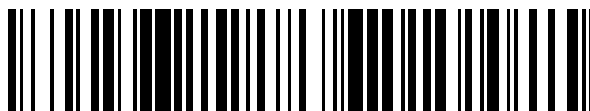


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 759**

51 Int. Cl.:

A61K 6/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2012 E 12163823 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2649981**

54 Título: **Composiciones polimerizables con profundidad de polimerización elevada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BURTSCHER, PETER;
MOSZNER, NORBERT y
RHEINBERGER, VOLKER**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 711 759 T3

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

DESCRIPCIÓN

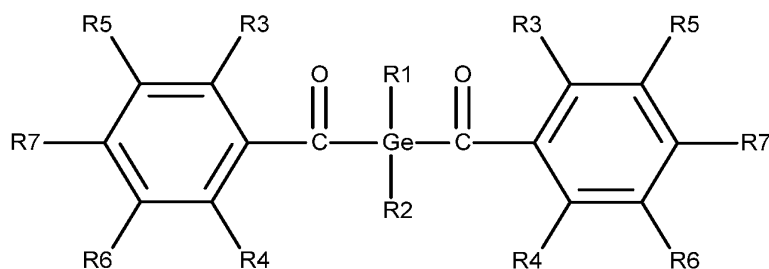
Composiciones polimerizables con profundidad de polimerización elevada.

- 5 La presente invención se refiere a composiciones polimerizables que presentan una mezcla de fotoiniciadores que contiene, además de una α -dicetona y un acelerador, por lo menos un compuesto de diacilgermanio. Las composiciones son particularmente adecuadas para la preparación de adhesivos, cementos y materiales compuestos de relleno dentales.
- 10 Las restauraciones de materiales compuestos fotoendurecibles han alcanzado actualmente una posición muy dominante en el tratamiento de relleno dental (véase N. Ilie, R. Hickel, Clin. Oral Invest. 13 (2009) 427-438). A este respecto, el endurecimiento de los materiales compuestos tiene lugar generalmente mediante irradiación con luz azul en el intervalo de longitud de onda de aproximadamente 400-500 nm utilizando diferentes fuentes de radiación, sobre todo lámparas halógenas o LED (diodos emisores de luz), pero también de láseres de iones
- 15 argón o dispositivos de arco de plasma (véase F. Rueggeberg, Dental Materials 27 (2011) 39-52). Los materiales compuestos de relleno están basados en gran medida en resinas de dimetacrilato rellenas, que pueden contener una mezcla de canforquinona (CQ) y un acelerador de amina como sistema fotoiniciador (N. Moszner, R. Liska: Photoinitiators for direct adhesive restorative materials, in Basics and Application of Photopolymerization Reactions, Vol. 1, Eds.: J. P. Fourassier, X. Allonas, Research Signpost, Kerala 2010, 91-112).
- 20 Para el rendimiento clínico de los materiales compuestos de relleno es de importancia capital una buena profundidad de polimerización. Según la norma ISO 4049-2009 ("Dentistry - Polymer-based restorative materials"), la profundidad de polimerización se determina irradiando un cuerpo de ensayo de material compuesto cilíndrico en un molde de acero durante el tiempo recomendado. A continuación, el cuerpo de ensayo
- 25 se retira del molde y el material compuesto no polimerizado se elimina con una espátula de plástico. La altura del cilindro remanente, dividida por 2, se denomina profundidad de polimerización y es prácticamente una medida de la eficacia con que puede endurecerse el material compuesto por medio de la luz incidente.
- 30 La profundidad de polimerización depende tanto de los parámetros del proceso como de las propiedades del material. Así, existe, por ejemplo, entre la profundidad de polimerización y la intensidad de la luz incidente o el tiempo de exposición a la luz una relación logarítmica (véase J. H. Lee, R. K. Prud'homme, I.A. Aksay, J. Mater. Res. 16 (2001) 3536-3544). A este respecto, el espectro de emisión de la fuente de radiación deberá coincidir bien con el espectro de absorción del fotoiniciador. Además, la profundidad de la polimerización se correlaciona con la translucidez del material compuesto, que a su vez está influenciado, entre otros factores, por el índice de refracción de la matriz de resina y los materiales de carga, por el tamaño de las partículas de carga y por el tipo y la concentración de colorantes añadidos (E. Mahn, Zahnmedizin 2011, 50-59.). Además, la profundidad de la polimerización está influenciada por el tipo y la concentración del sistema fotoiniciador, lo que hace que los fotoiniciadores monomoleculares se puedan controlar más fácilmente que los sistemas fotoiniciadores bimoleculares. Algunos ejemplos de fotoiniciadores monomoleculares son los compuestos comercialmente disponibles óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina ($\lambda_{\text{máx}} = 365, \text{ nm}$) y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina ($\lambda_{\text{máx}} = 397 \text{ nm}$). Estos compuestos se pueden utilizar individualmente o combinarse con otros fotoiniciadores para lograr una polimerización más rápida de la matriz de resina o un endurecimiento en dos etapas (véanse los documentos EP 184 095 B1, DE 38 01 511 A1). El uso de acilgermanos, que se pueden utilizar como fotoiniciadores monomoleculares en el intervalo de la luz visible y se caracterizan por una alta
- 45 profundidad de endurecimiento, se divulga en el documento EP 1 905 413 A1.
- El documento US 2011/0118380 A1 divulga materiales dentales polimerizables que contienen por lo menos un compuesto polimerizable por vía radicalaria y un fotoiniciador basado en canforquinona/amina, óxido de bisacilfosfina, un compuesto de diacildialquilgermanio o una mezcla de los mismos.
- 50 El documento US 2011/0054066 A1 divulga materiales dentales polimerizables por vía radicalaria que contienen por lo menos un poliéter macrocíclico polimerizable por vía radicalaria y una mezcla de diferentes fotoiniciadores, por ejemplo una mezcla de dibenzoildietilgermanio, canforquinona y éster etílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico o una mezcla del 0,2% en peso de canforquinona, el 0,5% en peso de éster etílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico y el 1,0% en peso de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenil-fosfina.
- 55 El documento EP 2 233 449 A1 divulga una barbotina que contiene cera que contiene por lo menos un monómero polimerizable por vía radicalaria y como iniciador de la polimerización, por ejemplo, una mezcla de dibenzoildietilgermanio, canforquinona y éster etílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico.
- 60 El documento US 2021/0010322 A1 divulga unos materiales dentales polimerizables que contienen una mezcla de diferentes fotoiniciadores, por ejemplo una mezcla de dibenzoildietilgermanio, canforquinona y éster etílico del ácido 4-dimetilaminobenzoico.
- 65 La invención se basa en el objetivo de proporcionar sistemas iniciadores de la polimerización que puedan activarse con luz visible y que proporcionen una profundidad de curado mejorada del material que se desa

