bien se potencia. Las composiciones pueden contener adicionalmente un fotoiniciador.

15 El documento EP 2 233 544 A1 divulga materiales dentales polimerizables de dos componentes que contienen un hidroperóxido, un derivado de tiourea como reductor y un compuesto de vanadio como acelerador. Además, los materiales contienen un polímero de un ácido mono- o dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado. Se menciona que presentan una buena durabilidad y una buena estabilidad.

20 Además, se utilizan fotoiniciadores monomoleculares, tales como, por ejemplo los compuestos disponibles comercialmente óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina. Estos fotoiniciadores forman radicales en una reacción elemental monomolecular, es decir, mediante la disociación del enlace del fotoiniciador.

25 Últimamente se utilizan también acilgermanos como fotoiniciadores para materiales dentales. El documento EP 1 905 413 A1 divulga acilgermanos que pueden activarse con luz visible en un intervalo de longitud de onda de 200 a 750 nm. Estos se caracterizan por una reactividad elevada y son ya activos, por lo tanto, en concentraciones reducidas. Son estables en presencia de monómeros ácidos y no producen como los fotoiniciadores habituales en el intervalo de longitud de onda visible decoloraciones de los materiales. Los acilgermanos pueden combinarse para la producción de materiales de curado dual con sistemas rédox habituales.

30 El acilgermano bis(4-metoxibenzoil)dietilgermano se utiliza ya en productos comerciales (Ivocerin® - ein Meilenstein in der Composite-Technologie, Ivoclar Vivadent AG, Informe 19, 2013).

35 Por el documento EP 1 905 415 A1 se conocen compuestos de acilgermano cíclicos, que son aptos como fotoiniciadores.

40 En el documento EP 2 103 297 A1 se divulgan compuestos de acilgermano que contienen varios átomos de germanio.

45 A pesar de las mejoras ya logradas existe todavía la necesidad de una optimización adicional del curado de materiales dentales.

50 La invención se basa en el objetivo de proporcionar materiales dentales que no muestren decoloraciones, que presenten una estabilidad en almacenamiento elevada a temperatura ambiente y que sean resistentes a ácidos, y que después del curado presenten unas propiedades mecánicas mejoradas, es decir, en particular una estabilidad en la boca y frente a la abrasión mejoradas y durabilidad. Además, se proporcionan materiales que se curan bien y permiten una retirada sencilla de exceso de material y que presentan una citotoxicidad reducida.

55 Este objetivo se logra según la invención mediante materiales dentales que contienen como iniciador para la polimerización radicalaria una combinación de por lo menos un derivado de tiourea y por lo menos un compuesto de bisacildialquilgermano. Los materiales dentales de curado dual contienen adicionalmente, como componente iniciador adicional, un peróxido y preferentemente un hidroperóxido.

60 El o los derivados de tiourea se seleccionan de metil-, etil-, alil-, butil-, hexil-, octil-, bencil-, 1,1,3-trimetil-, 1,1-dialil-, 1,3-dialil-, 1-(2-piridil)-2-tiourea, acetil-, propanoil-, butanoil-, pentanoil-, hexanoil-, heptanoil-, octanoil-, nonanoil-, decanoil- y benzoil-tiourea, prefiriéndose la acetil- y la hexanoiltiourea.

65 El o los compuestos de bisacildialquilgermano se seleccionan de bisbenzoildietilgermano, bisbenzoildimetilgermano, bisbenzoildibutilgermano, bis(4-metoxibenzoil)dimetilgermano y bis(4-metoxibenzoil)dietilgermano, prefiriéndose el bis(4-metoxibenzoil)dimetilgermano.

70 Algunos hidroperóxidos preferidos son hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de diisopropilbenceno e hidroperóxido de t-amilo, prefiriéndose particularmente el hidroperóxido de cumeno.

75 Se ha descubierto, sorprendentemente, que una mezcla de un compuesto de bisacildialquilgermano como fotoiniciador con un derivado de tiourea posibilita un mejor curado de los materiales dentales. Los materiales según la invención se caracterizan, a este respecto, particularmente por un grado de curado elevado, una dureza

superficial elevada y resistencia a la abrasión, una buena estabilidad del material en presencia de saliva y durabilidad.

