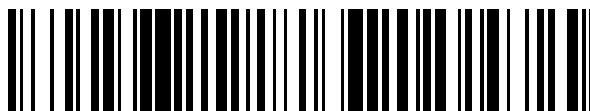


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 762**

51 Int. Cl.:

A61K 6/00 (2006.01)

A61K 6/083 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2015 E 15158108 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 3064192**

54 Título: **Materiales dentales a base de monómeros híbridos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MOSZNER, NORBERT;
ANGERMANN, JÖRG;
FISCHER, URS-KARL y
HAUNER, MARTINA**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 709 762 T3

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

DESCRIPCIÓN

Materiales dentales a base de monómeros híbridos.

5 La presente invención se refiere a materiales dentales termoendurecibles y/o fotoendurecibles con propiedades mecánicas muy buenas, que son particularmente adecuados como materiales compuestos de relleno dentales y como materiales para incrustaciones intracoronarias (del inglés, *inlays*), incrustaciones extracoronarias (del inglés, *onlays*), coronas, puentes o materiales de revestimiento.

10 La matriz orgánica polimerizable de materiales compuestos de relleno y adhesivos dentales se basa generalmente en una mezcla de dimetacrilatos (véase A. Peutzfeldt, Resin composites in dentistry: the monomer systems, Eur. J. Oral. Sci. 105 (1997) 97-116; J. W. Nicolson, H. M. Anstice, The chemistry of modern dental filling materials, J. Chem. Ed. 76 (1999) 1497-1501; J. W. Stansbury, Curing dental resins and composites by photopolymerization, J. Esthet. Dent., 12 (2000) 300-308; N. Moszner, T. Hirt, New Polymer-Chemical Developments in Clinical Dental Polymer Materials: Enamel-Dentin Adhesives and Restorative Composites, J. Polym. Sci. Parte A: Polym. Chem. 50 (2012) 4369-4402). Algunos ejemplos de dimetacrilatos utilizados frecuentemente son los reticulantes de alta viscosidad 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropil)fenil]propano (bis-GMA) y 1,6-bis-[2-metacrililoiloxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano (UDMA) o los dimetacrilatos de baja viscosidad utilizados como monómeros diluyentes, tales como, por ejemplo, bis(metacrililoiloximetil)-tríciclo[5.2.1.]decano (TCDMA), 1,10-dimetacrilato de decanodiol (D₃MA) y dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA). Para adhesivos acuosos son adecuados como reticulantes también bisacrilamidas, tales como, por ejemplo N,N'-dietil-1,3-bis(acrilamido)-propano, que se caracterizan en condiciones acuosas-ácidas, en comparación con los dimetacrilatos, por una estabilidad a la hidrólisis claramente aumentada (véase N. Moszner, U. Salz, J. Zimmermann, Dent. Mater. 21 (2005) 895-910).

25 Los monómeros que contienen dos grupos polimerizables diferentes se denominan monómeros híbridos. El documento EP 0 792 882 A1 divulga materiales dentales que contienen monómeros híbridos polimerizables, que además de grupos norbornenilo o norbornadienilo también presentan grupos (met)acrilato, vinilo, alilo, aliléter, viniléter, epoxi o estirilo. Estos monómeros pueden polimerizarse según diferentes mecanismos, de forma que es posible una polimerización en varias etapas, la combinación de diferentes mecanismos de polimerización o la síntesis de polímeros polimerizables.

35 Chan *et al.*, Austr. J. Chem. 51 (1998) 31-35, describen la síntesis de monómeros híbridos que contienen tanto grupos (met)acrilamida como también grupos (met)acrilato. Se indica que estos monómeros son adecuados como reticulantes cuando es necesaria una solubilidad tanto en sistemas orgánicos como también acuosos o cuando es deseable la presencia de un grupo fácilmente hidrolizable para controlar la degradación de la red polimérica.

40 El documento EP 1 182 033 A1 divulga materiales para el registro de imágenes que pueden contener un aglutinante polimérico con diferentes grupos polimerizables por vía radicalaria.

El documento JP 2001270856 A divulga un procedimiento para la preparación de N-(met)acrililoiloxietilacrilamidas mediante transesterificación. Se indica que el procedimiento proporciona los productos deseados con un rendimiento y una pureza elevados.

45 El documento WO 2010/019832 divulga imidas del ácido maleico extendidas con amida que se indica que son adecuadas para reforzar adhesivos termoendurecibles sin perjudicar su estabilidad térmica. Por "extendidas con amida" se entiende compuestos que contienen por lo menos un grupo amida en posición no terminal de la molécula.

50 El documento WO 96/24644 A1 se refiere a adhesivos que se indica que son adecuados para el recubrimiento de objetos. Los adhesivos pueden contener monómeros poliinsaturados, cuyos grupos insaturados presentan diferentes reactividades. Se indica que debido a las diferentes reactividades se impide una gelificación prematura.

55 El documento WO 98/01419 divulga geles para la electroforesis en gel que contiene reticulantes asimétricos. A este respecto se trata de moléculas con dos grupos vinilo con diferente reactividad. Se indica que mediante la reacción de los grupos reactivos se forman en primer lugar cadenas poliméricas lineales, que a continuación se reticulan entre sí por medio del segundo grupo, de tal forma que se producen geles con una estructura microporosa que es ventajosa para la separación de biomoléculas.

60 Jun Nie *et al.* ("Synthesis and characterization of N-isopropyl, N-methacryloxyethyl methacrylamide as a possible dental resin", Biomaterials, Ed. 22, N° 6, 15 de marzo de 2001, páginas 535-540) describen un material dental polimerizable que contiene N-isopropil,N-metacrililoiloxietil-metacrilamida.

