

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 555**

51 Int. Cl.:

A61L 27/16 (2006.01)

A61L 27/48 (2006.01)

A61L 27/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2015 PCT/EP2015/064866**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16001236**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2015 E 15734342 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 3164165**

54 Título: **Material de prótesis autopolimizable y material de prótesis polimerizado con tenacidad a la rotura con estabilidad cromática aumentada**

30 Prioridad:

01.07.2014 DE 102014109234

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

21.12.2018

73 Titular/es:

**KULZER GMBH (100.0%)
Leipziger Strasse 2
63450 Hanau, DE**

72 Inventor/es:

**RUPPERT, KLAUS;
HOHMANN, ALFRED y
DEKERT, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 694 555 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material de prótesis autopolimerizable y material de prótesis polimerizado con tenacidad a la rotura con estabilidad cromática aumentada

5 Objeto de la invención es un material de base de prótesis bicomponente autopolimerizable y un procedimiento para su preparación que comprende (A) al menos un componente monomérico líquido, y (B) al menos un componente en polvo, siendo que el material de prótesis en los componentes (A) y/o (B), contiene (i) al menos un iniciador o un sistema iniciador para la autopolimerización, (ii) partículas de núcleo-cubierta modificados por una fase elástica y (iii) al menos un (met)acrilato de uretano, en particular un dimetacrilato de uretano.

10 Cuando los materiales de prótesis se retiran del material de moldeo (yeso) las áreas que se estrechan delgadas presentan la tendencia de desprenderse. Además, debido a la motricidad limitada de los usuarios de prótesis que por lo general son de edad avanzada las prótesis en ocasiones pueden caer sobre superficies duras (cerámicos, lavabos), de modo que también en ese caso pueden producirse desprendimientos o roturas. Estos desprendimientos generan trabajos y costos adicionales del mecánico dental, siendo por ello no deseados. Además, en particular en prótesis dentales fijadas por implantes, pueden producirse daños en las prótesis debido a la fuerza masticatoria notoriamente superior.

15 Por esas razones existe el requerimiento de disponer de un material de prótesis que tolera exigencias breves, tales como las elevadas cargas mecánicas breves como las antes mencionadas, sin producirse daños en el material. Estas materias primas para prótesis se denominan materias primas de alto impacto (High Impact). Las exigencias que deben cumplir estos materiales se describen en la norma DIN ISO 20795-1. Desde hace varios años se comercializan productos que cumplen con estos requerimientos, pero pertenecen sobre todo al grupo de los materiales de prótesis que endurecen con calor.

20 Los productos de polimerización en frío conocidos hasta ahora solo son dos. Ambos productos son de procesamiento muy dispendioso (Ivobase High Impact/empresa Ivoclar Vivadent: dispositivo especial de procesamiento, cubeta espacial, masa de moldeo especial, sistema cerrado) o debido a los aditivos adicionados muestran alteraciones de color que estéticamente no son satisfactorias.

25 Objeto de la invención fue la disposición de una materia prima, en particular, una materia prima adecuada para uso médico, preferentemente una materia prima para prótesis para la polimerización en frío que exceda las condiciones de la norma DIN ISO 20795-1 respecto de la tenacidad de rotura. Además, se planteó el objetivo que la materia prima podía ser preparada sin dispositivos adicionales dispendiosos, en particular, también debía ser posible un procesamiento sin dispositivos adicionales especiales y su uso aplicando solo las procedimientos e instrumentos habituales de la técnica dental. Otro objetivo radicó en proveer una materia prima de elevada tenacidad a la rotura, en particular, un material de prótesis cuya transparencia no es afectada en comparación con el material base.

30 Se encontró sorprendentemente que podía proveerse una materia prima, en particular una materia prima / un material base para prótesis, con las propiedades requeridas respecto de la tenacidad de rotura y preferiblemente respecto de los requerimientos de transparencia, al adicionar partículas de núcleo-cubierta y (met)acrilatos de uretano a un material base para prótesis.

35 Básicamente se consideraron las siguientes tecnologías para lograr una elevada tenacidad de rotura, partículas de núcleo-cubierta o aditivos líquidos especiales que confieren elasticidad, como p. ej., copolímeros de butadieno, copolímeros de butadieno-acrilnitrilo, acrilatos de silicona o acrilatos de uretano. Las partículas de núcleo-cubierta hasta ahora no podían usarse para productos de polimerización en frío, dado que el tiempo de hinchamiento notoriamente más breve respecto de la polimerización en caliente, no era suficiente para el hinchamiento inicial de las partículas núcleo-revestimiento.

40 Los mencionados aditivos líquidos, como p. ej., copolímeros de butadieno-acrilnitrilo, presentaban la tendencia de producir amarilleo de la materia prima de la prótesis. Esto tiene lugar habitualmente en presencia de sustancias oxidantes, como p. ej., peróxidos u oxígeno del aire. Además, los aditivos líquidos, como p. ej., acrilatos de silicona, presentan un índice de refracción notoriamente diferente de la de PMMA y, por ello, habitualmente generan la formación de un material opaco. Aunque los aditivos líquidos sobre la base de acrilato de uretano, como p. ej., los acrilatos de uretano, frecuentemente mejoran la tenacidad de rotura de materiales, pero no pueden cumplirse las exigencias mínimas de la norma ISO 20795-1 respecto de la tenacidad de rotura. Otra desventaja de algunos aditivos radica en la absorción de agua durante el proceso de polimerización lo que genera una decoloración blanca no deseada de la materia prima de la prótesis durante el tiempo de uso.

45 Según la invención el objetivo se cumple mediante el uso de partículas de núcleo-cubierta y al menos un metacrilato de uretano en el material base para prótesis. Pueden lograrse resultados especialmente óptimos en el material de prótesis polimerizado mediante una combinación de partículas de núcleo-cubierta en el componente monomérico líquido en combinación con al menos un acrilato de uretano o metacrilato de uretano en el líquido. Pudo asegurarse una elevada transparencia de la materia prima de prótesis mediante la selección de partículas núcleo-cubierta específicas con un índice de refracción similar al de la materia prima de prótesis polimerizada. Por ello, las partículas de núcleo-cubierta preferentemente presentan un índice de refracción de aproximadamente 1,49 (I.R. ~ 1,4900).

5 Las partículas de núcleo-cubierta especialmente preferidas según la invención se presentan de modo agregado. Los objetivos pueden cumplirse mediante el uso de partículas de núcleo-cubierta agregadas (agregados formados de manera irregular, $d_{50} \sim 50 - 300 \mu\text{m}$), el tamaño de las partículas primarias es de aproximadamente 200 - 400 nm. Se presume que las partículas de núcleo-cubierta se presentan en forma agregada en la materia sólida debido a interacciones de la superficie. El aditivo se mezcla con el líquido y forma una suspensión estable en la que solo se produce una leve sedimentación a lo largo de algunas semanas. Mediante la suspensión en MMA, los agregados se descomponen rápidamente conformando las partículas primarias.

10 Mediante el uso según la invención de las partículas de núcleo-cubierta como aditivo High-Impact que se conoce p. ej., del documento EP1702633 A2, en combinación con al menos un acrilato de uretano, preferentemente un metacrilato de uretano, pueden obtenerse materias primas de prótesis que cumplen con los requerimientos de la norma ISO 20795-1 respecto de las propiedades High-Impact. Por lo demás, se puede proveer una materia prima de prótesis cuya resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad son de la misma magnitud que los materiales que no son High-Impact y simultáneamente presenta una elevada transparencia y estabilidad cromática. Las prótesis según la invención no muestran decoloraciones blancas debido al contacto con materiales que contienen agua, como p. ej., los geles de duplicación o los yesos durante y después del proceso de polimerización.

15 Además, la materia prima de prótesis según la invención puede mezclarse y procesarse mediante los procedimientos y los instrumentos usuales en la técnica dental. Para el procesamiento pueden usarse técnicas y elementos auxiliares usuales para el técnico dental. Puede prescindirse de masas de moldeo, yesos, cubetas, instrumentos etc. especiales (como p. ej., en el sistema Ivoclar).

20 Partículas de núcleo-cubierta como aditivo High-Impact en una materia prima dental revelada en el documento EP1702633A2.

25 Según la invención se cumple con el objetivo mediante el uso de partículas de núcleo-cubierta y al menos un metacrilato de uretano en el material base para prótesis. Pueden obtenerse resultados especialmente óptimos en el material de prótesis polimerizado mediante una combinación de partículas de núcleo-cubierta en el componente monomérico líquido en combinación con al menos un acrilato de uretano o metacrilato de uretano en el líquido. Pudo garantizarse una elevada transparencia de la materia prima de prótesis mediante la selección de partículas de núcleo-cubierta específicas con un índice de refracción similar al de la materia primas de prótesis ya polimerizado. Por ello, las partículas de núcleo-cubierta preferentemente presentan un índice de refracción de aproximadamente 1,49 (I.R. $\sim 1,4900$).