5 Los materiales dentales fotopolimerizables se presentan principalmente como sistemas de un único componente, es decir, en forma de una mezcla que contiene todos los componentes del material dental. Contienen como iniciador exclusivamente un fotoiniciador y pueden curarse mediante irradiación con luz.

10 Los materiales dentales de curado dual contienen además del fotoiniciador, adicionalmente, un peróxido, preferentemente un hidroperóxido, como oxidante. Los materiales de curado dual se presentan preferentemente en forma de dos componentes separados, ya que si no se realizaría un curado prematuro, conteniendo el primer componente el (hidro)peróxido y el segundo componente el derivado de tiourea. El derivado de tiourea sirve como reductor (acelerador). Los componentes se denominan también correspondientemente pasta de catalizador y pasta de acelerador.

15 El curado de los materiales de curado dual puede desencadenarse mediante el mezclado de pasta de catalizador y pasta de acelerador. La composición se ajusta de modo que tras el mezclado de las pastas esta se mantenga aún procesable durante algunos minutos (el denominado tiempo de procesamiento), pero que después del procesamiento se cure rápidamente. El tiempo de procesamiento y el tiempo de curado pueden ajustarse sobre todo mediante el tipo y la concentración de (hidro)peróxido, de derivado de tiourea y dado el caso mediante la adición de otros componentes tales como catalizador rédox de metales de transición e inhibidor.

20 Generalmente, una polimerización desencadenada mediante sistemas iniciadores rédox discurre más lentamente que una fotopolimerización. De forma correspondiente, en el caso de materiales de curado dual puede retirarse fácilmente el material en exceso, realizándose la fotopolimerización desencadenada por radiación solo después de la retirada del material en exceso.

25 Los materiales dentales según la invención contienen una matriz polimerizable radicalariamente. Como matriz polimerizable se prefieren monómeros polimerizables radicalariamente o mezclas de monómeros polimerizables radicalariamente, en particular uno o varios (met)acrilatos, de forma particularmente preferida una mezcla de metacrilatos mono- y polifuncionales, de forma muy particularmente preferida de metacrilatos mono- y difuncionales. Por (met)acrilatos monofuncionales se entiende compuestos con un grupo polimerizable radicalariamente, por (met)acrilatos polifuncionales se entiende compuestos con dos o más, preferentemente de 2 a 4, grupos polimerizables radicalariamente.

30 Metacrilatos mono- o polifuncionales preferidos son (met)acrilato de metilo, de etilo, de 2-hidroxietilo, de butilo, de bencilo, de tetrahidrofurfurilo o de isobornilo, fenoxietilenglicolmetacrilato de p-cumilo (CMP-1E), dimetacrilato de bisfenol-A, bis-GMA (un producto de adición de ácido metacrílico y bisfenol-A-diglicidiléter), dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado o propoxilado, tal como, por ejemplo, el dimetacrilato de bisfenol-A SR-348c con 3 grupos etoxi o 2,2-bis[4-(2-metacriloxipropoxi)fenil]propano, UDMA (un producto de adición de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato), TMX-UDMA (un producto de adición de una mezcla de HEMA y metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m-xililendiisocianato (TMXDI), dimetacrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, tetrametacrilato de pentaeritritol, así como di- y trimetacrilato de glicerina, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,10-decanodiol (D<sub>3</sub>MA) o dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol. Son particularmente adecuadas mezclas de CMP-1E, UDMA y TMX-UDMA, así como dimetacrilato o trimetacrilato de glicerina y/o D<sub>3</sub>-MA.

35 Según la invención se utiliza preferentemente una mezcla de monómeros que contiene por lo menos un monometacrilato poco volátil, por lo menos un metacrilato muy viscoso polifuncional, preferentemente difuncional, y por lo menos un metacrilato poco viscoso polifuncional, preferentemente difuncional.