65 La invención se basa en el objetivo de proporcionar materiales dentales que se caractericen, en comparación con

Y se omite o es preferentemente -NH-CO-O-, no omitiéndose X e Y simultáneamente,

R¹ se omite,

5

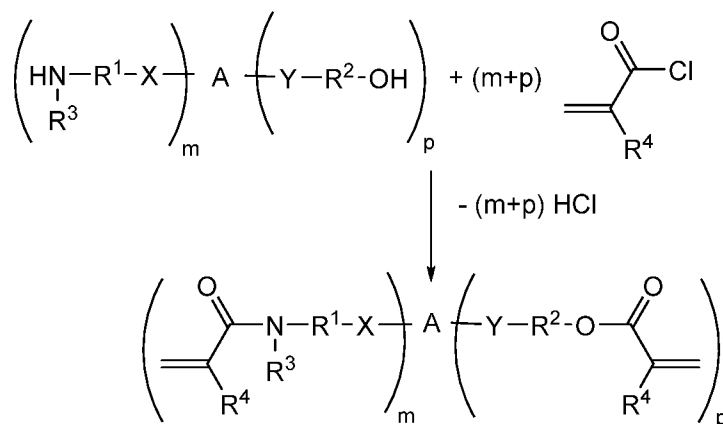
R² se omite o es un resto alquileo C₁-C₂ alifático lineal,

R³ es metilo o etilo,

10 R⁴, R⁵ independientemente uno de otro, son hidrógeno o metilo y

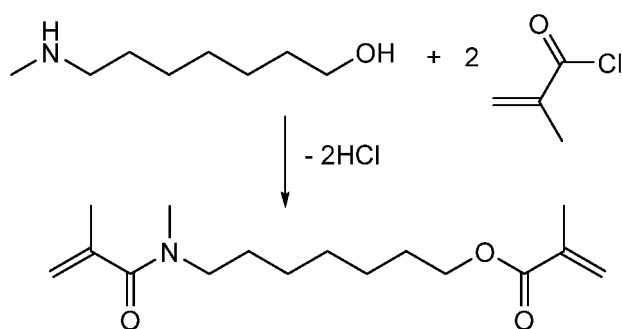
m, p independientemente uno de otro, en cada caso son 1 o 2.

15 Los compuestos de la fórmula general I son parcialmente conocidos por el estado de la técnica y pueden prepararse mediante procedimientos de síntesis sencillos. Por ejemplo, pueden hacerse reaccionar α,ω-aminoalcoholes (m+p)-funcionales con cloruros de ácido carboxílico α,β-insaturados en presencia de una base auxiliar para dar monómeros híbridos difuncionales o con una funcionalidad superior de la fórmula general I, por ejemplo, en general:



20

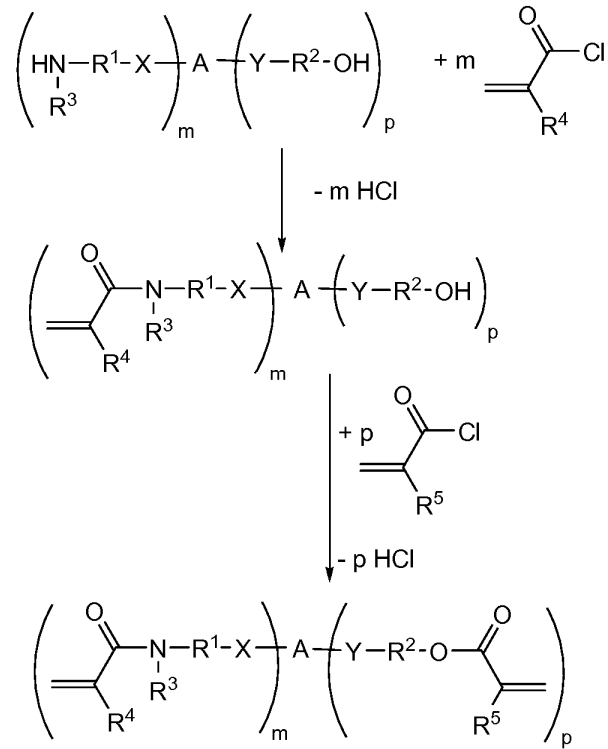
Un ejemplo concreto es:



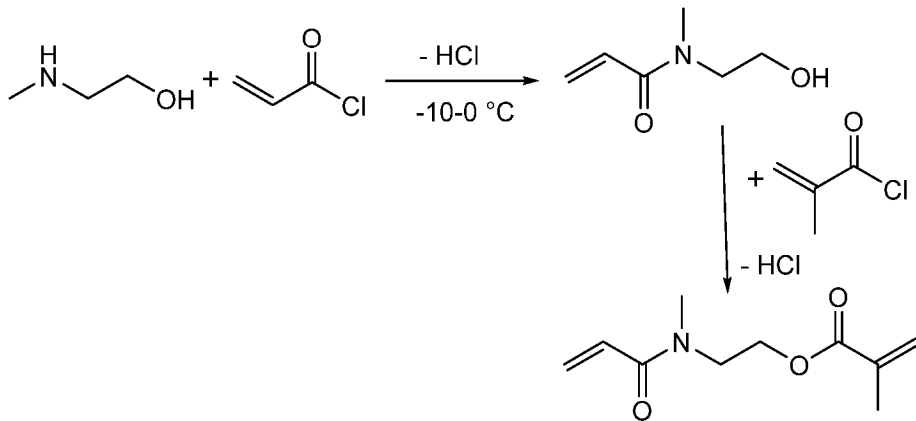
25

Debido a la mayor nucleofilicidad de los grupos amino en comparación con los grupos OH, la introducción de los diferentes grupos (met)acrilamida y (met)acrilato polimerizables puede realizarse también por etapas. Por ejemplo, el α,ω-aminoalcohol (m+p)-funcional se hace reaccionar en primer lugar a temperatura reducida con un cloruro de ácido carboxílico α,β-insaturado CH₂=CHR⁴-COCl y a continuación se acila con el cloruro de ácido carboxílico α,β-insaturado CH₂=CHR⁵-COCl a temperatura ambiente:

30

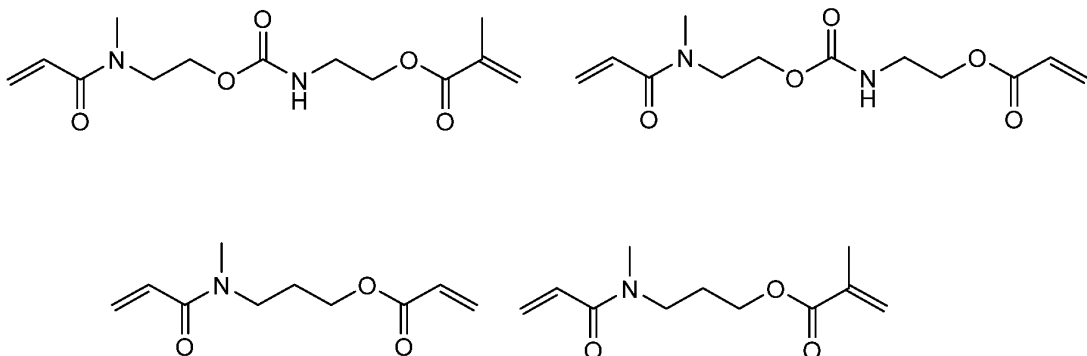


Un ejemplo concreto es:

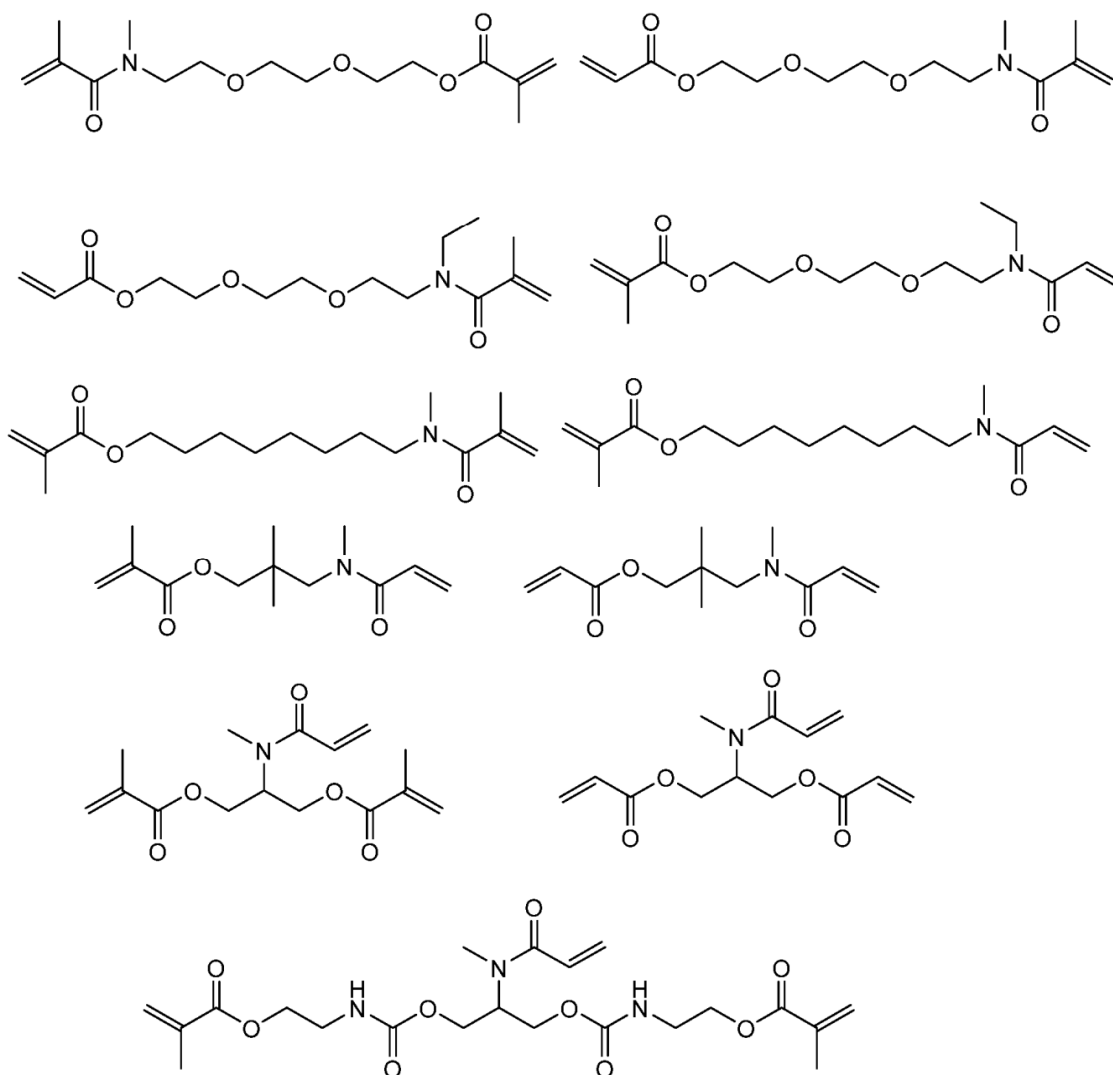


5

Algunos ejemplos preferidos para los monómeros híbridos difuncionales o con una funcionalidad superior según la invención de la fórmula general I son:



10



Los materiales dentales según la invención contienen, además de los monómeros de la fórmula general I, preferentemente adicionalmente otros monómeros polimerizables por vía radicalaria, en particular derivados de ácido (met)acrílico monofuncionales y/o polifuncionales. Son particularmente preferidos materiales que como monómero polimerizable por vía radicalaria contienen por lo menos un (met)acrilato multifuncional o una mezcla de (met)acrilatos monofuncionales y multifuncionales. Por (met)acrilatos monofuncionales se entiende compuestos con un grupo polimerizable por vía radicalaria; por (met)acrilatos polifuncionales se entiende compuestos con dos o más, preferentemente de 2 a 4, grupos polimerizables por vía radicalaria. Según una forma de realización muy particularmente preferida, las composiciones según la invención contienen por lo menos un dimetacrilato o una mezcla de mono- y dimetacrilatos. Los materiales que contienen (met)acrilatos mono- y multifuncionales como monómero polimerizable por vía radicalaria son adecuados, en particular, como materiales dentales. En todos los casos se prefieren como comonómeros los metacrilatos. Se ha hallado que los monómeros de la fórmula I, y en particular los compuestos preferidos de la fórmula I, son muy compatibles con los comonómeros mencionados en el presente documento y forman mezclas homogéneas, que proporcionan a los materiales de polimerización propiedades mecánicas muy buenas. Se prefieren compuestos de la fórmula I que son líquidos en condiciones estándar.

Algunos metacrilatos mono- o polifuncionales preferidos son (met)acrilato de metilo, de etilo, de hidroxietilo, de butilo, de bencilo, de tetrahidrofurfurilo o de isobornilo, metacrilato de p-cumil-fenoxietilenglicol (CMP-1E), di(met)acrilato de bisfenol-A, Bis-GMA (un producto de adición de ácido metacrílico y bisfenol-A-diglicidiléter), UDMA (un producto de adición de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato), TMX-UDMA (un producto de adición de una mezcla de HEMA y metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m-xililendiisocianato (TMXDI)), bis(metacrilatoiloximetil)tricyclo[5.2.1]decano (TCDMA), di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado o propoxilado, tal como, por ejemplo el dimetacrilato de bisfenol-A, 2-[4-(3-metacrilatoiloxietil)-fenil]-2-[4-(3-metacrilatoiloxietil)-fenil]-propano (SR-348c) con 3 grupos etoxi o 2,2-bis[4-(2-

(met)acriloxipropoxi)-fenil]propano, di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, así como di(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol o di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol o trimetacrilato de glicerina (GTMA).

Aún más preferidas son las acrilamidas N-mono- o -disustituidas, tales como, por ejemplo, N-etilacrilamida, N,N-dimetacrilamida, N-(2-hidroxietil)acrilamida o N-metil-N-(2-hidroxietil)acrilamida, o metacrilamidas N-monosustituidas, tales como, por ejemplo, N-etilmetacrilamida o N-(2-hidroxietil)-metacrilamida, así como N-vinilpirrolidona. Estos monómeros se caracterizan por una viscosidad reducida y una elevada estabilidad a la hidrólisis y son adecuados, en particular, como monómeros diluyentes.

También se prefieren pirrolidonas reticulantes, tales como, por ejemplo, 1,6-bis(3-vinil-2-pirrolidonil)-hexano, o bisacrilamidas disponibles comercialmente, tales como metilen- o etilenbisacrilamida, o bis(met)-acrilamidas, tales como, por ejemplo, N,N'-dietil-1,3-bis(acrilamido)-propano, 1,3-bis(metacrilamido)-propano, 1,4-bis(acrilamido)-butano o 1,4-bis(acriloil)-piperazina, que pueden sintetizarse mediante reacción de las diaminas correspondientes con cloruro de ácido (met)acrílico. Estos monómeros se caracterizan por una elevada estabilidad a la hidrólisis y son adecuados, en particular, como monómeros reticulantes.

Algunos comonómeros particularmente preferidos son: CMP-1E, bis-GMA, UDMA, TMX-UDMA, TCDMA, dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado o propoxilado, SR-348c, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de glicerina, dimetacrilato de 1,10-decanodiol o trimetacrilato de glicerina (GTMA), así como N,N'-dietil-1,3-bis(acrilamido)-propano.

Como alternativa o adicionalmente, los materiales dentales según la invención pueden contener, además de los comonómeros mencionados anteriormente, uno o varios monómeros polimerizables por vía radicalaria que contienen grupos ácido (monómeros adhesivos) como monómeros adicionales. Estos proporcionan a los materiales propiedades autoadhesivas y/o autograbantes.

Algunos monómeros que contienen grupos ácidos preferidos son ácidos carboxílicos, ácidos fosfónicos, ésteres de ácido fosfórico y ácidos sulfónicos polimerizables.

Algunos ácidos carboxílicos preferidos son ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-(hidroximetil)acrílico, ácido 4-(met)acriloiloxietiltrimelítico, ácido 10-metacrililoiloxidecilmalónico, N-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropil)-N-fenilglicina o ácido 4-vinilbenzoico.

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

Algunos ésteres de ácido fosfórico polimerizables ácidos preferidos son mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacrililoiloxipropilo, mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacrililoiloxietilo, hidrogenofosfato de 2-metacrililoiloxietilfenilo, pentametacrililoiloxifosfato de dipentaeritritol, dihidrogenofosfato de 10-metacrililoiloxidecilo, monoéster (1-acriloil-piperidin-4-ílico) del ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de 6-(metacrilamido)hexilo y dihidrogenofosfato de 1,3-bis-(N-acriloil-N-propil-amino)-propan-2-ilo.