30 Las partículas de núcleo-cubierta especialmente preferidas según la invención se presentan en forma agregada. Los objetivos pueden cumplirse mediante el uso de partículas de núcleo-cubierta agregadas (agregados de forma irregular, $d_{50} \sim 50 - 300 \mu\text{m}$), el tamaño primario de partículas es de aproximadamente 200 - 400 nm. Se presume que las partículas de núcleo-cubierta se presentan en forma agregada en la materia sólida debido a interacciones de la superficie. El aditivo se mezcla con el líquido y forma una suspensión estable en la que solo se produce una leve sedimentación a lo largo de algunas semanas. Mediante la suspensión en MMA, los agregados se descomponen rápidamente conformando las partículas primarias.

35 Mediante el uso según la invención de las partículas de núcleo-cubierta como aditivo High-Impact en combinación con al menos un acrilato de uretano, preferentemente un metacrilato de uretano, pueden obtenerse materias primas de prótesis que cumplen las exigencias de la norma ISO 20795-1 respecto de las propiedades High-Impact. Por lo demás, se puede proveer una materia prima de prótesis cuya resistencia a la flexión y módulo de elasticidad son de la misma magnitud que la de los materiales que no son High-Impact y, al mismo tiempo es de alta transparencia y estabilidad cromática. Las prótesis según la invención no muestran decoloraciones blancas debido al contacto con materiales que contienen agua, como p. ej., los geles de duplicación o los yesos durante y después del proceso de polimerización.

40 Además, la materia prima de prótesis según la invención puede mezclarse y procesarse mediante los procedimientos y los instrumentos usuales en la técnica dental. Para el procesamiento pueden usarse técnicas y elementos auxiliares usuales para el técnico dental. Puede prescindirse de masas de moldeo, yesos, cubetas, instrumentos etc. especiales (como p. ej., en el sistema Ivoclar).

45 Para diferenciar los materiales de prótesis de los materiales dentales usuales se remarca que los materiales de prótesis comprenden cantidades esenciales de componentes poliméricos en polvo, como PMMA (poli(met)metilacrilato) y/o (poli(etil)metacrilato, en particular, en una proporción mayor o igual a 50 % en peso en la composición total. Los materiales de prótesis usuales por lo general se ofrecen en un kit con un componente en polvo y un componente líquido. Los materiales dentales para la preparación de empastes se basan esencialmente de monómeros polimerizables que preferentemente están presentes en una proporción mayor que 55 % en peso en las composiciones polimerizables.

50 Pueden usarse de modo especialmente adecuado según la invención las partículas de núcleo-cubierta que dado el caso se presentan en forma de agregado, aunque en el breve tiempo de hinchamiento estos agregados pueden descomponerse en las distintas partículas, en particular, después de la adición del componente monomérico líquido se desintegran en las distintas partículas.

Objeto de la invención es un material de base de prótesis bicomponente autopolimerizable o bien polimerizable en frío, en particular un material de prótesis polimerizable, que comprende

A) al menos un componente monomérico líquido,

B) al menos un componente en polvo,

5 donde el material de prótesis en el componente (A) y/o (B) contiene (i) al menos un iniciador o un sistema iniciador para la autopolimerización o polimerización en frío, (ii) partículas de núcleo-cubierta modificados por una fase elástica y (iii) al menos un (met)acrilato de uretano, en particular un dimetacrilato de uretano, preferentemente un bis(metacriloxi-2-etoxicarbonil-amino)-alquileno, oligómero de diuretanacrilato, oligómeros de dimetacrilato de uretano
10 funcionales de alquilo, oligómeros de dimetacrilato de uretano funcionalizados aromáticos, acrilatos de uretano insaturados alifáticos, poliéter sustituido con bis(metacriloxi-2-etoxicarbonilamino), oligómeros de diacrilato de uretano alifáticos, acrilatos de uretano monofuncionales, diacrilatos de uretano alifáticos, resinas de uretano hexafuncionales alifáticas, triacrilato de uretano alifático, UDMA, oligómero acrilato de uretano alifático, acrilato de uretano no saturado alifático.

15 Los componentes del sistema iniciador pueden distribuirse, tal como se explica a continuación, en los componentes A) y B).

El material de prótesis según la invención presenta como material de prótesis polimerizado preferentemente una tenacidad de rotura (k_{max} : factor máximo de la intensidad de sollicitación) mayor igual a $1,9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, en particular mayor igual a $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, y preferiblemente en forma simultánea una deformación elástica total (W_t) mayor igual a 900 J/m^2 . De modo especialmente preferible, la tenacidad de rotura es mayor o igual (\geq) $2,1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, preferentemente es $\geq 2,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $> 2,4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Además, es preferible, cuando la densidad elástica simultáneamente es mayor que $> 900 \text{ J/m}^2$, en particular mayor o igual $\geq 950 \text{ J/m}^2$, $\geq 1000 \text{ J/m}^2$, de modo especialmente preferible mayor o igual a 1030 J/m^2 . De manera especialmente preferible, además la resistencia a la flexión es mayor a 65 MPa , de modo especialmente preferible mayor a 70 MPa , más preferentemente mayor o igual a 75 MPa . Un material de prótesis especialmente preferible presenta una tenacidad de rotura de $> 2,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ y una deformación elástica total de $> 1000 \text{ J/m}^2$.

Además, es preferible cuando la transparencia de las prótesis no pigmentadas, completamente polimerizadas en el intervalo mayor o igual a 85% , en particular mayor o igual a 90% (medido en una placa de 3 mm de espesor).

De modo especialmente preferible, el componente (A) comprende al menos un componente monomérico líquido, (i) al menos un iniciador o un sistema iniciador para la autopolimerización o una parte de los componentes del sistema iniciador, (ii) partículas de núcleo-cubierta modificados por al menos una fase elástica y (iii) al menos un (met)acrilato de uretano, en particular dimetacrilato de uretano.

En ese caso es especialmente preferible, cuando el componente (ii) presenta partículas de núcleo-cubierta modificados por al menos una fase elástica en un $0,001$ a 20% en peso, en particular hasta 10% en peso, preferentemente hasta 5% en peso, en relación con la composición total del componente (A) y (iii) presenta al menos un (met)acrilato de uretano, preferentemente un dimetacrilato de uretano, de $0,001$ a 20% en peso, preferentemente de hasta 10% en peso, más preferentemente hasta 5% en peso, en relación con la composición total del componente (A) (es decir, respecto del 100% en peso del componente (A)).

40 El material de base de prótesis según la invención a pesar de la adición del modificador High Impact (partículas de núcleo-cubierta y (met)acrilato de uretano) no evidencia una influencia negativa del ensayo Sun según la norma ISO 20795-1.

Las partículas de núcleo-cubierta también se denominan modificador de alto impacto (High-Impact).

El material de base de prótesis de modo especialmente preferible presenta preferentemente partículas de núcleo-cubierta en las que la distribución de la fase elástica de las partículas de núcleo-cubierta modificadas se seleccionó entre las posibilidades a hasta d: a) fase elástica como núcleo (p. ej., de butilacrilato) en cubierta externa dura (p. ej., de PMMA) (partículas núcleo-cubierta); b) varias fases elásticas como núcleo en una matriz dura, c) partículas núcleo-cubierta de a), distribuidas en una matriz dura y d) núcleo duro con fase elástica como cubierta exterior.

Las partículas de núcleo-cubierta según la invención también pueden presentar la estructura multi-capa indicado a continuación, e) un núcleo en el interior con varias capas como cubiertas y una cubierta exterior, donde en particular (i) al menos una de las cubiertas, preferentemente la cubierta exterior es dura y las cubiertas restantes y el núcleo se componente en cada caso independientemente de fases elásticas. En alternativas, las fases elásticas y las fases duras pueden haberse distribuido de otro modo en las cubiertas y el núcleo.