40 Según la invención por monómeros poco volátiles se entiende compuestos con un punto de ebullición > 150 °C a presión normal. El punto de ebullición puede determinarse, por ejemplo, con un aparato de destilación. Por monómeros muy viscosos se entiende sustancias con una viscosidad  $\geq 5$  Pa·s, preferentemente de 5 a 10.000 Pa·s y de forma particularmente preferida de 5 a 2.000 Pa·s y por monómeros poco viscosos se entiende sustancias con una viscosidad  $\leq 300$  mPa·s, preferentemente de 1 a 300 mPa·s y de forma particularmente preferida de 30 a 300 mPa·s, determinándose la viscosidad con un viscosímetro capilar (poco viscoso) o de rotación (muy viscoso) a una temperatura de 25 °C.

45 Algunos dimetacrilatos muy viscosos particularmente preferidos son TMX-UDMA (un producto de adición de HEMA y metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m-xililendiisocianato (TMXDI)) y 1,6-bis-[2-metacrililoiloxietoxicarbonilamino]-2,4,4-tri-metilhexano (UDMA). Algunos dimetacrilatos poco viscosos preferidos, que se utilizan como monómeros diluyentes, son bismetacrililoiloximetiltrico[5.2.1.]decano (TCDMA), dimetacrilato de glicerina (GDMA) y en particular 1,10-dimetacrilato de decanodiol (D<sub>3</sub>MA). Un monometacrilato poco volátil particularmente preferido es el fenoxietilenglicolmetacrilato de p-cumilo (CMP-1E).

60 Según una forma de realización los materiales dentales según la invención contienen además de los monómeros

mencionados anteriormente, adicionalmente, uno o varios monómeros polimerizables radicalariamente que contienen uno o varios grupos ácidos (monómeros adhesivos). Estos confieren a los materiales propiedades autoadhesivas y/o autograbantes.

- 5 Algunos monómeros que contienen grupos ácidos preferidos son ácidos carboxílicos, ácidos fosfónicos, ésteres de ácidos fosfóricos y ácidos sulfónicos polimerizables.

10 Algunos ácidos carbóxicos preferidos son ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-(hidroximetil)acrílico, ácido 4-(met)acriloloietiltrimelítico, ácido 10-metacriloloidecilmalónico, N-(2-hidroxi-3-metacriloloiloxipropil)-N-fenilglicina o ácido 4-vinilbenzoico.

15 Algunos monómeros de ácido fosfónico preferidos son ácido vinilfosfónico, ácido 4-vinilfenilfosfónico, ácido 4-vinilbencilfosfónico, ácido 2-metacriloloietilfosfónico, ácido 2-metacrilamidoetilfosfónico, ácido 4-metacrilamido-4-metil-pentilfosfónico, ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico o éster etílico y 2,4,6-trimetilfenílico del ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico.

20 Algunos ésteres de ácido fosfórico polimerizables ácidos preferidos son mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacriloloiloxipropilo, mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacriloloietilo, hidrogenofosfato de 2-metacriloloietilfenilo, pentametacriloloixifosfato de dipentaeritrol, dihidrogenofosfato de 10-metacriloloidecilo, éster mono-(1-acriloil-piperidin-4-ílico) del ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de 6-(metacrilamido)hexilo y dihidrogenofosfato de 1,3-bis-(N-acriloil-N-propil-amino)-propan-2-ilo.

25 Algunos ácidos sulfónicos polimerizables preferidos son ácido vinilsulfónico, ácido 4-vinilfenilsulfónico o ácido 3-(metacrilamido)-propilsulfónico.

30 Algunos monómeros adhesivos particularmente preferidos son ácido 4-(met)acriloloietiltrimelítico, éster etílico o 2,4,6-trimetilfenílico del ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico y dihidrogenofosfato de 10-metacriloloidecilo.

