

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 244**

51 Int. Cl.:

A61K 6/087 (2006.01)

A61K 6/083 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2011 PCT/US2011/049832**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12057917**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2011 E 11755488 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2632413**

54 Título: **Composiciones dentales que comprenden resina semicristalina y carga de nanoagregados**

30 Prioridad:

27.10.2010 US 407222 P

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

27.09.2017

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)
3M Center, Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**YANG, JIE;
KARIM, NAIMUL;
JONES, TODD D. y
JACOBS, DWIGHT W.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 634 244 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

Composiciones dentales que comprenden resina semicristalina y carga de nanoagregados

5 Antecedentes

Las patentes US-7.674.850 y US-7.816.423 describen composiciones, especialmente para la formación de productos dentales, que tienen una estructura autoportante endurecible con suficiente maleabilidad para adaptarla posteriormente confiriéndole una segunda forma y a continuación endurecerla, así como métodos.

10 El documento US-2009/0305196 describe composiciones dentales que incluyen un componente polimerizable y un organogelador. En determinadas realizaciones, la composición endurecible puede estar en forma de una estructura autoportante (es decir, que se mantiene por sí sola) endurecible que tiene una primera forma. La estructura autoportante tiene suficiente maleabilidad para modificar su forma obteniendo una segunda forma, proporcionando así una adaptación simplificada de un dispositivo, por ejemplo, un ajuste adaptado simplificado de un dispositivo protésico dental. Una vez adquirida la segunda forma, la composición se puede endurecer utilizando, por ejemplo, un mecanismo de curado por radicales libres bajo condiciones de fotopolimerización estándar para formar una composición endurecible con propiedades mecánicas mejoradas.

20 Sumario

Aunque se han descrito diversas composiciones de restauración dental curables y artículos dentales formado previamente, la industria se beneficiaría de composiciones dentales curables, artículos dentales, y método de fabricación o de uso de dichas composiciones o artículos que tienen propiedades mejoradas.

25 En la presente memoria, se describe una composición de restauración dental curable que comprende un sistema de resinas que comprende una resina semicristalina polimerizable por radicales libres que tiene un peso molecular no superior a 2000 g/mol y al menos un 50 % en peso de carga de nanoagregados.

30 En un aspecto, la presente invención proporciona un artículo dental semiacabado formado previamente que comprende una composición de restauración dental no curada, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15. La composición de restauración dental no curada tiene una primera forma (tal como una corona de forma casi igual a la forma final) que es suficientemente maleable para conferirle una segunda forma. En otro aspecto, la presente invención proporciona un método de fabricación de un artículo dental (por ejemplo, acabado) que comprende proporcionar un artículo dental no curado semiacabado que tiene una primera forma en donde el artículo dental no curado comprende una composición de restauración dental no curada, confiriendo al artículo dental no curado semiacabado una segunda forma, y endureciéndolo por curado, según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 15.

40 En cada una de dichas realizaciones, la resina semicristalina preferiblemente comprende unidades policaprolactona. El sistema de resinas comprende de forma típica al menos un monómero aromático de tipo multi (met)acrilato. Monómeros aromáticos de tipo (multi) metacrilato preferidos incluyen resinas de baja contracción derivadas de bisfenol A. La composición comprende de forma típica una o más cargas en forma de partícula nanoscópicas adicionales. En la presente memoria se describen intervalos de concentraciones preferidos para los componentes de la composición de restauración dental.

45 Descripción detallada de realizaciones preferidas de la invención

50 En la presente memoria se describe una composición que incluye un sistema de resinas, un sistema de carga, y un sistema iniciador en forma de una estructura autoportante (es decir, que se mantiene por sí sola) endurecible que tiene una primera forma, preferiblemente la forma de una corona dentada. El sistema de resinas (una o más resinas), sistema de carga (una o más cargas), y un sistema iniciador (uno o más iniciadores) se escogen de forma que: la composición se puede moldear fácilmente para conformar la estructura autoportante inicial; la estructura autoportante mantiene su primera forma a temperatura ambiente durante al menos aproximadamente dos semanas (en ausencia de condiciones que activen el sistema iniciador y en ausencia de una fuerza externa distinta de la gravedad), y la estructura autoportante tiene suficiente maleabilidad para ser modificar su forma confiriéndole una segunda forma (preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 15 °C a 38 °C, más preferiblemente, a una temperatura de aproximadamente 20 °C a 38 °C y, con máxima preferencia, a temperatura ambiente).

60 En la presente memoria, el "sistema de resinas" puede incluir una o más resinas, cada una de las cuales puede incluir uno o más monómeros, oligómeros, y/o polímeros polimerizables.

65 El término "autoportante" significa que la composición es dimensionalmente estable y mantendrá su forma (por ejemplo, una forma previamente formada de corona) sin una deformación significativa a temperatura ambiente (es decir, aproximadamente de 20 °C a aproximadamente 25 °C) durante al menos aproximadamente dos semanas cuando se mantiene por sí sola (es decir, sin el soporte de envasado o de un recipiente). Preferiblemente, las composiciones descritas en la presente memoria son dimensionalmente estables a temperatura ambiente durante al menos

aproximadamente un mes y, más preferiblemente, durante al menos aproximadamente seis meses. Preferiblemente, las composiciones descritas en la presente memoria son dimensionalmente estables a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, más preferiblemente hasta aproximadamente 40 °C, incluso más preferiblemente hasta aproximadamente 50 °C y, aún más preferiblemente, hasta aproximadamente 60 °C. Esta definición tiene validez en ausencia de condiciones que activan el sistema iniciador y en ausencia de fuerzas externas distintas de la gravedad.

El término “maleabilidad suficiente” significa que la estructura autoportante es capaz de adquirir una forma y un ajuste adaptados, por ejemplo, a la boca del paciente, cuando está expuesta a una fuerza moderada (es decir, una fuerza que oscila de una presión ligera aplicada con el dedo a la aplicada con la operación manual de una pequeña herramienta manual, tal como un instrumento para composite dental).

La combinación de propiedades altamente maleables (preferiblemente sin calentar por encima de la temperatura ambiente o temperatura del cuerpo) antes del endurecimiento (por ejemplo, curado) y fuerza intensa (preferiblemente, una fuerza de flexión de al menos aproximadamente 25 MPa) después del endurecimiento proporciona una composición con numerosas aplicaciones potenciales. Estas aplicaciones incluyen, aunque no de forma limitativa, materiales de restauración dental y prótesis dentales, incluidos, aunque no de forma limitativa, coronas y puentes de carácter temporal, inmediato, y permanente, incrustaciones *inlay*, incrustaciones *onlay*, carillas estéticas, artículos para implantes, dentaduras, y dientes artificiales, aparatos ortodónticos (por ejemplo, sistemas de retención, férulas de protección nocturna), facsímiles dentales o férulas dentales, prótesis maxilofaciales, y otras estructuras de adaptación personalizada. Las composiciones descritas en la presente memoria se pueden utilizar también como materiales de obturación (especialmente materiales envasables), por ejemplo.

La presente invención proporciona un artículo dental semiacabado formado previamente que comprende una composición de restauración dental no curada, como se describe en la reivindicación 1.

Las composiciones descritas en la presente memoria pueden estar en forma de diversos productos dentales, que pueden estar en forma de cordón (por ejemplo, para materiales de obturación), forma globular, forma de lámina, o en forma de un artículo formado previamente, que es una forma compleja o semiterminada (como la de una corona previamente formada). De forma típica, los productos dentales a los que se hace referencia en la presente memoria, son en forma endurecible, pero el término se puede usar también para el producto dental final en su forma endurecida.

Los productos dentales preferidos incluyen una corona previamente formada, una incrustación *inlay* previamente formada, una incrustación *onlay* previamente formada, un puente formado previamente, una carilla estética previamente formada, un dispositivo ortodóntico formado previamente, una prótesis maxilofacial previamente formada, un facsímil dental formado previamente, o una férula dental previamente formada. De forma alternativa, el producto dental puede ser un material de obturación (tal como un material envasable). Los productos dentales especialmente preferidos incluyen una corona previamente formada y un puente formado previamente y, más preferiblemente, una corona previamente formada.

Los artículos formado previamente preferidos para implantes dentales incluyen tapas de cicatrización así como artículos que tienen superficies supragingivales con forma de diente como se describe en la solicitud WO2010/093534. Además, dichos artículos pueden comprender un pilar de implante incrustado, tal como el que se describe en la solicitud provisional estadounidense núm. 61/255638, presentada el 28 de octubre de 2009 y en la solicitud provisional estadounidense núm. 61/372706, presentada el 11 de agosto de 2010.

En una realización preferida, la presente invención proporciona una corona dental previamente formada que incluye una composición que incluye un sistema de resinas, un sistema de carga, y un sistema iniciador, en donde la composición está en forma de una estructura autoportante endurecible que tiene una primera forma y suficiente maleabilidad para ser conformada confiriéndole una segunda forma.

La presente descripción también proporciona un método de preparación de un producto dental, como se describe en la reivindicación 2. El método incluye: proporcionar una composición que comprende un sistema de resinas, un sistema de carga, y un sistema iniciador, en donde la composición está en forma de una estructura maleable autoportante endurecible que tiene una primera forma semiacabada (por ejemplo, de corona previamente formada o de puente formado previamente); conformar la estructura maleable autoportante confiriéndole una segunda forma; y endurecer la estructura autoportante que tiene la segunda forma para conformar un producto dental. Preferiblemente, la conformación de la estructura maleable autoportante confiriéndole una segunda forma se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 15 °C a 38 °C. En la presente memoria, la conformación de la estructura maleable autoportante confiriéndole una segunda forma se lleva a cabo sometiéndola a una fuerza comprendida entre la presión suavemente aplicada con un dedo a la aplicada mediante operación manual de una herramienta manual pequeña, por ejemplo, con un instrumento para composite dental.