endurecer. En particular, deben proporcionarse composiciones polimerizables que sean adecuadas como materiales compuestos para aplicaciones dentales y que se caractericen por una profundidad de polimerización mejorada, un comportamiento de blanqueo muy bueno, un endurecimiento relativamente rápido y propiedades mecánicas muy buenas del material endurecido incluso en las capas más profundas.

5 Según la invención, este objetivo se alcanza mediante composiciones con por lo menos un aglutinante polimerizable, presentando las composiciones una mezcla de fotoiniciadores, que con respecto al aglutinante polimerizable contiene

- 10 (a) del 0,2 al 0,5% en peso de por lo menos un compuesto de diacilgermanio de la fórmula (I),
 (b) del 0,2 al 0,5% en peso de por lo menos una α -dicetona,
 (c) del 0,4 al 0,8% en peso de por lo menos un acelerador, en particular de un acelerador de amina y
 (d) del 0,1 al 0,6% en peso de por lo menos un óxido de acil- o bisacilfosfina.



Fórmula (I)

en la que

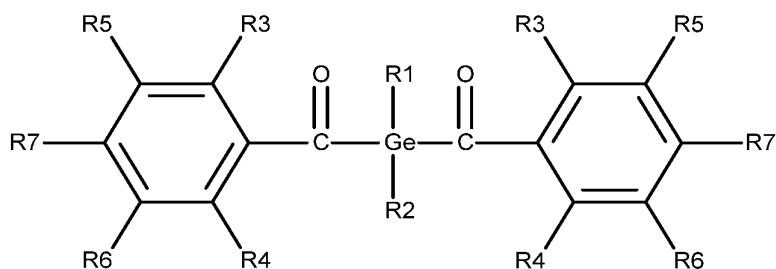
- 20 R^1 , R^2 independientemente uno de otro son un resto alquilo C_{1-4} o alquenoilo C_{2-4} , que puede ser sustituido por uno o varios grupos polimerizables;
- 25 R^3 , R^4 independientemente uno de otro son en cada caso, H, halógeno, un resto alquilo C_{1-4} o -O-alquilo C_{1-4} ramificado o lineal;
- 30 R^5 , R^6 independientemente uno de otro son en cada caso, H, halógeno, un resto alquilo, alquenoilo, alcoxi o alquenoiloxi C_{1-20} , que puede ser interrumpido por uno o varios restos -O-, -S- o -NR⁸ y que puede ser sustituido por uno o varios grupos polimerizables;
- 35 R^7 independientemente uno de otro es en cada caso, H, halógeno, un resto alquilo, alquenoilo, alcoxi o alquenoiloxi C_{1-20} , que puede ser interrumpido por uno o varios restos -O-, -S- o -NR⁸ y que puede ser sustituido por uno o varios grupos polimerizables;
- R^8 independientemente es en cada caso, H, un resto alquilo, alquenoilo, alcoxi o alquenoiloxi C_{1-20} .

Se ha descubierto, sorprendentemente, que la utilización de una combinación de fotoiniciadores según la invención en la irradiación de aglutinantes polimerizables con luz, preferentemente en el intervalo de luz visible, en particular con una longitud de onda de 380 a 500 nm, en comparación con los fotoiniciadores convencionales, conduce a una profundidad de polimerización mejorada y a unas propiedades mecánicas muy buenas incluso en las capas más profundas del material que se va a endurecer. El término "fotoiniciador" se refiere en el presente documento a sustancias y mezclas de sustancias que en caso de irradiarlos con luz forman radicales y, por lo tanto, pueden desencadenar una polimerización del aglutinante polimerizable o pueden acelerar dicha polimerización, e incluye, en particular, fotoiniciadores monomoleculares y bimoleculares.

La mezcla de fotoiniciadores de la composición contiene, además de una o varias α -dicetonas y uno o varios aceleradores, por lo menos un compuesto de diacilgermanio especial de la fórmula (I). Mediante la fórmula (I) y las restantes fórmulas mostradas en el presente documento se abarcan todas las formas estereoisoméricas, así como mezclas de distintas formas estereoisoméricas, tales como, por ejemplo, racematos. Las fórmulas abarcan solo los compuestos que son compatibles con la teoría de las valencias químicas. Debe entenderse que la indicación de que un resto puede estar interrumpido por un heteroátomo tal como O significa que los átomos de O están insertados en la cadena de carbono del resto, es decir, están delimitados en ambos lados por átomos de carbono. El número de átomos de O es, por lo tanto, por lo menos inferior en 1 al número de los átomos de carbono, y los átomos de O no pueden ser terminales. Según la invención se prefieren restos que no están interrumpidos por átomos de O.