35 Además, los materiales dentales según la invención contienen preferentemente también materiales de carga particulados orgánicos o de forma particularmente preferida inorgánicos. Se prefieren materiales de carga a base de óxidos, tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  u óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y/o  $\text{TiO}_2$ , materiales de carga nanoparticulados o microfinos, tales como ácido silícico pirógeno o ácido silícico de precipitación (tamaño de partícula promedio en peso de 10-1.000 nm), así como minimateriales de carga, tales como polvo de cuarzo, de vitrocerámica o de vidrio opaco a los rayos X de, por ejemplo, vidrios de silicato de bario o de estroncio y aluminio (tamaño de partícula promedio en peso de 0,2-10  $\mu\text{m}$ ). Otros materiales de carga son materiales de carga opacos a los rayos X tales como trifluoruro de iterbio u óxido de tántalo (V) nanoparticulado o, respectivamente, sulfato de bario u óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$  con óxido de iterbio (III) u óxido de tántalo (V) (tamaño de partícula promedio en peso de 10-1.000 nm).

40 Para mejorar la unión entre las partículas de materiales de carga y la matriz de polimerización reticulada pueden modificarse en superficie materiales de carga basados en  $\text{SiO}_2$  con silanos funcionalizados con metacrilato, tales como, por ejemplo, 3-metacriloloiloxipropiltrimetoxisilano. Para la modificación en superficie de materiales de carga que no son silicáticos, por ejemplo  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ , pueden utilizarse también fosfatos ácidos funcionalizados, tales como, por ejemplo, dihidrogenofosfato de 10-metacriloloiloxi.

50 Los materiales dentales que contienen materiales de carga son adecuados, en particular, como materiales compuestos de relleno y cementos dentales. Se prefieren particularmente materiales que solo contienen materiales de carga con un tamaño de partícula máximo inferior a 600 nm. Estos son adecuados, en particular, como cementos dentales.

55 Dado el caso, las composiciones que se utilizan según la invención pueden contener otros aditivos, sobre todo estabilizantes, tales como, por ejemplo, estabilizantes de la polimerización, colorantes, principios activos microbicidas, aditivos que proporcionan iones fluoruro, blanqueadores ópticos, agentes de fluorescencia, plastificantes, catalizadores rédox de metales de transición y/o absorbentes UV.

60 Como catalizadores rédox de metales de transición son adecuados, en particular, compuestos de metales de transición que tienen por lo menos dos estados de valencia estables. Estos son, sobre todo, compuestos de los elementos cobre, hierro, vanadio, níquel o cobalto, siendo particularmente preferidos los compuestos de cobre, y estos preferentemente se utilizan como compuestos muy organosolubles, tales como, por ejemplo, como acetilacetato, naftenato o 2-etilhexanoato. Estos catalizadores aceleran la reacción rédox de oxidantes y reductores y, por lo tanto, la formación de radicales, es decir, por ejemplo la reacción rédox de hidroperóxido y derivado de tiourea.

65 Según la invención se prefieren los materiales dentales que tienen la composición siguiente:

(a) del 2,0 al 20% en peso, de forma particularmente preferida del 5 al 15% en peso de uno o varios monometacrilatos,

5 (b) del 5,0 al 60% en peso, de forma particularmente preferida del 10 al 40% en peso de uno o varios dimetacrilatos,

(c) del 0 al 15% en peso, de forma particularmente preferida del 0 al 10% en peso de uno o varios monómeros adhesivos que contienen grupos ácidos,

10 (d) del 20 al 90% en peso, de forma particularmente preferida del 40 al 80% en peso de material(es) de carga,

(e) del 0,01 al 4,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 2,0% en peso de derivado(s) de tiourea,

15 (f) del 0 al 3,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 2,0% en peso de hidroperóxido(s),

(g) del 0,001 al 1,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,005 al 0,5% en peso de compuesto(s) de bisacildialquilgermanio,

20 (h) del 0,1 al 5,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 2,0% en peso de aditivo(s),

Según la invención se prefieren particularmente los materiales dentales que tienen la composición siguiente:

25 (a) del 2,0 al 20% en peso, de forma particularmente preferida del 5 al 15% en peso de uno o varios monometacrilatos poco volátiles,

(b1) del 5,0 al 25% en peso, de forma particularmente preferida del 5 al 15% en peso de uno o varios dimetacrilatos muy viscosos,

30 (b2) del 5 al 30% en peso, de forma particularmente preferida del 10 al 20% en peso de uno o varios dimetacrilatos poco viscosos,