Las composiciones descritas en la presente memoria son especialmente adecuadas para conformar previamente productos dentales. En la presente memoria, un producto dental formado previamente es uno que se suministra al dentista en la forma semiacabada deseada (una primera forma), que se puede modificar posteriormente (por ejemplo, moldear, adaptar, recortar) para ajustarla a un paciente (una segunda forma). En la presente memoria, una forma semiacabada de un artículo formado previamente es el facsímil de lo que debe ser el artículo con

forma final y no es la forma de un cordón, glóbulo, o lámina. Esto se describe a continuación en mayor detalle. De forma típica, esto significa que se ha conferido a las composiciones una forma, preferiblemente utilizando un molde con una impresión positiva y negativa, y el material con la forma resultante se la liberado del dispositivo de aplicación de forma, preferiblemente un molde, sin una deformación significativa.

5 Aunque las composiciones descritas en la presente memoria son especialmente útiles para coronas previamente formadas y otros productos dentales formados previamente que tienen una forma compleja, se pueden utilizar como materiales para preparar empastes, etc. Los requerimientos para esto último son menos rigurosos en el caso del moldeo, retirada de un molde, envasado, transporte, y similares, requeridos para realizar coronas u otros artículos dentales formado previamente de una forma compleja, de forma típica porque los materiales de obturación se proporcionan al dentista en forma de cordón.

15 Generalmente, las composiciones autoportantes endurecibles descritas en la presente memoria tienen propiedades reológicas similares a las ceras por debajo de los puntos de fusión de las ceras ya que se pueden deformar con relativa facilidad (es decir, son maleables) y presentan una capacidad de recuperación elástica baja. Sin embargo, las composiciones no son fluidos de flujo libre (es decir, líquidos) por encima de sus puntos de reblandecimiento. Es decir, las composiciones presentan un flujo másico apreciable bajo presión moderada (por ejemplo, de la mano), pero no flujo líquido por encima de sus puntos de ablandamiento.

20 De forma típica, los módulos dinámicos elástico y viscoso de las composiciones endurecibles descritas en la presente memoria varían a lo largo de un amplio intervalo. Además, las composiciones endurecibles están de forma típica en su mayor parte exentas de capacidad de adhesión. Preferiblemente, el módulo dinámico elástico (es decir, el módulo elástico) G' es al menos de aproximadamente 100 kilopascales (kPa), más preferiblemente, de al menos aproximadamente 200 kPa y, con máxima preferencia, al menos aproximadamente 1000 kPa, a una frecuencia de aproximadamente 0,005 Hz. Preferiblemente, el módulo elástico G' es no superior a aproximadamente 50.000 kPa, más preferiblemente, no superior a aproximadamente 10.000 kPa y, con máxima preferencia, no superior a aproximadamente 5000 kPa, a una frecuencia de aproximadamente 0,005 Hz. Preferiblemente, el módulo dinámico viscoso (es decir, el módulo viscoso) G'' es al menos de aproximadamente 50 kPa, más preferiblemente, al menos aproximadamente 200 kPa y, con máxima preferencia, al menos aproximadamente 1000 kPa, a una frecuencia de aproximadamente 0,005 Hz. Preferiblemente, el módulo viscoso G'' es no superior a aproximadamente 50.000 kPa, más preferiblemente, no superior a aproximadamente 10.000 kPa y, con máxima preferencia, no superior a aproximadamente 5000 kPa, a una frecuencia de aproximadamente 0,005 Hz.

35 La estructura autoportante (es decir, que se mantiene por sí sola) deseada de composiciones endurecibles se puede mantener creando una morfología que incluye una estructura no covalente, que puede ser una estructura de red (continua o discontinua) tridimensional, lo que se puede conseguir utilizando tanto un componente de resina semicristalino como una o más cargas que comprenden nanoagregados.

40 Con el sistema iniciador apropiado, por ejemplo, un fotoiniciador de radicales libres, las composiciones endurecibles descritas en la presente memoria se pueden endurecer (por ejemplo, curarse) para formar el producto deseado. Preferiblemente, la composición endurecida resultante (es decir, la estructura endurecida) tiene una resistencia a la flexión de al menos aproximadamente 25 megapascales (MPa), más preferiblemente, al menos aproximadamente 40 MPa, aún más preferiblemente, al menos aproximadamente 50 MPa y, con máxima preferencia, al menos aproximadamente 60 MPa.

45 Para determinadas aplicaciones (por ejemplo, coronas), la composición endurecida resultante es un sólido de tipo esmalte, preferiblemente que tiene una resistencia a la compresión de al menos aproximadamente 100 MPa.

50 Para determinadas aplicaciones (por ejemplo, coronas), la composición endurecida resultante es un sólido de tipo esmalte, preferiblemente que tiene un módulo de flexión de al menos aproximadamente 1000 MPa. Además, la resistencia a la flexión es preferiblemente de al menos 80 MPa. El módulo de flexión es de forma típica no superior a 15.000 MPa. Además, la resistencia a la flexión es de forma típica no superior a 200 MPa.

55 Las composiciones endurecibles descritas en la presente memoria incluyen un sistema de resinas polimerizable (por ejemplo, exento de radicales libres). El sistema de resinas incluye una o más resinas orgánicas endurecibles capaces de formar un material endurecible que tiene suficiente resistencia y estabilidad hidrolítica para hacerlo adecuado para usar en el medio oral. La composición no curada utilizada en la presente invención comprende un sistema de resinas que comprende una resina semicristalina polimerizable por radicales libres que tiene un peso molecular no superior a 3000 g/mol.

60 En la presente memoria, una resina incluye uno o más monómeros, oligómeros y/o polímeros polimerizables, incluidas combinaciones de los mismos. Aunque en este contexto se utilizan tanto oligómeros como polímeros, los términos "polímero" y "polimérico" se utilizan en la presente memoria en referencia a todo material que tiene 2 o más unidades repetitivas, englobando de ese modo los oligómeros. Por lo tanto, salvo que se especifique de otro modo, los polímeros incluyen oligómeros. Además, el término polímero se utiliza en la presente memoria englobando

65

tanto homopolímeros como copolímeros, y el término copolímero se utiliza en la presente memoria englobando materiales con dos o más unidades repetitivas diferentes (es decir, copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros).

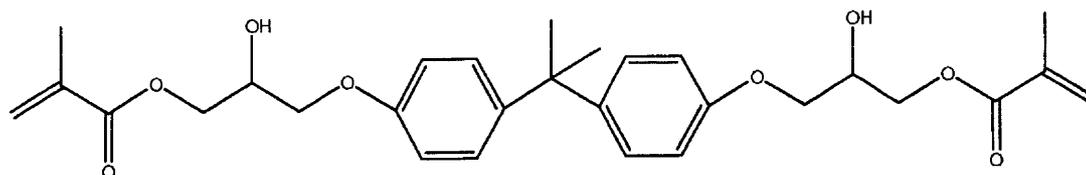
5 Una resina orgánica preferida es endurecible (por ejemplo, polimerizable y/o reticulable), preferiblemente mediante un mecanismo por radicales libres e incluye monómeros, oligómeros y/o polímeros. El sistema de resinas incluye un componente reactivo (es decir, un componente capaz de experimentar polimerización y/o reticulación), que puede ser o no cristalino. Los sistemas de resinas que incluyen componentes reactivos no cristalinos pueden incluir de forma opcional un componente cristalino, que puede ser o no ser reactivo.

10 Preferiblemente, al menos algunos de los componentes de resina incluyen insaturación etilénica y son capaces de experimentar polimerización mediante adición (por radicales libres). Una resina adecuada preferiblemente incluye al menos un monómero etilénicamente insaturado (es decir, incluye al menos un doble enlace carbono-carbono).

15 La resina polimerizable de la composición dental descrita en la presente memoria comprende al menos un monómero aromático de tipo multi (met)acrilato. La selección de componentes de la resina polimerizable y la concentración de éstos se escogen generalmente para minimizar la contracción por polimerización. La composición dental descrita en la presente memoria comprende de forma típica al menos un monómero aromático de tipo di(met)acrilato.

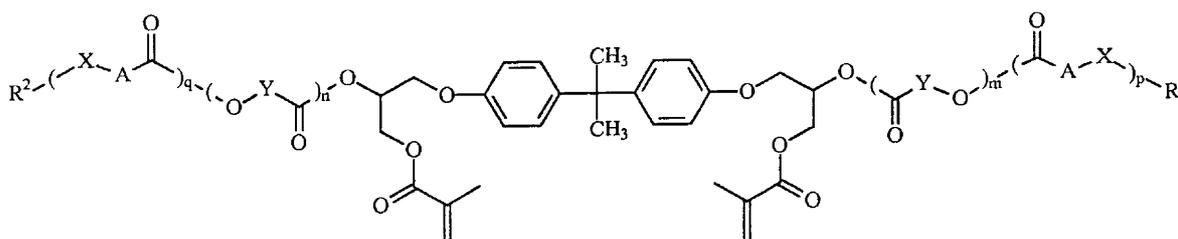
20 La contracción por polimerización se puede determinar mediante diversos métodos tales como la contracción de Watts que mide el cambio volumétrico posterior al curado. Composiciones dentales de baja contracción volumétrica (por ejemplo, de obturación) preferidas (útiles para materiales de restauración tales como empastes y coronas) descritas en la presente memoria presentan de forma típica un contracción de Watts inferior a 2,5 %. En realizaciones preferidas, la contracción de Watts de la composición dental de obturación es inferior a 2,0 %, o 1,9 %, o 1,8 %, o 1,7 % o 1,6 %.