Además, las partículas de núcleo-cubierta preferibles presentan un índice de refracción similar al de la materia prima de prótesis ya polimerizada. Preferiblemente, el índice de refracción de las partículas de núcleo-cubierta es de alrededor de $1,4900$ con una oscilación $\pm 0,02$, en particular $\pm 0,01$. Las partículas de núcleo-cubierta especialmente preferibles según la invención están disponibles de modo agregado. En ese caso los agregados de las partículas de

núcleo-cubierta, que pueden estar conformadas sin regla alguna, presentan como agregado de conformación irregular un diámetro medio $d_{50} \sim 50 - 300 \mu\text{m}$. El tamaño preferido de las partículas primarias es menor que 500 nm, en particular hasta 100 nm, preferentemente de 200 - 400 nm. Del mismo modo, pueden usarse partículas de núcleo-cubierta con un tamaño primario de partículas menor o igual a 200 nm a 2 nm, como entre 150 a 10 nm como partícula núcleo-cubierta.

Preferiblemente, las partículas de núcleo-cubierta presentan un índice de refracción de 1,48 a 1,60, en particular de 1,49 a 1,55. De modo especialmente preferible, el índice de refracción de las partículas de núcleo-cubierta está dentro del intervalo de los índices de refracción de PMMA, PEMA, preferentemente, el índice de refracción por lo tanto es de alrededor de 1,48 a 1,50.

Además, son preferibles las partículas de núcleo-cubierta cuya densidad es de 0,9 a 1,5 g/ml, en particular de 0,95 a 1,4 g/ml. Preferiblemente, la densidad a granel simultáneamente es de 0,1 a 0,6 g/ml, preferentemente de 0,1 a 0,6 g/ml.

Se entiende por cubierta externa dura, una matriz dura, un núcleo duro, un material que preferentemente presenta una menor elasticidad que el material de la fase elástica. Preferentemente, la elasticidad de los materiales duros es al menos 40 % menor que la de la fase elástica. Los núcleos duros inorgánicos preferidos esencialmente no presentan deformación bajo la acción de una fuerza, mientras que los materiales orgánicos duros bajo la acción de una fuerza sufren una deformación notoriamente menor que la fase elástica. Los materiales duros como cubierta externa dura, matriz dura y/o núcleo duro estabilizan la fase elástica en su forma. Una fase elástica es conformada por al menos un material elástico que sufre una deformación reversible bajo la acción de una fuerza. De modo óptimo, la deformación de la fase elástica es completamente reversible sin acción de fuerza.

Los componentes B) preferidos comprenden preferentemente al menos un componente en polvo que comprende a) partículas poliméricas que comprende polímeros en forma de polvo polimérico que comprende polialquil(met)acrilatos, que opcionalmente están reticulados y están presentes como homo- o copolímeros, siendo que los polímeros se basan sobre al menos uno de los monómeros, que comprende un grupo (met-)acrilato, seleccionado de metilmetacrilato, etilmetacrilato, propilmetacrilato, butilmetacrilato, n-hexilmetacrilato, 2-fenoxtietilmetacrilato, isobornilmetacrilato, isodecilmecrilato, polipropileno-glicol-mono-metacrilato, tetrahidrofuril-metacrilato, polipropileno-glicol-mono-metacrilato, metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, butilacrilato, n-hexilacrilato, 2-fenoxtietilacrilato, isobornilacrilato, isodecilacrilato, polipropileno-glicol-mono-acrilato, tetrahidrofuril-acrilato, polipropilenglicol-mono-acrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilmetacrilato, una mezcla que contiene al menos uno de estos (met-)acrilatos y/o co-polímeros que comprende uno o al menos dos de los monómeros antes mencionados, partículas de poliamida, fibras de poliamida. Por lo demás, las partículas poliméricas también pueden comprender mezclas de monómeros dentales, como p. ej., MMA y adicionalmente al menos un agente reticulante.

De modo especialmente preferible, el componente en polvo comprende perlas de polimetilmetacrilato (PMMA) como partículas poliméricas y/o prepolímeros, en particular con tamaños de partículas de 10 - 100 nm, y/o sobre la base de copolímeros que comprende comonómeros incorporados por polimerización, estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno, viniltoluenos sustituidos como bencilcloruros de vinilo, halogenuros de vinilo como cloruro de vinilo, viniléster, como acetato de vinilo, compuestos de vinilo heterocíclicos como 2-vinilpiridina, acetato de vinilo y propionato de vinilo, butadieno, isobutileno, 2-clorobutadieno, 2-metilbutadieno, vinilpiridina, ciclopenteno, éster de ácido (met)acrílico, como metilmetacrilato, butilmetacrilato, butilacrilato y hidroxietilmetacrilato, además acrilnitrilo, ácido maleico y derivados de ácido maleico, como por ejemplo, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico y derivados de ácido fumárico, como éster de ácido fumárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, aril(met)acrilatos, como bencilmetacrilato o fenilmetacrilato como también opcionalmente mezclas de estos comonómeros y opcionalmente además

b) sustancias de relleno inorgánicas que comprenden ácidos silícicos pirógenos o de precipitación, vidrios dentales como vidrios de aluminosilicato o fluoroaluminosilicato, aluminio-silicato de bario, silicato de estroncio, borosilicato de estroncio, silicato de litio, aluminio-silicato de litio, silicatos en capas, zeolitas, cargas esféricas amorfas sobre la base de óxido u óxidos mixtos, en particular óxidos mixtos de SiO_2 y ZrO_2 , fibras de vidrio y/o fibras de carbono como también mezclas definidas que comprenden los componentes en polvo a) y b).

Las b) sustancias de relleno inorgánicas por lo general se usan de 0 a 10 % en peso, preferentemente de 0,0001 a 3 % en peso, respecto de la composición total del material sintético de prótesis o bien la suma de los componentes (A) y (B). En el componente (B) en relación con la composición total del componente (B) de 100 % en peso por lo general están presentes en el intervalo de 0 a 20 % en peso, preferentemente de 0,001 a 10 % en peso.

Asimismo, se incluyen en la invención las partículas poliméricas que se basan sobre al menos un monómero de (met)acrilato con solo un grupo (met-)acrilato o que se basan en la mezcla de al menos dos de estos monómeros de (met)acrilato.

Las partículas de núcleo-cubierta según la invención comprenden como fase elástica preferentemente al menos un poli-(n-butyl-acrilato) PBA, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de nitrilo butadieno, caucho siliconado (copolímeros de injerto), polímeros de poliuretano, poliuretanos basados en poliolefina (poliuretanos sobre la base de polibutadieno; que preferentemente puede estar presente en MMA. El tamaño de las partículas de núcleo-cubierta

puede ser menor o igual a 500 nm, oscilar entre 50 nm a 500 nm, en particular, ser menor o igual a 400 nm a 100 nm, o alternativamente ser menor que 100 nm a 2 nm, del mismo modo la fase elástica puede basarse en poliuretanos modificados con poldimetilsiloxano y/o fases elásticas funcionalizadas con epoxi.

5 Las partículas de núcleo-cubierta según la invención comprenden como cubierta externa dura, matriz dura y/o núcleo duro al menos un polímero de (met)acrilato, preferentemente un polímero de alquil(met)acrilato, como PMMA; poliestireno, un núcleo funcionalizado con epoxi, como también homo- o co-condensados de los polímeros antes mencionados.

10 Las partículas de núcleo-cubierta especialmente preferibles otorgan al material de prótesis polimerizado en combinación con el (met)acrilato de uretano, propiedades High Impact, con una tenacidad de rotura de $\geq 1,9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, preferentemente $\geq 2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ y una deformación elástica de $\geq 900 \text{ J/m}^2$. Las partículas de núcleo-cubierta preferidas comprenden agregados con $d_{50} < 400 \mu\text{m}$ y tamaños primarios de partículas d_{50} de menos de 500 nm. Además, preferible que las partículas primarias de las partículas de núcleo-cubierta sean de un tamaño mayor o igual a 100 nm, en particular como valor d_{50} .

15 Las partículas de núcleo-cubierta también adecuadas comprenden un núcleo elástico que comprende polímeros de acrilato con cubierta externa dura, en particular con un tamaño de partículas menor que 1 micrómetro. Además, es preferible que las partículas de núcleo-cubierta presenten grupos reactivos a monómeros polimerizables, preferentemente la cubierta externa está funcionalizada con grupos (met)acrilato. Las partículas de núcleo-cubierta alternativas comprenden como núcleo sólido un dióxido de silicio y una cubierta elástica que comprende al menos un copolímero de nitrilo-butadieno. Otras partículas de núcleo-cubierta pueden estar presentes en un líquido monomérico.