(c) del 0 al 15% en peso, de forma particularmente preferida del 0 al 10% en peso de uno o varios monómeros adhesivos que contienen grupos ácidos,

35 (d) del 20 al 90% en peso, de forma particularmente preferida del 40 al 80% en peso de material(es) de carga,

(e) del 0,01 al 4,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 2,0% en peso de derivado(s) de tiourea,

40 (f) del 0 al 3,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 2,0% en peso de hidroperóxido(s),

(g) del 0,001 al 1,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,005 al 0,5% en peso de compuesto(s) de bisacildialquilgermanio,

45 (h) del 0,1 al 5,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 2,0% en peso de aditivo(s),

Los materiales de curado dual contienen del 1,0 al 3,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 2,0% en peso, de peróxido(s), preferentemente hidroperóxido(s). Los materiales dentales según la invención pueden proporcionarse en forma de uno o de dos componentes. Los materiales de curado dual son preferentemente de dos componentes, es decir, contienen dos componentes separados, que se mezclan entre sí antes de la aplicación. La composición de los componentes se elige de modo que después del mezclado se obtengan materiales con la composición total definida anteriormente.

55 Se prefieren muy particularmente los materiales dentales que están constituidos por las sustancias mencionadas. Además, se prefieren los materiales en los que las sustancias individuales en cada caso están seleccionadas de las sustancias preferidas y particularmente preferidas mencionadas anteriormente. Se prefieren particularmente materiales que no contienen aminas tales como, por ejemplo, aceleradores de amina. También se prefieren materiales que no contienen TEGDMA y preferentemente tampoco Bis-GMA.

60 Los materiales dentales según la invención son adecuados particularmente como cementos dentales, materiales compuestos de relleno y materiales de revestimiento, así como materiales para la fabricación de incrustaciones intracoronarias (del inglés, "inlays"), incrustaciones extracoronarias (del inglés, "onlays"), coronas y puentes. Los materiales contienen preferentemente solo materiales de carga con un tamaño de partícula máximo < 600 nm. Permiten la fabricación de materiales dentales con una rugosidad superficial reducida y un brillo elevado, así como una resistencia a la abrasión sobresaliente.

Los materiales dentales son adecuados principalmente para la aplicación intraoral por parte del dentista para la restauración de dientes dañados (materiales clínicos). No obstante, también pueden utilizarse extraoralmente, por ejemplo para la producción o la reparación de restauraciones dentales (materiales técnicos).

La invención se explicará a continuación en detalle por medio de ejemplos de formas de realización.

**Ejemplos de formas de realización**

**Ejemplos 1-8:**

Materiales compuestos curables con la luz a base de una composición de iniciador según la invención

Correspondientemente a la tabla 1 expuesta a continuación se produjeron materiales compuestos (todos los datos en % en masa) a base del 44,5% de un óxido mixto de SiO<sub>2</sub> silanizado con un contenido del 30% de ZrO<sub>2</sub>, el 20% de fluoruro de iterbio y el 35,5% de una mezcla de metacrilatos (20% de CMP-1E, 20% de GDMA, 20% de TMX-UDMA, 25% de UDMA y 14,5% de D<sub>3</sub>MA, así como el 0,5% de BHT como estabilizante). Como sistema iniciador estaban contenidos los componentes indicados en la tabla 1. Los materiales compuestos se habían producido por medio de una amasadora (empresa Linden). Para medir la dureza Vickers se rellenaron moldes metálicos (h = 2 mm, Ø = 10 mm) con material compuesto y se taparon con una lámina de PET. La polimerización se realizó mediante radiación desde arriba con una lámpara de polimerización (LED Bluephase; empresa Ivoclar Vivadent AG; 10 s a 650 mW/cm<sup>2</sup>). Los cuerpos de ensayo se almacenaron después de su fabricación en cabinas de secado a 37 °C durante 24 h y después la cara superior irradiada del cuerpo de ensayo se rectificó para dejarla plana en primer lugar con un papel de lija de 2.500, después con uno de 4.000 y a continuación se pulió con pasta de pulido. La medición de la dureza Vickers se realizó en la cara superior polimerizada con un aparato de ensayo de dureza universal (modelo ZHU0.2; empresa Zwick/Röll). Por cada cuerpo de ensayo se llevaron a cabo en cada caso 3 mediciones individuales. Los valores medios resultantes se indican en la tabla 1.