Halógeno (abreviado Hal) representa preferentemente F, Cl, Br o I, en particular F, Cl, de forma muy particularmente preferida Cl. Algunos grupos polimerizables preferidos que pueden estar presentes como sustituyentes en los restos anteriores, son vinilo, estirilo, (met)acrilato, (met)acrilamida y/o N-alquilacrilamida, de forma particularmente preferida (met)acrilato, (met)acrilamida y/o N-alquilacrilamida.

Según la invención se prefieren aquellas composiciones que contienen como componente (a) un compuesto de diacilgermanio de la fórmula (II):



Fórmula (II)

en la que

R^1 , R^2 independientemente uno de otro son un resto alquilo C_{1-4} lineal;

R^3 , R^4 en cada caso son H;

R^5 , R^6 en cada caso son H; y

R^7 independientemente uno de otro es en cada caso, H, un resto alquilo o alcoxi C_{1-6} lineal, preferentemente, independientemente uno de otro es en cada caso, H o un resto alcoxi C_{1-6} .

De forma particularmente preferida el compuesto de diacilgermanio (a) es seleccionado de entre el grupo constituido por bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio, dibenzoildietilgermanio y mezclas de los mismos. De forma muy particularmente preferida, la composición contiene bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio como compuesto de diacilgermanio (a).

Como α -dicetonas se pueden utilizar preferentemente 9,10-fenantrenoquinona, 1-fenilpropano-1,2-diona, diacetilo, 4,4'-diclorobencilo, canforquinona o sus derivados. En particular la mezcla de fotoiniciadores contiene una α -dicetona, que es seleccionada de entre el grupo constituido por canforquinona, 1-fenilpropano-1,2-diona y mezclas de los mismos.

Como aceleradores son adecuados aceleradores de amina y/o aceleradores exentos de amina. Se prefiere particularmente que la composición según la invención contenga como acelerador (c) por lo menos un acelerador de amina.

Como aceleradores de amina pueden utilizarse aminas terciarias, tales como, por ejemplo, aminas aromáticas terciarias, tales como N,N-dialquil-anilinas, -p-toluidinas o -3,5-xilidinas, p-(N,N-dialquilamino)-feniletanol, derivados de ácido p-(N,N-dialquilamino)benzoico, p-(N,N-dialquilamino)benzaldehído, éster del ácido p-(N,N-dialquilamino)fenilacético o éster del ácido p-(N,N-dialquilamino)fenilpropiónico. Algunos ejemplos concretos de ello son N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-3,5-tetrametil-anilina, N,N-dimetilamino-p-benzaldehído, éster etílico del ácido p-(dimetilamino)benzoico o p-(dimetilamino)benzonitrilo. Son también adecuadas aminas alifáticas terciarias, tales como, por ejemplo, tri-n-butilamina, dimetilamino-etan-2-ol, trietanolamina, metacrilato de dimetilaminoetilo, N,N-dimetilbencilamina, o aminas heterocíclicas, tales como, por ejemplo, 1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, o derivados de aminoácidos, tales como, por ejemplo, N-fenilglicina. Preferentemente el acelerador de amina es seleccionado de entre el grupo constituido por éster etílico del ácido p-(dimetilamino)-benzoico, metacrilato de dimetilaminoetilo, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, trietanolamina y mezclas de los mismos.

Las composiciones que contienen monómeros ácidos como aglutinante, tales como, por ejemplo, materiales compuestos autoadhesivos, pueden contener adicionalmente a, o en lugar de, aceleradores de amina, también aceleradores exentos de amina, tales como, por ejemplo, ácidos sulfínicos o sulfinatos, boratos, enolatos,

fosfinas u otros compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos, tales como compuestos heterocíclicos, por ejemplo derivados de morfolina o 1,3-dioxolanos.

5 Algunos óxidos de acil- o bisacilfosfina adecuados se mencionan en los documentos EP 0 007 508, EP 0 073 413 A2 (página 2, línea 27 a página 3, línea 14; página 3, líneas 1-13), EP 0 184 095 A2 (página 2, línea 4 a página 3, línea 19; página 4, línea 34 a página 5, línea 26) y EP 0 615 980 A2 (en particular página 2, líneas 21-35; página 3, línea 57 a página 5, línea 28). Algunos ejemplos concretos son los compuestos que pueden obtenerse comercialmente óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin® TPO, BASF) y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (Irgacure® 819, Ciba). Por lo tanto, la mezcla de fotoiniciadores de la composición
10 según la invención según una forma de realización puede contener un óxido de acil- o bisacilfosfina seleccionado de entre el grupo constituido por óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y mezclas de los mismos. Preferentemente la mezcla de fotoiniciadores contiene un óxido de bisacilfosfina y de forma particularmente preferida óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina.

15 Las composiciones según la invención contienen, además de la mezcla de fotoiniciadores, un aglutinante polimerizable. Se prefieren aglutinantes basados en monómeros y/o prepolímeros polimerizables por vía radicalaria.

20 Como aglutinantes polimerizables por vía radicalaria son adecuados, en particular, (met)acrilatos monofuncionales o polifuncionales o sus mezclas. Por compuestos de (met)acrilato 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 3, grupos polimerizables por vía radicalaria. Algunos ejemplos son (met)acrilato de metilo, de etilo, de 2-hidroxietilo, de butilo, de bencilo, de tetrahidrofurfurilo o de isobornilo, fenoxietilenglicolmetacrilato de p-cumilo (CMP-1E), di(met)acrilato de bisfenol-A, bis-GMA (un producto de adición de ácido metacrílico y bisfenol-A-diglicidiléter), dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado o propoxilado, tal como, por ejemplo, el dimetacrilato de bisfenol-A SR-348c (Sartomer) con 3 grupos etoxi o 2,2-bis[4-(2-metacriloxipropoxi)fenil]propano, UDMA (un producto de adición de metacrilato de 2-hidroxietilo y 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato), di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, así como di- y trimetacrilato de glicerina, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol,
25 di(met)acrilato de 1,10-decanodiol (D₃MA) o di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol. Algunos monómeros de (met)acrilato preferidos son metacrilato de bencilo, de tetrahidrofurfurilo o de isobornilo, fenoxietilenglicolmetacrilato de p-cumilo, 2,2-bis[4-(2-metacriloxi-propoxi)fenil]propano, bis-GMA, UDMA, SR-348c y D₃MA.