20 Son adecuados como (met)acrilatos de uretano según la invención (met)acrilatos de uretano preferentemente difuncionales y polifuncionales, como en particular di(met)acrilatos de uretano, de modo especialmente preferible el al menos un (iii) dimetacrilato de uretano (UDMA) es seleccionado de dimetacrilatos de uretano lineales o ramificados funcionalizados con alquilo, poliéteres funcionalizados con dimetacrilato de uretano, en particular bis(metacriloxi-2-etoxicarbonilamino)-alquilenos, poliéter sustituido con bis(metacriloxi-2-etoxicarbonilamino), preferentemente 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxicarbonilamino)-2,4,4-trimetilhexanos. Los (met)acrilatos de uretano adecuados pueden obtenerse con las siguientes denominaciones de marcas: Ebecril 230 (diacrilato de uretano alifático), Actilane 9290, Craynor 9200 (oligómero di-acrilato de uretano), Ebecril 210 (oligómeros aromáticos de diacrilato de uretano), Ebecril 270 (oligómero di-acrilato de uretano alifático), Actilane 165, Actilane 250, Genomer 1122 (acrilato de uretano monofuncional), Photomer 6210 (cas N.º 52404-33-8, diacrilato de uretano alifático), Photomer 6623 (resina de uretano alifática hexafuncional), Photomer 6891 (di-acrilato de uretano alifático), UDMA, Roskydal LS 2258 (oligómero de acrilato de uretano alifático), Roskydal XP 2513 (acrilato de uretano alifático no saturado).

Además, es objeto de la invención un material de base de prótesis que comprende un (A) componente monomérico líquido que comprende al menos un monómero, en particular, una mezcla de monómeros de a) metilmetacrilato, etilmetacrilato, propilmetacrilato, butilmetacrilato, n-hexilmetacrilato, 2-fenoxietilmetacrilato, isobornilmetacrilato, isodecilmetacrilato, polipropileno-glicol-mono-metacrilato, tetrahidrofuril-metacrilato, polipropileno-glicol-mono-metacrilato, metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, butilacrilato, n-hexilacrilato, 2-fenoxietilacrilato, isobornil-acrilato, isodecilacrilato, polipropileno-glicol-mono-acrilato, tetrahidrofuril-acrilato, polipropileno-glicol-mono-acrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilmetacrilato, bencil-, furfural- o fenil(met)acrilato una mezcla que contiene al menos uno de estos (met-)acrilatos y/o co-polímeros que comprende uno o al menos dos de los monómeros antes mencionados, y/o

45 b) agentes reticulantes dobles y/o múltiples (>2) que comprende 1,4-butanodiol-dimetacrilato (1,4-BDMA) o pentaeritritol-tetraacrilato, monómero bis-GMA (bisfenil-A-glicidil-metacrilato), trietilen-glicoldimetacrilato (TEGDMA) y dietilenglicoldimetacrilato (DEGMA), tetraetilen-glicoldi(met)acrilato, decanodioldi(met)acrilato, dodecandioldi(met)acrilato, hexildecandioldi(met)acrilato, trimetilolpropantri(met)acrilato, pentaeritritetra(met)acrilato como también butanodioldi(met)acrilato, etilenglicol-di(met)acrilato, polietilenglicol-di(met)acrilatos, bisfenol-A-di(met)acrilatos etoxilados/propoxilados una mezcla que contiene al menos uno de estos (met-)acrilatos y/o co-polímeros que comprende uno o al menos dos de los monómeros antes mencionados.

50 Como alquilmetacrilatos adecuados para el componente (A) líquido se hace referencia a los metacrilatos de metilo, etilo, n-propilo i-propilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo, bencilo y furfurilo o sus mezclas. De ello es especialmente preferible el metilmetacrilato.

Preferentemente el (A) componente monomérico líquido comprende

a.1) de > 85 % en peso de al menos un componente monomérico monofuncional con grupo funcional (met)acrilato, en particular de 85 a 90 % en peso,

55 a.2) de 0 – 15 % en peso de al menos un componente monomérico difuncional con grupo funcional di(met)acrilato, en particular de 0,01 a 15 % en peso, de 1 a 10 % en peso, y

a.3) de 0 - 10 % en peso de al menos un (met)acrilato trifuncional con grupo funcional (met)acrilato o un (met)acrilato polifuncional, en particular de 0,01 a 10 % en peso, preferentemente de 1,0 a 8 % en peso,

- b) de 0-5 % en peso de estabilizadores y activadores, iniciadores, en particular de 0,01 a 5 % en peso, preferentemente de 0,1 a 3 % en peso
- c) de 0,001 a 20 % en peso de (met)acrilato de uretano, en particular de 0,01 a 10 % en peso, preferentemente de 0,5 a 5 % en peso, de modo especialmente preferible de 0,01 a 3 % en peso,
- 5 d) de 0,001 a 20 % en peso de partículas de núcleo-cubierta, en particular de 0,001 a 10 % en peso, preferentemente de 1 a 10 % en peso, de modo especialmente preferible de 0,001 a 5 % en peso, preferentemente entre 0,5 a 5 % en peso, siendo la composición completa del componente monomérico líquido (A) de 100 % en peso. Del mismo modo, la composición total de todos los componentes del componente en polvo (B) es de 100 % en peso. Las partículas de núcleo-cubierta por lo general se suspenden en los monómeros.
- 10 Según la invención, la composición total del componente en polvo (B) es como se indica a continuación:
- b.1) de 100 % en peso de partículas poliméricas y opcionalmente sustancias de relleno inorgánicas o una mezcla de estas, pudiendo el contenido componerse preferentemente del siguiente modo, de 100 a 80 % en peso de partículas poliméricas, como PMMA, PEMA, de 0 a 20 % en peso de sustancias de relleno inorgánicas, como vidrios dentales, base de óxido metálico u óxido mixto (SiO₂, ZrO₂ y/o TiO₂), en particular de 0,01 a 10 % en peso
- 15 b.2) de 0-5 % en peso de al menos una parte de un sistema iniciador, en particular de 0,01 a 4 % en peso, y
- b.3) de 0-5 % en peso de pigmentos, adyuvantes, estabilizadores o mezclas que comprenden al menos uno de los componentes antes mencionados, en particular de 0,01 a 4 % en peso, siendo la composición total antes mencionada del componente en polvo (B) el 100 % en peso.
- 20 Preferentemente se pueden usar componentes poliméricos en polvo, como PMMA, de diferentes tamaños de partículas, dado el caso como homo- y/o co-polímeros: a) homo-polímero perla 1 (d₅₀ ~ 40 - 50 μm) y b) perla 2 (d₅₀ ~ 55 - 70 μm), y opcionalmente co-polímero c) perla 3 (d₅₀ ~ 40 - 50 μm).
- 25 La composición total (A) con 100 % en peso y la composición total (B) con 100 % en peso luego se mezclan en una relación de peso de (A) respecto de (B) de 1 a 20 hasta 20 a 1, preferentemente en una relación de peso de (A) respecto de (B) de 5 a 15 hasta 9 a 8, preferentemente de 5 a 8 respecto de 8 a 12, preferentemente en una relación de peso de (A) respecto de (B) de 7 a 10, en particular con una oscilación de +/- 1, preferentemente de 0,5.
- Como otros monómeros líquidos entran en consideración los monómeros habituales en el área dental: los ejemplos son monómeros monofuncionales polimerizables por radicales como mono(met)-acrilatos, (met)acrilatos de metilo, etilo, butilo, bencilo, furfurilo o fenilo,
- 30 Los monómeros difuncionales típicos, también denominados agentes de reticulación o bien polireticulantes, son BDMA, 1,4-butanodiol-dimetacrilato (1,4-BDMA), monómero bis-GMA (bisfenil-A-glicidil-metacrilato, (un producto de adición proveniente de ácido metacrílico y bisfenol-A-diglicidil-éter), dietilenglicol di(met)acrilato, bisfenol-A-di(met)acrilato, decanodiol di(met)acrilato, dodecanodiol di(met)acrilato, hexildecandiol di(met)acrilato, como también butanodiol di(met)acrilato, etilenglicol-di(met)acrilato, polietilenglicol-di(met)acrilatos, bisfenol-A-di(met)acrilatos etoxilados / propoxilados. Los siguientes monómeros difuncionales también pueden adicionarse como diluyentes
- 35 (acrilatos líquidos como trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA) y dietilenglicol dimetacrilato (DEGMA). Los monómeros tri- y tetrafuncionales o bien poli-reticulantes comprenden tri- o tetraetilenglicoldi(met)acrilato, trimetilolpropan-tri(met)acrilato, tris(2-hidroxietil)-isocianurato-triacrilato, pentaeritritol-tetracrilato. Otros agentes reticulantes también se revelan a continuación en los polímeros que comprenden partículas poliméricas, que comprenden al menos un monómero (met-)acrilato con dos, tres, cuatro, cinco o seis grupos (met-)acrilato.
- 40 La proporción de (met)acrilato alifático líquido a temperatura ambiente, en el material de base de prótesis según la invención, mezclado, aún no polimerizado, que comprende en particular los componentes (A) y (B), es de por ejemplo, 0,5 % a 40 % en peso, preferentemente de 20 a 40 % en peso. El (met)acrilato alifático puede estar presente en el componente monomérico líquido (A) u opcionalmente al menos en parte en el componente sólido o bien el componente en polvo (B) o en ambos. Preferentemente se encuentra en el componente (A).
- 45 Además es objeto de la invención un material base para prótesis, que contiene preferentemente en el componente (A), (B) o en (A) y (B) adicionalmente al menos una o varias sustancia(s) de los grupos de las sustancias de relleno, pigmentos, estabilizadores, reguladores, aditivos antimicrobianos, absorbedores de rayos UV, agentes tixotrópicos, catalizadores y reticulantes. Tales aditivos –como también los pigmentos, estabilizadores y reguladores- se usan en cantidades más bien reducidas, p. ej., en total hasta 0,01 a 3,0, en particular de 0,01 a 1,0 % en peso respecto de la
- 50 masa total del material. Los estabilizadores adecuados son p. ej., monometiléter de hidroquinona o 2,6-di-terc.- butil-4-metilfenol (BHT).
- 55 Asimismo, es objeto de la invención un material de base de prótesis que opcionalmente presenta además al menos un iniciador o al menos un sistema iniciador para la autopolimerización el que según las condiciones de reacción o bien conforme el sistema de polimerización, está presentes en el componente líquido (A), el componente en polvo (B) o en (A) y (B).