25 En algunas realizaciones, el monómero de multi (met)acrilato se deriva de un monómero de bisfenol A tal como 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropoxi)fenil]propano (BisGMA). Una estructura representativa del BisGMA se representa del siguiente modo, y tiene un peso molecular (es decir, calculado) de aproximadamente 512 g/mol:



30 Otra clase de monómeros derivados del bisfenol A son monómeros de multi(met)acrilato (por ejemplo, que tiene restos de (met)acrilato en cadenas laterales) tales como los descritos en W02008/08288.

35 Estos monómeros de multi(met)acrilato ramificado pueden tener la fórmula general



40 en donde cada X representa de forma independientemente un átomo de oxígeno (O) o un átomo de nitrógeno (N); Y y A representan cada uno independientemente un grupo orgánico, y R¹ representa -C(O)C(CH₃)=CH₂, y/o (ii) q = 0 y R² representa -C(O)C(CH₃)=CH₂; m = de 1 a 5; n = de 0 a 5; p y q son independientemente 0 o 1; y R¹ y R² representan cada uno de ellos independientemente H, -C(O)CH=CH₂, o -C(O)C(CH₃)=CH₂. En algunas realizaciones, tales como las descritas en WO2008/08288, Y no representa -NHCH₂CH₂- si (i) p = 0.

45 Sin embargo, se describen monómeros de tipo multi (met)acrilato ramificados (por ejemplo, restos de (met)acrilato en cadenas laterales) que tienen uniones de tipo uretano en EP-2008636.

En realizaciones favorecidas, al menos un R¹ o R² es -C(O)CH=CH₂, o -C(O)C(CH₃)=CH₂.

50 Cuando la composición dental comprende un monómero de tipo multi- (met)acrilato de baja contracción derivado de bisfenol A, la composición de restauración dental puede estar exenta de monómero aromático de multi(met)acrilato distinto tal como monómeros de bifenil di(met)acrilato.

En otras realizaciones, el sistema de resinas polimerizable puede ser monómero o monómeros libres derivados de bisfenol A. Por ejemplo, el monómero de baja contracción volumétrica puede ser un monómero de di- o tri-(met)acrilato isocianurato, tal como los descritos en la solicitud provisional núm. de serie 61/319534, presentada el 31 de marzo de 2010.

El sistema de resinas polimerizable puede comprender de forma opcional otros componentes polimerizables. Ejemplos de componentes de resina polimerizables adecuados incluyen: mono-, di-, o poli- (met)acrilatos (incluidos acrilatos y metacrilatos) tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de estearilo, acrilato de alilo, mono- y diacrilato de glicerol, triacrilato de glicerol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de 1,3-propanodiol, dimetacrilato de 1,3-propanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de 1,2,4-butanotriol, diacrilato de 1,4-ciclohexanodiol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, hexaacrilato de sorbitol, bis(1-(2-acriloxi))-p-etoxifenildimetilmetano, bis(1-(3-acriloxi-2-hidroxi))-p-propoxifenildimetilmetano, trimetacrilato de tris(hidroxiethylisocianurato), metacrilato de 2-hidroxiethyl, metacrilato de 2-hidroxiisopropilo, metacrilato de tetrahydrofurfurilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (por ejemplo, Bis-EMA6), dimetacrilato de polietilenglicol, los bis-acrilatos y bis-metacrilatos de polietilenglicoles de peso molecular 200-500, mezclas copolimerizables de monómeros acrilados tales como los de la patente US-4.652.274 (Boettcher y col.), y oligómeros acrilados tales como los de la patente US-4.642.126 (Zador y col.); amidas insaturadas tales como (met)acrilamidas (es decir, acrilamidas y metacrilamidas), metilen bis-acrilamida, metilen bis-metacrilamida, 1,6-hexametilen bis-acrilamida, dietilentriamin-tris-acrilamida, y metacrilato de beta-metacrilamidoethyl, acrilamida de diacetona, y metacrilamida de diacetona; (met)acrilatos de uretano; y compuestos vinílicos tales como el estireno, el ftalato de dialilo, el succinato de divinilo, el adipato de divinilo, y el divinilftalato. Si se desea, en el sistema de resinas se pueden utilizar mezclas de dos o más de dichos materiales.

En algunas realizaciones, la composición de restauración dental comprende un monómero de di(met)acrilato aromático de baja contracción tal como el BisGMA en combinación con uno o más monómeros diferentes (por ejemplo, metacrilato) polimerizables mediante radicales libres. En determinadas realizaciones, los otros componentes endurecibles pueden incluir dimetacrilato de diuretano (UDMA), dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), y dimetacrilato de bisfenol A etoxilado como se describe en la patente US-6.030.606 (Holmes), denominado también en la presente memoria "Bis-EMA6"; y 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloloxipropoxi)fenil]propano (Procrilato). En algunas realizaciones, la composición de restauración dental comprende BisGMA en combinación con dimetacrilato de bisfenol A etoxilado y dimetacrilato de diuretano.

La concentración de los otros monómeros (incluida la resina semicristalina como se describirá posteriormente) es generalmente no superior al 20 % en peso o al 15 % en peso con respecto al peso total de la composición. En algunas realizaciones, la concentración es inferior al 15 % en peso, o al 14 % en peso, o al 13 % en peso. En algunas realizaciones preferidas, la concentración es de forma típica inferior al 12 % en peso, o al 11 % en peso o al 10 % en peso. En otras realizaciones preferidas, la concentración es de forma típica inferior al 9 % en peso, o al 8 % en peso, o al 7 % en peso, o al 6 % en peso, o al 5 % en peso. La inclusión de un 1 % en peso, o un 2 % en peso, o un 3 % en peso de otros monómeros que tienen un peso molecular inferior al del BisGMA puede hacer aumentar la velocidad de polimerización del artículo o composición dental durante el curado.

Preferiblemente, la cantidad total del sistema de resinas polimerizable (orgánico) es de al menos aproximadamente el 10 % en peso, más preferiblemente, al menos aproximadamente el 12 % en peso y, con máxima preferencia, al menos aproximadamente el 14 % en peso, con respecto al peso total de la composición. Preferiblemente, la cantidad total del sistema de resinas es no superior a aproximadamente el 30 % en peso, más preferiblemente, no superior a aproximadamente el 25 % en peso. En realizaciones favorecidas, la cantidad total de resina polimerizable es inferior al 25 % en peso, o al 24 % en peso, o al 23 % en peso, o al 22 % en peso, o al 21 % en peso, o al 20 % en peso.

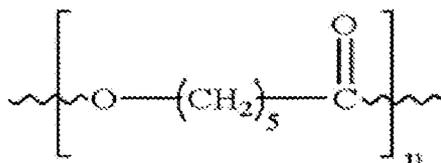
Los componentes arriba indicados son de forma típica no cristalinos (es decir, amorfos). El sistema de resinas polimerizable también incluye un componente cristalino para conferir la estructura tridimensional no covalente para mantener la forma previamente adquirida inicial. Este componente cristalino puede o puede no tener un grupo reactivo capaz de experimentar polimerización (incluida también la reticulación). Preferiblemente, el componente cristalino es polimerizable. Preferiblemente, el componente cristalino es polimérico (incluido oligomérico). Más preferiblemente, el componente cristalino es un material polimérico polimerizable.

"Cristalino" significa que el material presenta un punto de fusión cristalino a 20 °C o superior cuando se mide en la composición mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). La temperatura máxima de la endoterma observada se toma como el punto de fusión cristalino. La fase cristalina incluye múltiples entramados en los que el material adopta una conformación en la que hay un registro altamente ordenado en restos químicos adyacentes de los que está construido el material. La disposición (orientación de orden bajo) dentro del entramado es altamente regular tanto en sus aspectos químicos como geométricos.

En la presente invención, el sistema de resinas polimerizable comprende un componente semicristalino. Un componente semicristalino de forma típica comprende segmentos largos de cadenas poliméricas que aparecen tanto en estados o fases amorfas como cristalinas a 20 °C o más. La fase amorfa se considera como una masa enredada al azar de cadenas poliméricas. El patrón de difracción por rayos X de un polímero amorfo es un halo difuso indicativo de ausencia de orden

en la estructura polimérica. Los polímeros amorfos muestran un comportamiento de ablandamiento a la temperatura de transición vítrea, pero no una fusión verdadera ni transición de primer orden. Un material en estado semicristalino muestra puntos de fusión característicos, por encima de los cuales los entramados cristalinos se desordenan y pierden rápidamente su identidad. El patrón de difracción por rayos X de dichos materiales "semicristalinos" se distingue generalmente por sus anillos concéntricos o por una serie simétrica de puntos, que son indicativos de la naturaleza del orden cristalino.

El material semicristalino se deriva preferiblemente de un polímero de poliéster que comprende unidades repetitivas de policaprolactona. El homopolímero de policaprolactona (PCL) es un poliéster biodegradable con un punto de fusión bajo de aproximadamente $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una temperatura de transición vítrea de aproximadamente $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. El PCL se puede preparar mediante polimerización por apertura de anillos de ϵ -caprolactona utilizando un catalizador tal como el octanoato estano, formando unidades repetitivas de policaprolactona que tienen la siguiente estructura general:



PoliCaprolactona

Los polímeros de policaprolactona utilizados en la presente memoria se derivan de forma típica de dioles de poliéster lineales derivados de caprolactona. Un diol de poliéster lineal adecuado de caprolactona es Capa™ 2125, que tiene valores de hidroxilo de 90 mg KOH/g.

En una realización favorecida, la resina semicristalina polimerizable por radicales libres utilizada en la presente memoria se deriva de un diol de policaprolactona que tiene un punto de fusión de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A continuación se hacen reaccionar los grupos hidroxilo primarios con un compuesto de (met)acrilato reactivo frente al hidroxilo tal como (met)acrilato de isocianatoalquilo (por ejemplo, metacrilato de 2-isocianatoetilo), cloruro de metacrilato, o anhídrido metacrílico para convertir el grupo hidroxilo en grupos polimerizables por radicales libres (por ejemplo, (met)acrilato).