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

Algunos monómeros de ácido particularmente preferidos son anhídrido de ácido 4-(met)acriloiloxietiltrimelítico, ácido 10-metacrililoiloxidecilmalónico, ácido 2-metacrililoiloxietilfosfónico, ácido 2-metacrilamidoetilfosfónico, ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico, o éster etílico o 2,4,6-trimetilfenílico del ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico, mono- o -dihidrogenofosfato de 2-metacrililoiloxipropilo, mono- o -dihidrogenofosfato de 2-metacrililoiloxietilo, hidrogenofosfato de 2-metacrililoiloxietilfenilo, dihidrogenofosfato de 10-metacrililoiloxidecilo, dihidrogenofosfato de 6-(metacrilamido)hexilo y dihidrogenofosfato de 1,3-bis-(N-acriloil-N-propil-amino)-propan-2-ilo.

Los materiales dentales según la invención contienen preferentemente también un iniciador para la polimerización por vía radicalaria.

Para la iniciación de la fotopolimerización por vía radicalaria se utilizan preferentemente benzofenonas, benzoína, así como sus derivados o α -dicetonas o sus derivados, tales como 9,10-fenantrenoquinona, 1-fenilpropano-1,2-diona, diacetilo o 4,4'-diclorobencilo. De forma particularmente preferida se utilizan canforquinona y 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona y de forma particularmente preferida α -dicetonas en combinación con aminas como agentes reductores, tales como, por ejemplo, éster etílico del ácido 4-(dimetilamino)-benzoico, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N,N-dimetil-sim.-xilidina o trietanolamina. Son particularmente adecuados también

fotoiniciadores de tipo I de Norrish, sobre todo óxidos de acil- o bisacilfosfina, compuestos de monoaciltrialquil- o diacildialquilgermanio, tales como, por ejemplo, benzoiltrimetilgermanio, dibenzoildietilgermanio o bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio. A este respecto, pueden utilizarse también mezclas de los diversos fotoiniciadores, tales como, por ejemplo, dibenzoilgermanio en combinación con canforquinona y éster etílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico.

Como iniciadores para una polimerización que se lleva a cabo a temperatura ambiente se utilizan combinaciones de iniciadores rédox, tales como, por ejemplo, combinaciones de peróxido de benzoílo con N,N-dimetil-sim-xilidina o N,N-dimetil-p-toluidina. Además, son también particularmente adecuados sistemas rédox constituidos por peróxidos o hidroperóxidos y agentes reductores tales como, por ejemplo, ácido ascórbico, barbituratos, tioureas o ácidos sulfínicos.

Además, los materiales dentales según la invención contienen preferentemente también por lo menos un material de carga particulado orgánico o, de forma particularmente preferida, inorgánico. Se prefieren materiales de carga a base de óxidos, tales como SiO₂, ZrO₂ y TiO₂ u óxidos mixtos de SiO₂, ZrO₂, ZnO y/o TiO₂, materiales de carga nanoparticulados o microfinos, tales como ácido silícico pirógeno o ácido silícico de precipitación (tamaño de partícula promedio en peso de 10-1000 nm), así como minimateriales de carga, tales como polvo de cuarzo, de vitrocerámica o de vidrio opaco a los rayos X de, por ejemplo, vidrios de silicato de bario o de aluminio y estroncio (tamaño de partícula promedio en peso de 0,2-10 µm). Otros materiales de carga preferidos son materiales de carga opacos a los rayos X tales como trifluoruro de iterbio u óxido de tántalo (V) nanoparticulado, o sulfato de bario u óxidos mixtos de SiO₂ con óxido de iterbio (III) u óxido de tántalo (V) (tamaño de partícula promedio en peso de 10-1000 nm).

Para mejorar la unión entre las partículas de materiales de carga y la matriz de polimerización reticulada pueden modificarse en superficie materiales de carga basados en SiO₂ con silanos funcionalizados con metacrilato, tales como, por ejemplo, 3-metacrilooiloxipropiltrimetoxisilano. Para la modificación en superficie de materiales de carga no silicáticos, por ejemplo ZrO₂ o TiO₂, pueden utilizarse también fosfatos ácidos funcionalizados, tales como, por ejemplo, dihidrogenofosfato de 10-metacrilooiloxi.

Los materiales dentales según la invención pueden contener, dependiendo de su finalidad de aplicación deseada, preferentemente, también un disolvente, en particular agua, etanol o una mezcla de los mismos.

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

A este respecto, se prefieren según la invención los materiales dentales que contienen los componentes siguientes:

- a) del 0,1 al 50% en peso, preferentemente del 1 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I,
- b) del 0,01 al 10% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de por lo menos un iniciador y dado el caso
- c) del 0 al 80% en peso, preferentemente del 0 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 50% en peso de otro(s) monómero(s) y dado el caso
- d) del 0 al 80% en peso de material(es) de carga y dado el caso
- e) del 0 al 70% en peso de disolvente.

Los materiales dentales para su utilización como cemento o material compuesto de relleno presentan preferentemente la composición siguiente:

- a) del 0,1 al 40% en peso, preferentemente del 1 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I,
- b) del 0,01 al 10% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de por lo menos un iniciador,
- c) del 0 al 50% en peso, preferentemente del 0 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 40% en peso de otro(s) monómero(s),
- d) del 10 al 80% en peso, preferentemente del 20 al 80% en peso, de forma particularmente preferida del 30

al 80% en peso de material(es) de carga.