Los siguientes iniciadores y/o sistemas iniciadores para la autopolimerización o la polimerización en frío comprenden a) al menos un iniciador, en particular al menos un peróxido y/o un compuesto azo, en particular LPO: peróxido de dilauroilo, BPO: peróxido de dibenzoilo, t-BPEH: terc.- butilper-2-etilhexanoato, AIBN: 2,2'-azobis-(isobutironitrilo), DTBP: peróxido de di-terc.-butilo, y opcionalmente b) al menos un activador, en particular al menos una amina aromática, como N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dihidroxietil-p-toluidina y/o dietiléster del ácido p-dibencilaminobenzoico o c) al menos un sistema iniciador seleccionado de sistemas redox, en particular, una combinación seleccionada de peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo y alcánfor quinona con aminas seleccionadas de N,N-dimetil-p-toluidina, N-N-dihidroxietil-p-toluidina y dietiléster del ácido p-dimetilaminobenzoico o un sistema redox que comprende un peróxido, y un agente de reducción seleccionado de ácido ascórbico, derivado de ácido ascórbico, ácido barbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico, ácido sulfinico, un derivado de ácido sulfinico, de modo especialmente preferible es un sistema redox que comprende (i) ácido barbitúrico o ácido tiobarbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico o de ácido tiobarbitúrico y (ii) al menos una sal de cobre o un complejo de cobre y (iii) al menos un compuesto con un átomo de halógeno iónico, de modo especialmente preferible es un sistema redox que comprende ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico, acetilacetato de cobre y cloruro de bencildibutilamonio. De modo especialmente preferible la polimerización se inicia en el material de base de prótesis bicomponente por medio de un derivado de ácido barbitúrico.

También es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de un material de base de prótesis completamente polimerizado, como también un material de prótesis que puede obtenerse según el procedimiento al mezclar los componentes A) al menos un componente monomérico líquido, y B) al menos un componente en polvo y a continuación se polimerizan por completo o bien se endurecen.

De modo especialmente preferente A) comprende el componente monomérico líquido metilmetacrilato, butanodiolmetacrilato y opcionalmente al menos un monómero di-, tri- y o tetrafuncional sobre la base metacrilato, como poli-reticulante, como por ejemplo, tris(2-hidroxietil)-isocianurat-triacrilato y/o pentaeritritol-tetraacrilato, como también un diacrilato de uretano, al menos una parte de un sistema iniciador y B) comprende perlas de PMMA, ácido barbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico, como también opcionalmente pigmentos. Para la preparación del material de base de prótesis se mezclan los componentes A) y B).

De acuerdo con una variante preferida del procedimiento, se mezclan el A) componente monomérico y el B) componente en polvo en una relación de peso de 1 : 50 a 50 : 1, en particular en una relación de peso de 7 : 10 (10 g de polvo, 7 ml de líquido, con densidad similar), en particular con una variación de +/- 1, preferentemente +/- 0,5.

El mezclado de los componentes A) y B) puede realizarse según la invención por medio de elementos sencillos conocidos por el mecánico dental, como ser una espátula.

Asimismo, es objeto de la invención un material de base de prótesis pigmentado, completamente polimerizado. Además, es objeto de la invención un material de base de prótesis no pigmentado, completamente polimerizado con una transparencia superior a 85 % (medido en placas de 3 mm).

De acuerdo con otra conformación, es objeto de la invención el uso de partículas de núcleo-cubierta modificadas con al menos una fase elástica y al menos un di(met)acrilato de uretano o un derivado de un di(met)acrilato de uretano en materiales de prótesis autopolimerizables o polimerizables en frío.

Asimismo es objeto de la invención el uso del material para prótesis en el área odontológica en humanos, en particular para prótesis dentales, partes de una prótesis, para la fabricación de férulas dentales de descarga, de guías quirúrgicas para el área de implantes, de protectores dentales, como cemento óseo, como cemento óseo para la fijación de prótesis de articulaciones, coronas, telescopios, carillas veneer, puentes dentales, dientes protésicos, implantes, partes de implantes, pilar (abutment), supraestructuras, aparatos e instrumentos ortopédicos para el maxilar, en el área veterinaria, en particular para materiales de reparación de vasos, como cemento óseo, como cemento óseo para fijar prótesis de articulaciones, aparatos e instrumentos ortopédicos para el maxilar.

Conforme otra alternativa es objeto de la invención un kit que comprende material de prótesis autopolimerizable, donde el kit comprende componentes (A) y (B) separados.

Se considera autopolimerizable o polimerizable en frío un material de prótesis según la invención, cuando este cumple con los criterios de la norma ISO 20795-1 (ítem 3.1). Se consideran materiales sintéticos polimerizables en frío las composiciones que polimerizan a temperaturas inferiores a 65 °C. Los materiales de prótesis según la invención que polimerizan en frío, después de mezclar ambos componentes (A) y (B) preferentemente se endurecen por sí mismos o bien polimerizan completamente en un intervalo de temperatura de 50 °C a 65 °C, preferentemente de 50 a 60 °C, más preferentemente de 50 °C a 55 °C. De acuerdo con la norma que antecede, las composiciones polimerizables que se endurecen por sí mismas o bien polimerizan a partir de los 65 °C, se denominan composiciones que endurecen con calor.

El componente en polvo del material de base de prótesis bicomponente por lo general contiene un polvo polimérico, en particular sobre la base de metacrilato, y/o polímero en perlas sobre la base de metacrilato. Los productos de polimerización en perlas en esta área frecuentemente se denominan polvo.

Los productos de polimerización en perlas, en particular aquellos de (met)acrilatos, son conocidos por el especialista.

Se conoce que pueden obtenerse los polímeros en perlas sobre la base de polialquil(met)acrilatos mediante polimerización por sedimentación o polimerización por suspensión. En ese caso, la polimerización por suspensión por lo general provee partículas de mayor tamaño. Los tamaños promedio de partículas cubren un amplio intervalo y pueden ser, por ejemplo, de 0,1 μ a 250 μ m. También puede tratarse de polímeros en perlas reticulados. Las moléculas de reticulación multifuncionales adecuadas se indican en el listado anterior de monómeros usuales en el área dental.

En el producto de polimerización en perlas también se pueden haber incorporado mediante polimerización otros comonómeros, tal como se explicó precedentemente.

En una conformación preferida se incorporaron al menos en parte agentes reticulantes mediante polimerización en las perlas del primer (Co)polímero y/o en las perlas del segundo (Co)polímero. Los primeros y segundos productos de polimerización en perlas, por lo tanto, también comprenden productos de polimerización en perlas reticulados y parcialmente reticulados.

