

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 503**

51 Int. Cl.:

A61K 6/06 (2006.01)

A61K 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2014 E 14166936 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2801345**

54 Título: **Material dental de larga duración con propiedades de transparencia mejoradas**

30 Prioridad:

08.05.2013 DE 102013007894

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

16.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RUPPERT, KLAUS y
HOHMANN, ALFRED**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 727 503 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material dental de larga duración con propiedades de transparencia mejoradas

- 5 Se revela un material dental, que comprende (a) al menos un componente monomérico y/o polimérico endurecible, y (b) al menos un componente de material de relleno que comprende partículas de óxido aglomeradas con una matriz y un componente de dotación, donde la matriz contiene dióxido de silicio y el componente de dotación comprende dióxido de circonio, donde las partículas de óxido aglomeradas están incorporadas en la matriz polimérica endurecida del material dental y en un proceso de abrasión son desgastadas solo por capas junto con la matriz polimérica del material dental y no se desprenden como partículas completas, individuales. Además, el material dental endurecido presenta una elevada transparencia.
- 10 Para cumplir con los elevados requerimientos de la estética, los composites dentales, como ser composites de relleno o los composites para carillas deben presentar una elevada transparencia. Esa transparencia se logra por lo general mediante una adecuación óptima de los índices de refracción de los materiales de relleno y la matriz polimérica. Pero debido a diferentes condiciones físicas y químicas secundarias existen aquí grandes limitaciones tanto en la elección de los materiales de relleno como también de los monómeros.
- 15 Los agentes de relleno vítreos habitualmente presentan índices de refracción que oscilan entre 1,50 y 1,54. Muchos monómeros adecuados para materiales dentales también poseen un índice de refracción dentro de este intervalo. Pero los composites que contienen exclusivamente rellenos vítreos, presentan propiedades de manipuleo desfavorables. Por esta razón, a estas preparaciones por lo general se les adiciona modificadores reológicos, como p. ej., ácidos silícicos pirogénicos ("Aerosiles"). Pero los ácidos silícicos pirogénicos presentan un índice de refracción de 20 1,46, estando por ello muy alejados del índice de refracción óptimo ($> 1,50$) para materiales dentales. Por ello, con la adición de los modificadores reológicos disminuye la transparencia del material dental producido con estas preparaciones.
- 25 En el documento EP 1 227 781 B1 se revela un material dental de una resina endurecible con partículas de dióxido de silicio que están distribuidas en la resina, así como al menos un óxido de un metal pesado, en el que las partículas de óxido de silicio presentan un diámetro promedio de menos de 200 nm y están presentes en una cantidad mayor del 40% en peso, sobre la base del peso del material dental. El óxido de metal pesado se adiciona como sol separado. El EP 1225867B1 revela un material dental con partículas de óxido de que no son de metal pesado con un diámetro promedio menor que 300 nm y un óxido de metal pesado modificado con ácido en una resina endurecible. En el documento EP1229886B1 se propone otro material de relleno para materiales dentales. El material de relleno es un 30 clúster amorfo con un índice de cristalinidad menor que 0,1 que comprende un óxido no de metal pesado y un óxido de metal pesado amorfo en forma de partículas con un diámetro menor o igual a 100 nm. En el documento EP0518454A2 se explica que un material dental con dióxido de circonio con un tamaño de partículas superior a 1 μm , presenta un poder de cobertura insuficiente.
- 35 En el documento US6730156B1 se revela un material de relleno, que comprende un clúster esencialmente amorfo de partículas de dióxido de silicio con un diámetro de menos de 40 nm y partículas de dióxido de circonio con un diámetro de menos de 10 nm y puede mezclarse con una resina endurecible.
- En el documento US2005252415A1 se revelan materiales de relleno dentales que comprende partículas de dióxido de silicio y de dióxido de circonio recubiertas con oxifluoruros.
- 40 En el documento US2002156152A1 se revela un material dental que comprende una resina endurecible y partículas de dióxido de silicio dispersadas en esta, con un diámetro de menos de 200 nm.
- En el documento EP0518454A2 se revela el uso de un material dental opaco, que contiene un polvo de vidrio que conforma una matriz que comprende dióxido de silicio y dióxido de circonio como agente opacante.
- 45 La invención se basa en la misión de indicar un modificador reológico que no produzca una disminución de la transparencia del composite preparado con este, tal como se conoce del dióxido de silicio. Además, se requiere un poder de cobertura satisfactorio, de modo que debe proveerse un material que ofrezca un equilibrio entre una transparencia deseada y un cierto poder de cobertura como modificador reológico. Otra misión consiste en indicar un modificador reológico que adicionalmente también influye ventajosamente sobre las propiedades de abrasión del composite dental preparado con este. Se considera ventajoso cuando una abrasión genera un perfil de profundidad lo más reducida posible, es decir, que se desgasta el menor volumen posible, que la aspereza del material dental sea reducida después del endurecimiento total y que en lo posible se incremente apenas debido a la abrasión y/o que la capacidad de reflexión en lo posible no se modifique. Una aspereza reducida minimiza una afinidad a las placas. La capacidad de reflexión no debería modificarse o solo sufrir una leve modificación en un período de tiempo prolongado, incluso estando sometido a grandes exigencias. También la estabilidad del brillo, es decir, la diferencia del valor del brillo antes y después de un ensayo de abrasión, del material dental endurecido debe mejorar notoriamente.
- 55 Según la invención, la misión se cumple mediante el uso de un ácido silícico específico dotado de ZrO_2 como modificador reológico en el componente de material de relleno. El contenido de ZrO_2 en la mezcla del óxido del modificador reológico en el componente de material de relleno se ajusta en ese caso para adecuar el índice de

refracción en el intervalo de aprox. 5-25% en peso de ZrO_2 .

El objeto de la invención se cumplió según la reivindicación 1 de la invención, así como según las reivindicaciones 10-11 y 14. Las realizaciones preferentes se describen en detalle en las reivindicaciones secundarias y en la descripción.

- 5 Las tareas antes mencionadas se cumplen según la invención mediante el uso de al menos un componente de material de relleno que comprende partículas primarias aglomeradas con un tamaño de granos promedio de los aglomerados de aprox. 1-10 μm . Estos materiales de relleno no son desprendidos como partículas completas en la abrasión, sino que sufren un desgaste por capas. De este modo, no se produce un aumento de la aspereza de superficie, una reducción del brillo, ni una mayor afinidad de placas.
- 10 Según la invención se cumplen con los objetivos p. ej., mediante el uso de los productos ZirkonSil 520 y ZirkonSil 535. Es especialmente ventajoso cuando las partículas de óxido aglomeradas que comprenden dióxido de silicio y dióxido de circonio son funcionalizadas en la superficie con un silano organofuncional que pueden incorporarse mediante polimerización. En ese caso es preferible un alcoxisilano organofuncional reactivo a los monómeros y polímeros orgánicos, preferentemente un alcoxisilano olefínico, como un alcoxisilano funcionalizado con metacriloxi o funcionalizado con vinilos. La silanización puede efectuarse in-situ durante la preparación del material dental o también previamente en un paso separado. En el segundo caso, las partículas de óxido aglomeradas (aglomerados) de la invención son modificadas en su superficie con un silano organofuncional en un paso separado. Las partículas de óxido aglomeradas así modificadas pueden adicionarse luego como modificador reológico al material dental en el componente de material de relleno.
- 15
- 20 Objeto de la invención es un material dental, que comprende (a) al menos un componente monomérico y/o polimérico endurecible, y (b) al menos un componente de material de relleno que comprende partículas de óxido aglomeradas con una matriz y un componente de dotación, donde la matriz contiene dióxido de silicio y el componente de dotación comprende dióxido de circonio. Las partículas de óxido aglomeradas (aglomerados) se adicionan como modificador reológico en el componente de material de relleno.
- 25 Según la invención es además preferible cuando el componente de dotación dióxido de circonio está presente en al menos un dominio, es decir, en al menos un intervalo de las partículas de óxido. Además, puede ser más preferible, cuando el componente de dotación está presente en forma cristalina al menos parcialmente en la matriz de dióxido de silicio. El componente de dotación además está incorporado al menos en parte en la matriz del dióxido de silicio. Preferentemente, el componente de dotación conforma al menos un dominio cristalino en las partículas primarias.
- 30 Las partículas de óxido aglomeradas comprenden esencialmente partículas primarias aglomeradas, en particular, con una matriz de dióxido de silicio. Las partículas de óxido, en particular, las partículas primarias están dotadas de dióxido de circonio, más preferible de dióxido de circonio microcristalino. Preferentemente, el componente de dotación está presente como al menos un dominio, en particular, como al menos un dominio cristalino. Más preferible es además, un material dental en el que las partículas de óxido aglomeradas comprenden aglomerados de partículas primarias de dióxido de silicio que están dotadas de dióxido de circonio, presentando los aglomerados un tamaño de partículas desde mayor o igual a 0,1 hasta menor o igual a 12 μm , en particular, de 0,6 a 12 μm , más preferentemente el diámetro medio de partículas de los aglomerados es de 2,6 μm a 3,5 μm , alrededor de 2,6 μm o alrededor de 3,5 μm medidos en una distribución de volumen (volume-weighted) en una dispersión de aerosol. Los aglomerados contienen partículas primarias de partículas de óxidos de dióxido de silicio que están dotadas de dióxido de circonio.
- 35
- 40 Los materiales dentales según la invención son especialmente estéticos y tienen una apariencia particularmente natural, dado que el índice de refracción de las partículas de óxido aglomeradas oscila entre 1,49 a 1,55. Especialmente preferentes son, por lo tanto, partículas de óxido aglomeradas con un índice de refracción de 1,49 a 1,55, en particular, de 1,50 a 1,53, especialmente preferible de 1,51 a 1,53, más preferentemente de 1,516 a 1,524.
- 45 De acuerdo con una realización de la invención son más preferentes el material dental y los componentes de material de relleno que son partículas de óxido aglomeradas de dióxido de silicio que contienen partículas primarias, donde las partículas primarias contienen dominios de dióxido de circonio. Según una realización de la invención son especialmente preferibles el material dental y los componentes de material de relleno que son partículas de óxido aglomeradas de dióxido de silicio que contienen partículas primarias, donde las partículas primarias comprenden dominios microcristalinos (sinónimo de dominio) de 4 a 7 nm. Preferentemente, las partículas de óxido presentan dominios microcristalinos que contienen dióxido de circonio, preferentemente dominios compuestos de dióxido de circonio, de modo especialmente preferible dominios microcristalinos compuestos de dióxido de circonio. Además, es más preferible, cuando las partículas de óxido aglomeradas de las partículas primarias presentan una superficie específica de 5 a 10 m^2/g .
- 50
- 55 Según otra realización es más preferible, cuando el material dental o el componente de material de relleno que comprende partículas de óxido aglomeradas, tienen una matriz y el componente de dotación que equivale a una mezcla de dióxidos metálicos seleccionados de dióxido de silicio y dióxido de circonio.