El componente semicristalino polimerizable por radicales libres (por ejemplo, el producto de reacción de policaprolactona diol y (met)acrilato de isocianatoalquilo) tiene un peso molecular promedio en número (medido según el método de ensayo descrito en los ejemplos) no superior a 3000 g/mol. En algunas realizaciones, el peso molecular promedio en número del componente semicristalino polimerizable por radicales libres es no superior a 2700 g/mol o 2600 g/mol o 2500 g/mol. El peso molecular es de forma típica al menos aproximadamente 400 g/mol o 500 g/mol. En algunas realizaciones favorecidas, el componente semicristalino tiene un peso molecular promedio en número de al menos 1000 g/mol.

La concentración de componente o componentes semicristalinos (por ejemplo, resina de (met)acrilato de policaprolactona) en la composición dental total es de al menos aproximadamente 0,5 % en peso o 1,0 % en peso, con respecto al peso total de la composición. Preferiblemente, la cantidad total de componente semicristalino es no superior a aproximadamente el 15 % en peso. En algunas realizaciones, la cantidad total de componentes semicristalinos es no superior al 10 % en peso o al 8 % en peso. En algunas realizaciones, la concentración de componente semicristalino varía de aproximadamente el 0,8 % en peso a aproximadamente el 2,5 % en peso. En otras realizaciones, la concentración de componente semicristalino es de al menos el 3,0 % o el 3,5 % en peso y, de forma típica, no superior al 6,0 % en peso, o al 5,5 % en peso, o al 5,0 % en peso.

En algunas realizaciones preferidas, el componente semicristalino es el único componente cristalino de la composición dental. En esta realización, la composición dental está exenta de componentes cristalinos que no son semicristalinos. En otras realizaciones, el componente semicristalino se puede emplear en combinación con otros componentes cristalinos. En esta última realización, el componente semicristalino es el componente cristalino principal, es decir, al menos un 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % o más de la concentración total de componentes cristalinos. Cuando se emplea un componente cristalino en combinación con un componente semicristalino, el componente cristalino puede tener también un peso molecular promedio en número no superior a 2000 g/mol. De forma alternativa, el componente cristalino puede tener también un peso molecular promedio en número más alto, de hasta 5000 g/mol o 10.000 g/mol. La cantidad total de componente cristalino y semicristalino está de forma típica en el intervalo antes descrito con respecto a la concentración de componente o componentes semicristalinos en la composición dental.

Los monómeros cristalinos adecuados para usar en el sistema de resinas incluyen monómeros que contienen grupos uretano, éter, éster, amida, imida, o combinaciones de los mismos. Los monómeros cristalinos preferidos contienen grupos reactivos capaces de experimentar polimerización y/o reticulación. Son especialmente preferidos los monómeros con funcionalidad reactiva superior a uno.

Los polímeros cristalinos (incluidos oligómeros) adecuados para usar en el sistema de resinas pueden tener un segmento de cadena principal (es decir, lineal) cristalina o colgante (es decir, cadena lateral). Los materiales

preferidos contienen también grupos reactivos capaces de experimentar polimerización y/o reticulación. Son especialmente preferidos los oligómeros cristalinos o prepolímeros con una funcionalidad reactiva de al menos dos.

5 Ejemplos de materiales cristalinos adecuados que tienen segmentos de cadena principal o central cristalizables incluyen, aunque no de forma limitativa, poliésteres (incluidos policaprolactonas), poliéteres, politioéteres, poliarilalquilenos, polisilanos, poliamidas, poliolefinas (preferiblemente, formados de olefinas inferiores, por ejemplo, C₂-C₃), y poliueratanos. En las patentes US-7.674.850 y US-7.816.423 se describen diversos materiales cristalinos.

10 Los componentes cristalinos, incluido el componente semicristalino cristaliza al menos en parte a una temperatura superior a la temperatura ambiente (es decir, de 20 °C a 25 °C). Dicha cristalinidad, que se puede proporcionar mediante la agregación de restos cristalizables presentes en el componente (por ejemplo, cuando el componente es un polímero, en la cadena central (es decir, cadena principal) o restos colgantes (es decir, cadenas laterales) del componente), se puede determinar mediante métodos cristalográficos, calorimétricos, o dinámicos/mecánicos bien conocidos. Para los fines de la presente invención, este componente transmite al sistema de resinas al menos una temperatura de fusión (T_m) medida experimentalmente (por ejemplo, mediante DSC) superior a aproximadamente 20 °C. Preferiblemente, este componente transmite una T_m al sistema de resinas de aproximadamente 30 °C-100 °C. Si se utiliza más de un material cristalino en el componente cristalino, se puede observar más de un punto de fusión distinto.

20 El sistema de resinas polimerizable puede comprender de forma opcional un organogelador como se describe en el documento US2009/0305196. Sin embargo, las propiedades deseadas se pueden lograr cuando la composición dental está exenta de organogelador.

25 Las composiciones dentales descritas en la presente memoria comprenden una cantidad principal de carga. La carga es generalmente adecuada (no tóxica) para usar en la boca. La carga puede ser radioopaca, radiotransparente, o no radioopaca

Las cargas inorgánicas, como se utilizan en aplicaciones dentales, son de forma típica de naturaleza cerámica.

30 Son ejemplos de cargas inorgánicas adecuadas materiales naturales o sintéticos tales como el cuarzo, nitruros (por ejemplo, el nitruro de silicio), vidrios derivados de, por ejemplo, Ce, Sb, Sn, Zr, Sr, Ba, o Al, sílice coloidal, feldespato, vidrio de borosilicato, caolín, talco, titanía, y vidrio de cinc, cargas de circonia-sílice; y cargas con bajo grado de dureza Mohs tales como las descritas en la patente US-4.695.251 (Randklev). Las partículas de carga nanoscópicas están compuestas de forma típica de sílice, alúmina, circonia, titanía, o mezclas de estos materiales entre sí.

35 El sistema de carga comprende cargas nanoscópicas. Debido a su pequeño tamaño, alta superficie específica, y enlaces de hidrógenos asociados, se sabe que estos materiales se ensamblan formando redes agregadas. Los materiales de este tipo (materiales "nanoscópicos") tienen tamaños de partículas promedio (es decir, la mayor dimensión, por ejemplo, diámetro, de material no agregado) inferior a 200 nanómetros (nm). Preferiblemente, el material en forma de partículas nanoscópico tiene un tamaño de partícula primario medio de al menos aproximadamente 2 nanómetros (nm) y, preferiblemente, de al menos aproximadamente 7 nm. Preferiblemente, el material en forma de partículas nanoscópico tiene un tamaño de partícula primario medio de no más de aproximadamente 50 nm y, más preferiblemente, no más de aproximadamente 20 nm. La superficie específica promedio de dicha carga es preferiblemente de al menos aproximadamente 20 metros cuadrados por gramo (m²/g), más preferiblemente, al menos aproximadamente 50 m²/g y, con máxima preferencia, al menos aproximadamente 100 m²/g.

45 La composición no curada utilizada en la presente invención comprende una o más cargas en forma de partículas nanoscópicas adicionales presentes en una cantidad comprendida del 15 % en peso al 30 % en peso.

50 El sistema de carga comprende nanopartículas en forma de nanoagregados, es decir, un grupo de dos o más partículas asociadas mediante fuerzas intermoleculares relativamente débiles que hacen que las partículas se agrupen, incluso cuando se dispersan en una resina endurecible. Los nanoagregados preferidos pueden comprender un agregado esencialmente amorfo de partículas no pesadas (por ejemplo, sílice), y óxido de metales pesados (es decir, que tienen un número atómico superior a 28) amorfos tales como la circonia. Los partículas del nanoagregado tienen un diámetro promedio inferior a 100 nm. Las cargas de nanoagregado adecuadas se describen en la patente US-6.730.156 (Sherman y col.).

60 Las composiciones dentales utilizadas en la presente invención comprenden al menos un 50 % en peso de nanoagregados (por ejemplo, de sílice/circonia). La concentración de nanoagregados (por ejemplo, de sílice/circonia) de forma típica es no superior a aproximadamente el 65 % en peso.

En realizaciones favorecidas, la composición dental comprende una carga inorgánica nanoscópica (es decir, no asociada) en combinación con los nanoagregados (por ejemplo, de sílice/circonia). Dicha carga inorgánica nanoscópica comprende de forma típica nanopartículas de sílice.

Las composiciones dentales descritas en la presente memoria comprenden generalmente al menos un 15 % en peso de carga o cargas nanoscópicas (por ejemplo, de sílice). La concentración de carga nanoscópica (por ejemplo, de sílice) de forma típica es no superior a aproximadamente el 40 % en peso.

5 Sílices de tamaños nanométricos adecuadas son comercializadas por Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill.) con la denominación de producto NALCO COLLOIDAL SILICAS. Por ejemplo, se pueden obtener partículas de sílice preferidas utilizando los productos NALCO 1040, 1034A, 1060, 2327 y 2329.

10 Las partículas de sílice se obtienen preferiblemente a partir de una dispersión coloidal acuosa de sílice (es decir, un sol o acuosol). La sílice coloidal está de forma típica a una concentración de aproximadamente el 1 al 50 por ciento en peso en el sol de sílice. Los soles de sílice coloidales que se pueden utilizar en la preparación de las cargas se comercializan con diferentes tamaños coloidales, ver Surface & Colloid Science, vol. 6ª, ed. Matijevic, E., Wiley Interscience, 1973. Son soles de sílice preferidos para usar en la preparación de cargas los suministrados como dispersión de sílice amorfa en medio acuoso (como, por ejemplo, las sílices coloidales Nalco fabricadas por Nalco Chemical Company) y las que tienen una
15 baja concentración de sodio y se pueden acidificar mediante la mezcla de un ácido adecuado (por ejemplo, sílice coloidal Ludox fabricada por E. I. Dupont de Nemours & Co. o Nalco 2326 de Nalco Chemical Co.).