Para la reticulación habitualmente se usan comonómeros multifuncionales o también oligómeros multifuncionales. Además de (met)acrilatos di-, tri- y polifuncionales también son adecuados para ello los reticulantes de injerto con al menos dos diferentes enlaces C-C reactivos, por ejemplo, alquilmetacrilatos y alquilacrilatos, como también agentes de reticulación aromáticos como 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno. Entre los (met)acrilatos difuncionales han de mencionarse en particular los (met)acrilatos del propanodiol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol y eicosanodiol, como también además los di(met)acrilatos del etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dodecaetilenglicol, tetradecaetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y tetradecapropilenglicol, además glicerindi(met)acrilato, 2,2-bis[(gama-metacriloxi-beta-oxipropoxi)-fenilpropano], bis-GMA, bisfenol-A-dimetacrilato, neopentilglicol-di(met)acrilato, 2,2-di-metacriloxipolietoxifenil)propano con 2 a 10 grupos etoxi por molécula como también 1,2-bis(3-metacriloxi-2-hidroxi)butano. A modo de ejemplo se da relevancia como (met)acrilatos multifuncionales, p. ej., di-, tri- y/o tetra(met)acrilatos, como 1,4-butanodioldimetacrilato, etilenglicoldimetacrilato como también compuestos di- o trivinílicos como divinilbenceno.

El contenido de tales moléculas reticulantes preferentemente está dentro del intervalo de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en particular en el intervalo de 0,5 % en peso a 5 % en peso, en la mezcla de partida para polímeros en perlas.

En una conformación adecuada, el componente líquido (A) contiene además de al menos uno de los monómeros de alquilmetacrilato monofuncionales mencionados previamente, al menos un agente de reticulación. Se trata, por ejemplo, de monómeros multifuncionales, comonómeros o también oligómeros multifuncionales. Además de los (met)acrilatos di-, tri- y polifuncionales también son adecuados para ello los reticulantes de injerto con al menos dos enlaces dobles C-C reactivos diferentes, por ejemplo, alquilmetacrilatos y alquilacrilatos, como también reticulantes aromáticos como 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno. Entre los (met)acrilatos difuncionales se mencionan en particular los (met)acrilatos del propanodiol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol y eicosanodiol como también además los di(met)acrilatos del etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dodecaetilenglicol, tetradecaetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y tetradecapropilenglicol, además glicerindi(met)acrilato, 2,2-bis[(gamma-metacriloxi-beta-oxipropoxi)-fenilpropano], bis-GMA, bisfenol-A-dimetacrilato, neopentilglicol-di(met)acrilato, 2,2-di-metacriloxipolietoxifenil)propano con 2 a 10 grupos etoxi por molécula, como también 1,2-bis(3-metacriloxi-2-hidroxi)butano. A modo de ejemplo, como (met)acrilatos multifuncionales se da relevancia, p. ej., a di-, tri- y/o tetra(met)acrilatos, como 1,4-butanodioldimetacrilato, etilenglicoldimetacrilato como también compuestos di- o trivinílicos como divinilbenceno. Por supuesto, también pueden usarse mezclas de las moléculas reticulantes mencionadas. Son especialmente adecuadas también aquellos compuestos multifuncionales, en particular compuestos di- y/o tri-funcionales, que poseen unidades elásticas y, por lo tanto, son adecuadas para proveer de propiedades flexibles a los materiales de prótesis obtenidos de los materiales de partida para prótesis.

A modo de ejemplo se hace referencia a los dimetacrilatos, como 1,4-butanodioldimetacrilato. Tales moléculas reticulantes pueden estar presentes en el componente monomérico líquido (A) en cantidades en el intervalo de 0,1 a 20 % en peso, preferentemente en el intervalo de 1 a 10 % en peso, por ejemplo, 5 % en peso.

En otra realización, en el componente líquido (A) además de p. ej., metilmetacrilato como monómero principal preferido (> 50 % en peso) puede haber otros comonómeros.

El sistema iniciador por radicales requerido para la polimerización está contenido, según las condiciones de reacción o bien el sistema de polimerización, en el componente líquido (A) y/o en el componente en polvo (B). Son de conocimiento del especialista los detalles al respecto. Por ejemplo, en mezclas base para productos de polimerización en frío, el sistema iniciador por lo general se encuentra en ambos componentes, el componente líquido y el componente en polvo y, por lo tanto, se combina al mezclar estos componentes. Por lo tanto, en general se encuentra un componente iniciador (c) en el componente en polvo (B), en particular en forma de peróxidos, peracetos, perésteres y/o compuestos azo. Otra parte del sistema iniciador (c) puede estar en el componente líquido (A), por lo general un coiniciador. Como iniciadores también pueden usarse contenidos restantes de componentes iniciadores que no reaccionaron durante la preparación de los componentes en polvo, p. ej., peróxidos como peróxido de dibenzoilo.

Como iniciadores para la reacción de polimerización de mezclas de partida que polimerizan en frío o bien autopolimerizan, entran en consideración básicamente aquellas con las cuales pueden iniciarse reacciones de

polimerización por radicales. Los iniciadores preferidos son los peróxidos, como también los compuestos azo, como, por ejemplo, los siguientes: LPO: peróxido de dilauroilo, BPO: peróxido de dibenzoilo, t-BPEH: terc.-butilper-2-etilhexanoato, AIBN: 2,2'-azobis-(isobutironitrilo), DTBP: peróxido de di-terc.-butilo.

5 A los efectos de acelerar la polimerización por radicales mediante peróxidos, pueden adicionarse activadores adecuados, p. ej., aminas aromáticas. A modo de ejemplo se mencionan como aminas adecuadas la N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dihidroxietil-p-toluidina y dietilésteres de ácido p-dibencilaminobenzoico. En este caso las aminas funcionan habitualmente como co-iniciadores y por lo general se presentan en una cantidad de hasta 0,5 % en peso.

10 Como sistemas iniciadores por radicales son adecuados los sistemas redox mencionados. En una realización adecuada un tal sistema redox contiene ácido barbitúrico o ácido tiobarbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico o de ácido tiobarbitúrico (por ejemplo, de 25 a 80 % en peso), al menos una sal de cobre o un complejo de cobre (por ejemplo, de 0,1 a 8 % en peso) y al menos un compuesto con un átomo de halógeno en forma ionógena (por ejemplo, de 0,05 a 7 % en peso). A modo de ejemplo se mencionan como componentes adecuados del sistema redox antes mencionado, ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico, acetilacetato de cobre y cloruro de bencildibutilamonio.

15 El endurecimiento de las composiciones preferentemente se produce mediante una polimerización por radicales inducida por el sistema redox a temperatura ambiente o bien a temperatura levemente aumentada, a presión leve para evitar la formación de burbujas. Como iniciadores para la polimerización realizada a temperatura ambiente se usan, p. ej., combinaciones de iniciadores redox, como p. ej., combinaciones de peróxido de benzoilo o de laurilo con N,N-dimetil-sim.-xilidina o N,N-dimetil-p-toluidina. Un sistema iniciador especialmente preferido es una combinación de ácidos barbitúricos junto con iones de cobre y de cloruro, como también los peróxidos antes mencionados. Este sistema se caracteriza por su elevada estabilidad cromática.

Además, el componente en polvo (B) y/o el componente líquido (A) pueden proveerse de manera conocida de otros aditivos de los grupos de los estabilizadores, absorbedores de UV, agentes tixotrópicos y sustancias de relleno.

Las figuras 1a hasta d describen el objeto de la invención en más detalle, sin limitarlo a estas realizaciones.

Figura 1a y Figura 1b: fotos REM de las partículas de núcleo-cubierta (lado izquierdo: 100x, lado derecho 10.000x)

25 Figura 1 c y d: foto REM del aditivo suspendido en MMA y secado antes de la foto (lado izquierdo: 500x, lado derecho 10.000x)

Ejemplo de realización:

30 Preparación de la mezcla de polvo (B) según la invención: con perlas de PMMA de diferente granulometría (perla 1 homo-polímero ($d_{50} \sim 40 - 50 \mu\text{m}$) 60 - 70 %, perla 2 ($d_{50} \sim 55 - 70 \mu\text{m}$) 15 %, perla 3 co-polímero ($d_{50} \sim 40 - 50 \mu\text{m}$) 15 %) se prepara una mezcla con la adición de ácido barbitúrico y pigmentos cromáticos.

Preparación del líquido / mezcla monomérica (A) según la invención:

Con metilmetacrilato, y otro agente reticulante múltiple sobre la base de metacrilato se prepara una mezcla con la adición de estabilizadores e iniciadores (ácido barbitúrico / sistema de cobre). Además, se adiciona el dimetacrilato de uretano según la invención, como también las partículas de núcleo-cubierta de la invención.