Pudo demostrarse además, que el material dental o el componente de material de relleno cumple especialmente bien los objetivos según la invención, como las exigencias de transparencia, la reducida abrasión, así como la reducida

aspereza, cuando las partículas de óxido aglomeradas en relación a su composición total comprenden de 1 a 25% en peso de dióxido de circonio, es decir, en las partículas de óxidos, el componente de dotación puede ser de 1 a 25% en peso en relación con la composición total (100% en peso) de la partícula de óxido, más preferible, el contenido de dióxido de circonio es de 10 a 25% en peso, preferentemente de 10 a 15% en peso.

- 5 Las partículas de óxido aglomeradas especialmente preferibles comprenden en relación con su composición total de 85 a 90% en peso de dióxido de silicio y de 10 a 15% en peso de dióxido de circonio, donde es preferible además, cuando las partículas primarias de las partículas de óxido aglomeradas comprenden dominios microcristalinos de 4 a 7 nm y ventajosamente el índice de cristalinidad es de 0,6 a 0,7 -determinado según el procedimiento de Windisch et al. (WO 01/30306A) y las partículas de óxido aglomeradas están presentes modificadas en su superficie con al menos un silano organofuncional reactivo frente al menos un componente monomérico y/o componente polimérico.
- 10 Estas partículas de óxido aglomeradas tratadas según la invención presentan excelentes propiedades en mediciones de abrasión respecto del valor del brillo, una excelente transparencia y muy buenos valores en las mediciones de la reflexión y la aspereza según en ensayo de cepillos dentales.

- 15 Del mismo modo son preferibles los materiales dentales que comprenden al menos un componente de material de relleno o componentes de materiales de relleno que comprenden las partículas de óxido aglomeradas, en los que las partículas de óxido aglomeradas están presentes en relación a la composición total del material dental en un 5 a 30% en peso, más preferible en un 5 a 20% en peso, preferentemente en 10 a 25% en peso, 15 a 25% en peso, 20 a 80% en peso, especialmente preferible en un 20 a 30% en peso, preferentemente en 15 a 25% en peso, de modo alternativo en aproximadamente un 20% en peso con un intervalo de variación de más/menos un 2,5% en peso. Objeto de la
- 20 invención son materiales dentales que comprenden al menos un componente de material de relleno o componentes de material de relleno que contiene preferentemente las partículas de óxido aglomeradas, en los que las partículas de óxido aglomeradas en relación a la composición total del material dental están presentes en un 5 a 30% en peso. Objeto de la invención son, por lo tanto, materiales dentales y/o componentes de material de relleno que comprenden partículas de óxido aglomeradas de un ácido silícico dotado específicamente de ZrO_2 . Excelentes resultados se logran
- 25 con un contenido de 10 a 25% en peso de partículas de óxido aglomeradas en el material dental. La ventaja clara de la dotación respecto de un recubrimiento o una simple mezcla con dióxido de circonio se refleja en la elevada transparencia y la buena capacidad de reflexión, así como en la escasa aspereza, incluso después de un ensayo con cepillos dentales. Un ácido silícico que está recubierto con dióxido de circonio, tal como el producto JE340 muestra resultados notoriamente peores en la transparencia, la reflexión y aspereza luego de realizar un ensayo con cepillos
- 30 dentales.

Además, es más preferible el material dental que comprende componentes de material de relleno o los componentes de material de relleno que presentan partículas de óxido aglomeradas con una relación molar de dióxido de silicio y dióxido de circonio de 1 a 9, en particular, con una relación molar de 1 a 8 hasta 1 a 6.

- 35 Del mismo modo es más preferible un material dental con un componente de material de relleno o un componente de material de relleno que comprende las partículas de óxido aglomeradas que comprende aglomerados de partículas primarias con dióxido de silicio y dióxido de circonio, donde los aglomerados presentan un tamaño de partículas d_{50} de 0,5 a 12 μm , según la invención de 0,5 a 10 μm , en particular, mayor o igual a 1 hasta aproximadamente 9 μm , en particular, d_{50} está dentro del intervalo de 1,5 a 5 μm , más preferible d_{50} se encuentra en el intervalo de 2 a 4 μm , especialmente preferible d_{50} está dentro del intervalo de 2,6 a 3,5 μm . Además, es más preferible cuando las partículas
- 40 de óxido aglomeradas del componente de material de relleno presentan una distribución del tamaño de granos de d_{90} menor o igual a 12 μm y un tamaño medio de partículas d_{50} de aproximadamente 2,4 a 3,0 μm .

- Por lo demás, es más preferible, cuando las partículas de óxido aglomeradas, en particular, el aglomerado, por lo demás preferible las partículas primarias aglomeradas están modificadas en su superficie con silanos organofuncionales y, por lo tanto, están incorporadas mediante polimerización en el material dental endurecido
- 45 ventajosamente al menos en parte, prácticamente todas las partículas primarias, en particular, están presentes en múltiples uniones covalentes con el polímero que las rodea. Según el procedimiento de preparación, las partículas de óxido aglomeradas también están presentes en forma de grupos agregados. Una ventaja de las partículas de óxido usadas según la invención es que estas, p. ej., durante el proceso de preparación, no son escindidas en partículas primarias a causa de fuerzas de cizallamiento elevadas. En particular, en cada caso independientemente entre sí, no
- 50 se produce la escisión en partículas primarias de (a) las partículas de óxido aglomeradas, (b) las partículas de óxido aglomeradas y agregadas y/o (c) las partículas de óxido aglomeradas modificadas en su superficie, en particular, con productos de reacción de partículas primarias modificadas con silanos organofuncionales debido a fuerzas de cizallamiento elevadas, que se producen durante la preparación de materiales dentales.

- 55 Estas elevadas fuerzas de cizallamiento se producen en particular, en el dispositivo mezclador de tres rodillos, en la mezcladora centrífuga, la mezcladora planetaria o en el dispositivo disolvedor, etc., los que por lo general se emplean durante la preparación de materiales dentales, como p. ej., composites. Por lo tanto, las partículas de óxido aglomeradas de la invención ventajosamente también están disponibles como partículas de óxido agregadas, pudiendo ajustarse el proceso de agregación de las partículas primarias mediante uniones oxídicas directamente durante la preparación de las partículas de óxido y/o mediante la silanización.