35 Como aglutinante polimerizable por vía radicalaria pueden utilizarse también acrilamidas N-mono- o N-disustituidas, tales como, por ejemplo, N-etilacrilamida o N,N-dimetacrilamida, o bisacrilamidas, 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(acrilol) piperazina.

40 Además como aglutinantes polimerizables por vía radicalaria se pueden utilizar también monómeros polimerizables por vía radicalaria por apertura de anillo de contracción reducida conocidos tales como, por ejemplo, vinilciclopropanos o derivados de ciclopropano bicíclicos (véase, el documento DE 196 16 183 C2 o el documento EP 03 022 855) o sulfuros de alilo cíclicos (véase, la patente US nº 6.043.361 o la patente US nº 6.344.556), que además pueden utilizarse también en combinación con los reticulantes de di(met)acrilato
45 mencionados anteriormente.

Además, como aglutinantes polimerizables por vía radicalaria pueden utilizarse también polisiloxanos polimerizables por vía radicalaria, que pueden producirse a partir de metacrilosilanos adecuados, tales como, por ejemplo, 3-(metacriloloxi)propiltrimetoxisilano y se describen, por ejemplo, en el documento DE 199 03 177 C2.

50 Para materiales compuestos autoadhesivos pueden utilizarse como aglutinantes polimerizables por vía radicalaria también mezclas de los monómeros mencionados anteriormente con otros monómeros adhesivos que contienen grupos ácido polimerizables por vía radicalaria. Algunos monómeros que contienen grupos ácidos adecuados son ácidos carboxílicos polimerizables, tales como ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-(hidroximetil)acrílico, ácido 4-(met)acriloloxietiltrimelítico, ácido 10-metacriloloxidecilmalónico, N-(2-hidroxi-3-metacriloloxipropil)-N-fenilglicina o ácido 4-vinilbenzoico. Algunos ejemplos de monómeros de ácido fosfónico adecuados son ácido vinilfosfónico, ácido 4-vinilfenilfosfónico, ácido 4-vinilbencilfosfónico, ácido 2-metacriloloxietilfosfónico, ácido 2-metacrilamidetilfosfónico, ácido 4-metacrilamido-4-metil-pentilfosfónico, ácido 2-[4-(dihidroxisforil)-2-oxa-butil]-acrílico o éster etílico o 2,4,6-trimetilfenílico del ácido 2-[4-(dihidroxisforil)-2-oxa-butil]-acrílico. Algunos ejemplos de ésteres de ácido fosfórico polimerizables ácidos adecuados son mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacriloloxipropilo, mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacriloloxietilo, hidrogenofosfato de 2-metacriloloxietilfenilo, pentametacriloloxifosfato de dipentaeritritol, dihidrogenofosfato de 10-metacriloloxidecilo, monoéster (1-acrilol-piperidin-4-ílico) del ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de 6-(metacrilamido)hexilo y dihidrogenofosfato de 1,3-bis-(N-acrilol-N-propil-amino)-propan-2-ilo. Algunos ejemplos de ácidos sulfónicos polimerizables adecuados son ácido vinilsulfónico, ácido 4-vinilfenilsulfónico o ácido 3-(metacrilamido)-propilsulfónico.
65

5 Según la invención se prefieren composiciones que contienen uno o varios materiales de carga, preferentemente materiales de carga particulados orgánicos o inorgánicos. Algunos materiales de carga particulados inorgánicos son materiales esféricos amorfos basados en óxidos, tales como ZrO_2 y TiO_2 u óxidos mixtos de SiO_2 , ZrO_2 , ZnO y/o TiO_2 , materiales de carga nanoparticulados o microfinos, tales como ácido silícico pirógeno o ácido silícico de precipitación, así como minimateriales de carga, tales como polvo de cuarzo, de vitrocerámica o de vidrio con un tamaño de partícula promedio de 0,01 a 15 μm , así como 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 SiO_2 con óxido de iterbio (III) u óxido de tántalo (V).

10 En particular, cuando la composición según la invención está prevista para su utilización como cemento dental o material compuesto dental, contiene preferentemente del 30 al 90% en peso, de forma particularmente preferida del 60 al 90% en peso de por lo menos un material de carga, con respecto a la masa total de la composición.

15 Además, las composiciones según la invención pueden contener en caso necesario otros aditivos. Los aditivos se seleccionan preferentemente de entre estabilizantes, colorantes, principios activos microbicidas, aditivos que desprenden iones fluoruro, abrillantadores ópticos, plastificantes, absorbentes UV y mezclas de los mismos.

20 Las composiciones según la invención son adecuadas en particular como materiales dentales, adhesivos, recubrimientos, cementos, materiales compuestos o cuerpos moldeados, en particular como cementos y materiales compuestos y muy particularmente como materiales compuestos de relleno.

Las composiciones para su utilización como cementos o materiales compuestos contienen preferentemente

25 del 0,002 al 5% en peso de mezcla de fotoiniciadores, del 9 al 59,8 % en peso de aglutinante polimerizable, y del 30 al 90% en peso de material de carga, en cada caso con respecto a la masa total de la composición.

