

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 026**

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: **22.07.2015** E 15177927 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019** EP 3120827

54 Título: **Materiales dentales adhesivos con polímeros adhesivos muy ácidos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MOZNER, NORBERT;
BOCK, THORSTEN;
CATEL, YOHANN;
POSPIECH, DORIS;
STARKE, SANDRA y
VOIT, BRIGITTE

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 721 026 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 adhesivos con polímeros adhesivos muy ácidos.

5 La presente invención se refiere a materiales dentales que contienen polímeros adhesivos muy ácidos y son adecuados, en particular, como adhesivos, materiales de recubrimiento, materiales compuestos de relleno y cementos.

10 Los materiales dentales endurecibles mediante polimerización por vía radicalaria contienen habitualmente una matriz orgánica polimerizable y uno o varios materiales de carga. Como matriz orgánica polimerizable se utiliza en la mayor parte de los casos una mezcla de monómeros, iniciadores, estabilizantes, pigmentos y otros aditivos (J. Viohl, K. Dermann, D. Quast, S. Venz, Die Chemie zahnärztlicher Füllungskunststoffe, Carl Hanser Verlag, Múnich-Viena 1986, 21-27). El endurecimiento de materiales de este tipo puede realizarse mediante
15 polimerización por vía radicalaria térmica, iniciada por rédox o fotoinducida. Los monómeros ácidos también se utilizan, cada vez más, para la fabricación de materiales dentales. Estos confieren a los materiales propiedades de autograbado y mejoran su adhesión a la sustancia dental natural.

20 Como resinas se utilizan generalmente mezclas de dimetacrilatos (véanse, por ejemplo 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. Part A: Polym. Chem. 50 (2012) 4369-4402).

25 En el caso de adhesivos, como reticulantes se utilizan a menudo bisacrilamidas y como monómeros adhesivos, sobre todo, metacrilatos que contienen grupos ácido (N. Moszner, U.Salz, J. Zimmermann, Chemical aspects of self-etching anamel-dentin adhesives: A systematic review, Dent. Mat. 21 (2005) 895-910). Ejemplos de dimetacrilatos reticulables son 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropil)fenil]propano (bis-GMA), 1,6-bis[2-metacrililoiloxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano (UDMA), 1,10-dimetacrilato de decanodiol,
30 bismetacrililoiloximetiltriciclo-[5.2.1.]decano y dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA).

Algunos monómeros ácidos que se utilizan comercialmente en materiales dentales son dihidrogenofosfato de metacrililoiloxidecilo (MDP), dihidrogenofosfato de 2-metacrililoiloxietilo, ácido 4-metacrililoiloxietiltrimelítico, éster
35 etílico del ácido 2-[4-dihidroxifosforil-2-oxabutyl]acrílico (EAEPa) y ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico. Se sabe que los grupos ácidos pueden grabar la superficie de la sustancia dura del diente y crear rugosidad en la misma, lo que proporciona una adhesión del sustrato mecánicamente mejorada a la sustancia dura del diente. Además, los grupos ácido se unen iónicamente a los cationes Ca^{2+} de la superficie de la dentina/del esmalte, lo que también proporciona una mejor adhesión a la sustancia dura del diente.

40 Además de monómeros ácidos, también se utilizan generalmente polímeros orgánicos con grupos ácidos para la producción de materiales dentales. Principalmente se utilizan para la producción de cementos de ionómero de vidrio. Estos son cementos dentales que se endurecen mediante una reacción iónica entre los grupos ácidos del polímero y un componente del material de carga liberador de iones. El documento EP 0 323 120 B1 divulga
45 cementos de ionómero de vidrio que contienen polímeros que, por una parte, presentan grupos iónicos para la reacción de endurecimiento iónica y, por otra parte, grupos fotoendurecibles. Los grupos iónicos son grupos carboxilo.

El documento EP 0 796 607 B1 divulga la obtención de ácidos policarboxílicos débilmente ácidos funcionalizados mediante la polimerización de metátesis por apertura de anillo (RMP) de una mezcla de monómeros de éster (5-norborneno-2-endo/exo-metilico) del ácido metacrílico y éster bis(tetrahidropiran-2-ilico) del ácido
50 biciclo[2,2,1]hep-5-en-2,3-endo/exo-dicarboxílico y la posterior eliminación de los grupos protectores de tetrahidropirano. Los ácidos policarboxílicos se caracterizan por una alta adhesión a diversos sustratos y son particularmente adecuados para la producción de cementos de ionómero de vidrio.

55 El documento EP 0 951 896 B1 divulga materiales dentales que contienen oligómeros ácidos que presentan grupos carboxilo además de grupos metacrilato. Los materiales se endurecen, por una parte, mediante una reacción ácido-base entre oligómero ácido y material de carga liberador de iones y, por otra parte, mediante polimerización por vía radicalaria.

60 El documento EP 2 633 847 A2 divulga cementos de ionómero de vidrio que presentan un copolímero débilmente ácido de ácido acrílico y anhídrido de ácido itacónico que también presenta grupos carboxilo.

El documento US nº 3.872.047 divulga imprimadores dentales que contienen una solución de un polímero con
65 grupos polares y no polares en alcohol. Los grupos se unirán a las superficies que contienen metal. Los grupos no polares son polimerizables por vía radicalaria y pueden reaccionar con un material de restauración dental que se aplica a una capa del imprimador.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar materiales dentales que se caractericen por una adhesión elevada y duradera a la sustancia dura del diente, es decir, al esmalte dental y a la dentina. Los materiales dentales también deben disponer de una alta estabilidad en almacenamiento, lo que posibilita el transporte y el almacenamiento de los materiales dentales sin pérdida de actividad.

El objetivo se logra según la invención mediante materiales dentales que contienen por lo menos un oligómero o polímero polimerizable por vía radicalaria con grupos de ácido fosfónico muy ácidos, por lo menos un monómero que contienen grupos ácido polimerizable por vía radicalaria y por lo menos un monómero no ácido. Los materiales dentales según la invención pueden contener una mezcla de diferentes polímeros ácidos polimerizables por vía radicalaria.