- 60 Objeto de la invención es también un material dental o un componente de material de relleno que comprende

partículas de óxido aglomeradas con una modificación de superficie, en particular, una modificación hidrófoba de superficie, ventajosamente mediante un recubrimiento de superficie con un silano organofuncional. Los silanos más preferibles son silanos organofuncionales reactivos al componente monomérico y/o polimérico y las partículas de óxido, como alcoxisilanos funcionalizados olefinicamente, como alcoxisilanos lineales, ramificados y/o cíclicos funcionalizados con alqueno, (met)acrilato o uretano o sus productos de condensación y/o hidrólisis. El grupo organofuncional de los alcoxisilanos comprende ventajosamente 2 a 20 átomos de carbono, en particular, 2 a 10 átomos de carbono que pueden estar interrumpidos o sustituidos por heteroátomos.

Los alcoxisilanos organofuncionales más preferibles o sus productos de reacción, en particular, sus productos de hidrólisis y/o de condensación con los cuales están modificadas en su superficie las partículas de óxido aglomeradas, preferentemente las partículas primarias, comprenden metacriloxialquiletrialcoxisilano, donde el grupo alqueno bifuncional presenta de 1 a 8 átomos de carbono, 3-metacriloxi trimetoxisilano, 3-metacril-oxitrietoxisilano, 3-metacriloxipropilrietoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, alfa-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

Objeto de la invención es un material dental que contiene: (a) al menos un componente monomérico y/o polimérico endurecible, (b) al menos un componente de material de relleno que comprende (b.1) al menos partículas de óxido aglomeradas, en particular, como modificador reológico, con una matriz y un componente de dotación, donde la matriz comprende dióxido de silicio y el componente de dotación presenta dióxido de circonio, en particular, (b.1) de 5 a 30% en peso, (b.2) vidrios, en particular, vidrios para uso dental de 30 a 65% en peso, preferentemente de 30 a 60% en peso, y opcionalmente (b.3) otros modificadores reológicos, que frecuentemente también se indican como materiales de relleno y viceversa, como ácido silícico, dióxido de silicio, ácido silícico pirogénico, en particular, de 0 a 5% en peso, preferentemente de 0 a 1% en peso, y/o mezclas de al menos dos de los componentes de material de relleno antes mencionados, y opcionalmente (c) al menos un iniciador, en particular, de hasta 1% en peso, ventajosamente de 0,0001 a 1% en peso y (d) opcionalmente al menos un pigmento, en particular, de hasta 1% en peso, preferentemente de 0,0001 a 0,1% en peso en relación con la composición total.

Ventajosamente, el componente de material de relleno comprende los componentes b.1, b.2, b.3 en relación con la composición total del material dental en hasta 80% en peso, de modo especialmente ventajoso en hasta 50 a 80% en peso, preferentemente de 55 a 80% en peso, más preferible de 60 a 80% en peso, por lo demás preferible de 65 a 80% en peso, especialmente preferible hasta 70 a 80% en peso, donde de ello, los vidrios para uso dental insumen un 30 a 60% en peso en relación con la composición total, más preferible de 40 a 55% en peso. La composición total del material dental es de 100% en peso.

Según la invención es más preferible no usar modificadores reológicos habituales que frecuentemente también se denominan materiales de relleno, como ácido silícico no modificado, dióxido de silicio y/o ácido silícico pirogénico. Según la invención preferentemente es suficiente usar como componente de material de relleno solamente las partículas de óxido aglomeradas según la invención con matriz de dióxido de silicio y dióxido de circonio como componente de dotación en el material dental como modificador reológico. Los modificadores reológicos usuales que comprenden ácido silícico no modificado, dióxido de silicio y/o ácido silícico pirogénico en todo caso se usan en cantidades muy reducidas de 0 a 2,8% en peso, preferentemente de 0,001 a 1,75% en peso. De modo correspondiente puede usarse preferentemente una mezcla de (b.1) y (b.2) u opcionalmente una mezcla de (b.1), (b.2) y (b.3) en el material dental, en particular, con un contenido de hasta un 80% en peso en relación con la composición dental, mientras que los componentes (b.1), (b.2) y/o (b.3) pueden estar disponibles en cualquier composición factible. De modo ventajoso, los componentes (b.1), (b.2) y (b.3) en cada caso están presentes silanizados independientemente entre sí.

Otros objetos de la invención son un material dental con un componente de material de relleno que comprende partículas de óxido aglomeradas y las partículas de óxido aglomeradas propiamente dichas, en particular, con una matriz y un componente de dotación, donde la matriz comprende dióxido de silicio y el componente de dotación comprende dióxido de circonio, que comprende aglomerados de partículas primarias que contienen dióxido de silicio y dióxido de circonio, donde las partículas primarias en promedio presentan al menos un diámetro de partículas de aproximadamente 3 a 70 nm, en particular, de 10 a 50 nm (nanómetros). Según la invención, el componente de dotación está presente en forma de al menos un dominio en la matriz de dióxido de silicio. Las mezclas puras de dióxido de silicio y dióxido de circonio o un dióxido de silicio con un recubrimiento externo con dióxido de circonio no presentan las propiedades logradas en la invención, tal como fue probado mediante los ejemplos. De modo más preferible componente de material de relleno dotado de ZrO_2 se compone de partículas primarias aglomeradas con un diámetro preponderante de partículas de aprox. 10-50 nm (nanómetros). Además, las partículas de óxido aglomeradas de la invención presentan un índice de cristalinidad de 0,6 a 0,7 que se determina según Windisch et al en los documentos WO01/30306, US 7.030.049, EP 1229886B1.

El material dental según la invención puede ser un composite de relleno, un composite para carillas, una pieza en bruto de un diente artificial, una pieza en bruto de una carilla, una pieza en bruto de un inlay, una pieza en bruto de un implante, el material portante en bruto para una liberación local de sustancias de acción farmacéutica, material portante en bruto para una terapia local con antibióticos o un bloque de fresado en bruto para la preparación de dientes postizos según la técnica CAD/CAM o puede ser al menos una parte de los materiales dentales antes mencionados. Se entiende por pieza en bruto en este contexto el material dental preconformado y no endurecido o no endurecido completamente. La pieza en bruto de una carilla preconformada del material dental puede luego endurecerse por

completo, a fin de poder continuar con su procesamiento mecánico en caso necesario.

De acuerdo con otra realización de la invención también es objeto de la invención un componente de material de relleno que comprende partículas de óxido aglomeradas con una matriz y un componente de dotación, donde la matriz contiene dióxido de silicio y el componente de dotación comprende dióxido de circonio, y donde las partículas de óxido aglomeradas con un silano organofuncional están modificadas en su superficie, en particular, con el producto de reacción del silano. Se entiende por silanos organofuncionales los silanos indicados previamente, así como también sus productos de reacción en la superficie de las partículas de óxido. De modo más preferible, las partículas de óxido aglomeradas con productos de reacción de alcoxisilanos olefinicos, en particular, de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y/o 3-metacriloxipropiltriethoxisilano están modificadas en su superficie.

- 5 El material dental según la invención puede presentar un total de (b) componentes de material de relleno, un contenido total de material de relleno de 20 a 98% en peso, en particular, de 70 a 95% en peso que comprende (b.1) de 10 a 30% en peso, preferentemente de 10 a 25% en peso, más preferible en particular de 15 a 25% en peso, en particular, de 10 a 15, 15 a 20 o alternativamente de 20 a 25% en peso de partículas de óxido aglomeradas, y en particular, partículas de óxido silanizadas con una matriz de dióxido de silicio y dióxido de circonio como componente de dotación con un índice de cristalinidad de 0,6 a 0,7, y/o (b.2) al menos un vidrio para uso dental de 40 a 60% en peso, como por ejemplo, de 45 a 50 o de 50 a 65% en peso, donde preferentemente se usa una mezcla de vidrios para uso dental de 50 a 90% de vidrios dentales de partículas gruesas y de 10 a 50% de vidrios para uso dental de partículas finas, que presentan una relación de tamaño respecto del tamaño medio de partículas (valor d_{50}), de partículas respecto de partículas gruesas de 1:4 a 1:30 y opcionalmente, (b.3) de 0,5 a 5% en peso de nanorellenos no aglomerados con un tamaño de partículas de 1 a 50 nm.