20 Preferiblemente, las partículas de sílice en el sol tienen un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 5-100 nm, más preferiblemente 10-50 nm y, con máxima preferencia, 12-40 nm. Un sol de sílice especialmente preferido es NALCO 2327.

La carga de tamaño nanométrico puede también incluir sílice ahumada. En algunas realizaciones, la sílice ahumada está presente en una cantidad que varía del 1 % en peso o del 2 % en peso hasta el 5 % en peso.

25 Preferiblemente, la cantidad total de carga nanoscópica (incluido el nanoagregado) es superior al 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición. Preferiblemente, la cantidad total de sistema de carga no es superior a aproximadamente el 95 % en peso y, más preferiblemente, no superior a aproximadamente el 80 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

30 El sistema de carga puede incluir de forma opcional otras cargas. Dichas otras cargas opcionales pueden ser en forma de partículas o de naturaleza fibrosa. Las cargas en forma de partícula se pueden definir generalmente como cargas que tienen una relación de longitud a anchura, o relación de aspecto, de 20:1 o inferior, y más habitualmente de 10:1 o inferior. Las fibras se pueden definir como cargas con relaciones de aspecto superiores a 20:1, o más habitualmente superiores a 100:1. La forma de las partículas puede variar, con formas que van de
35 esféricas a elipsoidales, o más planas, tales como copos o discos. Las propiedades macroscópicas pueden ser altamente dependientes de la forma de las partículas de carga, especialmente la uniformidad de la forma.

40 La carga en forma de partículas está finalmente dividida y tiene un tamaño de partículas promedio (preferiblemente, el diámetro) inferior a aproximadamente 10 micrómetros (es decir, micras). La carga puede tener una distribución de tamaño de partícula unimodal o polimodal (por ejemplo, bimodal).

45 La carga opcional puede ser un material inorgánico, como se ha descrito previamente. También puede ser un material orgánico reticulado insoluble en la resina polimerizable, y está opcionalmente llena de carga inorgánica. Ejemplos de partículas de carga orgánicas adecuadas incluyen policarbonatos, poliepóxidos, y similares pulverizados llenos o no llenos. Son partículas de carga preferidas el cuarzo, la sílice submicrométrica y micropartículas no vítreas del tipo descrito en la patente US-4.503.169 (Randklev). También se pueden utilizar mezclas de estas cargas, así como cargas combinadas obtenidas a partir de materiales orgánicos e inorgánicos.

50 Las superficies de las partículas de carga inorgánica se tratan de forma típica con un tratamiento de superficie, tal como un agente de acoplamiento a silanos, para mejorar la unión entre la carga y el sistema de resinas. El agente de acoplamiento puede estar funcionalizado con grupos de curado reactivos, tales como acrilatos, metacrilatos, y similares.

55 Las partículas de carga compuestas de sílice, alúmina, circonia, titania, o mezclas de dichos materiales son habitualmente hidrófilas, debido a la presencia de grupos hidroxilo de superficie. Sin embargo, los materiales de carga se modifican de forma típica tratándolos con agentes apropiados, para hacer que la superficie sea cada vez más hidrófila.

60 La carga nanoscópica (incluidos los nanoagregados) se somete de forma típica a un tratamiento de superficie con un agente de acoplamiento organometálico para mejorar la unión entre la carga y la resina. El agente de acoplamiento organometálico puede estar funcionalizado con grupos de curado reactivos, tales como acrilatos, metacrilatos, grupos vinilo y similares.

Los compuestos organometálicos copolimerizables adecuados pueden tener la fórmula general:



en donde m es 0 o 1,

R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

5 A es un ligando orgánico divalente, y

n es de 1 a 3.

10 Los agentes de acoplamiento preferidos incluyen gama-metacriloxipropiltrimetoxisilano, gama-mercaptopropiltriethoxisilano, gama-aminopropiltrimetoxisilano, y similares.

15 La modificación de superficie se puede llevar a cabo tanto después de mezclar con los monómeros como tras el mezclado. De forma típica se prefiere combinar los compuestos de tratamiento de superficie de tipo organosilano con nanopartículas antes de incorporarlos a la resina. La cantidad necesaria de modificador superficial depende de varios factores tales como el tamaño de partícula, el tipo de partícula, el peso molecular del modificador y el tipo de modificador. En general, se prefiere que aproximadamente una monocapa de modificador se una a la superficie de la partícula.

En algunas realizaciones, la sílice ahumada no comprende modificación de superficie.

20 Las composiciones también contienen un sistema iniciador, por ejemplo, un iniciador o una mezcla de dos o más iniciadores, que son adecuados para el endurecimiento (por ejemplo, polimerización y/o reticulación) del sistema de resinas, como se describe en las patentes US-7.674.850 y US-7.816.423. Los iniciadores son preferiblemente iniciadores de radicales libres, que se pueden activar de diversos modos, por ejemplo, mediante calor y/o radiación. Por lo tanto, por ejemplo, el sistema iniciador puede ser un sistema iniciador térmico (por ejemplo, compuestos azo y peróxidos), o un sistema fotoiniciador. Preferiblemente, el sistema iniciador incluye uno o más fotoiniciadores. Más preferiblemente, el sistema iniciador incluye al menos una sustancia activa fotoiniciadora en la región espectral de aproximadamente 300 nanómetros (nm) a aproximadamente 1200 nm y capaz de promover la polimerización y/o reticulación por radicales libres de restos etilénicamente insaturados tras la exposición a luz de longitud de onda e intensidad adecuadas. Se puede utilizar una amplia variedad de dichos fotoiniciadores. El fotoiniciador preferiblemente es soluble en el sistema de resinas. Preferiblemente, son suficientemente estables durante el almacenamiento y exentos de coloración indeseada para permitir un almacenamiento y uso en condiciones de operación dental y de laboratorio típicas. Se prefieren los fotoiniciadores visibles a la luz.

35 Un tipo de iniciador (es decir, sistema iniciador) adecuado se describe en la patente US-5.545.676 (Palazzotto y col.), que incluye un sistema fotoiniciador de tres componentes o ternario. Dicho sistema incluye una sal de yodonio, por ejemplo, una sal de diariliodonio, que puede ser una sal simple (por ejemplo, que contiene un anión tal como Cl⁻, Br⁻, I⁻, o C₂H₅SO₃⁻) o una sal compleja de metal (por ejemplo, que contiene SbF₆⁻ o AsF₆⁻). Si se desea, se pueden usar mezclas de sales de yodonio. El segundo componente en este sistema fotoiniciador ternario es un sensibilizador, que es capaz de absorber luz en el intervalo de longitudes de onda de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 1.200 nm. El tercer componente en este sistema fotoiniciador ternario es un donante electrónico e incluye aminas (incluidos aminoaldehídos y aminosilanos u otras aminas como se describe para el primer sistema iniciador), amidas (incluidas fosoramidas), éteres (incluidos tioéteres), ureas (incluidas tioureas), ferroceno, ácidos sulfínicos y sus sales, sales de ferrocianuro, ácido ascórbido y sus sales, ácido ditiocarbámico y sus sales, sales de xantanos, sales de ácido etilendiaminotetraacético y sales de ácido tetrafenilborónico.

45 Ejemplos de sensibilizantes adecuados para utilizar en un sistema fotoiniciador ternario incluyen cetonas, tintes de cumarina (por ejemplo, cetocumarinas), tintes de xanteno, tintes de acridina, tintes de tiazol, tintes de tiacina, tintes de oxacina, tintes de azina, tintes de aminocetona, porfirinas, hidrocarburos policíclicos aromáticos, compuestos de aminoestirilcetona con sustituciones en posición para, aminotriariluretanos, merocianinas, tintes de escuarilio y tintes de piridinio. Son sensibilizantes preferidos las cetonas (por ejemplo, monocetonas o alfa-cetonas), las cetocumarinas, las aminoarilcetonas, y compuestos de aminoestirilcetona con sustituciones en posición para. Los ejemplos de sensibilizantes de luz visible especialmente preferidos incluyen alcanforquinona, glioxal, biacetilo, 3,3,6,6-tetrametilciclohexanodiona, 3,3,7,7-tetrametil-1,2-cicloheptanodiona, 3,3,8,8-tetrametil-1,2-ciclooctanodiona, 3,3,18,18-tetrametil-1,2-ciclooctadecanodiona, dipivalóilo, bencilo, furilo, hidroxibencilo, 2,3-butanodiona, 2,3-pentanodiona, 2,3-hexanodiona, 3,4-hexanodiona, 2,3-heptanodiona, 3,4-heptanodiona, 2,3-octanodiona, 4,5-octanodiona, y 1,2-ciclohexanodiona. De estos, la alcanforquinona es el sensibilizante más preferido.

60 Iniciadores inducidos por luz visible preferidos incluyen alcanforquinona combinada con un donante de hidrógeno adecuado (por ejemplo, una amina como las descritas anteriormente para el primer sistema iniciador) y, de forma opcional, una sal simple o de metal compleja, halometil-s-triacina sustituida con cromóforo, o halometil oxadiazol. Los fotoiniciadores inducidos por luz visible especialmente preferidos incluyen combinaciones de una alfa-dicetona, por ejemplo, alcanforquinona con donantes de hidrógeno adicionales y, de forma opcional, una sal de diariliodonio, por ejemplo, cloruro, bromuro, yoduro o hexafluorofosfato de difeniliodonio.