Los materiales dentales para su utilización como adhesivos o material de recubrimiento presentan preferentemente la composición siguiente:

- 5
- a) del 0,1 al 50% en peso, preferentemente del 1 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I,
- 10
- b) del 0,01 al 10% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de por lo menos un iniciador,
- c) del 0 al 80% en peso, preferentemente del 5 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 50% en peso de otro(s) monómero(s),
- 15
- d) del 0 al 20% en peso de material(es) de carga,
- e) del 0 al 70% en peso, preferentemente del 0 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 50% en peso de disolventes, en particular agua y/o etanol.

20 Los materiales dentales para la fabricación de prótesis o dientes artificiales presentan preferentemente la composición siguiente:

- 25
- a) del 0,1 al 50% en peso, preferentemente del 1 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I,
- b) del 0,01 al 10% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de por lo menos un iniciador y
- 30
- c) del 0 al 80% en peso, preferentemente del 0 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 50% en peso de otro(s) monómero(s) y
- d) del 0 al 40% en peso de material(es) de carga.

35 Los materiales dentales para la fabricación de incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas o puentes presentan preferentemente la composición siguiente:

- 40
- a) del 0,1 al 50% en peso, preferentemente del 1 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I,
- b) del 0,01 al 10% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de por lo menos un iniciador y dado el caso
- 45
- c) del 0 al 60% en peso, preferentemente del 0 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 50% en peso de otro(s) monómero(s) y dado el caso
- d) del 10 al 80% en peso, preferentemente del 15 al 80% en peso, de forma particularmente preferida del 20 al 80% en peso de material(es) de carga.

50 Si no se indica lo contrario, todos los datos de cantidades se refieren a la masa total de los materiales. Los intervalos de cantidades individuales pueden seleccionarse por separado.

55 Se prefieren particularmente los materiales que están constituidos por los componentes mencionados. Además, se prefieren los materiales en los que los componentes individuales en cada caso están seleccionados de los materiales preferidos y particularmente preferidos mencionados anteriormente.

60 Los materiales según la invención son adecuados particularmente como materiales dentales, en particular como adhesivos, cementos, materiales compuestos de relleno y materiales de revestimiento dentales, así como materiales para la fabricación de prótesis, dientes artificiales, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas y puentes. Se caracterizan, en comparación con materiales basados en dimetacrilatos, por unas propiedades mecánicas claramente mejoradas (resistencia a la flexión y módulo E).

65 Los materiales dentales son adecuados principalmente para su aplicación intraoral por parte del odontólogo para la restauración de dientes dañados (materiales clínicos), por ejemplo como cementos dentales, materiales compuestos de relleno y materiales de revestimiento. Pero también pueden utilizarse de forma extraoral, por ejemplo para la fabricación o la reparación de restauraciones dentales, tales como prótesis, dientes artificiales, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas y puentes (materiales técnicos).

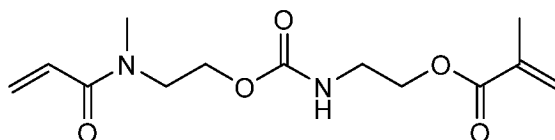
La invención se explicará a continuación con más detalle por medio de ejemplos de formas de realización.

Ejemplos de formas de realización

5

Ejemplo 1

Síntesis de metacrilato de 2-[(2-(N-metilacrilamido)-etoxi)-carbonil]-amino)-etilo (MAMMA)



10

A una solución de 15,2 mg de neodecanoato de bismuto (III) y 8,5 mg de BHT en 21,2 g (0,164 mol) de N-(2-hidroxietil)-N-metil-acrilamida se añadieron gota a gota dentro de un periodo de 30 min 25,4 g (0,164 mol) de metacrilato de 2-isocianatoetilo. La mezcla de reacción se calentó a este respecto hasta aproximadamente 56 °C y se agitó a continuación a 50 °C de temperatura del baño. Se realizó un seguimiento del desarrollo de la reacción mediante espectroscopia IR y valoración. Después de 11 h a 50 °C se obtuvieron 44,8 g (96% del valor teórico) de MAMMA como un líquido transparente incoloro con una pureza del 96,95% (HPLC). $n_D^{20} = 1,4990$; η (23 °C) = 1,84 Pa·s

15

20 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): 2 rotámetros (aproximadamente 1:1), δ (ppm) = 1,94 (s, 3H, CH_3 , Metacrilato), 3,03 y 3,13 (2 s, en cada caso 1,5 H, NCH_3), 3,48 (c, J = 5,6 Hz, 2H, HN-CH_2), 3,63 y 3,68 (2 t, en cada caso J = 5,7 Hz, en cada caso 1H, $\text{H}_3\text{CN-CH}_2$), 4,19-4,26 (m, 4H, OCH_2), 5,40 (s, 1H, NH), 5,60 y 6,12 (2 s, en cada caso 1H, C=CH_2), 5,65-5,72, 6,29-6,34 y 6,55-6,62 (3 m, en cada caso 1H, HC=CH_2).

25 RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): 2 rotámetros (aproximadamente, 1:1), δ (ppm) = 18,3 (CH_3 , Metacrilato), 34,1 y 36,5 (NCH_3), 40,1 y 40,2 (HN-CH_2), 47,4 y 48,8 (NCH_2), 61,8, 62,3, 63,5 y 63,6 (OCH_2), 126,0 y 126,1 (C=CH_2), 127,3 y 127,5 (HC=CH_2), 128,0 y 128,2 (HC=CH_2), 135,9 (C=CH_2), 156,0 y 156,3 ($\text{C=O}_{\text{Uretano}}$), 166,6 y 166,8 ($\text{C=O}_{\text{Amida}}$), 167,2 ($\text{C=O}_{\text{Ester}}$).