Como (a) componentes monoméricos y/o componentes poliméricos endurecibles se eligen más preferiblemente para el material dental uno o varios monómeros de la mezcla de monómeros (i), (ii) y (iii):

- (i) al menos un monómero del grupo acrilato de bisglicidilo, tetra acrilato de pentaeritriol alcoxilado, TCD-di-HEMA o TCD-di-HEA, en particular, hasta 5 a 20% en peso, en particular, de 9 a 20% en peso, preferentemente hasta 10 a 20% en peso, más preferible de 10 a 17% en peso respecto de la composición total y

(ii) al menos de 5 a 20% reticulantes multifuncionales de UDMA (dimetacrilato de uretano), en particular, de 10 a 15% en peso respecto de la composición total, y

- (iii) opcionalmente el resto de TEDMA (dimetacrilato de trimetilenglicol) y/u otros reticulantes multifuncionales, en particular, de 0 a 5% en peso, preferentemente de 0,001 hasta menor o igual a 3% en peso respecto de la composición total,

donde (i), (ii) y (iii) están presentes en un total de 5 a 35% en peso del material dental, preferentemente de 15 a 35% en peso, especialmente preferible de 20 a 35% en peso, más preferible de 20 a 25% en peso de material dental,

c) hasta 1% de iniciador(es) y

- (b.2) opcionalmente en el componente de material de relleno al menos un vidrio para uso dental adicional con tamaños de partículas que se diferencia de vidrios para uso dental de partículas gruesas y finas, donde la proporción de (i) monómeros en la composición total es de 9 o 10 a 17% en peso.

Los nanorellenos no aglomerados son en sí conocidos y se han descrito, p. ej., en el documento WO 0130305 A1 o con el ejemplo de SiO_2 en el documento DE 196 17 931 A1. Preferentemente pueden seleccionarse del grupo SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , así como de mezclas de al menos dos de estas sustancias. Estas pueden estar dispersadas -tal como se ha descrito en el documento DE 196 17 931 A1- en disolventes orgánicos, pero también en agua o en mezclas de disolventes que contienen agua.

Como vidrios para uso dental son especialmente adecuados el polvo de vidrio de bario, preferentemente vidrios de bario-aluminio-borosilicato y/o polvo de vidrio de estroncio. El tamaño medio de partículas de los vidrios de partículas gruesas para uso dental preferentemente es de 5-10 [micro]m, en particular, alrededor de 7 [micro]m y los de vidrios de partículas finas de 0,5 a 2 [micro]m, en particular, 1 [micro]m. Otros vidrios para uso dental que pueden estar presentes opcionalmente presentan, p. ej., tamaños medios de granos de 2-5 o 10-50 [micro]m.

El componente de material de relleno, por lo tanto, puede comprender vidrios para uso dental con en total tres o más fracciones de granos. También puede contener otros materiales de relleno usuales, que se usan habitualmente en el rubro dental, como, por ejemplo, de cuarzo, cerámica de vidrio o mezclas de estos. Además, los composites pueden contener materiales de relleno para lograr una mayor opacidad radiológica. El tamaño medio de partículas del material de relleno de opacidad radiológica preferentemente está dentro del intervalo de 100 a 300 nm, en particular, de 180 a 300 nm. Como materiales de relleno de opacidad radiológica son adecuados, p. ej., los fluoruros de los metales térreos raros descritos en el documento DE 35 02 594 A1, es decir, los trifluoruros de los elementos 57 a 71. Un material de relleno especialmente preferible es fluoruro de iterbio, en particular, fluoruro de iterbio con un tamaño medio de partículas de aproximadamente 300 nm. La cantidad del material de relleno de opacidad radiológica preferentemente es de 10 a 50% en peso, especialmente preferible de 20 a 30% en peso, respecto del contenido total de material de

relleno (b) en el material dental. Según la invención, además de las partículas de óxido aglomeradas con la matriz de dióxido de silicio y dióxido de circonio como componente de dotación preferentemente se le adiciona material de relleno solo con un contenido muy bajo menor que 5% en peso, preferentemente menor que 2,5% en peso, más preferible menor que 1,5% en peso, en particular, ácido silícico silanizado hidrofóbico.

- 5 El material dental comprende preferentemente como componentes monoméricos y/o poliméricos, los monómeros o polímeros indicados a continuación:

Como monómeros entran en consideración los monómeros usuales en el rubro dental: ejemplos son monómeros monofuncionales polimerizables por radicales como mono(met)acrilatos, (met)acrilatos de metilo, etilo, butilo, bencilo, furfurilo o fenilo, monómeros polifuncionales como acrilatos o bien metacrilatos polifuncionales, p. ej., bisfenol-A-di(met)acrilato, bis-GMA (un producto de adición compuesto de ácido metacrílico y bisfenol-A-diglicidiléter), UDMA (dimetacrilato de uretano), p. ej., un producto de adición de 2-hidroxietilmetacrilato y 2,2,4-hexametilendiisocianato), di-, tri- o tetraetilenglicoldi(met)acrilato, decandioldi(met)acrilato, dodecandioldi(met)acrilato, hexildecandioldi(met)acrilato, trimetilol propantri(met)acrilato, pentaeritrit-tetra(met)acrilato así como butanodioldi(met)acrilato. Especialmente preferible son bis-GMA, TEDMA (dimetacrilato de trietilenglicol), UDMA (dimetacrilato de uretano), TCD-di-HEMA (bis(metacriloloximetil) triciclo-[5.2.1.0^{2.6}]decano) y TCD-di-HEA (bis-(acriloloximetil)triciclo[5.2.1.0^{2.6}]decano).

Como monómero reticulante más preferente puede seleccionarse al menos un monómero de los siguientes o mezclas de estos: 2,2-bis-4-(3-metacriloxi-2-hidroxiopropil)-fenilpropan (bis-GMA), es decir, el producto de reacción de glicidilmetacrilato y bisfenol-A (que contiene un grupo OH), y 7,7,9-trimetil-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-diildimetacrilato (UDMA), es decir, el dimetacrilato de uretano de 2 moles de 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) y 1 mol de 2,2,4-trimetilhexametildiisocianato (que contiene un grupo uretano). Además, son adecuados los productos de reacción de metacrilato de glicidilo con otros bisfenoles, como p. ej., bisfenol-B(2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-butano), bisfenol-F(2,2'-metilendifenol) o 4,4'-dihidroxidifenilo, así como productos de reacción de 2 moles de HEMA o 2-hidroxipropil(met)acrilato con, en particular, 1 mol de diisocianatos conocidos, como p. ej., diisocianato de hexametileno, diisocianato de m-xilileno o diisocianato de toluileno como monómeros reticulantes.

Como reticulantes multifuncionales pueden usarse además de TEDMA y UDMA: di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de decanodiol, tri-(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, así como di(met)acrilato butanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, di(met)acrilato de 1,12-dodecanodiol.

30 El material dental preferentemente también puede comprender como componentes monoméricos y/o poliméricos endurecibles los monómeros y/o polímeros de los indicados a continuación: uno o varios compuestos insaturados etilénicamente con o sin funcionalidad ácida. Por ejemplo, ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico, ésteres hidrofuncionales del ácido acrílico, ésteres hidrofuncionales del ácido metacrílico y combinaciones de estos. Así como pueden usarse en caso necesario, mono-, di- o poli-(met)acrilatos, es decir, acrilatos y metacrilatos, como metil(met)acrilato, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de estearilo, acrilato de alilo, triacrilato de glicerina, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, 1,3-propandiol(met)acrilato, trimetilolpropantriacrilato, 1,2,4-butanotriol-trimetacrilato, 1,4-ciclohexandiol-diacrilato, tetra(met)acrilato pentaeritrito, hexacrilatos de sorbita, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, bis[1-(2-acriloxi)]-p-etoxifenildimetilmetano, bis[1-(3-acriloxi-2-hidroxi)]-p-propoxifenildimetilmetano, bisfenol etoxilado, A-di(met)acrilato y trishidroxietilisocianurat-isocianurato trimetacrilato, (met)acrilamidas (es decir, acrilamidas y metacrilamidas), como (met)acrilamida, metilen-bis-(met)acrilamida y diacetón(met)acrilamida; (met)acrilatos de uretano; los bis-(met)acrilatos de polietilenglicoles (preferentemente con un peso molecular de 200-500), mezclas de monómeros acrilatos copolimerizables y compuestos de vinilo como estireno, dialilftalato, divinilsuccinato, diviniladipato y divinilftalato. Otros compuestos polimerizables por radicales adecuados comprenden (met)acrilatos siloxano funcionales y (met)acrilatos fluoropolímeros funcionales o mezclas de dos o varios compuestos polimerizables con radicales.

El componente polimerizable también pueden presentar grupos hidroxilo y grupos etilénicamente insaturados en una sola molécula. Los ejemplos de tales materiales comprenden (met)acrilatos de hidroxialquilo, como (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de 2-hidroxipropilo; mono- o di-(met)acrilato de glicerina; mono- o di-(met)acrilato de trimetilolpropano; mono-, di- y tri-(met)acrilato de pentaeritrito; mono-, di-, tri-, tetra- o penta-(met)acrilato de pentaeritrito y 2,2-bis [4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]propano (bisGMA) o mezclas de compuestos insaturados etilénicamente. El componente endurecible o polimerizable puede comprender PEGDMA (dimetacrilato de polietilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 400), GDMA (dimetacrilato de glicerina), TEGDMA (dimetacrilato de trietilenglicol), y/o NPGDMA (dimetacrilato de neopentilglicol) así como mezclas que contienen estos.