30 En otra forma de realización preferida, las composiciones para su utilización como cementos o materiales compuestos contienen

35 del 0,002 al 5% en peso de mezcla de fotoiniciadores, del 9 al 39,8 % en peso de aglutinante polimerizable y del 60 al 90% en peso de material de carga, en cada caso con respecto a la masa total de la composición.

Por lo tanto, son particularmente preferidas composiciones que contienen

40 (a) del 0,2 al 0,5% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de un compuesto de diacilgermanio de la fórmula (I), preferentemente un compuesto de diacilgermanio de la fórmula (II), y de forma particularmente preferida un compuesto de diacilgermanio seleccionado de entre el grupo constituido por bis(4-metoxibenzoil)dietylgermanio, dibenzoildetylgermanio y mezclas de los mismos,

(b) del 0,2 al 0,5% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de α -dicetona,

45 (c) del 0,4 al 0,8% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de acelerador de amina,

(d) del 0,1 al 0,6% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de óxido de acil- o bisacilfosfina,

50 (e) del 9 al 59,8% en peso (con respecto a la masa total de la composición) de aglutinante polimerizable, y

(f) del 37,8 al 90% en peso (con respecto a la masa total de la composición) de material de carga.

55 Los componentes (a) a (f) de esta forma de realización pueden tener, por supuesto, independientemente uno de otro, uno de los significados preferidos mencionados anteriormente. En consecuencia, la composición según la invención contiene preferentemente

60 (a) del 0,2 al 0,5% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de un compuesto de diacilgermanio de la fórmula (II), preferentemente un compuesto de diacilgermanio seleccionado de entre el grupo constituido por bis(4-metoxibenzoil)dietylgermanio, dibenzoildetylgermanio y mezclas de los mismos, de forma particularmente preferida bis(4-metoxibenzoil)dietylgermanio.

65 (b) del 0,2 al 0,5% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de α -dicetona seleccionada de entre el grupo constituido por canforquinona, 1-fenilpropano-1,2-diona y mezclas de los mismos, preferentemente canforquinona,

- (c) del 0,4 al 0,8% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de acelerador de amina seleccionado de entre el grupo constituido por éster etílico del ácido p-(dimetilamino)-benzoico, metacrilato de dimetilaminoetilo, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, trietanolamina y mezclas de los mismos, preferentemente éster etílico del ácido p-(dimetilamino)-benzoico,
- (d) del 0,1 al 0,6% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de óxido de acil- o bisacilfosfina seleccionado de entre el grupo constituido por óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y mezclas de los mismos, preferentemente óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina,
- (e) del 9 al 59,8% en peso (con respecto a la masa total de la composición) de aglutinante polimerizable y
- (f) del 37,8 al 90% en peso (con respecto a la masa total de la composición) de material de carga.
- En otra forma de realización preferida la composición contiene, por lo tanto:
- (a) del 0,1 al 0,5% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de un compuesto de diacilgermanio de la fórmula (II), preferentemente un compuesto de diacilgermanio seleccionado de entre el grupo constituido por bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio, dibenzoildietilgermanio y mezclas de los mismos, de forma particularmente preferida bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio.
- (b) del 0,2 al 0,6% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de α -dicetona seleccionada de entre el grupo constituido por canforquinona, 1-fenilpropano-1,2-diona y mezclas de los mismos, preferentemente canforquinona,
- (c) del 0,3 al 1,5% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de acelerador de amina seleccionado de entre el grupo constituido por éster etílico del ácido p-(dimetilamino)-benzoico, metacrilato de dimetilaminoetilo, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, trietanolamina y mezclas de los mismos, preferentemente éster etílico del ácido p-(dimetilamino)-benzoico,
- (d) del 0 al 1,5% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de óxido de acil- o bisacilfosfina seleccionado de entre el grupo constituido por óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y mezclas de los mismos, preferentemente óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina,
- (e) del 9 al 39,8% en peso (con respecto a la masa total de la composición) de aglutinante polimerizable y
- (f) del 60 al 90% en peso (con respecto a la masa total de la composición) de material de carga.
- En otra forma de realización particularmente preferida la composición contiene, por lo tanto:
- (a) del 0,2 al 0,5% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de compuesto de diacilgermanio de la fórmula (II), preferentemente compuesto de diacilgermanio seleccionado de entre el grupo constituido por bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio, dibenzoildietilgermanio y mezclas de los mismos, de forma particularmente preferida bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio.
- (b) del 0,2 al 0,5% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de α -dicetona seleccionada de entre el grupo constituido por canforquinona, 1-fenilpropano-1,2-diona y mezclas de los mismos, preferentemente canforquinona,
- (c) del 0,4 al 0,8% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de acelerador de amina seleccionado de entre el grupo constituido por éster etílico del ácido p-(dimetilamino)-benzoico, metacrilato de dimetilaminoetilo, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, trietanolamina y mezclas de los mismos, preferentemente éster etílico del ácido p-(dimetilamino)-benzoico,
- (d) del 0,1 al 0,6% en peso (con respecto a la masa del aglutinante polimerizable) de óxido de acil- o bisacilfosfina seleccionado de entre el grupo constituido por óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y mezclas de los mismos, preferentemente óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina,
- (e) del 9 al 39,8% en peso (con respecto a la masa total de la composición) de aglutinante polimerizable y
- (f) del 60 al 90% en peso (con respecto a la masa total de la composición) de material de carga.
- Un objetivo de la invención es también un procedimiento de fabricación de un material compuesto, en el que se proporciona una composición según la invención y a continuación se endurece total o parcialmente.