30 IR (Diamante-ATR): ν (cm^{-1}) = 3299 (m, NH), 2955 (m, CH_2 , CH_3), 1712 (vs, $\text{C=O}_{\text{Ester}}$), 1645 (s, $\text{C=O}_{\text{Amida}}$), 1610 (s, C=C), 1532 (s, NH), 1451 (s, CH_2 , CH_3), 1251 (s, C-N), 1153 (vs, COC), 948 (s, =CH).

Ejemplo 2

35 Resinas de polimerización a base de MAMMA del ejemplo 1

Se prepararon mezclas de monómeros (resinas) A a D (proporción en % en peso) mezclando UDMA, canforquinona (CQ), éster etílico del ácido 4-(dimetil-amino)benzoico (EDMAB) con los monómeros de alta viscosidad TMX-UDMA (un producto de adición de una mezcla de HEMA y metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m-xililendiisocianato) o TCM-UDMA (producto de reacción de 1 mol de 4,8-bis(hidroximetil)tríciclo[5.2.1.0(2,6)]decano con 2 moles de 2-metacrilato de isocianatoetilo) y los monómeros diluyentes MAMMA del ejemplo 1 o trimetacrilato de glicerina (GTMA) (tabla 1)

40

45 Tabla 1: Mezclas de monómeros polimerizables por vía radicalaria

Componentes	Resina A	Resina B	Resina C ^{*)}	Resina D ^{*)}	Resina E ^{**)}
UDMA	52,58	52,58	52,58	52,58	52,58
TMX-UDMA	14, 88	-	14, 88	-	-
TCM-UDMA	-	14, 88	-	14, 88	-
BisGMA	-	-	-	-	14, 88
MAMMA	31,74	31,74	-	-	-
GTMA	-	-	31,74	31,74	-
TEGDMA	-	-	-	-	31,74
CQ	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
EDMAB	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
^{*)} Ejemplo comparativo					
^{**)} Resina comercial, ejemplo comparativo					

A partir de las resinas se prepararon cuerpos de ensayo (dimensiones 2 x 2 x 25 mm), que se irradiaron 2 x 3

minutos con una fuente de luz de uso dental (Spectramat[®], Ivoclar Vivadent AG) y, de esta forma, se endurecieron. Según la norma ISO 4049 (Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials) se realizó la determinación de la resistencia a la flexión y del módulo E de flexión (tabla 2).

5 Tabla 2: Propiedades mecánicas de las resinas endurecidas

Propiedad	Resina A	Resina B	Resina C ¹⁾	Resina D ¹⁾	Resina E ¹⁾
Resistencia a la flexión (MPa)	105,1 ± 2,3	109,0 ± 2,2	59,9 ± 5,8	56,5 ± 8,9	63,3 ± 1,4
Módulo E de flexión (GPa)	2,45 ± 0,09	2,49 ± 0,23	1,49 ± 0,06	2,01 ± 0,10	1,89 ± 0,13
¹⁾ Ejemplo comparativo					

10 Los resultados demuestran las propiedades mecánicas muy buenas de polímeros con el monómero según la invención MAMMA como monómero diluyente, también en comparación con el monómero diluyente trifuncional GTMA. Una resina dental habitual de composición análoga (resina E), en la que se utilizó por una parte el dimetacrilato de alta viscosidad bis-GMA y por otra parte el monómero diluyente TEGDMA, proporcionó polímeros con propiedades mecánicas claramente peores.

15 **Ejemplo 3**

Cemento de material compuesto a base de MAMMA del ejemplo 1

Con un molino de tres cilindros se produjeron las pastas de cemento de material compuesto siguiente (proporciones en % en peso) (tabla 3):

20 Tabla 3: Composiciones de cementos dentales

Componente	Cemento A	Cemento B ¹⁾
UDMA	35,67	35,67
MAMMA	8,83	-
D ₃ MA	-	8,83
CQ	0,27	0,27
EDMAB	0,26	0,26
Ox-50 ¹⁾	37, 83	37, 83
YbF ₃ ²⁾	17, 14	17, 14
¹⁾ Ejemplo comparativo		
¹⁾ Ácido silícico pirógeno silanizado (empresa Degussa) con un tamaño de partícula primaria de 40 nm		
²⁾ Trifluoruro de iterbio (empresa Auer Remy) con un tamaño de partícula promedio de 0,2 µm		

25 A partir de las pastas de cemento se prepararon cuerpos de ensayo (dimensiones 2 x 2 x 25 mm), que se endurecieron 2 x 3 minutos con una fuente de luz de uso dental (Spectramat[®], Ivoclar Vivadent AG). Según la norma ISO-4049 (Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials) se realizó la determinación de la resistencia a la flexión y del módulo E de flexión (tabla 4). Los resultados demuestran las propiedades mecánicas muy buenas del cemento con el monómero según la invención MAMMA como monómero diluyente en comparación con el cemento con el monómero diluyente dental habitual D₃MA.

30 Tabla 4: Propiedades mecánicas de las resinas endurecidas

Propiedad	Cemento A	Cemento B ¹⁾
Resistencia a la flexión (MPa)	114,9±6,9	89,0±10,2
Módulo E de flexión (GPa)	6,04±0,21	4,38±0,29
¹⁾ Ejemplo comparativo		

35 **Ejemplo 4**

Material compuesto de relleno a base de MAMMA del ejemplo 1

En una amasadora de la empresa Linden se produjeron los materiales compuestos A y B (tabla 5):

40 Tabla 5: Composición de materiales compuestos de relleno

Componente	Material compuesto A	Material compuesto B ¹⁾	Material compuesto C ¹⁾
Bis-GMA	11,85	11,85	11,85