55 Para iniciar la polimerización los composites contienen un iniciador de polimerización, por ejemplo, un iniciador para la polimerización por radicales. Según el tipo de iniciador usado las mezclas pueden polimerizarse en frío, reticuladas por radiación, reticuladas por UV o polimerizarse mediante suministro de calor.

Como iniciadores para la polimerización inducida por temperatura pueden usarse peróxidos conocidos, como dibenzoilperóxido, dilauoilperóxido, terc.-butilperoxoato o terc.-butilperbenzoato, pero también alfa,

alfa'-azo-bis(isobutir-etilésterester), benzpinacol y 2,2'-dimetilbenzpinacol.

5 Como fotoiniciadores entran en consideración, por ejemplo, benzoinalquileter o éster, bencilmonocetalos, acilfosfinóxidos o compuestos alifáticos y aromáticos 1,2-diceto, como, por ejemplo, 2,2-dietoxiacetofenona 9,10-fenantrenquinona, diacetilo, furilo, anisilo, 4,4'-diclorobencilo y 4,4'-dialcoxibencilo o alcanforquinona. Los fotoiniciadores preferentemente se usan junto con un agente de reducción. Son ejemplos de agentes reductores las aminas, como aminas terciarias alifáticas o aromáticas, por ejemplo, N,N-dimetil-p-toluidina o trietanolamina, cianoetilmetilanilina, trietilamina, N,N-dimetilanilina, N-metildifenilamina, N,N-dimetil-sim.-xilidina, N,N-3,5-tetrametilaniilina y etilésteres de ácido 4-dimetilaminobenzoico o fosfitos orgánicos. Son sistemas fotoiniciadores usuales, p. ej., alcanforquinona plus 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de etilo, 10 2-(etilhexil)-4-(N,N-dimetilamino)benzoato o N,N-dimetilaminoetilmetacrilato.

Como iniciador para la polimerización iniciada por luz UV es especialmente adecuado el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina. Los fotoiniciadores UV pueden usarse solos, en combinación con un iniciador para luz visible, un iniciador para el endurecimiento en frío y/o un iniciador para el endurecimiento inducido por temperatura.

15 Como iniciadores para la polimerización en frío se usan sistemas que forman radicales, p. ej., peróxido de benzoilo o lauroilo junto con aminas como N,N-dimetil-sim.-xilidina o N,N-dimetil-p-toluidina. También pueden usarse sistemas de endurecimiento dual, p. ej., fotoiniciadores con aminas y peróxidos. Los iniciadores se emplean preferentemente en cantidades de 0,01 a 1% en peso respecto de la masa total de la mezcla.

20 En la polimerización en frío puede ser adecuado cuando el material del composite está presente dividido en dos componentes que se han previsto para endurecer al ser mezclados. Pero también es posible proveer el material de manera tal que puede endurecer mediante luz VIS y/o luz UV, como también mediante el mezclado de dos componentes.

25 Asimismo es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de un material dental según la invención, así como un material dental que puede obtenerse por este procedimiento, al mezclar (a) al menos un componente monomérico y/o polimérico endurecible, y (b) un componente de material de relleno que comprende (b.1) al menos partículas de óxido aglomeradas con una matriz y un componente de dotación, donde la matriz comprende dióxido de silicio y el componente de dotación dióxido de circonio, en hasta 80% en peso, así como opcionalmente (b.2) vidrios, (b.3) modificador reológico y/o mezclas de al menos dos de los componentes de material de relleno antes mencionados y opcionalmente (c) un iniciador y opcionalmente (d) al menos un pigmento.

30 A continuación, puede en primer lugar conformarse ventajosamente el material dental en un paso (1) y opcionalmente polimerizarse en un paso adicional (2) y opcionalmente esmaltarse y/o procesarse en forma mecánica en otro paso más (3).

35 Objeto de la invención es también un procedimiento en el que adicionalmente como componente de material de relleno (b) se mezclan vidrios (b.2) y/o mezclas de al menos dos de los componentes de material de relleno antes mencionados, y opcionalmente (c) un iniciador. Además, el material dental (1) preferentemente puede conformarse y (2) opcionalmente polimerizarse.

40 Los materiales dentales endurecidos según la invención, en particular, los que pueden obtenerse mediante polimerización presentan una transparencia mayor o igual a 55, preferentemente, en cada caso mayor o igual a 58%, 58,5%, 59,5%, más preferible mayor o igual a 60%, especialmente preferible mayor o igual a 62% (exposición: 8 min Palatray CU, de ambos lados, HiLite Power 180 sec. de ambos lados), una diferencia del valor del brillo menor o igual a 80 después de la abrasión de cepillos dentales (superficie pulida con papel de lija de 1000/ 2500/ 4000, suspensión de diamantes amarilla/roja/blanca, simulación de abrasión de cepillos dentales Willytec/SD-Mechatronik, cepillo dental Hager & Werken, Odol-med-3, 10.000 ciclos, perfil de dientes aserrados, equivalente a un período de uso de aprox. 3-6 meses), en particular, menor o igual a 60, más preferible menor o igual a 55, especialmente preferible menor o igual a 50, según la invención menor o igual a 45, a menor o igual a 40. Además, los materiales dentales endurecidos según la 45 invención en cada caso presentan independientemente uno, varios o todos los parámetros indicados. Los materiales dentales endurecidos según la invención, en particular, materiales dentales que pueden obtenerse mediante polimerización presentan ventajosamente una aspereza menor o igual a 35 µm de profundidad, en particular, menor o igual a 30 µm, especialmente preferible menor o igual a 25 µm de profundidad después de la abrasión con semillas de amapola, como se determinó a continuación de acuerdo con los ejemplos de realización. En forma adicional o 50 alternativa, los materiales dentales endurecidos presentan una aspereza menor o igual a 0,4000 mm³ de volumen, en particular, menor o igual a 0,3500 mm³ de volumen, más preferible menor o igual a 0,3000 mm³ de volumen, especialmente preferible menor o igual a 0,2500 mm³ de volumen, determinada según el ensayo de abrasión con semillas de amapola, volumen en la textura de superficie.

55 Los materiales dentales endurecidos según la invención, en particular, los materiales dentales que pueden obtenerse mediante polimerización presentan ventajosamente una reflexión mayor o igual a 1,5%, en particular, mayor o igual a 2,0%, más preferible mayor o igual a 2,5%, especialmente preferible mayor o igual a 3%, de manera especialmente preferible mayor o igual a 4,0%, por lo demás preferible mayor o igual a 4,5%, en particular, determinada después de una abrasión por cepillos dentales. Los materiales dentales endurecidos según la invención más preferibles presentan

al menos dos de los parámetros antes mencionados hasta todos los parámetros.

5 El componente de material de relleno según la invención ventajosamente se prepara in-situ, modificando la superficie del componente de material de relleno que comprende partículas de óxido aglomeradas con una matriz y un componente de dotación, donde la matriz contiene dióxido de silicio y el componente de dotación comprende dióxido de circonio, con un silano organofuncional, como un silano organofuncional insaturado etilénicamente. Un componente más preferible de material de relleno comprende partículas de óxido aglomeradas con productos de reacción de alcoxisilanos olefínicos, en particular, de 3-met-acriloxitrimetoxisilano y/o 3-metacriloxitrietoxisilano, con la superficie modificada.

10 Objeto de la revelación es también un componente de material de relleno que comprende partículas de óxido aglomeradas con una matriz y un componente de dotación, donde la matriz contiene dióxido de silicio y el componente de dotación comprende dióxido de circonio, y donde las partículas de óxido aglomeradas están modificadas en su superficie con un silano organofuncional. Los componentes de material de relleno más preferibles comprenden partículas de óxido aglomeradas de superficie modificada con productos de reacción de alcoxisilanos olefínicos, en particular, de 3-metacriloxitrimetoxisilano y/o 3-metacriloxitrietoxisilano.

15 De acuerdo con otro objeto ulterior de la invención se revela un material dental endurecido que puede obtenerse mediante polimerización de un material dental antes mencionado o que puede obtenerse al mezclar, opcionalmente al conformar y polimerizar un material dental antes mencionado.

20 Por lo demás, es objeto de la invención un material dental que puede obtenerse mediante un mezclado y conformado opcional, así como mediante polimerización, donde las partículas de óxido aglomeradas, en particular, las partículas de óxido aglomeradas y/o agregadas están incorporadas en la matriz polimérica obtenida del material dental y son desgastadas por capas en un proceso de abrasión junto con la matriz polimérica del material dental y no se desprenden como partículas completas, individuales.