65 Iniciadores de polimerización inducidos por luz ultravioleta preferidos incluyen cetonas, tales como éteres de bencilo y benzoína, acrilóinas, y acrilóina. Iniciadores de polimerización inducida por luz ultravioleta preferidos

incluyen 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona comercializada con la denominación de producto IRGACURE 651 y benzoimetiléter (2-metoxi-2-fenilacetofenona), ambos de Ciba Speciality Chemicals Corp., Tarrytown, NY.

5 En la técnica se conocen diversos iniciadores diferentes de los anteriores, por ejemplo, los descritos en la patentes US-7.674.850 y US-7.816.423.

10 El sistema iniciador está presente en una cantidad suficiente para proporcionar el grado deseado de endurecimiento (por ejemplo, polimerización y/o reticulación). En el caso de un fotoiniciador, dicha cantidad dependerá en parte de la fuente de luz, el espesor de la capa que debe exponerse a energía radiante y el coeficiente de extinción del fotoiniciador. Preferiblemente, el sistema iniciador está presente en una cantidad total de al menos aproximadamente el 0,01 % en peso, más preferiblemente, al menos aproximadamente el 0,03 % en peso y, con máxima preferencia, al menos aproximadamente el 0,05 % en peso, con respecto al peso de la composición. Preferiblemente, el sistema iniciador está presente en una cantidad total no superior a aproximadamente el 10 % en peso, más preferiblemente, no superior a aproximadamente el 5 % en peso y, con máxima preferencia, no superior a aproximadamente el 2,5 % en peso, con respecto al peso de la composición.

20 Las composiciones pueden contener de forma opcional un sistema tensioactivo, es decir, un tensioactivo o una mezcla de dos o más tensioactivos. Dichos tensioactivos, cuando se usan en cantidades pequeñas pueden interaccionar con otros componentes de la composición, tales como material de carga inorgánico, para mejorar la formación de una estructura tridimensional no covalente. Dichos tensioactivos pueden ser no iónicos, aniónicos, o catiónicos. El tensioactivo o tensioactivos pueden ser copolimerizables con el sistema de resinas o no copolimerizables. Una consideración en la elección de un tensioactivo que se puede utilizar es el grado en que los ingredientes del sistema son capaces de participar en enlaces de hidrógeno. Las propiedades deseadas se pueden lograr cuando la composición dental está exenta de tensioactivo.

25 La composición puede incluir de forma adicional agentes opcionales tales como colorantes (por ejemplo, pigmentos utilizados de forma convencional para el ajuste del tono), agentes aromatizantes, medicamentos, estabilizantes (tales como BHT), modificadores de la viscosidad, y similares. Dichos agentes pueden incluir de forma opcional funcionalidad reactiva para que se copolimericen con la resina.

30 La combinación de resina semicristalina y sistema de carga de nanoagregado, como se describe en la presente memoria, imparte propiedades mejoradas a la composición dental, artículos dentales, y métodos.

35 Se ha descubierto que la composición de restauración dental y los artículos descritos en la presente memoria presentan propiedades mejoradas.

40 En algunas realizaciones, las composiciones curadas y los artículos curados presentan una mayor resistencia al manchado. En algunas realizaciones, el cambio de color (es decir, Delta E*) puede ser de 1 o 2 unidades menos que para un control (por ejemplo, EC-1) cuando se determina en una solución de café al 15 % a 37 °C durante 3 días. En otra realización, el cambio de color puede ser de 3, 4, 5, 6, o 7 unidades menos que en el caso de un control (por ejemplo, EC-2).

45 En algunas realizaciones, los artículos formado previamente no curados presentan un mejor manejo, es decir "buen manejo", determinado por el método de ensayo descrito en los siguientes ejemplos.

50 En algunas realizaciones, las composiciones curadas y artículos curados presentaron un resultado mejorado de desgaste a 3 cuerpos determinado mediante el método de ensayo descrito en los ejemplos siguientes. En realizaciones preferidas, la relación de desgaste fue de 0,5 o menos. La relación de desgaste es de forma típica de al menos 0,1 o 0,2.

55 Se puede conferir a las composiciones diversas formas (por ejemplo, moldeando) tales como formas tridimensionales, láminas formadas previamente, bandejas en forma de arco, cordones, botones, bandas tejidas o no tejidas, y similares. Se puede dar forma (para obtener una primera forma) de diversos modos, incluido, por ejemplo, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, termoconformado, conformado al vacío, compresión, calandrado y procesamiento de bandas utilizando rodillos. De forma típica, una forma semiacabada se conforma utilizando un molde con una impresión positiva y negativa.

60 Los artículos a los que se ha dado forma se pueden vender individualmente en múltiples unidades, preferiblemente envasados de modo que queden protegidos del calor y/o la luz que pueden activar el sistema iniciador contenido en la composición.

65 Generalmente, se selecciona un artículo formado previamente de tamaño y forma (la primera forma) adecuados y se adapta su forma a una temperatura de aproximadamente 15 °C a 38 °C (preferiblemente, de aproximadamente 20 °C a 38 °C, lo que engloba temperaturas ambiente típicas y temperaturas del cuerpo y, más preferiblemente, a temperatura ambiente). Este proceso de obtención de forma se puede hacer mediante diversos métodos, incluida la aplicación de presión con los dedos o un instrumento de preferencia (por ejemplo, operación manual de instrumento compuesto dental), recortando, cortando, esculpiendo, triturando, etc. Una vez alcanzada la forma adaptada deseada, el artículo se

endurece (por ejemplo, se cura) exponiéndolo a calor/radiación para producir la activación del sistema iniciador, lo que se puede hacer tanto en una sola etapa como en múltiples etapas con etapas sucesivas de adaptación de forma intercaladas. Una o más de dichas etapas se pueden efectuar en atmósfera inerte sin oxígeno o al vacío. Tras las etapas para dar forma final y de endurecimiento, la forma del artículo endurecido se puede modificar adicionalmente triturando, recortando, etc., si se desea. Una vez obtenida su forma adaptada final, el artículo se puede pulir, pintar, o someter a otro tipo de tratamiento de superficie, si es necesario para la aplicación prevista. Preferiblemente, los artículos con forma adaptada final preparados a partir de las composiciones no necesitan material de recubrimiento a modo de carilla estética adicional (por ejemplo, un segundo material que proporcione un aspecto o propiedad deseados). La aplicación prevista puede requerir montado, ligado, u otra forma de unir el artículo curado de forma adaptada a un segundo objeto de forma adhesiva, mecánica, o mediante una combinación de ambos.

Para la preparación de una corona dental (por ejemplo, provisional o permanente), se selecciona una forma y tamaño de una corona formada previamente y la corona formada previamente se asienta sobre el diente preparado para determinar el grado de recorte y alteración de forma requeridos, de forma opcional haciendo marcas sobre la corona. La corona formada previamente se retira de la boca, se hacen los ajustes de forma y tamaño mediante corte, recorte, modificación de forma, etc., y se vuelve a asentar sobre la preparación del diente, donde se hacen ajustes de forma adicionales para proporcionar un ajuste adaptado óptimo, incluido un ajuste gingival, lateral y oclusal. A continuación, se puede endurecer la corona formada previamente y cuya forma se ha modificado, de forma típica exponiéndola a una luz de curado dental durante unos pocos segundos, si se desea, mientras está en la boca, y retirándola cuidadosamente de la boca y exponiéndola para el curado final a una luz de curado en una cámara de curado, de forma opcional en combinación con calor. De forma alternativa, la corona se puede curar completamente en la boca irradiándola con una luz de curado dental. Los ajustes finales se realizan triturando, recortando, etc., si es necesario, y la corona terminada se pule y limpia. La corona terminada se puede consolidar tal y como está o revestir con un material de resina adecuado antes de colocarla en la boca.

Los productos dentales autoportantes endurecibles de la presente invención se pueden envasar de forma individual o conjunta. Dicho material de envasado debe proteger dichos productos de condiciones que activarían el sistema iniciador y causarían por lo tanto un endurecimiento prematuro, lo que se podría producir, por ejemplo, por exposición a la luz en el caso de un fotoiniciador. Además, el material de envasado de forma opcional se adapta a las superficies del producto, proporcionando así una resistencia mecánica adicional para resistir daños durante su transporte. Por ejemplo, una corona o férula formada previamente se podría envasar en una capa de polietileno situada sobre todas sus caras. El polietileno proporciona una estructura mecánica y se puede sellar para evitar el contacto con el agua. Si el polietileno se cargara con un tinte apropiado, por ejemplo, negro de humo, la luz incidente se absorbería antes de que pudiera alcanzar el producto contenido. Si dicha capa de envasado es en cierto modo rígida, y si el material de envasado tiene una forma similar al artículo formado previamente de la invención, entonces el envasado podría mejorar la estabilidad dimensional del producto formado previamente durante su transporte y almacenamiento. En determinados casos, el envasado puede constituir por lo tanto una parte integral del sistema de producto.

La invención es también útil en diversas aplicaciones ortodónticas formadas previamente como se describe en WO 03/015720. Se puede modificar la forma de la composición descrita en la presente memoria hasta llegar a una configuración deseada *in vivo* y a continuación endurecerla *in situ* en la cavidad oral. De forma alternativa, se puede alterar la forma de la composición hasta llegar a una configuración deseada fuera de la cavidad oral utilizando, si se desea, un modelo de la estructura dental del paciente. Cuando la forma de la composición se modifica fuera de la cavidad oral, la composición se endurece preferiblemente antes de colocarla en la cavidad oral.