35 Ejemplo según la invención de la mezcla de polvo y líquido:

Líquido	Ejemplo 1	EC 1 sin núcleo-cubierta y sin (met-)acrilato de uretano	EC2 sin núcleo-cubierta y con (met-)acrilato de uretano	EC3 con núcleo-cubierta y sin (met-)acrilato de uretano
Metilmetacrilato	93,3	98,3	95,3	96,3
2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-((hexil)oxi)-fenol	0,3	0,3	0,3	0,3
Cloruro de N-metil-N,N-dioctiloctan-amonio	0,2	0,2	0,2	0,2
Cloruro de cobre(II) solución	0,1	0,1	0,1	0,1
N,N-bis(2-hidroxietil)-p-toluidina	0,1	0,1	0,1	0,1
Total	94,00	99,00	96,00	97,00

Oligómero difuncional alifático de acrilato de uretano	3,00	-	3,00	-
Triacrilatos de tris(2-hidroxietil) isocianurato	1,00	1,00	1,00	1,00
Partículas de núcleo-cubierta	2,00	-	-	2,00
Total	94,00	99,00	96,00	97,00
Polvo				
PMMA/PMA d ₅₀ ~ 40-45 µm	67,5	67,5	67,5	67,5
PMMA d ₅₀ ~ 40-55 µm	15,000	15,000	15,000	15,000
PMMA reticulado d ₅₀ ~ 55-70 µm	15,000	15,000	15,000	15,000
Ácido fenilbencilbarbitúrico	2,5	2,5	2,5	2,5
Total	100,000	100,000	100,000	100,000

Tabla 1: Sinopsis del ejemplo según la invención y de los ejemplos comparativos

Propiedades físicas (norma ISO 20795-1)					
		Ejemplo 1	EC1	EC2	EC3
Resistencia a la flexión [MPa]	>60	69,7	69,1	67,8	70,5
Módulo de elasticidad [MPa]	>1500	2365	2417	2374	2397
Tenacidad de rotura [MPa m ^{1/2}]	>1,9	2,45	1,77	1,77	2,39
Deformación elástica total [J/m ²]	>900	1041,18	325,61	340,37	856,67
Transparencia [delta %] (después de 6 d/ 37 °C en solución de Ringer)		-3,16	-7,04	-4,88	-3,36

- 5 Preparación de cuerpos de ensayo, determinación de los valores cromáticos, determinación de las propiedades mecánicas:

Cuerpos de ensayo de colores: las siguientes mezclas de polvos y monómeros se mezclan intensamente en una proporción de 10 g de polvo con 7 ml de líquido y después de la fase de hinchamiento (aprox. 5 min a 23 °C) se vierten en moldes para cuerpos de ensayo con las medidas 30 x 30 x 3 mm y se polimerizan durante 30 min. a 55 °C y una presión de 2 bares en Palamat elite.

- 10 **Cuerpos de ensayo para resistencia mecánicas:** las siguientes mezclas de polvos y monómeros se mezclan intensamente en una proporción de 10 g de polvo con 7 ml de líquido y después de la fase de hinchamiento (aprox. 5 min a 23 °C) se vierten en moldes para cuerpos de ensayo con las medidas 100 x 100 x 5 mm y se polimerizan durante 30 min. a 55 °C y una presión de 2 bares en Palamat elite.

Las placas de ensayo a continuación se cortan con sierra en la forma indicada en la norma ISO 20795-1 y se pulen.

- 15 Los cuerpos de ensayo para verificaciones mecánicas se preparan en moldes de acero, los cuerpos de ensayo para verificaciones cromáticas se fabrican en gel de duplicación.

Para determinar la transparencia los cuerpos de ensayo se almacenan durante 5 días a 37 °C una solución de Ringer y se determinan los valores cromáticos y la transparencia en placas de 3 mm, en cada caso antes y después del almacenamiento. Las mediciones de la Tabla 1 se realizaron según la norma DIN EN ISO 20795-1.

- 20 La mezcla monomérica según la invención muestra una tenacidad de rotura notoriamente mejorada respecto de todos los ejemplos comparativos, una transparencia aumentada como también la menor pérdida de transparencia después de un almacenamiento en una solución de Ringer (menor tendencia a adquirir una decoloración blanca).

REIVINDICACIONES

1. Material de base de prótesis bicomponente autopolimizable que comprende
 - A) al menos un componente monomérico líquido,
 - B) al menos un componente en polvo,

5 caracterizado porque el material de prótesis en el componente (A) contiene

 - (i) al menos un iniciador o un sistema iniciador para la autopolimización,
 - (ii) partículas de núcleo-cubierta modificados por una fase elástica y
 - (iii) al menos un dimetacrilato de uretano.
- 10 2. Material de base de prótesis según la reivindicación 1, caracterizado porque la distribución de la fase elástica de las partículas de núcleo-cubierta modificadas se selecciona entre las posibilidades de a hasta d
 - a) fase elástica como núcleo en cubierta externa dura(sólida) (partículas núcleo-cubierta);
 - b) múltiples fases elásticas como núcleos en una matriz dura (sólida),
 - c) partículas núcleo-cubierta de a), distribuidas en una matriz dura (sólida)y
 - 15 d) núcleo duro con fase elástica como cubierta externa.
3. Material de prótesis según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el componente en polvo comprende
 - a) partículas poliméricas que comprenden polímeros en forma de polvo polimérico que comprende polialquil(met)acrilatos, que opcionalmente están reticulados y se presentan como homo- o co-polímeros, siendo que los polímeros se basan en al menos uno de los monómeros, que comprende un grupo (met-)acrilato, seleccionado de metilmetacrilato, etilmetacrilato, propilmetacrilato, butilmetacrilato, n-hexilmetacrilato, 2-fenoxietilmetacrilato, isobornilmetacrilato, isodecilmetacrilato, polipropilén-glicol-mono-metacrilato, tetrahidrofuril-metacrilato, metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, butilacrilato, n-hexilacrilato, 2-fenoxietilacrilato, isobornilacrilato, isodecilacrilato, polipropilenglicol-mono-acrilato, tetrahidrofuril-acrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilmetacrilato, una mezcla que contiene al menos uno de estos (met-)acrilatos y/o co-polímeros que comprende uno o al menos dos de los monómeros, partículas de poliamida, fibras de poliamida antes mencionados, y opcionalmente
 - b) sustancias de relleno inorgánicas que comprenden ácidos silícicos pirógenos o de precipitación, vidrios dentales como vidrios de aluminosilicato o fluoroaluminosilicato, aluminio-silicato de bario, silicato de estroncio, borosilicato de estroncio, silicato de litio, aluminio-silicato de litio, silicatos en capas, zeolitas, cargas esféricas amorfas sobre la base de óxido u óxidos mixtos, en particular óxidos mixtos de SiO₂ y ZrO₂, fibras de vidrio y/o fibras de carbono como también mezclas definidas que comprenden dichos componentes en polvo a) y b).
4. Material de prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente en polvo contiene perlas de polimetilmetacrilato (PMMA) como partículas poliméricas y/o prepolímeros, co-polímeros que comprenden como comonómeros incorporados por polimerización, estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno, viniltoluenos sustituidos como bencilcloruros de vinilo, halógenos de vinilo como cloruro de vinilo, viniléster, como acetato de vinilo, compuestos de vinilo heterocíclicos como 2-vinilpiridina, acetato de vinilo y propionato de vinilo, butadieno, isobutileno, 2-clorobutadieno, 2-metilbutadieno, vinilpiridina, ciclopenteno, éster de ácido (met)acrílico, como metilmetacrilato, butilmetacrilato, butilacrilato y hidroxietilmetacrilato, además acrilnitrilo, ácido maleico y derivados de ácido maleico, como por ejemplo, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico y derivados de ácido fumárico, como éster de ácido fumárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, aril(met)acrilatos, como bencilmetacrilato o fenilmetacrilato como también opcionalmente mezclas de estos comonómeros.
5. Material de prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fase elástica se selecciona de poli-(n-butil-acrilatos) (PBA), copolímeros de butadién-estireno, copolímeros de nitrilo butadieno, caucho siliconado (copolímeros de injerto), polímeros de poliuretano, poliuretanos basados en poliolefina (poliuretanos sobre la base de polibutadieno; poliuretanos modificados con polidimetilsiloxano, fases elásticas funcionalizadas con epoxi.
6. Material de prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la cubierta dura (sólida), el núcleo duro y/o la matriz dura se seleccionaron de polímeros de (met)acrilato, preferentemente polímeros de alquil(met)acrilato, como PMMA; poliestireno, cubierta funcionalizada con epoxi, partículas de óxido metálico menores que 100 nm como núcleo, dióxido de silicio, dióxido de circonio o partículas que contienen dióxido de silicio y dióxido

de circonio, como también homo- o co-condensados de los polímeros antes mencionados.