Para iniciar el endurecimiento mediante polimerización por vía radicalaria se irradia la mezcla de fotoiniciadores de la composición preferentemente con luz en el intervalo de longitud de onda de 200 a 750 nm, de forma particularmente preferida de 200 a 550 nm, de forma más preferida de 300 a 550 nm y de forma muy particularmente preferida de 350 a 500 nm. Para ello es particularmente ventajoso utilizar una fuente de luz LED con una longitud de onda en el intervalo comprendido entre 380 nm y 750 nm, preferentemente entre aproximadamente 380 nm y aproximadamente 490 nm. El tiempo de endurecimiento es preferentemente de aproximadamente 1 a 20 s.

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

Ejemplos

Ejemplo 1: Materiales compuestos fotoendurecibles basados en una composición de iniciadores ternaria

Por medio de una amasadora (Linden), se prepararon cuatro materiales compuestos basados en, con respecto a la masa total del material compuesto, el 70% en peso de un material de carga de borosilicato de Al y Ba silanizado (Schott) con un tamaño de partícula promedio de 1,0 μm y el 30% en peso de una mezcla de monómeros de metacrilato y fotoiniciador. La mezcla de monómeros de metacrilato contenía, con respecto a su peso total, el 4% en peso de bis-GMA (Esschem), el 75% en peso de UDMA (Ivoclar Vivadent AG) y el 21% en peso de dimetacrilato de trietilenglicol (Esschem). Como fotoiniciador se utilizó la mezcla de metacrilato anterior correspondiente a la tabla 1 presentada a continuación: una mezcla de canforquinona (CQ) y la amina éster etílico del ácido (4-dimetilamino)-benzoico (EMBO) (material compuesto A), el fotoiniciador de germanio bis-(4-metoxibenzoil)dietilgermanio (BMBDGe, Ivoclar Vivadent AG) (materiales compuestos B y C) o una mezcla de BMBDGe, CQ y EMBO (material compuesto D). Las cantidades de componentes iniciadores indicadas en la tabla 1 se refieren al peso total de la mezcla de monómeros de metacrilato y componentes iniciadores, pero no al peso total de la composición.

La determinación de la profundidad de polimerización se llevó a cabo de forma análoga a la norma ISO ISO 4049-2009 ("Dentistry - Polymer-based restorative materials"). Con este fin, se rellenó un agujero cilíndrico ($h = 6$ mm, $d = 4$ mm) en un molde metálico con material compuesto y se cubrió con una película transparente. El material compuesto se dispuso contra un fondo blanco 10 s con una fuente de luz LED dental (Bluephase 20i, Ivoclar Vivadent AG, 1000 mW/cm^2 , 385-515 nm). A continuación, el compuesto se retiró del molde metálico y la parte no polimerizada se raspó de la parte endurecida con una espátula de plástico. Con un pie de rey se determina el espesor del cuerpo de ensayo endurecido y se indica como la profundidad de polimerización en la tabla 1. Para representar mejor las diferencias, se renunció a dividir el espesor de la capa por 2.

Tabla 1: Contenido de iniciador en el monómero del material compuesto y profundidad de polimerización

	BMBDGe [% en peso]	CQ [% en peso]	EMBO [% en peso]	Profundidad de polimerización [mm]
A*	-	0,3	0,6	4,7
B*	0,2	-		4,7
C*	0,4	-		5,1
D	0,4	0,3	0,6	5,6

* Ejemplo comparativo

Los resultados obtenidos muestran una mayor profundidad de polimerización significativamente de los materiales compuestos con una composición ternaria de fotoiniciadores según la invención en comparación con los materiales compuestos basados en el sistema puro de canforquinona-amina o el fotoiniciador de Ge BMBDGe.

Ejemplo 2: Materiales compuestos fotoendurecibles basados en un iniciador de 4 componentes

Por medio de una amasadora (Linden), se prepararon dos materiales compuestos basados en, con respecto a la masa total del material compuesto respectivo, el 87% en peso de una mezcla de material de carga, es decir, el 35% en peso de un material de carga Tetric EvoCeram Isofüller (Ivoclar Vivadent AG), el 39% en peso de un material de carga de vidrio de borosilicato de Ba-Al silanizado (Schott) con un tamaño de partícula promedio de 1,5 μm , el 5% en peso de esfesil (óxido mixto de SiO_2 - ZrO_2 silanizado con un tamaño de partícula promedio de 1,2 μm , Tokoyma Soda) y el 8% en peso de YbF_3 (trifluoruro de iterbio con un tamaño de partícula promedio de 0,2 μm , Auer Remy) y el 13% en peso de una mezcla de monómeros de metacrilato y fotoiniciador. La mezcla de monómeros de metacrilato y fotoiniciador contenía, con respecto a su peso total, el 20% en peso de bis-GMA (Esschem), el 39,1% en peso de UDMA (Ivoclar Vivadent AG), el 20% en peso de 2,2-bis[4-(2-metacriloxipropoxi)fenil]propano (Ivoclar Vivadent AG) y el 20% en peso de metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol (CMP-1E, Kowa Chemical Japan) (material compuesto A). Mientras, de forma

correspondiente a la tabla 2, en el material compuesto A como fotoiniciador se utilizó una mezcla constituida por el 0,3% en peso de canforquinona (CQ) y el 0,6% en peso de éster etílico del ácido (4-dimetilamino)benzoico (EMBO), el material compuesto B contenía a expensas de UDMA adicionalmente el 0,4% en peso del fotoiniciador de germanio BMBDGe (bis (4-metoxibenzoil)diethylgermanio) y el 0,2% en peso de óxido de bisacilfosfina Irgacure 819 (óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, Ciba) (los datos de cantidades se refieren en cada caso a la masa total de la mezcla de monómeros de metacrilato y fotoiniciador). La determinación de la profundidad de polimerización se llevó a cabo tal como se describe en el ejemplo 1.