Por oligómeros o polímeros se entiende compuestos con una masa molar promedio en número de preferentemente 1000 a 200000 g/mol, de forma particularmente preferida de 10000 a 100000 g/mol. En lo sucesivo, los compuestos se denominan uniformemente polímeros ácidos o polímeros, independientemente de su masa molar.

Otros grupos ácidos son grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico, grupos monohidrogenofosfato y grupos dihidrogenofosfato. El polímero ácido puede contener diferentes tipos de grupos ácido. Son preferidos los polímeros ácidos que presentan exclusivamente grupos de ácido fosfónico.

Los grupos muy ácidos pueden grabar la superficie de la sustancia dura del diente y, de esta forma, crear rugosidad en la misma, lo que tiene como resultado una adhesión mecánicamente mejorada a la sustancia dura del diente. Además, los grupos ácidos se unen iónicamente a cationes Ca^{2+} de la superficie de la dentina/del esmalte, lo que también proporciona una mejora en la adhesión. En el contexto de la presente invención, se ha encontrado sorprendentemente que los polímeros con grupos muy ácidos proporcionan una adhesión significativamente más elevada a la sustancia dura del diente que una cantidad correspondiente de monómeros ácidos, es decir, a una concentración comparable de grupos ácidos, se logra una adhesión significativamente mejor de los materiales dentales a la sustancia dura del diente.

Los polímeros ácidos que se utilizan según la invención se pueden polimerizar por vía radicalaria, es decir, contienen por lo menos un grupo polimerizable por vía radicalaria. Los grupos polimerizables por vía radicalaria preferidos son grupos (met)acrilo, (met)acrilamida, vinilo y alilo, de forma particularmente preferida grupos metacrílico y alilo. El polímero ácido puede contener diferentes tipos de grupos polimerizables. Son preferidos polímeros ácidos con un tipo de grupos polimerizables. Los grupos polimerizables de los polímeros ácidos son causantes de que los polímeros se incorporen covalentemente durante la polimerización por vía radicalaria en la red polimérica.

La proporción de grupos polimerizables en el polímero, con respecto a los grupos muy ácidos, es preferentemente del 60% en moles, de forma particularmente preferida del 5-30% en moles de grupos polimerizables con respecto a los grupos ácido presentes.

Son particularmente preferidos polímeros polimerizables ácidos con grupos de ácido fosfónico que tienen masas molares promedio en número de entre 10000 y 100000 g/mol y que presentan grupos metacrilo y/o alilo como grupos laterales polimerizables.

Los polímeros ácidos polimerizables pueden producirse según procedimientos de síntesis conocidos. Por lo tanto, con los procedimientos de polimerización por vía radicalaria o polimerización por vía radicalaria controlada, partiendo de los correspondientes monómeros ácidos o sus ésteres, se pueden producir homopolímeros con una masa molar definida. Los monómeros de ácido o sus ésteres pueden contener uno o varios grupos ácido o grupos éster por molécula de monómero. Además de los ésteres, se pueden utilizar otros derivados de ácidos, es decir, derivados a partir de los cuales se puede liberar el grupo ácido. En el caso de monómeros que no contienen grupos de ácido libres sino derivados de los mismos, los grupos ácido se liberan en algún momento después de la polimerización en una reacción adecuada, por ejemplo mediante hidrólisis.

En el caso de los grupos de ácido fosfónico, como derivados de ácido monoméricos son particularmente adecuados (met)acrilatos con grupos dialquil- o disilil-fosfonato unidos con un enlace de tipo éster. Después de la polimerización de estos monómeros se pueden liberar fácilmente los grupos de ácido fosfónico, en el caso de los grupos disililfosfonato, por ejemplo, mediante una reacción sencilla con agua o metanol. Los derivados de fosfonato polimerizables preferidos son, por ejemplo, (met)acrilato de 3-(dimetoxifosforil)propilo, (met)acrilato de 3-[di(trimetilsilil)fosforil]propilo, (met)acrilato de 2-(dimetoxifosforil)etilo, (met)acrilato de 2-[di(trimetilsilil)fosforil]etilo, éster metílico del ácido 2-[4-(dimetoxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico y éster etílico del ácido 2-[4-(dimetoxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico.

Mediante el uso de mezclas de monómeros que contienen comonómeros además de los monómeros que contienen grupos ácido, se pueden obtener fácilmente copolímeros estadísticos. Los comonómeros preferidos

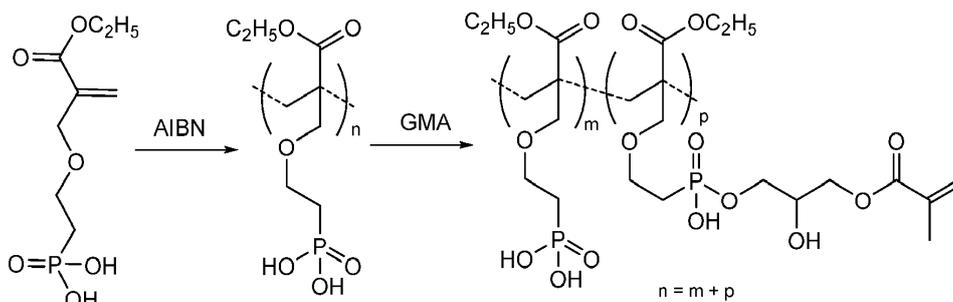
son (met)acrilato de metilo, de etilo, de 2-hidroxietilo, de 2-hidroxipropilo, de n-butilo, de bencilo, de tetrahidrofurfurilo y de isobornilo, así como el metacrilato de 2-acetoacetoxietilo.