Componente	Material compuesto A	Material compuesto B ^{*)}	Material compuesto C ^{*)}
UDMA	4,33	4,33	4,33
MAMMA	5,66	-	-
TEGDMA	-	5,66	-
Bisacrilamida ⁵⁾	-	-	5,66
CQ	0,09	0,09	0,09
EDMAB	0,11	0,11	0,11
Ox-50 ¹⁾	10,87	10,87	10,87
YbF ₃ ²⁾	14,62	14,62	14,62
Esferosil ³⁾	8,60	8,60	8,60
Material de relleno de vidrio ⁴⁾	43,87	43,87	43,87

^{*)} Ejemplo comparativo

^{**)} Material compuesto de relleno comercial, ejemplo comparativo

¹⁾ Ácido silícico pirógeno silanizado (empresa Degussa) con un tamaño de partícula primaria de 40 nm

²⁾ Fluoruro de iterbio (empresa Auer Remy) con un tamaño de partícula promedio de 0,2 µm

³⁾ Óxido mixto de SiO₂-ZrO₂ (empresa Tokuyama Soda) con un tamaño de partícula promedio de 1,2 µm

⁴⁾ Vidrio de borosilicato de Al silanizado (empresa Schott) con un tamaño de partícula promedio de 0,7 µm

⁵⁾ N,N-dietil-1,3-bis(acrilamidopropano)

A partir de las pastas de material compuesto se prepararon cuerpos de ensayo (dimensiones 2 x 2 x 25 mm), que se endurecieron 2 x 3 minutos con una fuente de luz de uso dental (Spectramat[®], Ivoclar Vivadent AG). Según la norma ISO-4049 (Dentistry - Polymer-based filling, restorative and luting materials) se realizó la determinación de la resistencia a la flexión y del módulo E de flexión (tabla 6).

Tabla 6 Propiedades mecánicas de materiales compuestos endurecidos

Propiedad	Material compuesto A	Material compuesto B ^{*)}	Material compuesto C ^{*)}
Resistencia a la flexión (MPa)	140,9 ± 7,6	116,5 ± 12,2	120,2 ± 14,9
Módulo E de flexión (GPa)	8,47 ± 0,40	6,66 ± 0,43	6,97 ± 0,64

^{*)} Ejemplo comparativo

- 10 Los resultados demuestran las propiedades mecánicas muy buenas del material compuesto con el monómero según la invención MAMMA como monómero diluyente en comparación con un material compuesto con el monómero diluyente dental habitual TEGDMA. Un material compuesto habitual de composición análoga, en el que como monómero diluyente se utiliza bisacrilamida-N,N'-dietil-1,3-bis(acrilamido)-propano, utilizado a menudo en materiales dentales, los materiales compuestos se obtuvieron con peores propiedades mecánicas. El material compuesto A es adecuado en particular como material de relleno dental.
- 15

- 5 a) del 0,1 al 50% en peso, preferentemente del 1 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I,
- b) del 0,01 al 10% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de por lo menos un iniciador,
- 10 c) del 0 al 80% en peso, preferentemente del 0 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 50% en peso de otro(s) monómero(s),
- d) del 0 al 80% en peso de material(es) de carga y
- e) del 0 al 70% en peso de disolvente,
- 15 en cada caso con respecto a la masa total del material.

7. Material según la reivindicación 6 para su utilización como cemento dental o material compuesto de relleno dental, que contiene

- 20 a) del 0,1 al 40% en peso, preferentemente del 1 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I,
- b) del 0,01 al 10% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de por lo menos un iniciador,
- 25 c) del 0 al 50% en peso, preferentemente del 0 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 40% en peso de otro(s) monómero(s),
- 30 d) del 10 al 80% en peso, preferentemente del 20 al 80% en peso, de forma particularmente preferida del 30 al 80% en peso de material(es) de carga.

8. Material según la reivindicación 6 para su utilización como adhesivo o material de recubrimiento dental, que contiene

- 35 a) del 0,1 al 50% en peso, preferentemente del 1 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I,
- b) del 0,01 al 10% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de por lo menos un iniciador,
- 40 c) del 0 al 80% en peso, preferentemente del 5 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 50% en peso de otro(s) monómero(s),
- d) del 0 al 20% en peso de material(es) de carga,
- 45 e) del 0 al 70% en peso, preferentemente del 0 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 0 al 50% en peso de disolventes, en particular agua y/o etanol.

9. Material dental según la reivindicación 6 para la fabricación de prótesis dentales o dientes artificiales, que contiene

- 50 a) del 0,1 al 50% en peso, preferentemente del 1 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I,
- 55 b) del 0,01 al 10% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de por lo menos un iniciador, y
- c) del 0 al 80% en peso, preferentemente del 0 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 50% en peso de otro(s) monómero(s),
- 60 d) del 0 al 40% en peso de material(es) de carga.

10. Material dental según la reivindicación 6 para la fabricación de incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas o puentes, que contiene

- 65 a) del 0,1 al 50% en peso, preferentemente del 1 al 40% en peso y de forma particularmente preferida del 2

al 30% en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I,

5 b) del 0,01 al 10% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 3,0% en peso de por lo menos un iniciador, y dado el caso

c) del 0 al 60% en peso, preferentemente del 0 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 50% en peso de otro(s) monómero(s), y dado el caso

10 d) del 10 al 80% en peso, preferentemente del 15 al 80% en peso, de forma particularmente preferida del 20 al 80% en peso de material(es) de carga.

11. Material según una de las reivindicaciones 1 a 8 para su utilización intraoral para la restauración de dientes dañados.

15 12. Material según la reivindicación 11 para su utilización como cemento dental, material compuesto de relleno dental, adhesivo o material de revestimiento dental.

13. Utilización de un material según una de las reivindicaciones 1 a 10 como material para la fabricación o la reparación extraoral de restauraciones dentales.

20 14. Utilización según la reivindicación 13 para la fabricación de dientes artificiales, prótesis, incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas o puentes.