Los resultados documentan una dureza Vickers significativamente aumentada para materiales compuestos que además de un fotoiniciador de Ge (Ivocerin®) contienen un derivado de tiourea, en comparación con materiales compuestos que contienen aceleradores de amina (EMBO o DABA). Esto se traduce en una resistencia a la abrasión elevada y posibilita la producción de restauraciones dentales con una lisura superficial elevada, un brillo elevado y una estabilidad mejorada en la boca.

Tabla 1: Contenido de iniciador en el monómero de los materiales compuestos y dureza Vickers

Ej.	Ivocerin® <sup>1)</sup> [% en peso]	ATU <sup>2)</sup> /Cu <sup>3)</sup> [% en peso]	Amina [% en peso]	Dureza Vickers (MPa)
1*)	0,035	0	0	92,64 ± 4,3
2	0,035	1,50/65	0	129,1 ± 7,7
3*)	0,050	0	0	206,2 ± 9,7
4	0,050	1,50/65	0	242,8 ± 10,1
5*)	0,035	0	0,5 EMBO <sup>4)</sup>	94,0 ± 2,1
6*)	0,035	0	0,5 DABA <sup>5)</sup>	100,0 ± 5,8
7*)	0,050	0	0,5 EMBO <sup>4)</sup>	210,3 ± 15,5
8*)	0,050	0	0,5 DABA <sup>5)</sup>	196,4,0 ± 8,4

\*) Ejemplo comparativo  
 1) Bis-(4-metoxibenzoil)diethylgermanio (Ivoclar Vivadent AG)  
 2) 1-Acetilthiourea  
 3) Acetilacetato de Cu, contenido de Cu en ppm  
 4) Éster etílico del ácido (4-dimetilamino)benzoico  
 5) N,N-Dietil-3,5-di-terc-butilanilina