45 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar, pero no limitar, el ámbito de la presente invención. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Componente utilizado en la preparación de la composición dental endurecible		
Descripción química genérica	Número cass	Proveedor
IEM (metacrilato de 2-isocianatoetilo)	30674-80-7	Showa Denko, Japón
BisGMA (Bisfenol A metacrilato de diglicidiléter)	1565-94-2	Sigma-Aldrich, St. Louis, MO
BisEMA-6 (dimetacrilato bisfenol A etoxilado con seis moles, Sartomer CD-541)		Sartomer Co., Inc., Exton, PA
TEGDMA (dimetacrilato de trietilenglicol)		Sartomer
TPEG 990 (polímero de óxido de etileno)		Dow Chemical Co.
Procrilato (dimetacrilato de 2,2-bis-4-(3-hidroxi-propoxi-fenil)propano)	27689-12-9	Preparado como se describe en la solicitud WO 2006/020760
UDMA (dimetacrilato de diuretano)	72869-86-4	Dajac Laboratories, Trevose, PA
CAPA2125	36890-68-3	Solvay Chemical Co., Warrington, Reino Unido
CAPA2205	36890-68-3	Solvay Chemical Co., Warrington, Reino Unido
CAPA2200A		Solvay Chemical Co., Warrington, Reino Unido

Tone0230	36890-68-3	Dow Chemical Company, Midland, Michigan
BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol)	128-37-0	Sigma-Aldrich
Tinuvin R 796 (estabilizador UV polimerizable de benzotriazol)		Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY
Dilaurato de dibutilestaño		Sigma-Aldrich
Componentes del envase de fotoiniciador		
CPQ (alcanforquinona)		Sigma-Aldrich
EDMAB (benzoato de etil 4-(N,N-dimetilamino))		Sigma-Aldrich
DPIHFP (hexafluorofosfato de difenilyodonio)		Alpha Aesar, Ward Hill, MA
Pigmentos		
Dispersión de pigmento rojo (dispersión viscosa que contiene pigmento de óxido de hierro III rojo)		
Dispersión de pigmento blanco (dispersión viscosa que contiene pigmento de dióxido de rutilo titanio)		
Dispersión de pigmento negro (dispersión viscosa que contiene un pigmento óxido de hierro negro (Fe ₃ O ₄))		
Dispersión de pigmento amarillo (dispersión viscosa que contiene un pigmento de óxido de hierro III amarillo)		
Cargas inorgánicas		
nanoagregado de Zr/Si - Se refiere a carga de nanoagregado de circonia/sílice tratada con silano preparada esencialmente como se describe en la patente US-6.730.156 (Ejemplo Preparatorio A (líneas 51-64) y Ejemplo B (columna 25 línea 65 a columna 26 línea 40))		
20 nm Nanómetro de sílice - Se refiere a sílice nanométrica tratada con silano que tiene un tamaño de partículas nominal de aproximadamente 20 nanómetros, preparada esencialmente como se describe en la patente US-6.572.693 B1, (columna 21, líneas 63-67 para carga de partículas nanométricas de tipo 2)		
Cabosil M5 - Se refiere a sílice ahumada comercializada con la denominación de producto CAB-O-SIL M-5 de Cabot Corp., Boston, MA		
Carga S/T - Se refiere a carga de circonia sílice tratada con silano, preparada como se describe en las Columnas 15 y 16 de US-6624211		

Preparación de di(met)acrilatos de policaprolactona

5 A un bote de cristal de 32 oz. se añadieron aproximadamente 50 gramos de policaprolactona diol y aproximadamente 0,04 g de BHT y esta mezcla se calentó en un baño de aceite a 60 °C. Tras fundir toda la policaprolactona sólida y con agitación magnética se añadió 2 equivalentes molares de IEM (aproximadamente 7,8 g) en el transcurso de 15 minutos. Se añadió a la mezcla una gota (~0,02 g) de dilaurato de dibutilestaño (Aldrich). Esta reacción se continuó a 60 °C durante 12 horas. Los sólidos blancos resultantes se caracterizaron mediante IR y NMR y se confirmó que constituían los respectivos IEM de policaprolactona.

10 Prueba de cromatografía de permeación en gel (GPC)

15 Se añadieron aproximadamente 25,0 mg de cada muestra a 10,0 ml de tetrahidrofurano. Las soluciones se muestra se agitaron durante la noche y se filtraron con un filtro de jeringa de Teflon de 0,25 micras.

El análisis de GPC fue como se indica a continuación -

Instrumentación	Módulo de separaciones Waters Inc. 2695
Set de columna	Jordi Associates 500A (50 cm)
Eluyente	THF
Inyección	100 µL
Detector	Detector de índice de refracción Shimadzu RID-10A
Temperatura	35 °C

20 Los cálculos de peso molecular se basaron en la calibración hecha de poliestirenos de baja dispersidad en un intervalo de peso molecular de 266 a 5,95E+04. Los cálculos reales se completaron con el programa Cirrus GPC de Polymer Labs.

Se determinó que el peso molecular promedio en número (Mn) del di(met)acrilato de policaprolactona preparado a partir del diol de policaprolactona "CAPA 2125" era de 2270 g/mol según el método de ensayo arriba descrito.

25 Se determinó también el peso molecular promedio en número (Mn) de los di(met)acrilatos de policaprolactona de los ejemplos comparativos según el mismo método de ensayo. Se determinó que el peso molecular promedio en número (Mn) del di(met)acrilato de policaprolactona preparado a partir del diol de policaprolactona "CAPA 2205" era 3590 g/mol. Se

determinó que el peso molecular promedio en número (Mn) del di(met)acrilato de policaprolactona preparado a partir del diol de policaprolactona “Tone 230” era 2200 g/mol. Se determinó que el peso molecular promedio en número (Mn) del di(met)acrilato de policaprolactona preparado a partir del diol de policaprolactona “CAPA 2200A” era 2790 g/mol.

5 Preparación de composiciones de restauración dental curables

Los componentes indicados en la Tabla 1 se mezclaron del siguiente modo: los pigmentos se mezclaron inicialmente con los componentes de resina hasta obtener una mezcla uniforme, a continuación se añadió la carga y se mezcló la composición final hasta obtener una mezcla uniforme.

10

Ejemplos (EJ.) y Ejemplos comparativos (EC) (% en peso)

	EJ1	EJ2	EJ3	EJ4	EJ5	EC1	EC2
BisGMA	3,9189	3,7126	3,3001	14,4383	3,3001		10,5498
BisEMA6	6,8671	6,4972	5,7752	1,0313	5,7752		
TEGDMA	0,9798	0,9283	0,8250		0,8250		
UDMA	3,9189	3,7126	3,3001	1,0313	3,3001	12,9490	
Procrilato	3,9189	3,7126	3,3001		3,3001	4,3160	
CAPA2125- IEM	1,0226	2,0629	4,1257	4,1257			
CAPA2205- IEM						4,3160	
CAPA2200A- IEM					4,1257		
Tone 230-IEM							9,0960
TPEG990							0,6000
nanoagregado de SiO ₂ /ZrO ₂	55,7979	55,7979	55,7979	57,2451	55,7979	44,6400	
20 nm Nanómetro de sílice	19,5497	19,5497	19,5497	19,0817	19,5497	29,7600	
Cabosil M5	3,1392	3,1392	3,1392	2,1600	3,1392	3,0890	2,1698
Carga S/T							76,7302
Dispersión de pigmento rojo	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0040	0,0117
Dispersión de pigmento blanco						0,0400	0,1065
Dispersión de pigmento negro						0,0040	0,0002
Dispersión de pigmento amarillo	0,0430	0,0430	0,0430	0,0430	0,0430	0,0480	0,0613
CPQ	0,0610	0,0610	0,0610	0,0610	0,0610	0,0610	0,0345
EDMAB	0,2240	0,2240	0,2240	0,2240	0,2240	0,2240	0,2032
DPIHFP	0,1790	0,1790	0,1790	0,1790	0,1790	0,1790	0,1016
BHT	0,0340	0,0340	0,0340	0,0340	0,0340	0,0340	0,0305
Tinuvin R 976	0,3360	0,3360	0,3360	0,3360	0,3360	0,3360	0,3048

15 Prueba de resistencia a la flexión

Método de ensayo:

La resistencia a la flexión se determinó siguiendo el procedimiento descrito en la normativa internacional ISO 4049-2009, titulada “ Odontología. Materiales de restauración a base de polímeros”

Material	Resistencia a la flexión MPa	Desviación estándar	Módulo de flexión MPa	Desviación estándar
Ejemplo 3	125,7	11,0	9177	1239
Ejemplo 4	110,8	27,4	9647	1057
EC-1	124,3	11,0	9341	896
EC-2	113,9	12,8	6204	723

20

Prueba de contracción Watts

El método de ensayo de contracción Watts (Watts) mide el contracción de una muestra de ensayo en términos de cambio volumétrico después del curado. La preparación de muestra (90 mg de muestra de ensayo compuesta no curada) y el procedimiento de ensayo se llevaron a cabo como se describe en la siguiente referencia: Determinación de la cinética de contracción por polimerización en materiales curados con luz visible: Desarrollo

25

de los métodos, materiales dentales, octubre de 1991, páginas 281-286. Los resultados en términos de porcentaje de contracción se registraron como el promedio de tres réplicas para cada muestra del modo siguiente:

Material	Contracción total %
EJ1	2,14
EJ2	2,08
EJ3	2,11
EJ4	1,55
EC-1	2,07
EC-2	1,65

5 Prueba de manchado

Preparación del disco de manchado

10 Se comprimieron muestras (aproximadamente 10 gramos) de las composiciones dentales hasta un espesor de aproximadamente 1,1 milímetros (entre 2 piezas de papel antiadhesivo de silicona), utilizando una prensa hidráulica (comercializada por Carver Inc., Wabash, IN) a aproximadamente 60 °C. A continuación se almacenó cada muestra comprimida a temperatura ambiente durante 7 días, tras lo cual se cortó un disco de 14 mm de diámetro y se colocó en un molde dividido de 1 mm de espesor por 15 mm de diámetro, se intercaló entre 2 piezas de 25 µm (1 mil) de película de poliéster comercializada por DuPont con la denominación comercial "Mylar"; esto se colocó entre 2 placas de acero y se comprimió en la prensa hidráulica arriba indicada a 37 °C durante 2 minutos a una presión de 6,9 X 10⁶ Pa (1000 psi). La muestra intercalada de película de poliéster se sacó entonces de la prensa hidráulica, se cubrió con un portaobjetos para microscopio de vidrio con un espesor de 1 mm, 50 mm x 75 mm (VWR catálogo núm. 374-1407) sobre la película de poliéster, y se curó a la luz durante 50 segundos usando luz de curado dental VISILUX modelo 2500 (3M ESPE). Después, la otra cara se curó también durante 50 segundos a través de un portaobjetos para microscopio de vidrio. Con las películas de poliéster todavía presentes, se acondicionó el disco de compuesto dental en un horno a 37 °C durante 15 minutos. Este disco de muestra se almacenó en agua desionizada a 37 °C antes de la prueba de manchado.