Tabla 2: Contenido de iniciador en el monómero del material compuesto y profundidad de polimerización

	BMBDGe [% en peso]	Irgacure 819 [% en peso]	CQ [% en peso]	EMBO [% en peso]	Profundidad de polimerización [mm]
A*	-	-	0,3	0,6	5,6
B	0,4	0,2	0,3	0,6	7,2

* Ejemplo comparativo

Los resultados muestran una mejora significativa de la profundidad de polimerización en el caso de un material compuesto según la invención.

Además, se midió según F. Rueggeberg (Dent. Mater. 10 (1994) 282-286) mediante espectroscopia IR la conversión de dobles enlaces en función del espesor de la capa y se indica en la tabla 3. Estos resultados también muestran un endurecimiento significativamente mejor del material compuesto B según la invención.

Tabla 3: Conversión de dobles enlaces (datos en % en moles) en función del sistema iniciador y el espesor de la capa de los materiales compuestos

Material compuesto/Espesor de la capa	1 mm	3 mm	5 mm
A* (CQ/EMBO)	55,1	52,1	47,0
B (BMBDGe/Irg 819/CQ/EMBO)	67,4	63,2	50,7

* Ejemplo comparativo

Además se determinó el perfil de dureza Vickers de los cuerpos de ensayo con un espesor de capa de 4 mm según D.C. Watts et al. (Brit. Dent. J., 1984, 209-215) y se representa en la tabla 4. Estos resultados también muestran un mejor endurecimiento del material compuesto B en profundidad:

Tabla 4: Dureza Vickers (VH, expresada en N/mm²) y dureza de la superficie de los cuerpos de ensayo de material compuesto (endurecimiento: 5 s con Bluephase 20i)

Material compuesto (Componentes iniciadores)	VH arriba	VH abajo	Dureza de superficie (%)
A* (CQ/EMBO)	461	370	80,3
B (BMBDGe/Irg 819/CQ/EMBO)	552	517	93,7

* Ejemplo comparativo

Finalmente, se examinó el cambio de color de los materiales compuestos A y B en el endurecimiento y los resultados correspondientes se representan en la tabla 5.

Tabla 5: Valores de color de los materiales compuestos A y B antes y después del endurecimiento (5 s con Bluephase 20i)

	Valor de a	Valor de b
<u>Pasta de material compuesto</u>		
Material compuesto A*	-2,76	22,34
Material compuesto B	-5,18	29,95
<u>Cuerpo de ensayo de material compuesto</u>		
Material compuesto A*	-0,72	11,33
Material compuesto B	-0,75	12,38

* Ejemplo comparativo

La pasta de material compuesto B con la composición de iniciadores según la invención tiene valores a y b significativamente más elevados en comparación con el material compuesto A. Sin embargo, debido al buen comportamiento de blanqueo de la composición según la invención, los valores a y b en el cuerpo de ensayo

endurecido son sustancialmente más pequeños y casi no existen diferencias con respecto al compuesto A.

Ejemplo 3: Endurecimiento de un material compuesto con luz verde ($\lambda_{\text{máx}} = 517 \text{ nm}$) y endurecimiento posterior con luz azul ($\lambda_{\text{máx}} = 430 \text{ nm}$)

5 Según el ejemplo 2, se prepararon dos materiales compuestos con la misma composición de monómeros y de materiales de carga, utilizándose como fotoiniciador en el material compuesto A (ejemplo comparativo) una mezcla constituida por el 0,3% en peso de CQ y el 0,6% en peso de EMBO y en el material compuesto C una mezcla constituida por el 0,3% en peso de canforquinona (CQ), el 0,6% en peso de éster etílico del ácido (4-dimetilamino)benzoico (EMBO) y el 0,4% en peso del fotoiniciador de germanio BMBDGe (bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio). En una primera serie de ensayos, los materiales compuestos se iluminaron en primer lugar con un LED verde ($\lambda_{\text{máx}} = 517 \text{ nm}$) 2 x 20 s y posteriormente se determinan la resistencia a la flexión y el módulo E de flexión. En una segunda serie de ensayos, después de la iluminación con el LED verde (2 x 20 s) se realizó una iluminación igualmente prolongada con un LED azul ($\lambda_{\text{máx}} = 430 \text{ nm}$). Los resultados de los ensayos mecánicos se representan en la tabla 6.

Tabla 6: Propiedades mecánicas de los materiales compuestos A y C después de un endurecimiento de una y de dos etapas

Propiedades/Material compuesto	Endurecimiento con LED verde ($\lambda_{\text{max}} = 517 \text{ nm}$)	Endurecimiento con LED azul ($\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$)
<u>Resistencia a la flexión(MPa)</u>		
Material compuesto A*	40,8 ± 10,8	114,5 ± 5,3
Material compuesto C	49,4 ± 6,4	121,0 ± 3,8
<u>Módulo E de flexión (MPa)</u>		
Material compuesto A*	1750 ± 420	6930 ± 310
Material compuesto C	2250 ± 390	9590 ± 410

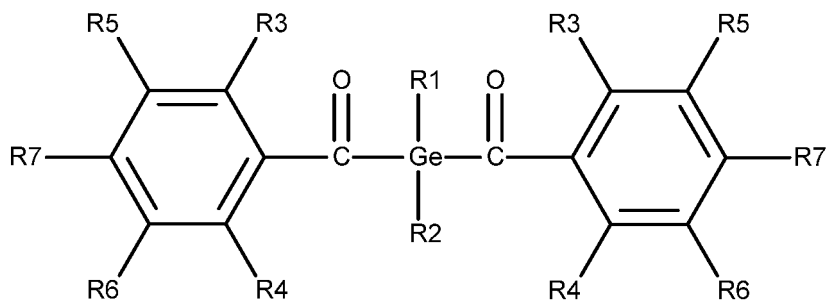
20 * Ejemplo comparativo

25 Los resultados muestran que con un fotoiniciador, que además de CQ y EMBO, también contiene un fotoiniciador de germanio según la fórmula (I), se puede realizar un endurecimiento en dos etapas significativamente mejor mediante la utilización de dos fuentes de irradiación de diferentes intervalos de longitud de onda.