25 Además es objeto de la invención un material dental que puede obtenerse mediante polimerización, donde partículas de óxido aglomeradas y/o agregadas, preferentemente las partículas de óxido agregadas, están presentes polimerizadas en forma covalente en una matriz polimérica del material dental, preferentemente las partículas de óxido están presentes agregadas y/o unidas en forma covalente en la matriz polimérica, y en un proceso de abrasión se desgasten por capas junto con la matriz polimérica del material dental y no se desprenden como partículas completas, individuales. El material dental que puede obtenerse mediante polimerización, donde las partículas de óxido aglomeradas se encuentran agregadas en una matriz polimérica del material dental y preferentemente está unidas de manera covalente en la matriz polimérica. El material dental que puede obtenerse mediante polimerización, donde las partículas de óxido aglomeradas opcionalmente están presentes en forma agregada en una matriz polimérica del material dental y están unidas de modo covalente en la matriz polimérica.

30 Más preferiblemente el material dental endurecido o bien polimerizado es uno de los productos dentales indicados a continuación o se usa para la preparación de estos y comprende: diente artificial, carilla, inlay, material portante para una liberación local de sustancias de acción farmacéutica, material portante para una terapia local con antibióticos o un bloque de fresado para la preparación de dientes postizos, pieza dental, prótesis completa, puente, en particular un puente con 2 a 9 elementos, o un bloque de fresado para la preparación de dientes postizos según la técnica CAD/CAM o al menos una parte de los materiales dentales antes mencionados.

40 El material dental puede procesarse para obtener productos dentales mediante endurecimiento, por ejemplo, tales como, rellenos de dientes, piezas dentales en bruto, coronas y puentes, prótesis dentales, dispositivos maxilares ortopédicos y similares. Los materiales dentales por ejemplo también incluyen: adhesivos (p. ej., adhesivos dentales y/o para ortopedia maxilar), cementos (p. ej., cementos de ionómeros de vidrio, cementos de ionómero de vidrio modificados con resinas y/o cementos para ortopedia maxilar), acelerantes (p. ej., acelerantes para ortopedia maxilar), masas de reparación, agentes de refuerzo (p. ej., un material de relleno para restauración), revestimientos internos, masas de sellado (p. ej., agentes de sellado para ortopedia maxilar) y revestimientos.

50 El material dental que comprende componentes monoméricos y/o poliméricos endurecibles puede estar disponible en forma de pasta o una masa maleable que es endurecida para formar un producto dental. Los productos dentales comprenden también una dentadura reconstituida o una parte de la misma. Ejemplos de ello son materiales de relleno, dientes postizos, inlays, onlays, carillas (veneers), coronas parciales y completas, puentes, implantes, pilares para implantes, fundas, pastas de relleno, insertos de cavidades dentales, soportes 'Baseliner', material de relleno de base, sustancias selladoras (recubrimiento para dientes), dientes postizos, estructuras de puentes y otras estructuras de puentes, así como partes de estas, y dispositivos y equipos para ortopedia maxilar y prótesis (p. ej., sustitución parcial o total de piezas dentales).

55 La invención se explica en mayor detalle mediante los ejemplos indicados a continuación, pero sin que la invención se limite a estos.

Figura 1: representa en una resolución de 1 µm las partículas de óxido aglomeradas con la matriz de dióxido de silicio y el componente de dotación dióxido de circonio

Figura 2: representa en una resolución de 10 μm las partículas de óxido aglomeradas y preferentemente agregadas unidas de modo covalente en el material dental reticulado como superficie sometida a abrasión

Figura 3: como la Figura 2 con una mayor resolución

Figura 4: representa en una resolución de 200 nm, las partículas de óxido aglomeradas que comprenden las partículas primarias que contienen la matriz de dióxido de silicio y los dominios de dióxido de circonio.

Las figuras 2 y 3 muestran fotografías REM del material de relleno dotado de ácido silícico ZrO_2 , incorporado en una matriz de metacrilato, superficie esmerilada y pulida con papel de lija de granulometría descendente (hasta de 4000); en la figura 3 puede verse claramente la estructura interna del material de relleno y el desgaste de las partículas por capas mediante abrasión/pulido.

10 Medición de las propiedades de abrasión

Las propiedades de abrasión de los materiales dentales se determinaron con equipos de ensayo del fabricante Willytec/SD-Mechatronik. Por lo general, un desgaste de dientes naturales o de materiales dentales puede producirse debido a abrasión in-vivo a causa de diferentes mecanismos, como a causa del antagonista-diente, desgaste por partículas abrasivas en el alimento triturado y/o desgaste causado por la limpieza con el cepillo dental y/o dentífrico. Estos mecanismos de desgaste pueden ser imitados en condiciones de laboratorio mediante diferentes métodos de simulación.

3 – Abrasión de medios (procedimiento ACTA) para la simulación de la abrasión producida por el alimento triturado: se coloca el material a estudiar en una rueda con 12 cámaras en rotación y se hace funcionar con 180 min^{-1} en sentido contrario a una rueda antagonista de acero (240 min^{-1}). Ambas ruedas están alojadas en una suspensión de agua y semillas de amapola (abrasión por semillas de amapola, AA) (110 g de amapola : 200 g de agua). La rueda antagonista se presiona con una fuerza de 20 N contra la rueda del cuerpo de ensayo. A través de la ranura de la rueda del cuerpo de ensayo y la rueda antagonista se produce el movimiento de semillas de amapola que producen un daño en la superficie del composite. Equipo de ensayo abrasión de 3-medios/fabricante: Willytec/SD-Mechatronik

Ensayo de abrasión: Después de 2 x 150.000 revoluciones de la rueda del cuerpo de ensayo (ello equivale a un período de uso en la boca del paciente de aprox. 3 años) se mide el daño del composite provocado por las semillas de amapola en cada cámara, se determina según la profundidad y el volumen con un escáner láser y se evalúa. La determinación del perfil de profundidad se realiza sin contacto; se mide el volumen en mm^3 y la profundidad media en μm (micrómetros).

La abrasión de cepillos dentales se usa para simular la abrasión producida durante la limpieza por el cepillo dental y el dentífrico: los cepillos dentales (en total 8 por ensayo) son presionados con una fuerza de 2 N sobre la superficie del cuerpo de ensayo y se movilizan en un patrón dentado aserrado sobre la superficie de dicho cuerpo. Como medio de abrasión se usa una mezcla de dentífrico-agua (Odol-med 3, 2:1). Después de 10.000 ciclos (esto simula un período de uso de aprox. 3 a 6 meses), se mide la alteración de la superficie del composite y se evalúa la aspereza (se indican distintas formas de escritura en la actualidad y anteriores del concepto de la física de superficies que denomina la irregularidad de la altura de superficie) y la reflexión. Abrasión de cepillos dentales del equipo de ensayo: fabricante Willytec/SD-Mechatronik.

La simulación masticatoria (procedimiento CoCoM, procedimiento CoCoM/ masticación controlado por computadora) simula la abrasión durante un movimiento masticatorio realizado por un antagonista. En este caso actúa sobre la superficie del cuerpo de ensayo una esfera de cerámica de Al_2O_3 con una fuerza de 50 N. Después del contacto de la esfera con la superficie del cuerpo de ensayo, este es desplazado lateralmente 0,8 mm y se produce la abrasión de dicha superficie. Además, los cuerpos de ensayo previo al estudio son sometidos a un cambio de la temperatura (aprox. 5000 ciclos entre 5° (1 min.)/ 55°C (1 min.)). Para cada material se estudian en total 16 cuerpos de ensayo. Después de 200.000 ciclos (simulando un período de uso de aprox. 5 años), se mide el daño producido en el composite y se evalúa según la profundidad y el volumen. Equipo de ensayo de la simulación masticatoria: fabricante Willytec/SD-Mechatronik; se mide el volumen en mm^3 y la profundidad en μm (micrómetros).

Valor del brillo: equipo de medición Byk-Gardner Tri-Gloss, ángulo de medición 60°

A continuación, se indican las propiedades ventajosas según la invención por medio de los ejemplos 1 a 4 de la invención respecto de los ejemplos comparativos EC1, EC2, EC3, EC4). Los ejemplos resumidos en una tabla se realizaron, en tanto contenían los mismos componentes o compuestos, con cantidades esencialmente iguales de componentes o compuestos. Los componentes de las composiciones se refieren siempre al 100% en peso (composición total).