Mediante la incorporación de comonómeros en la cadena polimérica es posible influir de forma selectiva en las propiedades del polímero, por ejemplo, el comportamiento de humectación o la solubilidad. Por ejemplo, la incorporación de comonómeros con grupos polares, tales como el metacrilato de 2-hidroxietilo, mejora la solubilidad en agua o alcoholes, mientras que la incorporación de comonómeros con grupos no polares, tales como metacrilato de n-butilo, metacrilato de bencilo o metacrilato de tetrahidrofurfurilo, mejora la solubilidad en acetona o acetato de etilo.

Con los procedimientos de polimerización por vía radicalaria controlada o mediante polimerización aniónica secuencial de los correspondientes derivados de monómeros de ácido y la posterior liberación de los grupos ácido, también pueden obtenerse copolímeros de bloques o secuenciales que contienen grupos ácido.

La introducción de grupos polymerizables se realiza preferentemente haciendo reaccionar los polímeros que contienen grupos ácidos obtenidos con monómeros polymerizables adecuadamente funcionalizados, por ejemplo con (met)acrilato de 2-hidroxietilo, alcohol alílico, N-(metil)-N-(2-hidroxietil)acrilamida, N-(5-hidroxipentil)metacrilamida o metacrilato de glicidilo.

Un ejemplo concreto es la homopolimerización por vía radicalaria del éster etílico del ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico con azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador y la posterior reacción análoga a polímero con metacrilato de glicidilo (GMA) en una reacción en un recipiente:

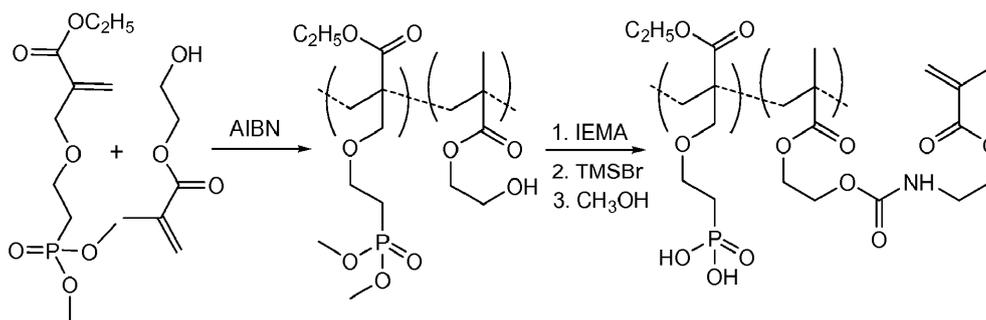


Por una reacción análoga a polímero se entiende una reacción en la que se utiliza un polímero como sustrato con conservación del grado de polimerización, es decir, sin cambiar el número de unidades monoméricas, por ejemplo convirtiendo grupos funcionales del polímero en otros grupos, sin cambiar, por lo demás, la estructura del polímero (sin descomposición y sin reticulación).

La proporción de grupos ácido que, a este respecto, se hace reaccionar se selecciona preferentemente de forma que la proporción de grupos polymerizables en el polímero con respecto a los grupos de ácido fosfónico sea de hasta el 60% en moles, de forma particularmente preferida del 5-30% en moles de grupos polymerizables con respecto a los grupos de ácido fosfónico presentes.

Alternativamente, los grupos polymerizables también pueden introducirse mediante una reacción análoga a polímero del componente comonomérico. Para la introducción de los grupos polymerizables mediante reacción análoga a polímero son particularmente adecuados monómeros que contienen grupos OH, tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo o alcohol alílico, pudiendo hacerse reaccionar los grupos OH de los polímeros formados de forma análoga a polímero con metacrilato de 2-isocianatoetilo.

Un ejemplo concreto de esto es la copolimerización por vía radicalaria de éster etílico del ácido 2-[4-(dimetoxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico y metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) con AIBN como iniciador, la posterior reacción (o reacción parcial) análoga a polímero de los grupos OH con metacrilato de 2-isocianatoetilo (IEMA), la escisión de los grupos éster mediante reacción con bromuro de trimetilsililo (TMSBr) y posteriormente con metanol:



Alternativamente, los polímeros según la invención también pueden producirse homopolimerizando inicialmente un monómero que contiene un grupo isocianato tal como metacrilato de 2-isocianatoetilo por vía radicalaria. El homopolímero se hace reaccionar después de forma análoga a polímero con un metacrilato que contiene grupos hidroxilo, tal como, por ejemplo, HEMA, y un éster dimetilico del ácido fosfónico que contiene grupos hidroxilo, tal como el éster dimetilico del ácido 2-hidroxiethylfosfónico, preferentemente con una mezcla de metacrilato de 2-hidroxiethyl (HEMA) y éster dimetilico del ácido 2-hidroxiethylfosfónico. En la tercera etapa se realiza la liberación de grupos de ácido fosfónico, por ejemplo mediante reacción de los grupos fosfonato con TMSBr y posteriormente con metanol.

Los polímeros ácidos que se utilizan según la invención son preferentemente poli(met)acrilatos, de forma particularmente preferida poli(met)acrilatos que pueden obtenerse mediante polimerización por vía radicalaria de los monómeros, y, dado el caso, comonómeros, ácidos mencionados anteriormente y, dado el caso, reacciones análogas a polímero posteriores. Los poli(met)acrilatos presentan grupos laterales ácidos y polimerizables por vía radicalaria.

Los polímeros ácidos se caracterizan por que, por una parte, contienen un número suficiente de grupos ácido libres por molécula de polímero para garantizar la adhesión deseada del sustrato a la sustancia dura del diente y, por otra parte, por que está presente un número suficiente de grupos polimerizables para que los polímeros ácidos se pueden incorporar covalentemente en la red polimérica de los materiales dentales durante el endurecimiento.

Los polímeros ácidos según la presente invención son muy solubles en alcoholes, por ejemplo, etanol, acetona o en mezclas acuosas de alcoholes o de acetona. Además son muy miscibles con monómeros polimerizables por vía radicalaria y muestran una buena capacidad de copolimerización por vía radicalaria. Confieren a los materiales dentales una buena adherencia a la sustancia dura del diente, es decir, el esmalte y la dentina, y por lo tanto representan un componente adhesivo importante.

Además, los polímeros según la invención se caracterizan por unas buenas propiedades de formación de película. Esto es particularmente ventajoso cuando se utilizan en adhesivos dentales. La formación de película garantiza una formación uniforme de la capa del adhesivo durante la aplicación y mejora la tolerancia técnica. Por ejemplo, una buena formación de película reduce el riesgo de dañar o incluso desprender completamente la capa de adhesivo líquida al soplar el disolvente con aire comprimido.

Los polímeros ácidos según la invención son particularmente adecuados para la producción de materiales dentales adhesivos, tales como adhesivos, cementos o materiales de recubrimiento.

Los materiales dentales según la invención contienen adicionalmente por lo menos un monómero no ácido polimerizable por vía radicalaria. Se ha demostrado que los polímeros adhesivos muy ácidos según la invención son muy compatibles con los monómeros dentales convencionales y producen mezclas estables que al polimerizarlas proporcionan materiales con muy buenas propiedades adhesivas y mecánicas. Los materiales dentales según la invención disponen de una estabilidad que permite un transporte seguro y un almacenamiento seguro.

Como monómeros polimerizables por vía radicalaria o mezclas de monómeros polimerizables por vía radicalaria adicionales se prefieren (met)acrilatos, de forma particularmente preferida mezclas de (met)acrilatos monofuncionales y polifuncionales, de forma muy particularmente preferida (met)acrilatos monofuncionales y difuncionales. Por (met)acrilatos monofuncionales se entiende compuestos con un grupo polimerizable por vía radicalaria; por (met)acrilatos difuncionales y polifuncionales se entiende compuestos con dos o más, preferentemente de 2 a 4, grupos polimerizables por vía radicalaria. En todos los casos, se prefieren los metacrilatos frente a los acrilatos.

Metacrilatos mono- o polifuncionales preferidos son (met)acrilato de metilo, de etilo, de 2-hidroxiethyl, de 2-hidroxiipropilo, de n-butilo, de bencilo, de tetrahidrofurfurilo o de isobornilo, metacrilato de 2-

5 acetoacetoxietilmetilo, 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), UDMA (un producto de adición de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato), TMX-UDMA (un producto de adición de una mezcla de HEMA y metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con α,α,α' -tetrametil-m-xililendiisocianato (TMXD1)), 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)acrilatoiloxipropoxi)-fenil]propano, di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritrol, así como di(met)acrilato-acetato de glicerina, 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).

15 Aún más preferidas son 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 o aliléter. Estos monómeros se caracterizan por una viscosidad reducida y una elevada estabilidad a la hidrólisis y son adecuados, en particular, como monómeros diluyentes.

20 También son preferidas las pirrolidonas reticulables, 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(acrilatoil)-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.

25 Son monómeros particularmente preferidos: 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. Otro monómero preferido es el anhídrido de ácido maleico.

30 Según la invención, se ha descubierto, inesperadamente, que la adhesión óptima al esmalte dental y la dentina se puede lograr combinando los polímeros ácidos con monómeros ácidos. Por lo tanto, los materiales dentales según la invención también contienen preferentemente uno o varios monómeros polimerizables por vía radicalaria que contienen grupos ácido (monómeros adhesivos; monómeros ácidos).

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

40 Algunos ácidos carboxílicos preferidos son ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-(hidroximetil)acrílico, ácido 4-(met)acrilatoiloxietiltrimelítico, ácido 10-metacrilatoiloxidecilmalónico, N-(2-hidroxil-3-metacrilatoiloxipropil)-N-fenilglicina o ácido 4-vinilbenzoico.

45 Algunos monómeros de ácido fosfónico preferidos son ácido vinilfosfónico, ácido 4-vinilfenilfosfónico, ácido 4-vinilbencilfosfónico, ácido 2-metacrilatoiloxietilfosfónico, 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.

50 Algunos ésteres de ácido fosfórico polimerizables ácidos preferidos son mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacrilatoiloxipropilo, mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacrilatoiloxietilo, hidrogenofosfato de 2-metacrilatoiloxietilfenilo, pentametacrilatoiloxifosfato de dipentaeritrol, dihidrogenofosfato de 10-metacrilatoiloxidecilo, monoéster (1-acrilatoil-piperidin-4-ílico) del ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de 6-(metacrilamido)hexilo y dihidrogenofosfato de 1,3-bis-(N-acrilatoil-N-propil-amino)-propan-2-ilo.

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

60 Algunos monómeros de ácido particularmente preferidos son anhídrido de ácido 4-(met)acrilatoiloxietiltrimelítico, ácido 10-metacrilatoiloxidecilmalónico, ácido 2-metacrilatoiloxietilfosfónico, 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-metacrilatoiloxipropilo, mono- o -dihidrogenofosfato de 2-metacrilatoiloxietilo, hidrogenofosfato de 2-metacrilatoiloxietilfenilo, dihidrogenofosfato de 10-metacrilatoiloxidecilo, dihidrogenofosfato de 6-(metacrilamido)hexilo y dihidrogenofosfato de 1,3-bis-(N-acrilatoil-N-propil-amino)-propan-2-ilo.

65 Los materiales dentales según la invención contienen preferentemente también un iniciador para la polimerización por vía radicalaria, de forma particularmente preferida un fotoiniciador.

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 el termoendurecimiento se prefieren iniciadores térmicos, tales como compuestos azoicos, por ejemplo azobisisobutironitrilo, o peróxidos, por ejemplo peróxido de dibenzoilo, así como benzopinacol y 2,2'-dialquilbenzopinacoles.

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

Los materiales dentales fotopolimerizables están presentes preferentemente en forma de una mezcla única que contiene todos los componentes del material dental. Como iniciador contienen exclusivamente un fotoiniciador y pueden endurecerse mediante irradiación con luz.

Los materiales dentales de endurecimiento dual contienen además del fotoiniciador, adicionalmente un peróxido, preferentemente hidroperóxido, como agente oxidante. Los materiales de endurecimiento dual están presentes preferentemente en forma de dos mezclas separadas, dado que si no tendría lugar un endurecimiento prematuro, conteniendo la primera mezcla el (hidro)peróxido y la segunda mezcla el derivado de tiourea. El derivado de tiourea sirve como agente reductor (acelerador). En consecuencia, las mezclas también se denominan pasta de catalizador y pasta de acelerador. Una mezcla en este contexto también puede estar constituida por un único componente o un único constituyente.

El endurecimiento de los materiales de endurecimiento dual se puede desencadenar mediante el mezclado de la pasta de catalizador y la pasta de acelerador. La composición se ajusta de forma que aún permanezca procesable durante algunos minutos (denominado tiempo de procesamiento) después del mezclado de las pastas, pero que se endurezca rápidamente después del procesamiento. El tiempo de procesamiento y de endurecimiento se puede ajustar sobre todo mediante el tipo y la concentración de (hidro)peróxido, derivado de tiourea y, dado el caso, mediante la adición de otros componentes tales como un catalizador rédox de metal de transición y un inhibidor.

En general, una polimerización desencadenada por sistemas iniciadores rédox discurre más lentamente que una fotopolimerización. En consecuencia, con los materiales de endurecimiento dual, los excesos pueden eliminarse fácilmente realizando la fotopolimerización desencadenada por irradiación solo después de la eliminación del exceso.

Además, los materiales dentales según la invención también contienen preferentemente por lo menos un material de carga particulado orgánico o de forma particularmente preferida inorgánico, o mezclas de los mismos. El aditivo-material de carga se añade preferentemente para mejorar las propiedades mecánicas o para ajustar la viscosidad. Se prefieren materiales de carga esféricos amorfos a base de óxidos tales como SiO_2 , 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 precipitado (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 aluminio y bario o estroncio (tamaño de partícula promedio en peso de 0,01-10 μm , de forma particularmente preferida de 0,01-1 μm , de forma muy particularmente preferida de 0,2-1 μm). Otros materiales de carga preferidos son materiales de carga opacos a los rayos X, tales como trifluoruro de iterbio, u óxido de tantalio (V) nanoparticulado o sulfato de bario, óxidos mixtos de SiO_2 con óxido de iterbio (III) u óxido de tantalio (V) (tamaño de partícula promedio en peso de 10-1000 nm). Sin embargo, los materiales dentales según la invención preferentemente no contienen materiales de carga que liberan iones, en particular ningún vidrio liberador de Ca^{2+} o Al^{3+} .

Para mejorar la unión entre las partículas de material de carga y la matriz de polimerización reticulada, pueden modificarse en su superficie materiales de carga basados en SiO_2 con silanos funcionalizados con metacrilato, tales como, por ejemplo, 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano. Para la modificación de la superficie de materiales de carga no silicáticos, por ejemplo de ZrO_2 o TiO_2 , también pueden utilizarse fosfatos ácidos funcionalizados,

tales como, por ejemplo dihidrogenofosfato de 10-metacrililoixi.

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

5

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

10

Según la invención, son particularmente preferidos los materiales dentales que tienen la composición siguiente:

a) del 0,1 al 30% en peso, preferentemente del 1 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 20% en peso de por lo menos un polímero ácido,

15

b) del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 3,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 3,0% en peso de iniciador(es),

20

c) del 1 al 40% en peso, preferentemente del 2 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 20% en peso de monómero(s) ácido(s) polimerizable(s) por vía radicalaria,

d) del 1 al 80% en peso, preferentemente del 1 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 50% en peso de otro(s) monómero(s) polimerizable(s) por vía radicalaria y

25

e) del 0 al 70% en peso, preferentemente en función de la aplicación del 0 al 20% en peso (adhesivo) o del 10 al 70% en peso (cemento adhesivo), de forma particularmente preferida, en función de la aplicación, del 1 al 15% en peso (adhesivo) o del 15 al 60% en peso (cemento adhesivo) de material(es) de carga.

30

Además, los materiales dentales para su uso como adhesivos o materiales de recubrimiento adhesivos contienen, preferentemente, de forma adicional:

f) 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 disolvente, preferentemente agua.

35

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

a) del 0,1 al 30% en peso, preferentemente del 1 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 20% en peso de por lo menos un polímero ácido,

40

b) del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 3,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 3,0% en peso de iniciador(es),

45

c) del 1 al 30% en peso, preferentemente del 2 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 20% en peso de monómero(s) ácido(s) polimerizable(s) por vía radicalaria,

d) del 1 al 80% en peso, preferentemente del 1 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 50% en peso de otro(s) monómero(s) polimerizable(s) por vía radicalaria y

50

e) del 0 al 20% en peso de material(es) de carga y

f) del 0 al 70% en peso, preferentemente del 5 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 10 al 50% en peso de disolvente, preferentemente agua.

55

Los materiales dentales para su uso como cementos compuestos adhesivos o materiales compuestos de relleno presentan preferentemente la composición siguiente:

a) del 0,1 al 30% en peso, preferentemente del 0,5 al 20% en peso y de forma particularmente preferida del 1 al 10% en peso de por lo menos un polímero ácido,

60

b) del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 3,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 3,0% en peso de iniciador(es),

65

c) del 1 al 30% en peso, preferentemente del 2 al 20% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 15% en peso de monómero(s) ácido(s) polimerizable(s) por vía radicalaria,

d) del 1 al 60% en peso, preferentemente del 0 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 40% en peso de otro(s) monómero(s) polimerizable(s) por vía radicalaria y

5 e) del 10 al 70% en peso, preferentemente del 20 al 70% en peso y de forma particularmente preferida del 40 al 70% en peso de material(es) de carga.

A menos que se indique lo contrario, todos los datos de cantidades en el presente documento se refieren a la masa total de los materiales. Los intervalos de cantidad individuales se pueden seleccionar por separado.

10 Son particularmente preferidos aquellos materiales que están constituidos por los componentes mencionados. Además, son preferidos aquellos materiales en los que los componentes individuales se seleccionan, en cada caso, de entre las sustancias preferidas y particularmente preferidas mencionadas anteriormente.

15 Los materiales dentales según la invención son particularmente adecuados como adhesivos o materiales de recubrimiento adhesivos, materiales compuestos de relleno y cementos.

Los materiales dentales son adecuados principalmente para uso intrabucal por parte del odontólogo para la restauración de dientes dañados, es decir para su uso terapéutico, por ejemplo como adhesivos o cementos adhesivos, materiales compuestos de relleno, materiales de recubrimiento y de revestimiento (materiales clínicos). Pero también pueden utilizarse de forma extrabucal, por ejemplo en la fabricación o la reparación de restauraciones dentales, tales como restauraciones intracoronarias (inlay), restauraciones extracoronarias (onlay), coronas y puentes (materiales técnicos).

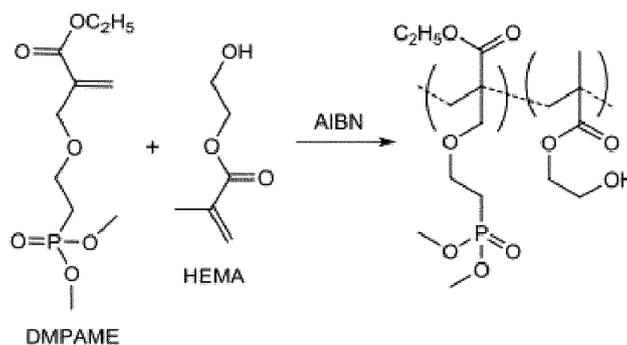
25 La invención se explicará con más detalle a continuación mediante ejemplos de realización.

Ejemplos de realización

Ejemplo 1

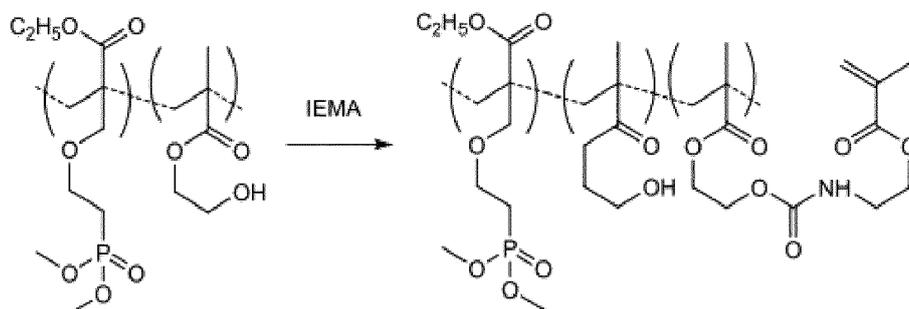
30 Síntesis de polímeros adhesivos muy ácidos con grupos polimerizables

a) Copolimerización por vía radicalaria de éster etílico del ácido 2-[4-(dimetoxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico (DMPAME) y metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA):



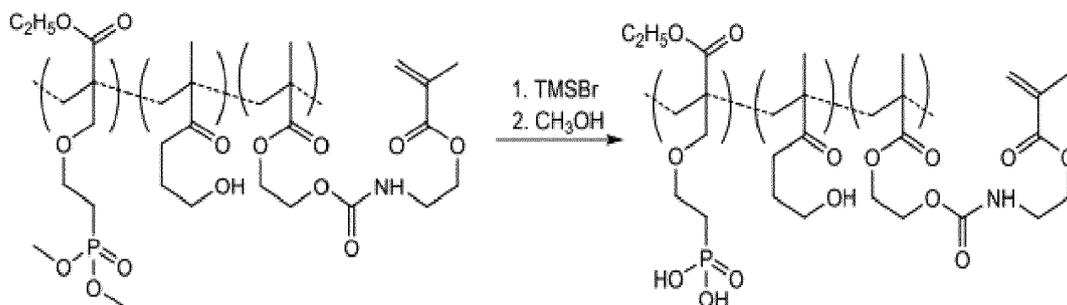
35 En un matraz de Schlenk de 500 ml, provisto de un septo, calentado, con núcleo agitador magnético, se dispusieron 2,463 g del iniciador 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN). Después de inertizar tres veces (evacuación y carga con nitrógeno), se inyectaron 300 g de la mezcla de disolventes etanol/agua (1/1 vol/vol), así como 35,137 g de HEMA y 7,986 g del éster de ácido fosfónico DMPAME a través del septo. La concentración de educto en solución fue, por lo tanto, del 15% en masa. A continuación, la mezcla de reacción se desgasificó completamente, se cargó el matraz de Schlenk con una corriente de gas nitrógeno y la polimerización comenzó por inmersión en un baño de agua precalentado. La solución se agitó a 65 °C durante 5 h y la mezcla transparente y moderadamente viscosa obtenida después del final de la reacción se dializó en agua durante 48 h y después en etanol puro durante 12 h adicionales a temperatura ambiente. Para este fin, se utilizó una membrana de diálisis constituida por celulosa regenerada, MW 1000 Da. La solución de producto así purificada se concentró luego a sequedad y se secó en una cámara de secado de vacío a temperatura ambiente durante una semana al vacío. Se pudo lograr un rendimiento de 39,541 g (87,2%). La determinación de la masa molar por GPC proporcionó: M_n : 56000 g/mol, M_w : 248000 g/mol. El cálculo de la composición se realizó a partir del espectro de RMN de ^1H del producto. La composición específica fue: 91/9 % en moles/% en moles (HEMA/DMPAME).

b) Reacción parcial análoga a polímero de los grupos OH con metacrilato de 2-isocianatoetilo (IEMA):



5 En un matraz de Schlenk de 250 ml, provisto de un septo, calentado, con núcleo agitador magnético, se pesaron 5,0316 g del polímero obtenido en la etapa a) y 0,1 g de hidroquinona. Después de inertizar la mezcla sólida, se añadieron 70 g de dimetilsulfóxido como disolvente a través del septo en atmósfera de nitrógeno. Para mejorar la solubilidad de la mezcla, el baño de aceite ya se había calentado a 50 °C en este punto temporal. Cuando se disolvieron todos los ingredientes, también se añadieron gota a gota cuidadosamente a través del septo 0,221 g de dilaurato de dibutilestaño y 1,629 g de IEMA. La concentración de educto en solución fue, por lo tanto, del 10% en masa. La mezcla de reacción transparente, de color amarillo pálido, se agitó durante 48 horas a 50 °C en una corriente continua de gas nitrógeno y se dializó una vez finalizada la síntesis durante 120 horas a temperatura ambiente en etanol. El secado de la solución del producto concentrada se realizó durante una semana al vacío a temperatura ambiente. Pudo lograrse un rendimiento de 5,645 g (84,7%). La determinación de la masa molar por GPC proporcionó: M_n : 65000 g/mol, M_w : 253000 g/mol. La composición determinada mediante espectroscopia de RMN de ^1H fue: 61/9/30 % en moles/% en moles /% en moles (producto de reacción HEMA/DMPAME/IEMA).

20 c) Desprotección de grupos de ácido fosfónico mediante reacción secuencial con bromuro de trimetilsililo (TMSBr) y metanol:



25 En un matraz Schlenk de 100 ml provisto de núcleo agitador magnético y septo, se dispusieron inicialmente 4,350 g del terpolímero seco constituido por el precursor b) y se inertizó tres veces. A continuación, se añadieron 53 g de DMF en atmósfera de nitrógeno (concentración inicial de la solución: como máximo el 30% en masa). El TMSBr (1,194 g) se añadió después de la disolución completa del polímero y la mezcla transparente de color amarillo pálido se agitó a 30 °C durante 5 h en atmósfera de gas inerte. Después de finalizar la reacción, se añadieron 55 ml de metanol y también se agitó durante 30 minutos. El metanol y el TMSBr volátiles se eliminaron al vacío mediante la adición de 0,02 g de BHT y la solución de producto remanente se dializó en etanol durante 120 h. La solución del producto así purificada mediante DMF se concentró a sequedad y se secó en una cabina de secado de vacío a temperatura ambiente durante una semana al vacío. Se pudo lograr un rendimiento de 4,423 g (85,4%) del terpolímero que contiene grupos de ácido fosfónico y de metacrilato. El terpolímero obtenido muestra una muy buena solubilidad en alcohol acuoso. La determinación de la masa molar mediante GPC proporcionó: M_n : 44500 g/mol, M_w : 143000 g/mol. El registro de un espectro de ^{31}P del producto proporcionó un desplazamiento de la señal de fósforo de 31,52 ppm (éster fosfónico) a 23,64 ppm (ácido fosfónico). El cálculo de la composición a partir del espectro de RMN de ^1H proporcionó: 61/9/30 % en moles /% en moles /% en moles (producto de reacción HEMA/ácido fosfónico/IEMA).

Ejemplo 2:Adhesivo a base de los polímeros adhesivos muy ácidos del ejemplo 1 y ensayos de adherencia

5 Para los ensayos de adherencia se profujeron los adhesivos siguientes (tabla 1):

Tabla 1: Composición de los adhesivos (datos en % en peso)

Componente	Adhesivo A	Adhesivo B (comparación)
Terpolímero ¹⁾	4,50	-
HEMA	24,50	25,65
Bis-GMA ²⁾	23,50	24,61
D ₃ MA ³⁾	9,00	9,42
MDPA ⁴⁾	5,59	5,85
Etanol	13,00	13,61
Agua desionizada	12,00	12,57
Ácido silícico pirógeno ⁵⁾	4,00	4,19
Fotoiniciador ⁶⁾	3,80	3,98
BHT	0,11	0,11

¹⁾Terpolímero del ejemplo 1,

²⁾Bis-GMA (producto de adición de ácido metacrílico y bisfenol-A-diglicidiléter),

³⁾Dimetacrilato de decano-1,10-diol (D₃MA),

⁴⁾Dihidrogenofosfato de 10-metacriloiloxidecilo (MDAP),

⁵⁾Aerosil® 200 (empresa Evonik), superficie espec. 200 m²/g,

⁶⁾Mezcla de canforquinona (A: 1,80% en peso y B: 1,88% en peso), éster etílico del ácido 4-dimetilbenzoico (A: 1,0% en peso y B: 1,05% en peso) y metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (A: 1,0% en peso y B: 1,05% en peso).

10 Para examinar la adherencia a la dentina, se embebieron dientes de bovino en cilindros de plástico de forma que la dentina y el plástico estuvieran en un plano. Con un cepillo pequeño (microbrush) se aplicó una capa de adhesivo de la composición anterior, el adhesivo se movió sobre la sustancia dura del diente durante aproximadamente 20 s, se sopló brevemente con un soplador de aire para eliminar el disolvente y luego se iluminó durante 10 s con una lámpara LED (Bluephase, Ivoclar Vivadent). Sobre la capa adhesiva se polimerizó un cilindro de un material compuesto dental endurecible por vía radicalaria (Tetric®EvoCeram; Ivoclar Vivadent AG). A continuación, los cuerpos de ensayo se almacenaron en agua a 37 °C durante 24 h y se determinó la resistencia de la adhesión al cizallamiento (SBS) de forma correspondiente a la norma ISO "ISO 2003-ISO TR 11405: Dental Materials Guidance on Testing of Adhesion to Tooth Structure" (tabla 2). Los resultados para el adhesivo A con el terpolímero del ejemplo 1 muestran una mejora significativa en la adhesión a la dentina en comparación con el adhesivo B exento de polímero.

Tabla 2: Valores de adherencia a la dentina

Adhesivo	SBS dentina (MPa)	Número de grupos ácido ¹⁾
A	33.4 ± 3.3	0,196 mmol/g
B (comparación)	18.9 ± 0.9	0,182 mmol/g

¹⁾Concentración de grupos ácido en los adhesivos A y B, para el adhesivo A con respecto a los grupos ácido del terpolímero y MDPA y para el adhesivo B con respecto a los grupos ácido de MDPA.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material dental polimerizable por vía radicalaria que contiene por lo menos un oligómero o polímero polimerizable por vía radicalaria con grupos de ácido fosfónico muy ácidos, que presenta una masa molar promedio en número de 1000 a 200000 g/mol, por lo menos un monómero que contiene grupos ácido polimerizable por vía radicalaria y por lo menos un monómero no ácido polimerizable por vía radicalaria.
- 10 2. Material dental según la reivindicación 1, en el que el oligómero o polímero polimerizable por vía radicalaria presenta una masa molar promedio en número de 1000 a 100000 g/mol.
- 15 3. Material dental según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el oligómero o polímero polimerizable por vía radicalaria presenta por lo menos un grupo polimerizable, que se selecciona de entre los grupos (met)acrilato, (met)acrilamida, vinilo y alilo.
- 20 4. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la proporción de grupos polimerizables en el polímero con respecto a los grupos muy ácidos es del 60% en moles.
- 25 5. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el oligómero o polímero polimerizable por vía radicalaria se puede obtener mediante la polimerización por vía radicalaria de (met)acrilato de 3-(dimetoxifosforil)propilo, (met)acrilato de 3-[di(trimetilsilil)fosforil]propilo, (met)acrilato de 2-(dimetoxifosforil)etilo, (met)acrilato de 2-[di(trimetilsilil)fosforil]etilo, éster metílico del ácido 2-[4-(dimetoxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico y/o éster etílico del ácido 2-[4-(dimetoxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico y la posterior liberación de grupos de éster de ácido fosfónico mediante reacción con agua o metanol.
- 30 6. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el oligómero o polímero polimerizable por vía radicalaria contiene por lo menos un comonómero, que se selecciona de entre (met)acrilato de metilo, de etilo, de 2-hidroxietilo, de 2-hidroxipropilo, de n-butilo, de bencilo, de tetrahidrofurfurilo, de isobornilo y metacrilato de 2-acetoacetoxietilo.
- 35 7. Material dental según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene como monómero polimerizable por vía radicalaria adicional un (met)acrilato monofuncional o polifuncional, una mezcla de (met)acrilatos monofuncionales o polifuncionales, o una mezcla de (met)acrilatos monofuncionales y difuncionales.
- 40 8. Material dental según una de las reivindicaciones anteriores, que adicionalmente contiene un iniciador para la polimerización por vía radicalaria, preferentemente un fotoiniciador o un fotoiniciador en combinación con un peróxido o hidroperóxido.
- 45 9. Material dental según una de las reivindicaciones anteriores, que adicionalmente contiene por lo menos un material de carga orgánico o inorgánico particulado o una mezcla de los mismos.
- 50 10. Material dental según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene
- 55 a) del 0,1 al 30% en peso, preferentemente del 1 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 20% en peso de por lo menos un polímero ácido,
- 60 b) del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 3,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 3,0% en peso de iniciador(es),
- 65 c) del 1 al 40% en peso, preferentemente del 2 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 20% en peso de monómero(s) ácido(s) polimerizable(s) por vía radicalaria,
- d) del 1 al 80% en peso, preferentemente del 1 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 50% en peso de monómero(s) polimerizable(s) por vía radicalaria y
- e) del 0 al 70% en peso, preferentemente al 20% en peso (adhesivo) o del 10 al 70% en peso (cemento adhesivo) de material(es) de carga y dado el caso
- f) 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 disolvente, en cada caso con respecto a la masa total del material.
11. Material dental según la reivindicación 10, que contiene
- a) del 0,1 al 30% en peso, preferentemente del 1 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 20% en peso de por lo menos un polímero ácido,
- b) del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 3,0% en peso y de forma particularmente preferida

del 0,5 al 3,0% en peso de iniciador(es),

- 5
- c) del 1 al 30% en peso, preferentemente del 2 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 20% en peso de monómero(s) ácido(s) polimerizable(s) por vía radicalaria,
- d) del 1 al 80% en peso, preferentemente del 1 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 50% en peso de monómero(s) polimerizable(s) por vía radicalaria,
- 10
- e) del 0 al 20% en peso de material(es) de carga y
- f) del 0 al 70% en peso, preferentemente del 5 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 10 al 50% en peso de disolvente, en cada caso con respecto a la masa total del material para utilizar como adhesivo o material de recubrimiento adhesivo.

15 12. Material dental según la reivindicación 10, que contiene

- a) del 0,1 al 30% en peso, preferentemente del 1 al 30% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 20% en peso de por lo menos un polímero ácido,
- 20
- b) del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,1 al 3,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 3,0% en peso de iniciador(es),
- c) del 1 al 30% en peso, preferentemente del 2 al 20% en peso y de forma particularmente preferida del 2 al 15% en peso de monómero(s) ácido(s) polimerizable(s) por vía radicalaria,
- 25
- d) del 0 al 60% en peso, preferentemente del 0 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 40% en peso de monómero(s) polimerizable(s) por vía radicalaria y
- e) del 10 al 70% en peso, preferentemente del 20 al 70% en peso y de forma particularmente preferida del 40 al 70% en peso de material(es) de carga, en cada caso con respecto a la masa total del material para utilizar como cemento compuesto adhesivo o material compuesto de relleno.
- 30

35 13. Material dental según una de las reivindicaciones anteriores para su uso terapéutico intrabucal para la restauración de dientes dañados, como adhesivo, material de recubrimiento, material compuesto de relleno o cemento dental.

14. Uso de un material dental según una de las reivindicaciones 1 a 12 como material para la fabricación o la reparación extrabucal de restauraciones dentales.