25 *Solución de café*

Se preparó una solución de café al 15 % añadiendo 15 g de cristales de café instantáneo tostado clásico de Folgers a 85 g de agua desionizada a 80 °C, mezclando bien, y dejando enfriar a continuación a 37 °C o menos. (cristales de café comerciales de The Folger Coffee Company, Cincinnati, OH 45202).

30 Se usaron dos discos de cada formulación para la prueba de manchado. Se midió el color CIELAB de cada disco antes de la prueba de manchado del siguiente modo. Se utilizó un espectrofotómetro obtenido de HunterLab, Reston, VA con la denominación comercial "UltraScan XE" en modo de vista de área pequeña con RSIN (reflectancia especular incluida) para medir los valores L*, a* y b*. Tras las mediciones de color iniciales, los discos de compuesto dental se colocaron en una solución de café al 15 % a 37 °C durante 3 días. Los discos manchados se aclararon a continuación con agua desionizada y se volvió a medir el color de los discos manchados. La resistencia al manchado se indica como Delta E* según la siguiente definición:

$$\text{Delta } E^* = [(L_0^* - L_1^*)^2 + [(a_0^* - a_1^*)^2 + (b_0^* - b_1^*)^2]^{1/2}]$$

40 en donde cada 0 representa los valores iniciales y cada 1 representa los valores después del acondicionado de la composición dental endurecida en la solución de ensayo indicada.

Los resultados de la prueba son los siguientes:

45 *Manchado - datos de manchado del café al 15 % (37 °C/3 días)*

Materiales	Delta E*	Desviación estándar
EJ1	5,50	0,17
EJ2	5,37	0,41
EJ3	6,15	0,01
EJ4	6,72	0,83
EC-1	8,61	0,78
EC-2	12,76	1,37

Formación de corona y evaluación del manejo

5 Las coronas se prepararon en un proceso en dos etapas, análogo al descrito en la solicitud de patente US-2005/100868. Se inyectaron muestras de cada pasta a analizar en una cavidad revestida con una película de copolímero de etileno-vinil-acetato (EVA), que contenía acetato de vinilo al ~19 %. Esta muestra de pasta se transfirió a un segundo molde de varias partes, se cubrió con una segunda película de polietileno, y se moldeó por compresión para obtener una forma de corona hueca. Este molde tenía la forma de un molar primero inferior modelo simétrico. La corona formada resultante tenía una dimensión mesial-distal de aproximadamente 10,6 mm.

10 Las coronas preparadas arriba indicadas se acondicionaron/envejecieron en un ambiente de temperatura/humedad diferente para reproducir el cambio de condiciones según la estación, incluido un ambiente seco de 23 °C/HR 15 %.

15 Los materiales fueron evaluados por un dentista experimentado adaptando las coronas formadas de los materiales sobre un diente artificial preparado en un Tipodonto Columbia Dentoform R862 en la posición núm. 31. El diente tipodonto se modificó de modo que tuviera una preparación escalonada. La corona se humedeció con agua, se manipuló a mano para obtener una evaluación inicial del manejo y se adaptó a la preparación en el Tipodonto. Se evaluó la aceptabilidad general del manejo en función de la capacidad de recortar, ajustar y suavizar la corona antes del curado.

20 Al cabo de 2 semanas de envejecimiento en un ambiente seco de 23 °C/HR 15 %, los resultados de manejo de la corona se muestran en la tabla siguiente.

Desgaste a 3 cuerpos

25 Las muestras se compararon con el Ejemplo Comparativo 2 (EC2) en una prueba de desgaste a 3 cuerpos generalmente según el método ACTA descrito por P. Pallav, C. L. Davidson, y A. J. DeGee en *J Pros Dent* 59 (1988) (4), págs. 426-429. El procedimiento se modificó excluyendo azida de sodio de los medios de desgaste, y preparando la rueda de fricción inicialmente mediante mecanizado en lugar de trituración sobre la máquina de desgaste ACTA. La velocidad de desgaste se midió midiendo la profundidad de desgaste en 6 intervalos, ajustando una línea mediante el método de los mínimos cuadrados, y generando la relación de la pendiente de cada material a la pendiente del EC2. Los resultados de este experimento se resumen en la siguiente tabla:

Desgaste y manejo

	Relación de desgaste al EC2	Desviación estándar	Evaluación del manejo
EJ1	0,34	0,06	Bueno
EJ2	0,36	0,01	Bueno
EJ3	0,36	0,08	Bueno
EJ4	0,45	0,13	Bueno
EJ5	No analizado	No analizado	Bueno
EC1	0,24	0,05	Malo
EC2	1,00	0,06	Bueno

REIVINDICACIONES

1. Un artículo dental semiacabado formado previamente que comprende una composición de restauración dental no curada que comprende:

un sistema de resinas que comprende una resina semicristalina polimerizable por radicales libres que tiene un peso molecular no superior a 3000 g/mol; al menos un 50 % en peso de carga de nanoagregado en donde la carga de nanoagregado comprende principalmente partículas que tienen un diámetro promedio inferior a 100 nm; y una o más cargas en forma de partículas nanoscópicas adicionales presentes en una cantidad comprendida del 15 % en peso al 30 % en peso;

en donde la composición de restauración dental no curada tiene una primera forma que es suficientemente maleable para conferirle una segunda forma.

2. Un método para fabricar un artículo dental que comprende:

proporcionar un artículo dental no curado semiacabado formado previamente que tiene una primera forma en donde el artículo dental no curado comprende;

un sistema de resinas que comprende una resina semicristalina polimerizable por radicales libres que tiene un peso molecular no superior a 3000 g/mol; al menos 50 % en peso de carga de nanoagregado en donde la carga de nanoagregado comprende principalmente partículas que tienen un diámetro promedio inferior a 100 nm; y una o más cargas en forma de partículas nanoscópicas adicionales presentes en una cantidad comprendida del 15 % en peso al 30 % en peso;

conformar el artículo dental no curado semiacabado confiriéndole una segunda forma; y endurecer el artículo dental no curado semiacabado mediante curado.

3. El artículo o método de las reivindicaciones anteriores en donde la resina semicristalina comprende unidades policaprolactona.

4. El artículo o método de las reivindicaciones anteriores en donde la resina semicristalina es un producto de reacción de un diol de policaprolactona y un (met)acrilato reactivo al hidroxilo.

5. El artículo o método de las reivindicaciones anteriores en donde la resina semicristalina está presente en una cantidad comprendida del 1 % en peso al 15 % en peso.

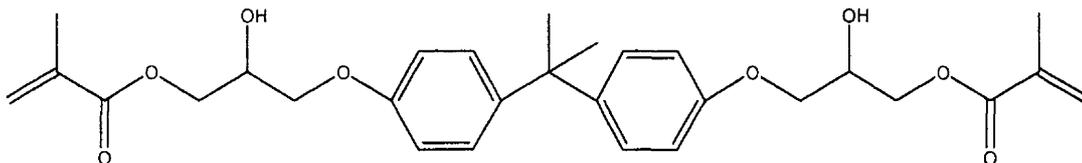
6. El artículo o método de las reivindicaciones anteriores en donde el sistema de resinas comprende al menos un monómero aromático de multi- (met)acrilato.

7. El artículo o método de la reivindicación 6 en donde el monómero aromático de multi- (met)acrilato es una resina de baja contracción derivada del bisfenol A.

8. El artículo o método de la reivindicación 7 en donde la resina de baja contracción está presente en una cantidad comprendida del 3 % en peso al 15 % en peso de la composición dental.

9. El artículo o método de la reivindicación 7 en donde la resina de baja contracción está presente en una cantidad de al menos el 5 % en peso o el 10 % en peso.

10. El artículo o método de la reivindicación 6 o 7, en donde la resina de baja contracción es BisGMA.



11. El artículo o método de las reivindicaciones 7-10, en donde el sistema de resinas además comprende otras resinas polimerizables además de la resina de baja contracción en una cantidad inferior al 20 % en peso de la composición de restauración dental total.

12. El artículo o método de la reivindicación 11 en donde las otras resinas polimerizables están presentes en una cantidad no superior al 5 % en peso, o al 4 % en peso o al 3 % en peso de la composición dental.

13. El artículo o método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 en donde la una o más cargas en forma de partículas nanoscópicas adicionales comprenden sílice.
- 5 14. El artículo o método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 en donde la una o más cargas en forma de partículas nanoscópicas adicionales comprenden sílice ahumada.
15. El artículo o método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde la cantidad de la carga de nanoagregado es no superior a 65 % en peso.