Tabla 1:

Ejemplo de realización: masa base		EC1	1
Monómeros	acrilato de bisglicidilo	3-7	3-7
	dimetacrilato de uretano (UDMA))	10-15	10-15
	tetra acrilato de pentaeritritol alcoxilado	7-10	7-10
	TEDMA (dimetacrilato de trietilenglicol)	< 3	< 3
Iniciadores	butilo hidroxitolueno	< 1	<1
	DL-alcanforquinona	<1	<1
	bencildimetilcetalo	< 1	< 1
	amina terciaria	< 0,5	<0,5
Modificador reológico	ácido silícico estratificado	14-18	X
	ácido silícico en nanopartes (modificado con trimetilsililoxi)	X	< 2
	(d50: 2,6 µm) ZrO ₂ -SiO ₂ (d50: 2,6 µm)	X	20-25
	Gamma-metacriloxipropil- trimetoxisilano	< 3	< 3
Materiales de relleno	vidrio en polvo unsil. (vidrio de bario aluminio boro silicato)	50-60	X
	vidrio en polvo sil. (vidrio de bario aluminio boro silicato)	X	45-50

Tabla 2:

Mejora de la resistencia a la abrasión: DA3		EC2	2
Monómeros	acrilato de bisglicidilo	3-7	3-7
	UDMA dimetacrilato de uretano	10-15	10-15
	tetra acrilato de pentaeritritol alcoxilado	7-10	7-10
	TEDMA dimetacrilato de trietilenglicol	< 3	< 3
Iniciadores	butilhidroxitolueno	< 1	< 1
	DL-alcanforquinona	< 1	< 1
	bencildimetilcetalo	< 1	< 1
	amina terciaria	< 1	< 1
Modificadores reológicos	ácido silícico estratificado	14-18	X
	ácido silícico en nanopartes (modificado con trimetilsililoxi)	X	< 2
	ZrO ₂ -SiO ₂ (d ₅₀ 2,6 µm)	X	20-25
	Gamma-metacriloxipropil-trimetoxisilano	< 3	< 3
Materiales de relleno	vidrio en polvo unsil. (vidrio de bario aluminio boro silicato)	50-60	X
	vidrio en polvo sil. (vidrio de bario aluminio boro silicato)	X	45-50
	pigmentos (total)	< 1	< 1

Debido al uso del material de relleno según la invención resultan notorias mejoras en la abrasión de cepillos dentales (CD), abrasión por semillas de amapola (AA) y la abrasión del aparato masticador (AM).

Tabla 3:

Mediciones de abrasión	CD, profundidad (µm, micrómetros)	1,29	1.04
	CD, refl (%)	2,6	4,6
	valor del brillo (diferencia, antes-después)	87,9	39,5
	AA, profundidad (µm, micrómetros)	42,6	24,1
	AA, vol (mm ³)	0,4294	0,2213
	AM nuevo, profundidad (µm)	151,7	134,3
	AM nuevo, Vol (mm ³)	0,2108	0,1623

Tabla 4:

	EC3	3	4	EC4
acrilato de bisglicidilo	3-7	3-7	3-7	3-7
UDMA dimetacrilato de uretano	10-15	10-15	10-15	10-15
tetra acrilato de pentaeritritol alcoxilado	6-10	6-10	6-10	6-10
TEDMA	< 3	< 3	< 3	< 3
DL-alcanforquinona	< 1	< 1	< 1	< 1
butilo hidroxitolueno	< 1	< 1	< 1	< 1
bencildimetilcetalo	< 1	< 1	< 1	< 1
amina terciaria	< 1	< 1	< 1	< 1
ZrO ₂ -SiO ₂ (d ₅₀ 2,6 µm)		18-25	11-15	
Merck JE340 4-8 µm (micrómetros)				14
Gamma-metacriloxipropil-trimetoxi silano	< 3	< 3	< 3	
ácido silícico en nanopartes (modificado con trimetilsililoxi)			< 2	< 2
ácido silícico estratificado	14-18			
vidrio en polvo sil. (vidrio de bario aluminio boro silicato)	50-65	50-65	50-65	50-65
% en peso	100	100	100	100

Tabla 5:

		EC3	3	4	EC4
Flexión de 3 puntos [MPa] (HiLite Power 180/90 sec. de ambos lados)		141,2	142,4	139,1	147
		10224	10919	9024	10720,0
Valor de colores (8 min Palatray CU – iluminación de ambos lados) (HiLite Power 180 sec. de ambos lados)	L (claridad)	91,12	91,43	91,58	87,21
	a (rojo/verde)	-2,75	-1,01	-1,43	-1,88
	b (amarillo/azul)	13,73	6,22	6,17	10,13
	C (cromo)	14	6,3	6,34	10,3
	h (tono de color)	101,32	99,19	103,03	100,49
	T (transparencia) [%]	57,2	64,15	59,44	41,16
Reflexión de cepillo dental [%]		4,70	7,90	7,60	7,30
Aspereza de cepillo dental [µm]		0,5200	0,38	0,49	0,54
AA profundidad (µm)		39,80		20,9	
AA vol. (mm ³)		0,3886		0,1753	

ES 2 727 503 T3

Valor del brillo: equipo de medición de brillo Byk-Gardner Tri-Gloss, ángulo de medición 60°

Debido al uso del material de relleno según la invención resultan notorias mejoras en la transparencia de la masa base sin teñir. Los productos de otros fabricantes que contienen dióxido de silicio o dióxido de circonio (ZrO_2-SiO_2) no muestran estos efectos positivos

5

REIVINDICACIONES

1. Material dental, que comprende
 - (a) al menos un componente monomérico y/o polimérico endurecible y
 - (b) al menos un componente de material de relleno, que comprende
- 5 (b.1) 5 a 30% en peso de al menos partículas de óxido aglomeradas con una matriz y un componente de dotación, donde la matriz contiene dióxido de silicio y el componente de dotación contiene dióxido de circonio,
 - (b.2) 30 a 65% en peso de vidrios para uso dental,
 - (b.3) 0 a 5% en peso de un modificador reológico,
 o mezclas de los componentes de material de relleno en los que
- 10 (b) el al menos un componente de material de relleno comprende partículas de óxido aglomeradas con una matriz y un componente de dotación, donde la matriz contiene dióxido de silicio y el componente de dotación comprende dióxido de circonio, donde las partículas de óxido aglomeradas contienen en relación a su composición total de 1 a 25% en peso de dióxido de circonio,
 - 15 donde las partículas de óxido aglomeradas comprenden aglomerados de partículas primarias de dióxido de silicio que están dotadas de dióxido de circonio, donde los aglomerados presentan un tamaño de partículas desde mayor o igual a 0,1 hasta menor o igual a 12 μm , y donde las partículas primarias en promedio presentan al menos un diámetro de partículas de aproximadamente 3 a 70 nm y las partículas primarias comprenden dominios microcristalinos que contienen dióxido de circonio de 4 a 7 nm.
- 20 2. Material dental según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de óxido aglomeradas en relación a su composición total presentan de 75 a 80% en peso de dióxido de silicio y de 20 a 25% en peso de dióxido de circonio.
3. Material dental según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el índice de refracción de las partículas de óxido aglomeradas oscila entre 1,49 a 1,55.
4. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente de material de relleno comprende partículas de óxido aglomeradas que contiene aglomerados de partículas primarias con dióxido de silicio y dióxido de circonio, donde los aglomerados presentan un tamaño de partículas d_{50} de 0,5 a 10 μm .
- 25 5. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las partículas de óxido aglomeradas presentan una distribución del tamaño de granos con d_{90} menor o igual a 12 μm y un tamaño medio de partículas d_{50} de alrededor de 2,4 a 3,0 μm .
6. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque (b) el componente de material de relleno contiene una mezcla de (b.1), (b.2) y (b.3).
- 30 7. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque (c) contiene al menos un iniciador.
8. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque (a) las partículas de óxido aglomeradas, (b) las partículas de óxido aglomeradas y agregadas y/o (c) las partículas de óxido aglomeradas modificadas en su superficie, en cada caso independiente de (a), (b) o (c) son escindidas en las partículas primarias, pero no por fuerzas de cizallamiento elevadas que se producen durante la preparación de materiales dentales.
- 35 9. Material dental según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque las partículas de óxido aglomeradas presentan un índice de cristalinidad de 0,6 a 0,7.
10. Procedimiento para la preparación de un material dental según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se mezclan
- 40 (a) al menos un componente monomérico y/o polimérico endurecible, y
 - (b) un componente de material de relleno según la reivindicación 1.
11. Material dental endurecido, que puede obtenerse mediante polimerización de un material dental según una de las reivindicaciones 1 a 9 o puede obtenerse al mezclar, opcionalmente al conformar y polimerizar un material dental según una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 45 12. Material dental endurecido según la reivindicación 11 con una transparencia mayor que 58 (exposición: 8 min Palatray CU de ambos lados, HiLite Power 180 sec. de ambos lados.), una diferencia del valor del brillo de menor o igual a 45 después de la abrasión de cepillos dentales (superficie pulida hasta papel de lija de 1000/2500/4000, suspensión de diamantes amarillo/rojo/blanco, simulación de abrasión de cepillos dentales Willytec/SD-Mechatronik,

cepillo dental Hager & Werken, Odol-med-3, 10.000 ciclos, perfil dental, correspondiente a aprox. 3-6 meses de limpieza dental), una aspereza menor que 30 μm de profundidad después de la abrasión con semillas de amapola, una aspereza de menor o igual a 0,3500 mm^3 volumen y/o con una reflexión mayor que 2,5% determinada después de una abrasión de cepillos dentales o un material dental, presentando el material dental al menos dos de los parámetros antes mencionados.