## REIVINDICACIONES

1. Material dental polimerizable radicalariamente, que como iniciador para la polimerización radicalaria contiene una combinación de un derivado de tiourea y un compuesto de bisacildialquilgermanio, conteniendo el material dental como derivado de tiourea metil-, etil-, alil-, butil-, hexil-, octil-, bencil-, 1,1,3-trimetil-, 1,1-dialil-, 1,3-dialil-, 1-(2-piridil)-2-tiourea, acetil-, propanoil-, butanoil-, pentanoil-, hexanoil-, heptanoil-, octanoil-, nonanoil-, decanoil-, benzoil-tiourea o una mezcla de los mismos, y
- 5 bisbenzoildietilgermanio, bisbenzoildimetilgermanio, bisbenzoildibutilgermanio, bis(4-metoxibenzoil)dimetilgermanio, bis(4-metoxi-benzoil)dietilgermanio o una mezcla de los mismos como compuesto de bisacildialquilgermanio.
- 10
2. Material dental según la reivindicación 1, que contiene asimismo un hidroperóxido.
3. Material dental según la reivindicación 2, que como hidroperóxido, contiene hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de t-amilo o una mezcla de los mismos.
- 15
4. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 3, que como matriz polimerizable, contiene monómeros polimerizables radicalariamente o mezclas de monómeros polimerizables radicalariamente, en particular uno o varios metacrilatos, de forma particularmente preferida una mezcla de metacrilatos mono- y polifuncionales, o de forma muy particularmente preferida una mezcla de metacrilatos mono- y difuncionales.
- 20
5. Material dental según la reivindicación 4, que contiene una mezcla de monómeros, que contiene por lo menos un monometacrilato poco volátil, por lo menos un metacrilato muy viscoso polifuncional, preferentemente difuncional, y por lo menos un metacrilato poco viscoso polifuncional, preferentemente difuncional.
- 25
6. Material dental según la reivindicación 5, que como dimetacrilato muy viscoso, contiene TMX-UDMA (un producto de adición de HEMA y metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m-xililendiisocianato (TMXDI)) y/o 1,6-bis-[2-metacrililoioxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano (UDMA), como dimetacrilato poco viscoso, contiene bismetacrililoioximetiltríciclo[5.2.1.]decano (TCDMA), dimetacrilato de glicerina (GDMA) y/o 1,10-dimetacrilato de decanodiol ( $D_3MA$ ) y como monometacrilato poco volátil, contiene fenoxietilenglicolmetacrilato de p-cumilo (CMP-1E).
- 30
7. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene asimismo un material de carga particulado orgánico o inorgánico.
- 35
8. Material dental según la reivindicación 7, que solo contiene material de carga con un tamaño de partícula máximo inferior a 600 nm.
- 40
9. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene asimismo por lo menos un aditivo, que está seleccionado de entre estabilizantes, estabilizantes de la polimerización, colorantes, principios activos microbicidas, aditivos que proporcionan iones fluoruro, blanqueadores ópticos, agentes de fluorescencia, plastificantes, catalizadores rédox de metales de transición y/o absorbentes UV.
- 45
10. Material dental según la reivindicación 9, que como catalizador rédox de metales de transición, contiene un compuesto de cobre, preferentemente como acetilacetato, naftenato o 2-etil-hexanoato.
11. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 10, que contiene
- 50 (a) del 2,0 al 20% en peso, preferentemente del 5 al 15% en peso de uno o varios monometacrilatos,
- (b) del 5,0 a l 60% en peso, preferentemente del 10 al 40% en peso de uno o varios dimetacrilatos,
- 55 (c) del 0 al 15% en peso, preferentemente del 0 al 10% en peso de uno o varios monómeros adhesivos que contienen grupos ácidos,
- (d) del 20 al 90% en peso, preferentemente del 40 al 80% en peso de material(es) de carga,
- 60 (e) del 0,01 al 4,0% en peso, preferentemente del 0,1 al 2,0% en peso de derivado(s) de tiourea,
- (f) del 0 al 3,0% en peso, preferentemente del 0,1 al 2,0% en peso de hidroperóxido(s),
- 65 (g) del 0,001 al 1,0% en peso, preferentemente del 0,005 al 0,5% en peso de compuesto(s) de bisacildialquilgermanio,
- (h) del 0,1 al 5,0% en peso, preferentemente del 0,1 al 2,0% en peso de aditivo(s),



12. Material dental según la reivindicación 11, que contiene
- 5 (a) del 2,0 al 20% en peso, preferentemente del 5 al 15% en peso de uno o varios monometacrilatos poco volátiles,
- (b1) del 5,0 al 25% en peso, preferentemente del 5 al 15% en peso de uno o varios dimetacrilatos muy viscosos,
- 10 (b2) del 5 al 30% en peso, preferentemente del 10 al 20% en peso de uno o varios dimetacrilatos poco viscosos,
- (c) del 0 al 15% en peso, preferentemente del 0 al 10% en peso de uno o varios monómeros adhesivos que contienen grupos ácidos,
- 15 (d) del 20 al 90% en peso, preferentemente del 40 al 80% en peso de material(es) de carga,
- (e) del 0,01 al 4,0% en peso, preferentemente del 0,1 al 2,0% en peso de derivado(s) de tiourea,
- (f) del 0 al 3,0% en peso, preferentemente del 0,1 al 2,0% en peso de hidroperóxido(s),
- 20 (g) del 0,001-1,0% en peso, preferentemente del 0,005 al 0,5% en peso de compuesto(s) de bisacildialquilgermanio,
- (h) del 0,1 al 5,0% en peso, preferentemente del 0,1 al 2,0% en peso de aditivo(s),
- 25 13. Material dental según la reivindicación 11 o 12, que contiene del 0,1 al 3,0% en peso o del 0,1 al 2,0% en peso de hidroperóxido(s).
14. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 13, que está exento de TEGDMA y preferentemente también de bis-GMA.
- 30 15. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 13, que está exento de aminas.
16. Utilización de un material dental según una de las reivindicaciones 1 a 14 como cemento dental, material compuesto, material de revestimiento, como materiales para la fabricación de incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas o puentes.
- 35