7. Material de base de prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el (iii) dimetacrilato de uretano preferentemente se seleccionó de dimetacrilatos de uretano lineales o ramificados funcionalizados con alquilo, poliéteres funcionalizados con dimetacrilatos de uretano, en particular bis(metacriloxi-2-etoxicarbonilamino)-alquilos, poliéteres sustituidos con bis(metacriloxi-2-etoxicarbonilamino), preferentemente 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxicarbonilamino)-2,4,4-trimetilhexanos.
8. Material de base de prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el componente monomérico líquido comprende al menos un monómero o una mezcla de monómeros de
- a) metilmetacrilato, etilmetacrilato, propilmetacrilato, butilmetacrilato, n-hexilmetacrilato, 2-fenoxietilmetacrilato, isobornilmetacrilato, isodecilmetacrilato, polipropilén-glicol-mono-metacrilato, tetrahidrofuril-metacrilato, polipropilén-glicol-mono-metacrilato, metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, butilacrilato, n-hexilacrilato, 2-fenoxietilacrilato, isobornil-acrilato, isodecilacrilato, polipropilén-glicol-mono-acrilato, tetrahidrofuril-acrilato, polipropilén-glicol-mono-acrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilmetacrilato, bencil-, furfúril- o fenil(met)acrilato una mezcla que contiene al menos uno de estos (met-)acrilatos y/o co-polímeros que comprende uno o al menos dos de los monómeros antes mencionados, y/o
- b) reticulantes dobles y/o múltiples que comprenden 1,4-butanodiol-dimetacrilato (1,4-BDMA) o pentaeritritol-tetraacrilato, monómero bis-GMA (bisfenil-A-glicidil-metacrilato), trietilenglicoldimetacrilato (TEGDMA) y dietilenglicoldimetacrilato (DEGMA), tetraetilenglicoldi(met)acrilato, decanodiol di(met)acrilato, dodecandiol di(met)acrilato, hexildecandiol di(met)acrilato, trimetilolpropantri(met)acrilato, pentaeritritetra(met)acrilato como también butanodiol di(met)acrilato, etilenglicol-di(met)acrilato, polietilenglicol-di(met)acrilatos, bisfenol-A-di(met)acrilatos etoxilados / propoxilados una mezcla que contiene al menos uno de estos (met-)acrilatos y/o co-polímeros que comprende uno o al menos dos de los monómeros antes mencionados.
9. Material de base de prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque las partículas primarias de las partículas de núcleo-cubierta son de 500 nm a 10 nm.
10. Material de base de prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque presenta adicionalmente comprende al menos un iniciador o al menos un sistema iniciador para la autopolimerización el que según las condiciones de reacción o bien el sistema de polimerización, está presentes en el componente líquido (A), el componente en polvo (B) o en (A) y (B).
11. Material de base de prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el al menos un iniciador o el al menos un sistema iniciador para la autopolimerización comprende
- a) al menos un iniciador en particular al menos un peróxido, un percetal, un peréster y/o un grupo azo, y opcionalmente
- b) al menos un activador, en particular al menos una amina aromática, o
- c) al menos un sistema iniciador seleccionado de sistemas redox, en particular una combinación seleccionada de peróxido de dibenzoilo, dilauroilo y alcanfor quinona con aminas seleccionada de N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dihidroxietil-p-toluidina y dietiléster de ácido p-dimetilaminobenzoico o un sistema redox que comprende un peróxido, y un agente de reducción seleccionado de ácido ascórbico, derivado de ácido ascórbico, ácido barbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico, ácido sulfínico o un derivado de ácido sulfínico, siendo particularmente preferente un sistema redox que comprende (i) ácido barbitúrico o ácido tiobarbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico o de ácido tiobarbitúrico y (ii) al menos una sal de cobre o un complejo de cobre y (iii) al menos un compuesto con átomo de halógeno iónico, siendo especialmente preferente un sistema redox que comprende ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico, acetilacetato de cobre y cloruro de bencildibutilamonio.
12. Material de base de prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende
- (ii) partículas de núcleo-cubierta modificados por al menos una fase elástica, de 0,001 a 20 % en peso en relación con la composición total del componente (A) y
- (iii) al menos un dimetacrilato de uretano de 0,001 a 20 % en peso en relación con la composición total del componente (A).
13. Procedimiento para la obtención de un material de base de prótesis polimerizado, en el que se mezclan los componentes
- A) al menos un componente monomérico líquido, y
- B) al menos un componente en polvo del material para prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 12, y a

continuación se polimerizan.

- 5 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el A) componente monomérico y el B) componente en polvo mezclados, en particular como material de base de prótesis polimerizable se introducen en una forma negativa, como un molde, de al menos un cuerpo moldeado dental protésico, como un diente, una férula dental de descarga, una pieza fresada en bruto, una prótesis dental, parte de una prótesis, una guía quirúrgica, implante, protector dental, prótesis de articulaciones, coronas, telescopios, carillas veneer, puente dental, diente protésico, parte de implante, pilar (abutment), supraestructura, aparato e instrumento ortopédico para el maxilar, arco tipo herradura y, se polimerizan completamente, en particular bajo presión elevada, en particular mayor igual a 2 bares, como 2,5 a 10 bares, preferentemente de 2 a 4 bares.
- 10 15. Material de prótesis polimerizado que puede obtenerse de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 13 o 14.
16. Material de prótesis polimerizado según la reivindicación 15, caracterizado porque presenta una tenacidad de rotura de $\geq 1,9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ y una deformación elástica total de $> 900 \text{ J/m}^2$.
- 15 17. Uso de partículas de núcleo-cubiertas modificadas con al menos una fase elástica y al menos un dimetacrilato de uretano en materiales de prótesis autopolimerizables.
18. Kit que comprende material de prótesis autopolimerizable, donde el kit comprende componentes (A) y (B) separados según una de las reivindicaciones 1 a 12.

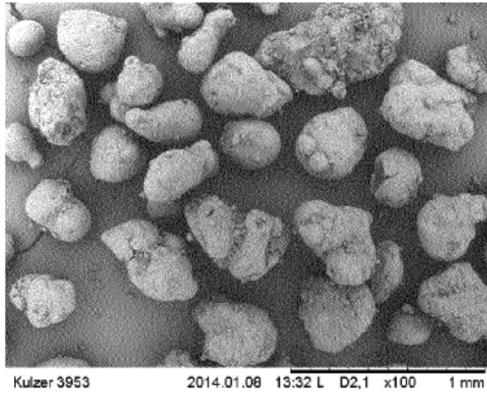


Fig.: 1a

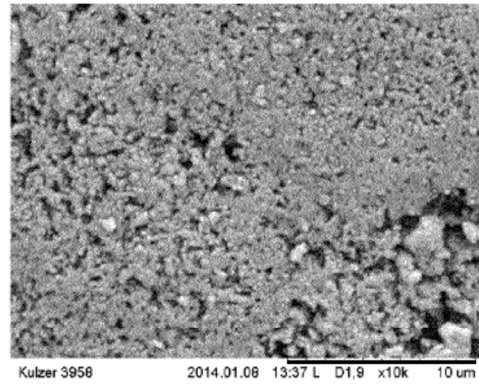


Fig.: 1b

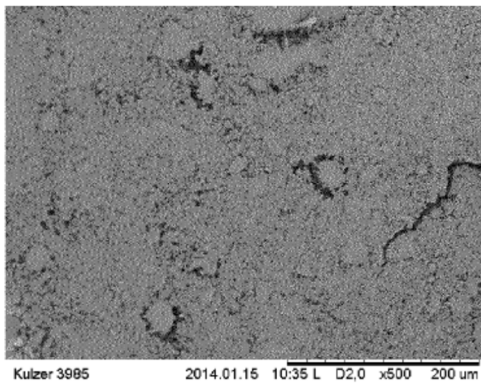


Fig.: 1c

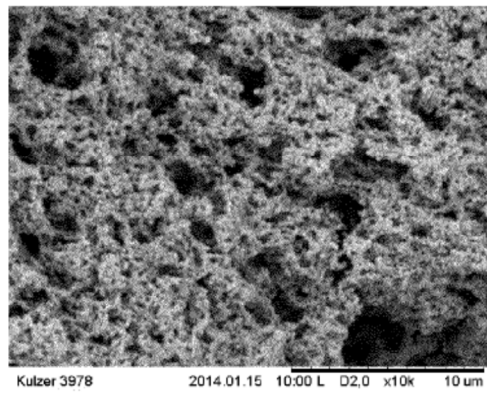


Fig. 1d