REIVINDICACIONES

1. Composición con por lo menos un aglutinante polimerizable, caracterizada por que contiene una mezcla de fotoiniciadores, que con respecto al aglutinante polimerizable contiene

- (a) del 0,2 al 0,5% en peso de por lo menos un compuesto de diacilgermanio de la fórmula (I),
 (b) del 0,2 al 0,5% en peso de por lo menos una α -dicetona,
 (c) del 0,4 al 0,8% en peso de por lo menos un acelerador, en particular de un acelerador de amina, y
 (d) del 0,1 al 0,6% en peso de por lo menos un óxido de acil- o bisacilfosfina.



Fórmula (I)

15 en la que

R^1 , R^2 independientemente uno de otro son un resto alquilo C_{1-4} o alquenilo C_{2-4} lineal, que puede ser sustituido por uno o varios grupos polimerizables;

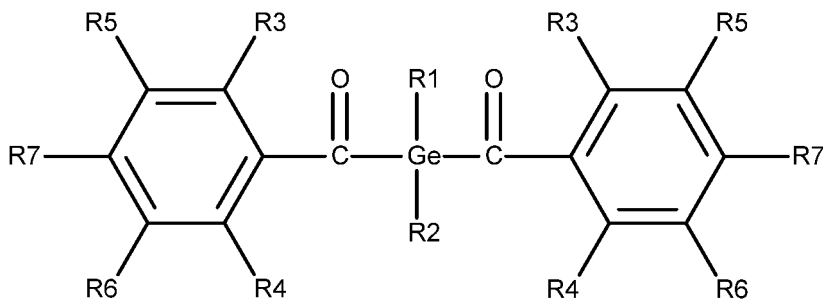
20 R^3 , R^4 independientemente uno de otro son en cada caso H, halógeno, un resto alquilo C_{1-4} o -O-alquilo C_{1-4} ramificado o lineal;

25 R^5 , R^6 independientemente uno de otro son en cada caso H, halógeno, un resto alquilo, alquenilo, alcoxi o alqueniloxi C_{1-20} , que puede ser interrumpido por uno o varios restos -O-, -S- o - NR^8 y que puede ser sustituido por uno o varios grupos polimerizables;

30 R^7 independientemente uno de otro es en cada caso H, halógeno, un resto alquilo, alquenilo, alcoxi o alqueniloxi C_{1-20} , que puede ser interrumpido por uno o varios restos -O-, -S- o - NR^8 y que puede ser sustituido por uno o varios grupos polimerizables; y

R^8 independientemente en cada caso, es H, un resto alquilo, alquenilo, alcoxi o alqueniloxi C_{1-20} .

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto de diacilgermanio es un compuesto de la fórmula (II)



Fórmula (II)

40 en la que

R^1, R^2 independientemente uno de otro son un resto alquilo C_{1-4} lineal;
 R^3, R^4 en cada caso son H;
 R^5, R^6 en cada caso son H; y
 R^7 independientemente uno de otro es en cada caso, H, un resto alquilo o alcoxi C_{1-6} lineal.

- 5
3. Composición según la reivindicación 2, en la que el compuesto de diacilgermanio es seleccionado de entre el grupo constituido por bis(4-metoxibenzoil)dielgermanio, dibenzoildietergermanio y mezclas de los mismos.
- 10
4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la α -dicetona es seleccionada de entre el grupo constituido por canforquinona, 1-fenilpropano-1,2-diona y mezclas de los mismos.
- 15
5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el acelerador es un acelerador de amina y el acelerador de amina es seleccionado preferentemente de entre el grupo constituido por éster etílico del ácido p-(dimetilamino)-benzoico, metacrilato de dimetilaminoetilo, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, trietanolamina y mezclas de los mismos.
- 20
6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el óxido de acil- o bisacilfosfina es seleccionado de entre el grupo constituido por óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildieterfenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y mezclas de los mismos.
- 25
7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, que como aglutinante polimerizable contiene por lo menos un monómero y/o prepolímero polimerizable por vía radicalaria.
- 30
8. Composición según la reivindicación 7, que como aglutinante contiene un (met)acrilato mono- o polifuncional, una acrilamida N-mono- o -disustituida, una bisacrilamida, un monómero polimerizable por apertura de anillo por vía radicalaria, un sulfuro de alilo cíclico, un polisiloxano basado en metacrilosilanos o una mezcla de los mismos o una mezcla de por lo menos un aglutinante con un monómero que contiene grupos ácido polimerizable por vía radicalaria.
- 35
9. Composición según la reivindicación 7 u 8, que como aglutinante contiene un (met)acrilato monofuncional o polifuncional o una mezcla de los mismos.
- 40
10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene adicionalmente material de carga.
- 45
11. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 10, que adicionalmente contiene por lo menos un aditivo que es seleccionado de entre estabilizantes, colorantes, principios activos microbiocidas, aditivos que desprenden iones fluoruro, abrillantadores ópticos, plastificantes, absorbentes UV y mezclas de los mismos.
12. Composición según una de las reivindicaciones 10 u 11, que contiene del 0,002 al 5% en peso de una mezcla de fotoiniciadores, del 9 al 59,8 % en peso de aglutinante polimerizable y del 30 al 90% en peso de material de carga, en cada caso con respecto a la masa total de la composición.
13. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de adhesivos, recubrimientos, cementos, materiales compuestos, piezas moldeadas o materiales dentales.
14. Procedimiento de preparación de un material compuesto, en el que se proporciona una composición según una de las reivindicaciones 1 a 12 y a continuación, se endurece total o parcialmente.