5 13. Material dental endurecido según la reivindicación 11 o 12, caracterizado porque las partículas de óxido aglomeradas y opcionalmente agregadas están incorporadas en una matriz polimérica del material dental y en un proceso de abrasión son desgastadas por capas junto con la matriz polimérica del material dental y no se desprenden como partículas completas, individuales.

10 14. Uso extraoral de un material dental según una de las reivindicaciones 1 a 9 o preparado según la reivindicación 10 para la preparación de un composite de relleno, un composite para carillas, carillas, dientes artificiales, inlays, cementos, dientes postizos, para la preparación de materiales portantes para una terapia local con antibióticos o como material portante para una liberación local de sustancias de acción farmacéutica, bloques de fresado para la preparación de dientes postizos según la técnica CAD/CAM.

15

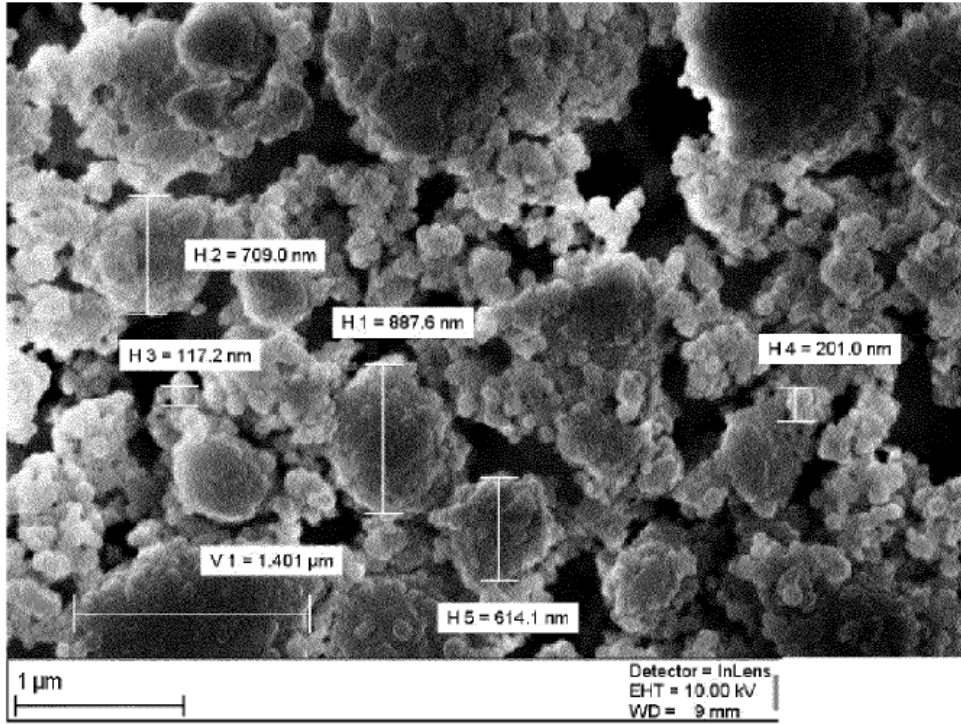


Figura 1:

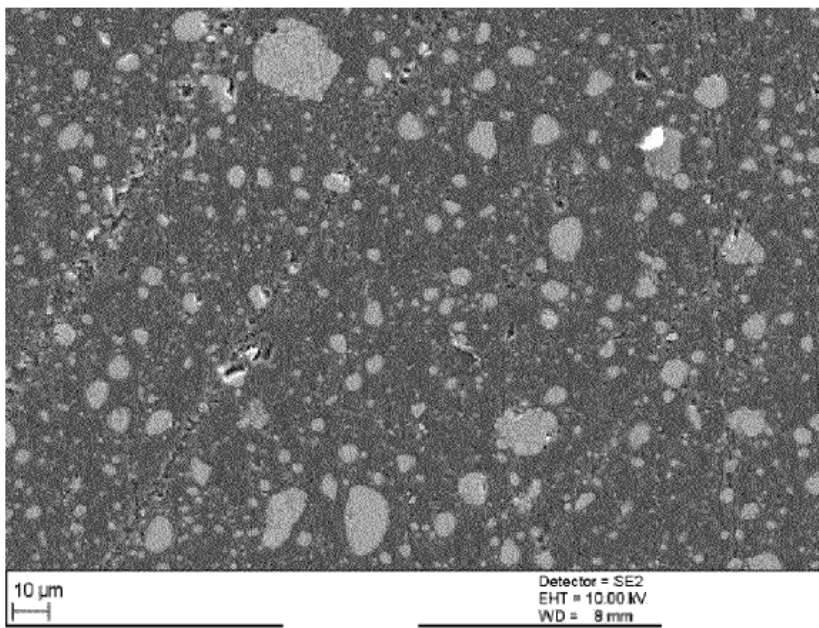


Figura 2:

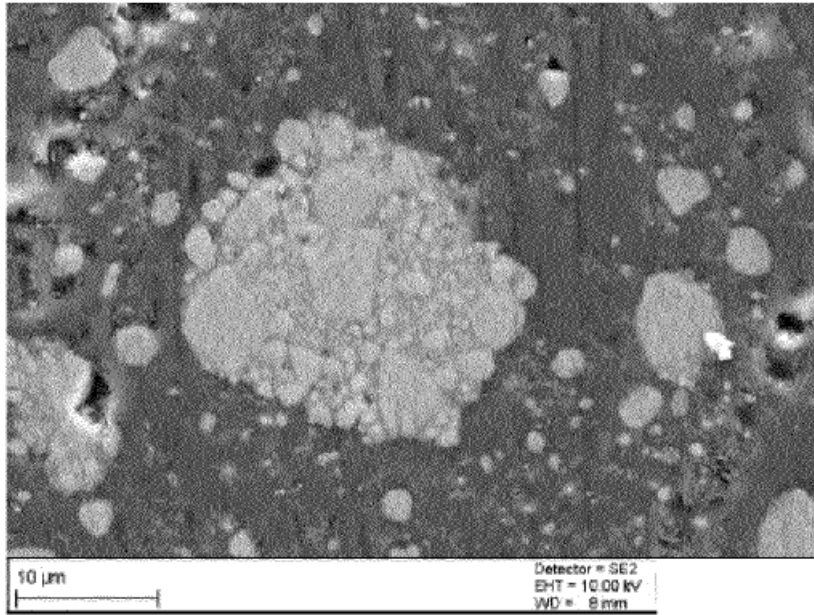


Figura 3:

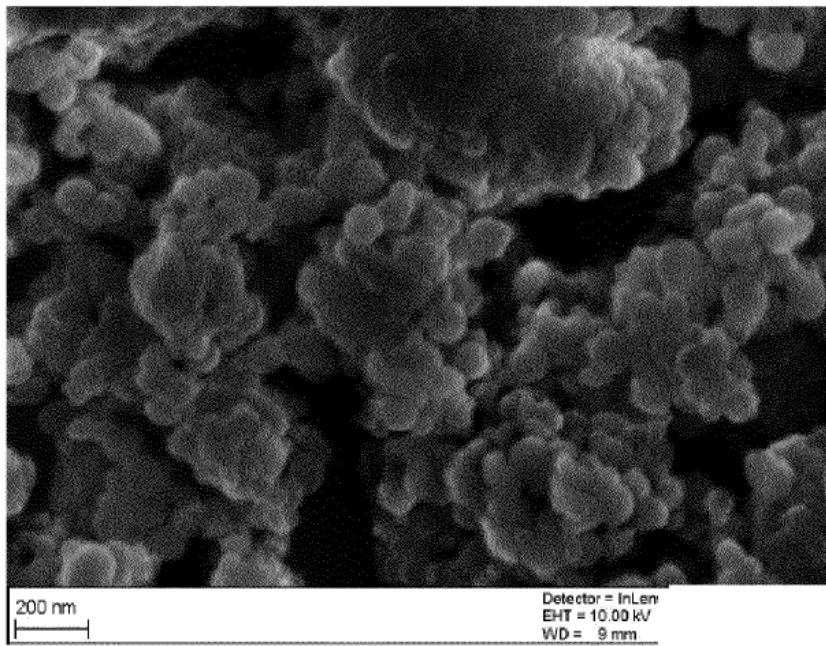


Figura 4: