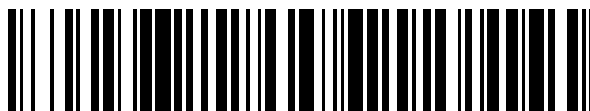


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 886**

51 Int. Cl.:

**A61K 6/00** (2006.01)

**A61K 6/083** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2011 PCT/EP2011/066557**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012 WO12052249**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2011 E 11767209 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2621455**

54 Título: **Material dental polimerizable con formador de pastas reactivas, material dental curado y su uso**

30 Prioridad:  
**28.09.2010 DE 102010046697**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.03.2020**

73 Titular/es:  
**KETTENBACH GMBH & CO. KG (100.0%)  
Im Heerfeld 7  
35713 Eschenburg, DE**

72 Inventor/es:  
**BUBLEWITZ, ALEXANDER;  
THEIS, ALEXANDER y  
REBER, JENS-PETER**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 746 886 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 polimerizable con formador de pastas reactivas, material dental curado y su uso

5 La presente invención se refiere a un material dental polimerizable en forma de una formulación pastosa de varios componentes que contiene al menos un formador de pasta reactivo monomérico, oligomérico y/o polimérico, ésteres mono-, bi- u oligo- a polifuncionales de ácido acrílico y/o ácido metacrílico (denominados a continuación "ésteres de ácido (met)acrílico") y derivados de ácido barbitúrico y/o malonilsulfamidas. La invención se refiere además a un material dental polimerizado, así como al uso del material dental polimerizable y del polimerizado por ejemplo como material para coronas y puentes.

10 Tales materiales sirven por ejemplo para la fabricación de puentes de varias partes, coronas, incrustaciones, incrustaciones superiores o prótesis temporales en espigo, de acuerdo con el tratamiento por endodoncia.

En las prótesis se conoce un método directo o indirecto para la manufactura de prótesis temporales. Se entiende por métodos directos la fabricación de las prótesis temporales por el odontólogo, inmediatamente después de la preparación. La fabricación indirecta ocurre mediante la manufactura de un modelo en el laboratorio.

15 De este modo, se fabrican por ejemplo materiales para coronas y puentes provisionales en la odontología, para la cobertura de la lesión en la dentina una vez han ocurrido las preparaciones o también para el suministro temporal de estructuras de implante. En el tratamiento de muñones naturales de dientes, sirven para la protección de la pulpa ante las influencias térmicas, químicas y bacterianas. Otros objetivos están en la preservación de la función de masticación, la fijación de la relación maxilar oclusal o sagital y la prevención del injerto de la encía adyacente al muñón de diente.

20 Antes de la preparación del diente en cuestión, se toma una impresión del correspondiente segmento de maxilar, mediante la cual se retiene la situación original y la forma del diente que va a ser preparado. Después de la preparación, se llena la impresión del diente tallado en la impresión con el material de coronas o puentes provisionales. La copia así preparada es colocada nuevamente sobre el maxilar. Si el material de las coronas o puentes provisionales ha alcanzado un estado elástico de goma, puede tomarse la impresión con la prótesis temporal bruta moldeada y procesarse después del curado completo, ajustarse sobre el muñón del diente y pulirse la oclusión (superficie de masticación). El uso de la prótesis temporal ocurre con cementos de fijación provisionales especiales.

25 Los materiales dentales polimerizables de acuerdo con el tipo son de por sí conocidos en el estado de la técnica. Contienen monómeros polimerizables, cuya polimerización es desencadenada por radicales formados. Por regla general, estos radicales son formados mediante la reacción de un iniciador adecuado con un coiniciador, en la que la formación del radical comienza inmediatamente después de que se juntan. El iniciador, que a temperatura ambiente posee solo una suficiente estabilidad de almacenamiento, tiene que por ello para el almacenamiento de los materiales dentales ser mantenido separado del coiniciador. Así, usualmente se utilizan sistemas de varios componentes, cuyos componentes son puestos en contacto directo mutuo justo antes del procesamiento del material dental y son mezclados mutuamente de manera meticulosa.

30 Un sistema iniciador conocido a partir del estado de la técnica para materiales dentales de acuerdo con el tipo exhibe una amina usualmente aromática en combinación con un peróxido orgánico, como se describe por ejemplo en el documento DE 975 072, en el que la reacción redox entre amina y peróxido suministra los radicales. Sin embargo, tales sistemas de iniciador en base a amina exhiben desventajas esenciales, en particular efectos tóxicos y/o alérgicos de los componentes y sus productos de reacción y una en general deteriorada estabilidad del color. En el documento EP 1 872 767 A1 se describen detalladamente estas y otras desventajas.

35 En esta divulgación se mencionan además en la evaluación del estado de la técnica, como alternativa a los sistemas de iniciador conocidos, compuestos con CH ácido, en particular derivados del ácido barbitúrico, en combinación con iones de metales de transición e iones cloruro. Este sistema iniciador alternativo posee un desarrollo de temperatura más conveniente en la polimerización y los polimerizados obtenidos exhiben una estabilidad del color claramente mejor.

40 Para el sistema de iniciador en base a ácido barbitúrico o sus derivados, tienen que mantenerse el ácido barbitúrico (derivados) separados de los monómeros polimerizables. Esto se justifica porque los compuestos con CH ácido, como los derivados del ácido barbitúrico, ya sin la contribución de iones Cu(II) y cloruro forman hidroperóxidos mediante autoxidación por el oxígeno del aire. Estos hidroperóxidos se descomponen formando radicales, que inician la polimerización de los monómeros reactivos, de modo que dentro de un tiempo breve ocurre la polimerización espontánea. Este proceso espontáneo de polimerización puede ser retardado o suprimido para tiempos cortos (en el intervalo de pocas horas) mediante adición de estabilizantes, por el contrario no para un período de tiempo más largo, como se desea para sistemas estables al almacenamiento.

45 A partir de los documentos DE 101 24 029 A1 y DE 38 06 740 C1 se conocen formulaciones dentales relativamente simples con sistemas de iniciador redox, que como componente iniciador contienen ácido barbitúrico (derivados). Allí se describen sistemas de polvo/líquido, en los cuales en la mezcla líquida de monómero se incorporan ácido barbitúrico (derivados) en forma de polvo. Sin embargo, puesto que esto ocurre mediante una mezcla manual, estos sistemas son de dosificación comparativamente difícil y sólo muy difícilmente se evitan o incluso no se evitan burbujas de aire en la corona o puente listos.

De acuerdo con el estado de la técnica, tales problemas son evitados mediante el uso de los denominados sistemas de pasta/pasta. Al respecto, el ácido barbitúrico (derivados) se dispersan en una pasta consistente en plastificantes y materiales de relleno inertes. Al respecto, es necesario que en el componente que contiene el iniciador estén presentes exclusivamente compuestos que no forman polímeros prematuramente con compuestos que tienen CH ácidos, es decir en el componente iniciador se usan compuestos que esencialmente no forman polímeros, que no contienen enlaces dobles.

El documento EP 1 194 110 B1 divulga masas dentales polimerizables de acuerdo con el tipo, que contienen por lo menos un monómero con insaturación etilénica con dos o más funcionalidades, por lo menos un monómero monofuncional con insaturación etilénica, un acelerante, un sistema iniciador redox que puede desencadenar la polimerización por radicales, materiales de relleno, agentes auxiliares de tixotropía, agentes de retardo y otras sustancias auxiliares y un plastificante corriente, en los que el sistema iniciador redox comprende un derivado de ácido barbitúrico y/o una malonilsulfamida y un peróxido orgánico elegido de entre el grupo de los peroxiésteres de ácido carboxílico con una o más funcionalidades.

También la masa dental polimerizada del documento EP 1 194 110 B1 exhibe una cierta fracción de componentes que no reaccionaron, que no están incorporados en la masa dental polimerizada. Al respecto, se trata de plastificantes usados comúnmente en el ámbito dental. Estos son inertes frente a una polimerización, es decir no contienen enlaces dobles polimerizables por radicales y por ello no son copolimerizados. Por esta razón, requieren mejoramiento las propiedades mecánicas del polimerizado obtenido de esta forma. Además, en el agresivo régimen de la boca, tales componentes que no han reaccionado pueden liberarse y provocar reacciones dañinas para la salud.

La invención descrita en el documento EP 1 872 767 A1 basó el objetivo en crear un sistema iniciador para materiales dentales polimerizables, que evite las desventajas conocidas del estado de la técnica, y que además sea utilizable también en materiales que se dosifican 1:1 como plásticos de relleno y de mezcla.

De acuerdo con el documento EP 1 872 767 A1 se usa, a diferencia de los sistemas iniciadores en base a compuestos con CH ácidos del estado de la técnica, un precursor de la molécula de iniciador activo, es decir una sal del compuesto con CH ácido. El compuesto con CH ácido es liberado justo después de la adición de un ácido, cuya fuerza ácida es mayor que la del compuesto con CH ácido presente como sal, y puede a continuación actuar como molécula iniciadora para el proceso de polimerización de los monómeros. De acuerdo con el documento EP 1 872 767 A1 se conoció que, a diferencia de los compuestos con CH ácido del estado de la técnica, las sales del compuesto con CH ácido son también estables al almacenamiento por periodos de tiempo prolongados. Con ello se asegura la actividad del iniciador para la reacción de polímero de los monómeros polimerizables, también por almacenamiento prolongado de los componentes del material dental polimerizable. De acuerdo con este documento, las pastas a partir de las cuales se mezcla el material dental polimerizable, y en particular la pasta que contiene la sal del compuesto con CH ácido, deberían ser estables en su color y/o al almacenamiento, de modo particular preferiblemente por más de 24 meses. El problema con tales formulaciones es que la liberación del ácido libre catalíticamente activo conduce sólo lentamente al compuesto con CH ácido y que con ello las reacciones de curado duran comparativamente más.

A partir del documento EP 1 881 010 A1 así como del documento EP 2 239 275 A1 se conocen composiciones polimerizables, en las cuales en un componente iniciador están presentes derivados de sales de ácido barbitúrico y monómeros polimerizables sin funcionalidad ácida o en las cuales se suministra un sistema de iniciador redox que contiene una sal de un derivado de ácido barbitúrico, un componente ácido o un precursor de él así como un compuesto de cobre. Se describen diferentes formulaciones, entre ellas también combinaciones de pasta/pasta. Puesto que las mezclas de ácido barbitúrico o de derivados de ácido barbitúrico con compuestos polimerizables con insaturación etilénica no son estables al almacenamiento, aquí se usa una sal del ácido barbitúrico o una sal de un derivado del ácido barbitúrico. También aquí ocurre el desencadenamiento de la reacción de curado, por una combinación de la sal del ácido barbitúrico o del derivado de ácido barbitúrico con el compuesto ácido, con lo cual el ácido libre catalíticamente activo del compuesto con CH ácido es liberado sólo de manera comparativamente lenta.

A partir del documento EP 2 198 824 A1 se conoce un material dental polimerizable. Este es formulado en al menos dos componentes A y B, en los que el componente A contiene, aparte de un monómero polimerizable por radicales sin grupo ácido, un peróxido especial y el componente B contiene un monómero polimerizable por radicales sin grupo ácido y una sal de un compuesto con CH de azida, que como compuesto con CH de azida puede desencadenar una polimerización por radicales. También en este material dental polimerizable se usa un precursor de la molécula iniciadora con CH ácido activo, es decir una sal de este compuesto con CH ácido. La combinación de sal de un compuesto con CH de azida con un monómero con insaturación etilénica elegido en el componente B garantiza una estabilidad al almacenamiento suficientemente larga. La sal del compuesto con CH ácido, por ejemplo una sal del ácido barbitúrico o una sal de un derivado del ácido barbitúrico es activada justo después de la combinación con el peróxido del componente A y causa entonces una polimerización de los monómeros presentes. Esta composición de sustancias se deja polimerizar bien a temperatura ambiente, sin que se añada ácido. El material muestra un buen comportamiento de curado y buenas propiedades mecánicas.

En el documento WO 2011/083020 A2 de prioridad anterior y el documento DE 10 2009 058 638 A1 paralelo a él, se describen sistemas de varios componentes para la preparación de un material dental. Un componente contiene al menos una resina polimerizable por radicales y al menos un acelerante de polimerización y el segundo componente

contiene una matriz inerte líquida o pastosa a temperatura ambiente y/o al menos una resina polimerizable por radicales así como al menos un compuesto con CH de azida o una sal de él, como iniciador de polimerización. En uno o en ambos componentes este sistema contiene un peréster, un peractetal o un peractal. Para el caso en que en el segundo componente (por consiguiente en el componente que contiene el iniciador de polimerización) se suministre una resina polimerizable por radicales, se demanda en este documento que el iniciador de polimerización tiene que ser una sal de un compuesto con CH de azida. También para este material dental polimerizable, solo la combinación de la sal de un compuesto con CH de azida con una resina polimerizable por radicales en el segundo componente, garantiza una estabilidad al almacenamiento suficientemente larga. La sal del compuesto con CH ácido, por ejemplo una sal del ácido barbitúrico o una sal de un derivado del ácido barbitúrico es activada justo después de la combinación de ambos componentes y provoca entonces una polimerización de los monómeros presentes.

De ello es claro que los sistemas de iniciador en base a derivados de ácido barbitúrico o malonilsulfamidas y halógenos unidos de modo ionógeno y un compuesto de metal pesado, requieren mejoras respecto a su cinética de reacción y las propiedades mecánicas después de la polimerización. Se asume que este problema está influido de manera significativa por la presencia de formadores no reactivos de pastas.

En particular para el uso en el ámbito dental son deseables materiales con resistencia particularmente alta. Por ejemplo, las masas dentales para la construcción de coronas y puentes tienen que ser tanto muy estables a la ruptura como también estabilizar de manera suficiente la relación del muñón del diente.

Es objetivo de la presente invención suministrar un material dental polimerizable en forma de pasta, de 2 componentes, con el cual se eviten las desventajas conocidas del estado de la técnica y simultáneamente se garantice una sobresaliente estabilidad al almacenamiento así como tiempos de curado reproducibles y suficientemente cortos, bajo las condiciones de la boca. En particular tales materiales dentales se procesan hasta polimerizados con sobresalientes propiedades mecánicas.

Este objetivo es logrado para el material dental polimerizable de acuerdo con la invención, preparándolo en forma de una formulación de varios componentes, en particular una formulación de dos componentes de los componentes A y B, en la cual los componentes individuales están presentes en forma de pasta y contienen ingredientes elegidos. Así, en el componente A se usa entre otros un formador a) reactivo de pasta con unidades de ácido maleico y/o de ácido fumárico y/o un formador b) reactivo de pasta con grupos alilo y/o metalilo terminales y/o laterales.

Como base de la presente invención se reconoció que una de las causas para las desventajas del estado de la técnica está en los formadores de pasta inertes, es decir no reactivos, usados que no contienen enlaces insaturados carbono-carbono.

De modo sorprendente se encontró que los formadores reactivos de pasta que contienen grupos alqueno elegidos, pueden ser formulados como pasta A de iniciador estable al almacenamiento a temperatura ambiente y a temperatura de tensión de 40 °C o 60 °C, con derivados de ácido barbitúrico y/o con malonilsulfonamidas, sin que tengan lugar una polimerización prematura de los grupos alqueno elegidos. Además, se encontró de modo sorprendente que los derivados de ácido barbitúrico y/o malonilsulfonamida así como formador reactivo de pasta que contiene grupos alqueno presentes en la pasta A de catalizador estable al almacenamiento, forman copolímeros después de la mezcla con la pasta B base junto con los compuestos allí presentes que contienen grupos (met)acrilato que pueden formar polímeros, en una polimerización por radicales bajo temperatura bucal (~35 °C) y que al respecto los formadores reactivos de pasta que contienen grupos alqueno así como los compuestos que contienen grupos (met)acrilato, están incorporados en la red que se forma. Mediante ello, en comparación con las formulaciones del estado de la técnica, que no contienen formadores reactivos de pasta, después de la polimerización se alcanzan propiedades mecánicas finales significativamente mejores en el producto final. Esto está documentado por ejemplo mediante mayores resistencias a la flexión y módulos E en el ensayo de flexión de tres puntos.

Obviamente, los compuestos que contienen grupos alqueno elegidos no pueden formar polímeros por los derivados de ácido barbitúrico con CH ácido y/o malonilsulfenamidas durante el almacenamiento en ausencia de los co iniciadores (iones metálicos como por ejemplo iones Cu e iones halogenuro), como es el caso para (met)acrilatos y viniléteres (véase por ejemplo el documento DE 10 017 188 B4). Por otro lado, estos compuestos de alqueno elegidos forman copolímeros como comonómeros en la polimerización de los monómeros de (met)acrilato bajo la temperatura bucal y conducen a mejores propiedades mecánicas que en las masas conocidas a partir del estado de la técnica. Otra ventaja es que mediante la incorporación de los formadores reactivos de pasta que contienen grupos alqueno elegidos, en comparación con los formadores no reactivos de pasta libres de alqueno usados de acuerdo con el estado de la técnica, por ejemplo 2,2 bis-4-(2-hidroxietoxifenil)propanobisacetato (DE 10 017 188), polietilenglicoles (EP 0 563 749 A1), ftalatos, poliésteres, la fracción de compuestos que pueden disolverse, es menor y con ello se anticipa una mayor biocompatibilidad.

Por ello, la presente invención se refiere a un material dental polimerizable que contiene al menos un componente A en forma de pasta y al menos un componente B en forma de pasta, en el que el componente A contiene por lo menos un iniciador c) de la polimerización por radicales, elegido de entre el grupo de los derivados de ácido barbitúrico y/o las malonilsulfamidas y en el que el componente B contiene por lo menos un compuesto d) orgánico que comprende radicales de éster de ácido acrílico y/o de éster de ácido metacrílico, por lo menos un compuesto e) metálico y por lo

5 menos un compuesto f) de halogenuro y/o de pseudohalogenuro y en el que el material dental polimerizable se caracteriza porque el componente A contiene como formador reactivo de pasta por lo menos un compuesto a) orgánico derivado de ácido maleico y/o de ácido fumárico, que aparte de los grupos derivados de ácido maleico y/o de ácido fumárico no exhibe otros grupos con insaturación etilénica, y/o por lo menos un compuesto b) que comprende por lo menos un radical alilo y/o metalilo y dado el caso unidades derivadas de ácido maleico y/o ácido fumárico, que aparte de los grupos con insaturación etilénica mencionados anteriormente, no exhibe otros grupos con insaturación etilénica.

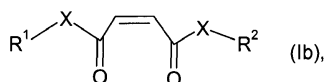
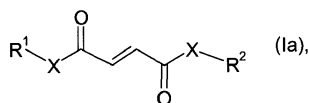
El ingrediente a) puede ser cualquier compuesto orgánico derivado de ácido maleico y/o de ácido fumárico. Estos compuestos no exhiben, aparte de los radicales con insaturación etilénica mencionados anteriormente, otros radicales con insaturación etilénica, como por ejemplo grupos viniléter y/o grupos (met)acrilato.

10 Los compuestos orgánicos derivados de ácido maleico y/o de ácido fumárico pueden ser compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos. Son ejemplos de compuestos monoméricos ácido maleico, ácido fumárico y sus derivados, como por ejemplo sus mono- o diésteres, mono- o diamidas o anhídridos. Son ejemplos de tales derivados mono- o dialquilésteres así como anhídrido fumárico o maleico.

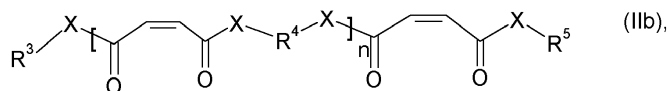
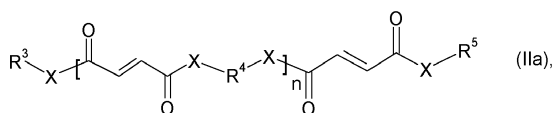
15 De acuerdo con la invención se usan materiales dentales polimerizables que contienen al menos un componente A en forma de pasta y al menos un componente B en forma de pasta con los ingredientes a) a f) mencionados anteriormente en la distribución mencionada anteriormente sobre los componentes A y B, en la que el componente A contiene como formador reactivo de pasta por lo menos un compuesto a) orgánico derivado de ácido maleico y/o de ácido fumárico, que aparte de los grupos derivados de ácido maleico y/o de ácido fumárico, no exhibe otros grupos con insaturación etilénica, y/o por lo menos un compuesto b) que comprende por lo menos un radical alilo y/o metalilo y dado el caso unidades derivadas de ácido maleico y/o ácido fumárico que, aparte de los grupos con insaturación etilénica mencionados anteriormente, no exhibe otros grupos con insaturación etilénica.

Preferiblemente estos compuestos exhiben grupos de diamidas de ácido maleico y/o ácido fumárico y de modo muy particular preferiblemente ésteres de ácido maleico y/o de ácido fumárico. De modo particular preferiblemente se trata de compuestos orgánicos de las fórmulas Ia, Ib, IIa, IIb y en particular las fórmulas IIc o IId

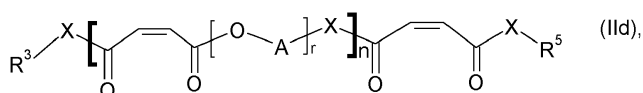
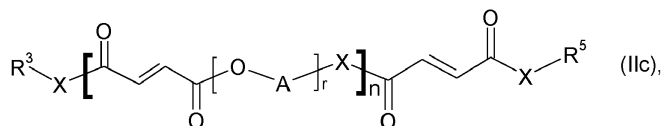
25



30



35



en las que X es oxígeno o un grupo -NR<sup>6</sup>,

40 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterociclilo, que dado el caso exhiben uno o varios sustituyentes,

R<sup>4</sup> es alquileno, alquilenglicoléter, cicloalquileno, arileno, aralquileno o heterociclileno, que dado el caso exhiben uno o varios sustituyentes,

A = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>) o CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>,

R<sup>6</sup> es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterociclilo,

n es un número entero de 1 a 50 y

r es un número entero de 1 a 100.

5 Uno o varios de los radicales R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> mencionados anteriormente pueden estar dado el caso sustituidos. Los ejemplos de sustituyentes se describen mejor posteriormente.

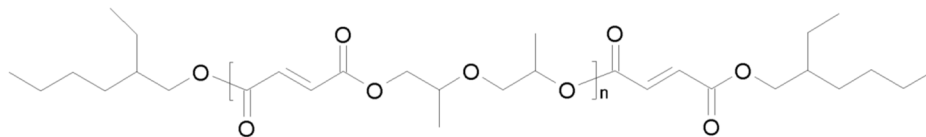
En una forma de realización, uno o varios de los radicales R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> mencionados anteriormente exhiben sustituyentes con funciones ácido, como por ejemplo grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico, grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido carboxílico así como sus anhídridos. Las masas dentales con compuestos que contienen tales grupos ácido libres son adecuadas en particular para el uso como cementos dentales de autofraguado.

10 En otra forma de realización, uno o varios de los radicales R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> mencionados anteriormente exhiben, aparte de los sustituyentes con funciones ácido, también grupos hidroxilo como sustituyentes y/o se usan mezclas de compuestos con grupos funcionales ácido e hidroxilo de las fórmulas Ia, Ib, IIa, IIb, IIc y/o IId. Tales formadores a) reactivos de pasta usados preferiblemente de acuerdo con la invención, pueden exhibir por ejemplo grupos terminales carboxilo y/o hidroxilo libres que no han reaccionado y/o aquellos grupos en los cuales las funciones ácido y/o hidroxilo libres fueron modificadas mediante funcionalización con compuestos ácidos, por ejemplo mediante reacción con pentóxido de fósforo.

20 En la práctica, los compuestos de las fórmulas IIa, IIb, IIc y IId están presentes frecuentemente como mezclas aleatorias de ésteres o amidas de ácido maleico y ácido fumárico así como de poliésteres o poliamidas de diferente longitud de cadena. Además pueden ocurrir también formas mixtas de los compuestos de las fórmulas IIa y IIb o IIc y IId, en las cuales en una molécula están presentes tanto unidades del ácido fumárico como también del ácido maleico.

Los componentes a) preferidos son mezclas de dos o varias de las fórmulas Ia, Ib, IIa, IIb, IIc y IId y/o mezclas de compuestos, en los cuales el índice n y el índice r en el marco de las definiciones dadas, adoptan diferentes valores.

Son ejemplos de formadores a) reactivos de pasta usados de modo particularmente preferido de acuerdo con la invención:

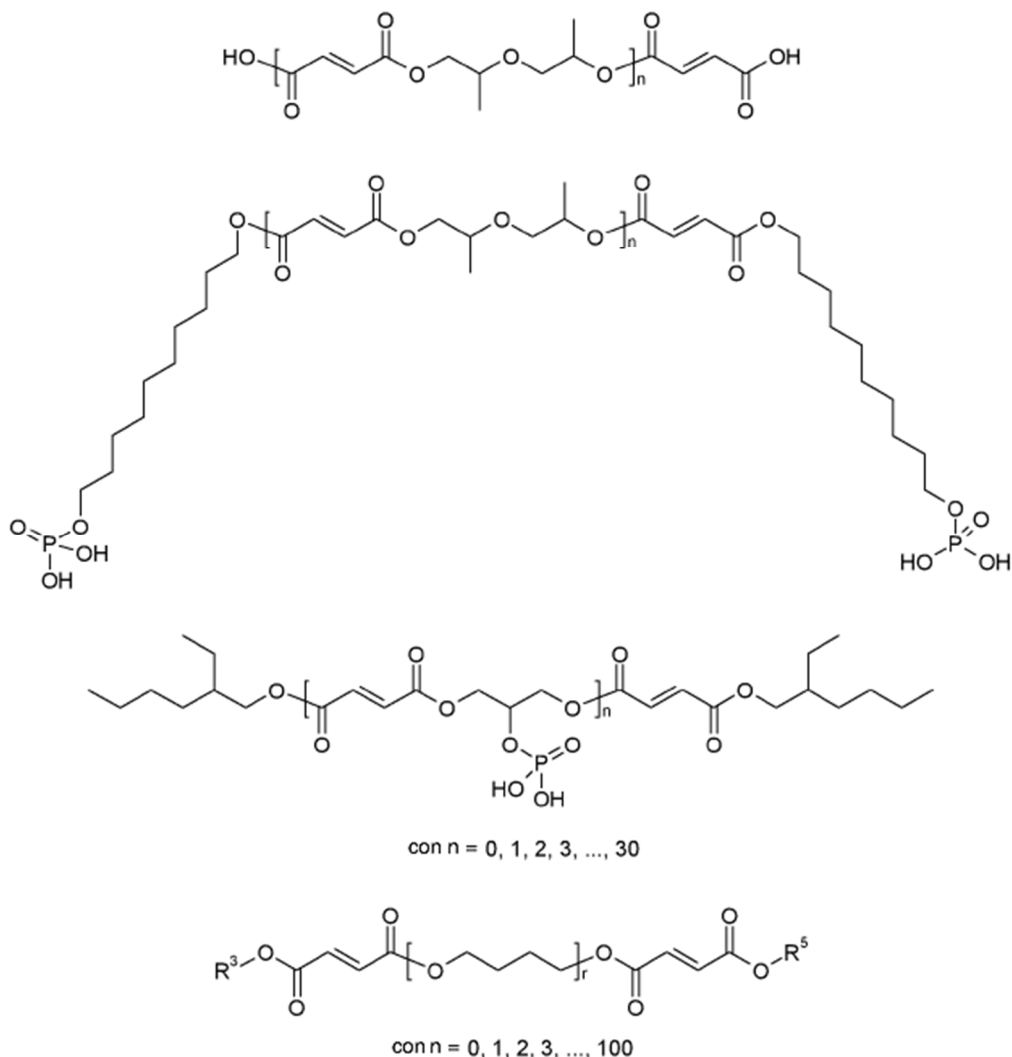


25 con n = 0, 1, 2, 3, ...30

30 De modo alternativo a los compuestos representados anteriormente con unidades de di-propilenglicol [-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-]<sub>2</sub>, también pueden usarse preferiblemente compuestos con unidades de propilenglicol [-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-]<sub>r</sub> o con unidades de etilenglicol [-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]<sub>r</sub> o con unidades de butilenglicol, como unidades de tetrametilenglicol, [-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]<sub>r</sub> o con unidades de ciclopentileno [-O-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-]<sub>r</sub> o con unidades de ciclohexileno [-O-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-]<sub>r</sub> o con unidades fenileno [-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-]<sub>r</sub> o con unidades de naftileno [-O-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-]<sub>r</sub> o con unidades de bencileno [-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-]<sub>r</sub>. Al respecto, el índice r puede adoptar cualquier valor numérico entero de 1 a 100.

35 De modo alternativo al compuesto representado anteriormente con unidades de 2-etilhexanol en el extremo de la cadena, pueden usarse también preferiblemente otros alcoholes monovalentes como por ejemplo bencilalcohol o etanol como grupo terminal.

Otros ejemplos de formador a) reactivo de pasta usados de acuerdo con la invención de modo muy particular preferiblemente con función ácido son:



5 En las que  $R^3$  y  $R^5$  son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterociclilo, que dado el caso exhiben o varios sustituyentes, teniendo como condición que por lo menos uno de los radicales  $R^3$  o  $R^5$  es hidrógeno.

10 Para el ingrediente b) puede tratarse de cualquier compuesto con por lo menos un radical alilo y/o metalilo, que dado el caso puede exhibir aun unidades derivadas de ácido fumárico y/o de ácido maleico. Al respecto, son posibles aparte de compuestos orgánicos, también inorgánicos. Estos compuestos no exhiben, aparte de los radicales con insaturación etilénica mencionados anteriormente, otros radicales con insaturación etilénica, como por ejemplo grupos viniléter y/o grupos (met)acrilato. Como componente b) se excluyen sales que contienen radicales alilo y/o metalilo.

Los radicales alilo y/o metalilo en los compuestos del ingrediente b) son preferiblemente radicales aliléter y/o metaliléter.

De modo particular preferiblemente el ingrediente b) son compuestos de la fórmula III

15



en la que  $R^7$  es un radical con  $m$  valencias, que dado el caso exhibe uno o varios sustituyentes,

R<sup>8</sup> es un grupo -CH<sub>2</sub>-CR<sup>9</sup>=CH<sub>2</sub>,

R<sup>9</sup> es hidrógeno o metilo,

m es un número entero de 1 a 12, preferiblemente 1 a 8, de modo particular preferiblemente 1 a 6, y de modo muy particular preferiblemente 1 a 4, y

5 Y es elegido de entre el grupo de los enlaces covalentes o un radical divalente.

Los compuestos de la fórmula III pueden ser usados como compuestos individuales o mezclas de diferentes compuestos de la fórmula III. En particular para compuestos con funcionalidad superior con tres o más grupos (met)alilo pueden usarse mezclas de diferentes compuestos de la fórmula III con diferente grado de funcionalización. Un ejemplo de ello son las mezclas técnicas de (met)alilpentaeritritiléteres con diferentes grados de funcionalización.

10 Si en la fórmula III citada anteriormente, el tema son radicales R<sup>7</sup> con m valencias, entonces puede tratarse al respecto de cualquier radical con una a doce valencias.

15 Los radicales R<sup>7</sup> con m valencias pueden ser por ejemplo radicales alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, aralifáticos o heterocíclicos, en los cuales están disponibles uno a doce enlaces para la unión con el radical Y o R<sup>8</sup>. En los siguientes párrafos, en la descripción de los radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterociclilo, alquilenol, alquilenéter, cicloalquilenol, arileno, aralquilenol y heterociclino se encuentran ejemplos de tales radicales mono- o divalentes. Los radicales R<sup>7</sup> con valencia superior con por ejemplo m = 3 o 4 poseen estructuras correspondientes, aunque con otras valencias libres para la unión a Y o R<sup>8</sup>.

20 Los ejemplos de radicales R<sup>7</sup> con valencia superior con por ejemplo m = 2 a 12 son polisiloxanos, en los cuales 2 a 12 átomos de silicio están funcionalizados con grupos alilo o metalilo o con grupos aliléter o metaliléter; o hidratos de carbono, en los cuales 2 a 12 grupos hidroxilo forman éter con grupos alilo o metalilo, o polivinilalcoholes, en los cuales 2 a 12 grupos hidroxilo están funcionalizados con grupos alilo o metalilo.

Ejemplos de compuestos de (met)alilo con más de cuatro grupos alilo son compuestos de polialilo en la forma de poliésteres insaturados con cadenas laterales de alilo y/o metalilo, en particular mezclas de estos poliésteres libres de estireno.

25 Ejemplos de compuestos de (met)alilo con seis grupos alilo y/o metalilo son manitol-hexaaliléter, sorbitol-hexaaliléter o inositolhexaaliléter así como los correspondientes derivados de metalilo.

Ejemplos de compuestos de (met)alilo con más de seis grupos alilo y/o metalilo son polisacáridos con más de seis grupos alilo y/o metalilo.

30 Los radicales R<sup>7</sup> con m valencias pueden ser también otros radicales, en los cuales están a disposición uno a doce enlaces para la unión con el radical Y o R<sup>8</sup>. Ejemplos de otros radicales son los radicales urea, cianamida, fosfonato, carbonato, cianurato, isocianurato, pirocarbonato, monoalquilsilano, dialquilsilano, trialquilsilano, monoarilsilano, diarilsilano, triarilsilano, tetraalquildisiloxano, tetraarildisiloxano, tetrakis(trialquilsiloxi)disiloxano, tiourea, sulfuro, sulfona, borano, fosfato, fosfito y tiourea. Estos exhiben preferiblemente uno a doce grupos alilo o metalilo.

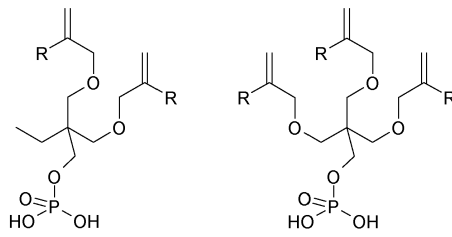
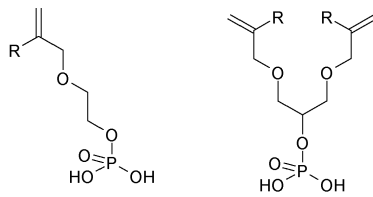
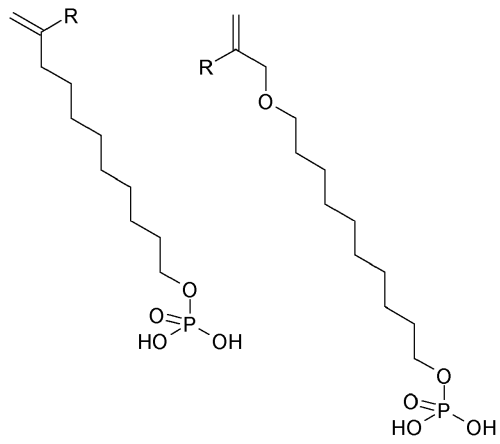
35 Los radicales R<sup>7</sup> orgánicos con m valencias pueden estar dado el caso sustituidos, por ejemplo con uno o varios radicales alquilo, alcoxi, amino o hidroxilo o con uno o varios átomos de halógeno, por ejemplo átomos de cloro, o con combinaciones de dos o varios de estos sustituyentes.

40 Para radicales R<sup>7</sup> polivalentes no todas las funcionalidades tienen que estar unidas con radicales R<sup>8</sup>. Es bastante posible que sólo algunos de estos grupos funcionales estén unidos con tales radicales y que los otros grupos funcionales no estén formando derivado o estén unidos con otros radicales saturados y/o derivados de ácido maleico- o ácido fumárico (derivados). Se usan también mezclas de diferentes ingredientes b).

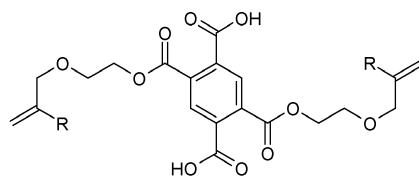
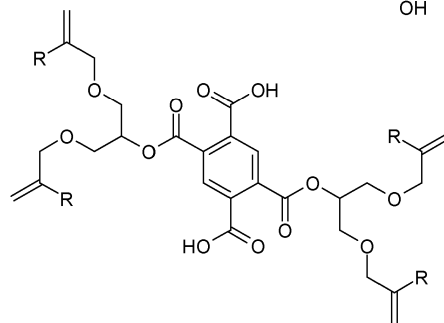
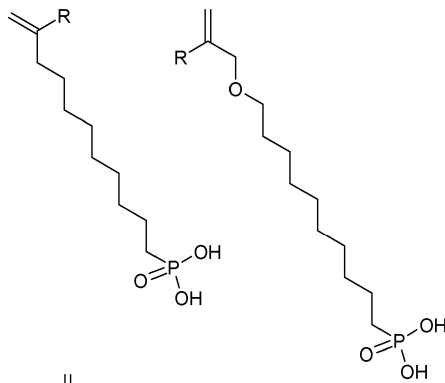
Aparte de los sustituyentes descritos previamente, R<sup>7</sup> puede contener también funciones ácido, como por ejemplo grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico, grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido carboxílico así como sus anhídridos. Las masas dentales con tales compuestos que contienen grupos ácido libres son adecuadas en particular para la aplicación como cementos dentales que tienen autofraguado.

45 Los siguientes compuestos (R = H o metilo) son ejemplos de formadores b) reactivos de pasta con funciones ácido, usados de acuerdo con la invención de modo particular preferiblemente:

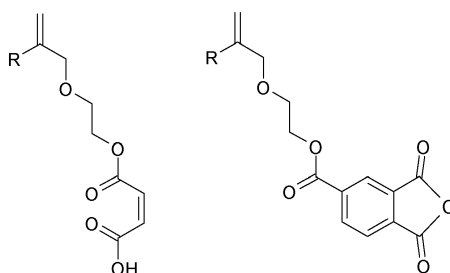




5

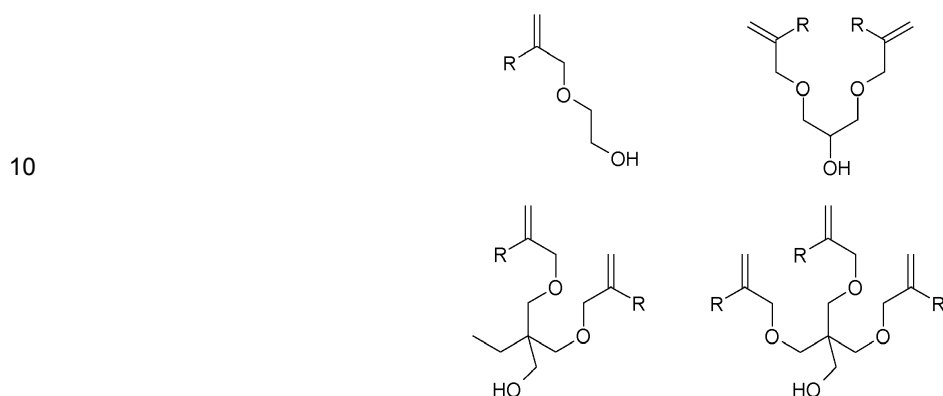


10



5 En particular también en este contexto, puede tener sentido cuando los formadores b) reactivos de pasta usados preferiblemente de acuerdo con la invención exhiben, aparte de las funciones ácido, también grupos hidroxilo libres en el sustituyente R<sup>7</sup> y/o cuando se usan mezclas de formadores b) reactivos de pasta con grupo funcional ácido con formadores b) reactivos de pasta con grupo funcional hidroxilo.

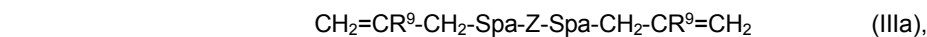
Son ejemplos de formadores b) reactivos de pasta con grupo funcional hidroxilo usados de modo particular preferiblemente de acuerdo con la invención, los siguientes compuestos (R = H o metilo):



15 Si en la fórmula III citada anteriormente el tema es Y como radical divalente, entonces al respecto puede tratarse de cualquier radical orgánico o inorgánico divalente. Para Y puede tratarse de cualquier grupo puente o de un enlace covalente, que une mutuamente los radicales R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>.

20 Son ejemplos de radicales Y divalentes los otros radicales divalentes citados anteriormente, dado el caso sustituidos, por consiguiente alquilenos, alquilenéter, cicloalquilenos, arilenos, aralquilenos y heterociclenos. Otros ejemplos de radicales Y son grupos ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico o amida así como átomos de oxígeno o azufre.

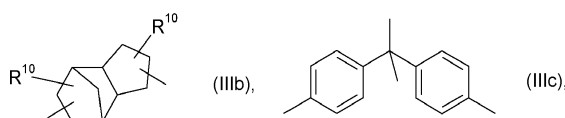
Son ejemplos para formadores b) reactivos de pasta usados de acuerdo con la invención de modo particular preferiblemente, compuestos de la fórmula IIIa



en la que R<sup>9</sup> es hidrógeno o metilo,

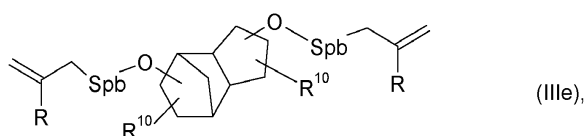
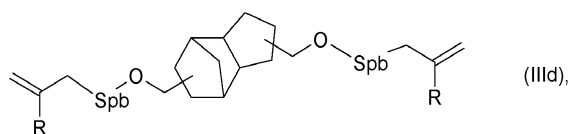
Spa es un enlace covalente entre 2 átomos de C o es un puente divalente, preferiblemente un átomo de oxígeno, un grupo amino, alquilenos, alquilenglicoléter, cicloalquilenos, arilenos, aralquilenos o heterocicliclenos, y

30 Z es un radical policíclico divalente o un radical aromático divalente mono o dinuclear, preferiblemente un radical de las siguientes fórmulas IIIb o IIIc



en las que R<sup>10</sup> es hidrógeno, hidroxilo, alcoxi o amino, en particular NH<sub>2</sub>.

Son ejemplos para formadores b) reactivos de pasta usados de acuerdo con la invención de modo particular preferiblemente, compuestos de la fórmula IIIId y de la fórmula IIIe:

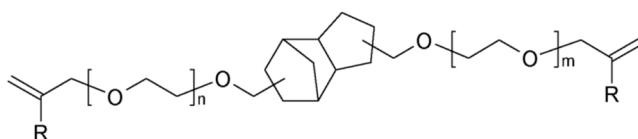


en las que R es hidrógeno o metilo,

10 Spb representa un enlace covalente entre un átomo de C y un átomo de O o un grupo puente, preferiblemente alquileo, alquilenglicoléter, cicloalquileo, arileno, aralquileo o heterociclieno, y

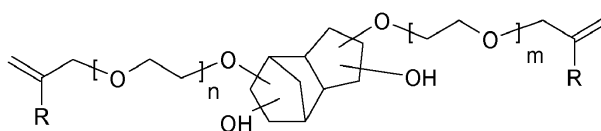
R<sup>10</sup> significa hidrógeno o un radical hidroxilo, alcoxi o amino.

De modo muy particular preferiblemente son ejemplos de compuestos de la fórmula IIIId los compuestos de la siguiente fórmula



con n = 0, 1, 2, ... 15 y m = 0, 1, 2, ... 15 así como R = hidrógeno o metilo.

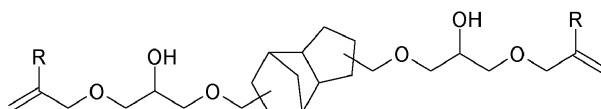
De modo muy particular preferiblemente son ejemplos de compuestos de la fórmula IIIe los compuestos de la siguiente fórmula

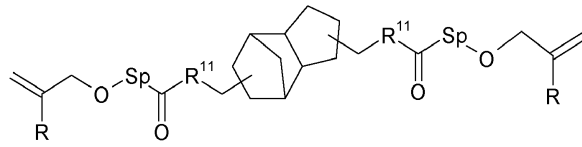


con n = 0, 1, 2, ... 15 y m = 0, 1, 2, ... 15 así como R = hidrógeno o metilo, en la que los grupos (met)aliléter y los grupos hidroxilo preferiblemente están unidos en cada caso a átomos adyacentes de carbono en el anillo.

25 De modo alternativo a los compuestos representados con unidades de etilenglicol [-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]<sub>n</sub> pueden usarse también preferiblemente compuestos con unidades de propilenglicol [-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-]<sub>n</sub> o con unidades de butilenglicol, como unidades de tetrametilenglicol, [-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]<sub>n</sub> o con unidades de ciclopentileno [-O-C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-]<sub>n</sub> o con unidades de ciclohexileno [-O-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-]<sub>n</sub> o con unidades de fenileno [-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-]<sub>n</sub> o con unidades de naftileno [-O-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-]<sub>n</sub> o con unidades de bencileno [-O-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-]<sub>n</sub>, en las que n puede significar un número entero de 1 a 15. Lo correspondiente es válido para unidades de etilenglicol [-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]<sub>m</sub>.

30 Otros ejemplos para formadores b) reactivos de pasta usados de acuerdo con la invención de modo particular preferiblemente son los compuestos de las siguientes fórmulas:



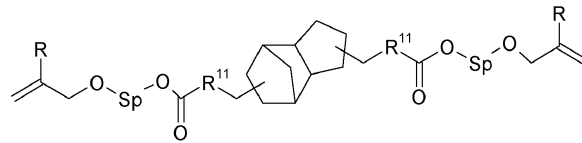


con

Sp = grupos puente, preferiblemente alquileo o alquilenglicoléter,

5 R= hidrógeno o metilo, y

R<sup>11</sup>= átomo de oxígeno o grupo -NH.



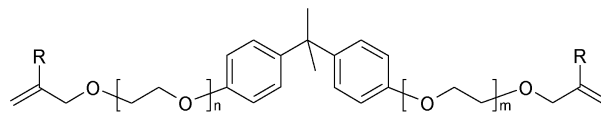
10 con

Sp = grupos puente, preferiblemente alquileo o alquilenglicoléter,

R<sup>11</sup>= átomo de oxígeno o grupo -NH, y

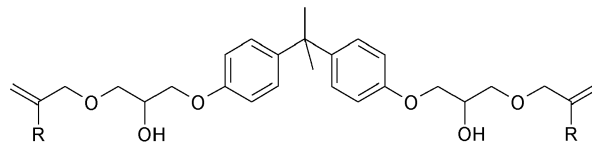
R= hidrógeno o metilo.

15

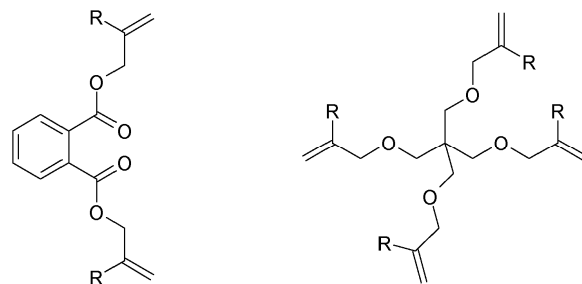


con n = 0, 1, 2, ... 15 y m = 0, 1, 2, ... 15 así como R= hidrógeno o metilo.

20



con R= hidrógeno o metilo.



25 con R = H, alquilo, en particular metilo con R = H, alquilo, en particular metilo. Al respecto, puede usarse el pentaeritritiléter preferiblemente como mezcla técnica del éter con cuatro grupos funcionales con éteres con menos grupos funcionales, por ejemplo como mezcla técnica contiene el pentaeritritiléter con cuatro, tres y dos grupos

funcionales.

Otros ejemplos para formadores b) reactivos de pasta usados de acuerdo con la invención de modo particular preferiblemente son los siguientes compuestos:

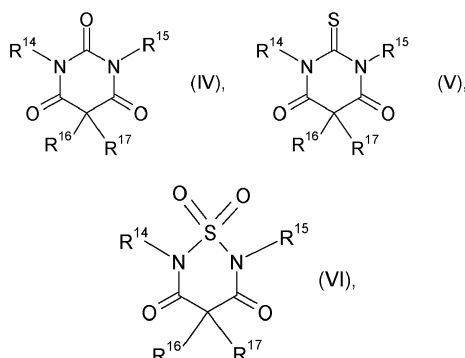
5 Dialilmalato, dialilurea, N,N-dialilacrilamida, dialilsebacato, dialiltereftalato, dialilmalonato, dialiloxalato, dialilcianamida, dialilglutarato, dialildiglicolato, dialilfumarato, dialilhomoftalato, dialiléter, dialilalilfosfonato, dialil-suberato, dialilsuccinato, N,N-dialil(met)-acrilamida, dialilisoftalato, dialilmaleato, dialilazelato, dialilcarbonato, trimetilolpropandialiléter, glicerín- $\alpha,\alpha'$ -dialiléter, dialil-n-propiléster de ácido isocianúrico, dialiléster de ácido isocianúrico, dialiléster de ácido pirocarboxílico, dietildialilmalonato, dialilftalato, dialildifenilsilano, 1,3-dialiltetra-

10 metilidisiloxano, dialildimetilsilano, 1,3-dialitetakis(trimetilsiloxi)disiloxano, dialilmaleato, N,N"-dialiltiourea, dialilsulfuro, dietil-2,2-dialilmalonato, dialilsulfona, dialiladipato (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>), 1,2-dialil-ciclohexano-1,4-dicarboxilato (C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>; mezcla cis-/trans), trialilborano, trialilfosfato, trialitrimesato, trialilaconitato, trialilcitrato, trialilisocianurato, pentaeritroltrialiléter, trialilcianurato, trialilfosfito, trialiltiourea, trialiltrimetitato, trialiléster de ácido isocianúrico, tetraalilpiromelitato, 1,1,3,3-tetraaliloxipropano, tetraalilpentaeritrol y tetraaliloxietano o los compuestos análogos de metalilo.

15 En el marco de la presente descripción, se entiende bajo derivados c) de ácido barbitúrico el ácido barbitúrico, ácido tiobarbitúrico y en particular ácidos barbitúricos sustituidos y ácidos tiobarbitúricos sustituidos. Se excluyen las sales de ácido barbitúrico y sus derivados así como de ácido tiobarbitúrico y sus derivados.

También se excluyen las sales de malonilsulfamidas.

20 El ingrediente c) puede ser cualquier derivado de ácido barbitúrico y/o malonilsulfamida. Aparte de ácido barbitúrico pueden usarse también sus derivados, preferiblemente los compuestos sustituidos en la posición 1-, 3- y/o 5 o los correspondientes tiobarbituratos. Al respecto, de modo particular preferiblemente se trata de derivados de ácido barbitúrico de la fórmula IV o V o de malonilsulfamidas de la fórmula VI



30 en las que R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup> son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, alquenoilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo y heterociclilo, teniendo como condición que por lo menos uno de los radicales R<sup>16</sup> o R<sup>17</sup> sea hidrógeno, y

R<sup>14</sup> y R<sup>15</sup> son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, alquenoilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo y heterociclilo.

35 De modo muy particular preferiblemente se usan derivados de ácido barbitúrico de la fórmula IV, en la que R<sup>14</sup> y/o R<sup>16</sup> o R<sup>17</sup> son independientemente uno de otro alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en particular etilo, butilo, fenilo o bencilo.

Ejemplos para iniciadores c) de polimerización usados de acuerdo con la invención de modo particular preferiblemente son los ácidos barbitúricos y derivados de ácido barbitúrico descritos en el documento DE 1 495 520 así como las malonilsulfamidas en descritas en el documento EP 0 059 451 B1.

40 Las malonilsulfamidas preferidas son 2,6-dimetil-4-isobutilmalonilsulfamida, 2,6-diisobutil-4-propilmalonilsulfamida, 2,6-dibutil-4-propilmalonilsulfamida, 2,6-dimetil-4-etil-malonilsulfamida así como 2,6-dioctil-4-isobutilmalonilsulfamida.

45 Son ejemplos de derivados de ácido barbitúrico usados de modo particular preferiblemente, ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico, ácido 1-ciclohexil-5-etilbarbitúrico, ácido 1,3-dimetil-5-ciclopentilbarbitúrico, ácido 1,3-dimetil-5-ciclohexilbarbitúrico, ácido 1,3-dimetil-5-etilbarbitúrico, ácido 1,3-dimetil-5-isobutilbarbitúrico, ácido 1,3-dimetil-5-fenilbarbitúrico, ácido 1,3-dimetil-5-n-butilbarbitúrico, ácido 1,5-dimetilbarbitúrico, ácido 5-n-butilbarbitúrico, ácido 5-ciclohexilbarbitúrico, ácido 5-etilbarbitúrico, ácido 5-isobutilbarbitúrico, ácido 5-isopropilbarbitúrico, ácido 5-

fenilbarbitúrico y ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico. Estos derivados de ácido barbitúrico pueden ser usados solos o como una mezcla de dos o varios de ellos.

Si el tema en las fórmulas I a VI citadas previamente son radicales alquilo, entonces al respecto se trata de radicales hidrocarburo alifáticos saturados ramificados o no ramificados. Por regla general su longitud de cadena es de hasta 10 átomos de C. Se prefieren radicales alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>. Son ejemplos de ello metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, n-hexilo o 2-etilhexilo. Dado el caso, los radicales alquilo pueden estar sustituidos, por ejemplo con uno o varios radicales alcoxi, amino o hidroxilo o con radicales ácidos, como por ejemplo con grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico, grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido carboxílico así como sus anhídridos o con uno o varios átomos de halógeno, por ejemplo átomos de cloro, o con combinaciones de dos o varios de estos sustituyentes.

Si el tema en las fórmulas IV a VI citadas previamente son radicales de alqueno, entonces al respecto se trata de radicales hidrocarburo alifáticos con una insaturación, ramificados o no ramificados. Por regla general su longitud de cadena es de hasta 10 átomos de C. se prefieren radicales alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>. Son ejemplos de ello alilo, metalilo o vinilo. Dado el caso los radicales alqueno pueden estar sustituidos, por ejemplo con uno o varios radicales alcoxi, amino o hidroxilo o con radicales ácidos, como por ejemplo con grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico, grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido carboxílico así como sus anhídridos, o con uno o varios átomos de halógeno, por ejemplo átomos de cloro, o con combinaciones de dos o varios de estos sustituyentes.

Si el tema en las fórmulas I a VI citadas previamente son radicales cicloalquilo, entonces al respecto se trata de radicales hidrocarburo cicloalifáticos saturados. Estos exhiben por regla general de cinco a ocho átomos de carbono en el anillo. Se prefieren radicales ciclopentilo o en particular ciclohexilo. Estos radicales pueden exhibir uno o varios anillos cicloalquilo. Varios anillos cicloalquilo pueden estar unidos mutuamente mediante enlaces covalentes o grupos puente o formar sistemas de anillos bi- o policíclicos. Dado el caso los radicales cicloalquilo pueden ser sustituidos, por ejemplo con uno o varios radicales alquilo, alcoxi, amino o hidroxilo o con radicales ácidos, como por ejemplo con grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico, grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido carboxílico así como sus anhídridos, o con uno o varios átomos de halógeno, por ejemplo átomos de cloro, o con combinaciones de dos o varios de estos sustituyentes.

Si el tema en las fórmulas I a VI citadas previamente son radicales arilo, entonces al respecto se trata de radicales hidrocarburo aromáticos. Por regla general estos exhiben seis a doce átomos de carbono en el anillo. Se prefieren radicales naftilo o en particular fenilo. Varios anillos arilo pueden estar unidos mutuamente mediante enlaces covalentes o grupos puente o formar sistemas de anillo aromáticos bi- o policíclicos. Dado el caso los radicales arilo pueden estar sustituidos, por ejemplo con uno o varios radicales alquilo, alcoxi, amino o hidroxilo o con radicales ácidos, como por ejemplo con grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico, grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido carboxílico así como sus anhídridos, o con uno o varios átomos de halógeno, por ejemplo átomos de cloro, o con combinaciones de dos o varios de estos sustituyentes.

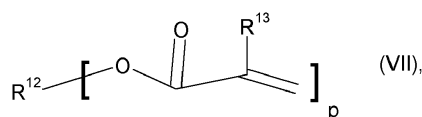
Si el tema en las fórmulas I a VI citadas previamente son radicales aralquilo, entonces al respecto se trata de radicales hidrocarburo aromáticos unidos con un radical alqueno. Por regla general estos radicales exhiben de seis a doce átomos de carbono en el anillo y uno a tres átomos de carbono en el radical alqueno. Un ejemplo preferido de radical aralquilo es bencilo. Dado el caso los radicales aralquilo pueden estar sustituidos, por ejemplo con uno o varios radicales alquilo, alcoxi, amino o hidroxilo o con radicales ácidos, como por ejemplo con grupos ácido fosfórico, grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido carboxílico así como sus anhídridos, o con uno o varios átomos de halógeno, por ejemplo átomos de cloro, o con combinaciones de dos o varios de estos sustituyentes.

Si el tema en las fórmulas I a VI citadas previamente son radicales alqueno, entonces al respecto se trata de radicales hidrocarburo alifáticos saturados divalentes ramificados o no ramificados. Por regla general su longitud de cadena es de hasta 8 átomos de C. Se prefieren radicales alqueno C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>. Son ejemplos de ello metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, sec.-butileno, tert.-butileno, n-pentileno y n-hexileno. Dado el caso los radicales alqueno pueden estar sustituidos, por ejemplo con uno o varios radicales alcoxi, amino o hidroxilo o con radicales ácidos, como por ejemplo con grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico, grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido carboxílico así como sus anhídridos, o con uno o varios átomos de halógeno, por ejemplo átomos de cloro, o con combinaciones de dos o varios de estos sustituyentes.

Si el tema en las fórmulas I a VI citadas previamente son radicales de alquilenglicoléter, entonces al respecto son radicales que se derivan de alquilenglicoles alifáticos saturados ramificados o no ramificados. Estos radicales pueden exhibir una o varias unidades estructurales recurrentes. Las unidades alqueno exhiben por regla general dos a cuatro átomos de carbono. Son ejemplos de radicales de este tipo  $-[C_2H_4-O]_q-$  C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-,  $-[C_3H_6-O]_q-$  C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- y  $-[C_4H_8-O]_q-$  C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>- con q = 1-100, preferiblemente 1-30, en particular 1-15. Dado el caso los radicales alquilenglicoléter pueden estar sustituidos, por ejemplo con uno o varios radicales alcoxi, amino o hidroxilo o con uno o varios átomos de halógeno, por ejemplo átomos de cloro, o con combinaciones de dos o varios de estos sustituyentes.

El ingrediente d) puede ser cualquier compuesto orgánico que comprende por lo menos un radical éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico. Aparte de compuestos monoméricos son adecuados también (met)acrilatos oligoméricos y poliméricos, asumiendo que estos exhiben aún grupos éster de (met)acril capaces de formar

polímeros. De modo particular preferiblemente se trata de compuestos de la fórmula VII



5 en la que p es un número entero de 1 a 12, preferiblemente 1 a 4,

R<sup>12</sup> es un radical orgánico con p valencias, que dado el caso exhiben uno o varios sustituyentes, y

R<sup>13</sup> es hidrógeno o metilo.

Si en la fórmula VII citada previamente, el tema es un radical R<sup>12</sup> orgánico con p valencias, entonces puede tratarse al respecto de cualquier radical orgánico con una a doce valencias.

10 Para radicales R<sup>12</sup> orgánicos con p valencias, puede tratarse al respecto de radicales alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, aralifáticos o heterocíclicos, en los cuales están a disposición uno a doce enlaces para la unión con el radical (met)acrilato. Los ejemplos de un radical R<sup>12</sup> mono- o divalente así se encuentran en los párrafos precedentes en la descripción de los radicales alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterociclilo, alquileo, alquilenéter, cicloalquileo, arileno, aralquileo y heterociclileno. Los radicales de valencia superior con p = 3 a 12 poseen estructuras correspondientes con sin embargo otras valencias libres para la unión al(los) grupo(s) (met)acrilato. De modo alternativo, los radicales orgánicos con p valencias pueden ser también radicales de un polímero cualquiera, que por ejemplo tiene grupo funcional 1-6 (met)acrilato.

20 Son ejemplos de radicales R<sup>12</sup> con el valencia superior con por ejemplo m = 2 a 12, los polisiloxanos, en los cuales 2 a 12 átomos de silicio están funcionalizados con grupos acrilato o metacrilato; o hidratos de carbono, en los cuales 2 a 12 grupos hidroxilo están formando éster con grupos acrilato o metacrilato, o polivinilalcoholes, en los cuales 2 a 12 grupos hidroxilo están funcionalizados con grupos acrilato o metacrilato.

25 Para radicales R<sup>12</sup> orgánicos polivalentes, no todas las funcionalidades tienen que estar unidas con radicales (met)acrilato. Es bastante posible que sólo algunos de estos grupos funcionales estén unidos con tales radicales y que el resto de grupos funcionales no estén formando derivado o estén unidos con otros radicales saturados y/o insaturados. Se usan también mezclas de diferentes ingredientes d).

Los radicales R<sup>12</sup> orgánicos con p valencias pueden estar dado el caso sustituidos, por ejemplo con uno o varios radicales alquilo, alcoxi, amino o hidroxilo o con radicales ácidos, como por ejemplo con grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico, grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido carboxílico así como sus anhídridos, o con uno o varios átomos de halógeno, por ejemplo átomos de cloro, o con combinaciones de dos o varios de estos sustituyentes.

30 Los ejemplos para compuestos d) de (met)acrilato usados preferiblemente son ésteres de ácido acrílico y/o (met)acrílico por lo menos bifuncionales. Al respecto, puede tratarse de acrilatos y metacrilatos monoméricos o poliméricos. De modo ventajoso pueden usarse por ejemplo los monómeros de cadena larga del documento US 3.066.112 en base a bisfenol-A y glicidil(met)acrilato o sus derivados que se forman por adición de isocianatos. Son particularmente adecuados también compuestos del tipo bisfenol-A-dietiloxi(met)acrilato y bisfenol-A-dipropiloxi(met)acrilato. Además pueden encontrar uso preferido ésteres de ácido bisfenol-A-diacrílico y -di(met)acrílico oligoetoxilados y oligopropoxilados.

Son bien adecuados además diésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico o ésteres superiores de alcoholes alifáticos por lo menos bifuncionales, por ejemplo trietilenglicol-di(met)acrilato, etilenglicol-di(met)acrilato, hexanodiol-di(met)acrilato o trimetilolpropan-tri(met)acrilato.

40 Son particularmente adecuados también los ésteres de ácido diacrílico- y dimetacrílico mencionados en el documento DE 28 16 823 C2, del bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.02,6]-decano y los ésteres de ácido diacrílico- y de ácido di(met)acrílico de los compuestos alargados con 1 a 3 unidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno del bis(hidroximetil)-triciclo[5.2.1.02,6]-decano.

45 Son monómeros d) bien adecuados además los ésteres de ácido (met)acrílico descritos en el documento EP 0 235 826 A1, por ejemplo bis[3(4)-(met)acriloximetil-8(9)-triciclo[5.2.1.02,6]-decilmetiléster de ácido triglicólico].

Evidentemente pueden usarse también mezclas de monómeros y/o polímeros insaturados preparados de ellos.

En otra forma preferida de realización, adicionalmente a los ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico por lo menos bifuncionales puede usarse hasta 70 %, referido al ingrediente d), preferiblemente a 50 % de ésteres monofuncionales de ácido (met)acrílico, como metil(met)acrilato.

50 Otros ejemplos preferidos de (met)acrilatos d) incluyen:

metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, isopropil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, isobutil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, tetrahidrofurfuril(met)acrilato, glicidil(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 3-hidroxipropil(met)acrilato, 2-metoxietil(met)acrilato, 2-etoxietil(met)acrilato, 2-metoxietil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, bencil(met)acrilato, 2-hidroxi-1,3-di(met)acriloxi-propano;

5 neopentilglicoldi(met)acrilato, 1,3-butanodioldi(met)acrilato, 1,4-butanodiol-di(met)acrilato, 1,6-hexanodioldi(met)acrilato, 1,8-octanodioldi(met)acrilato, 1,10-decanodioldi(met)acrilato, 1,12-dodecanodioldi(met)acrilato, 1,14-tetra-decanodioldi(met)acrilato, 1,16-hexadecanodioldi(met)acrilato, trimetilolpropanotri(met)acrilato, trimetiloletanotri(met)acrilato, pentaeritritol-tri(met)acrilato, trimetilolmetanotri(met)acrilato, pentaeritritoltetra-(met)acrilato, bisfenol-A-diglicidil(met)acrilato, mono- o polietilenglicoldi(met)acrilato, por ejemplo etilenglicoldi(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato y trietilenglicoldi(met)acrilato, mono- o polipropilenglicoldi(met)acrilato, y mono- o polibutilenglicoldi(met)acrilato, por ejemplo politetrahidrofurandi(met)acrilato, en los que para los derivados de polietilenglicol, de polipropilenglicol y de polibutienglicol o de politetrametilenglicol están comprendidos tanto aquellos con estructura ramificada como también con estructura lineal.

15 Además, ejemplos de los (met)acrilatos con enlace(s) de uretano incluyen di-2-(met)acriloxietil-2,2',4-trimetilhexametilendicarbamato, di-2-(met)acril-oxietil-2,4,4'-trimetilhexametilendicarbamato y 1,3,5-tris[1,3-bis{(met)acriloxi}-2-propoxicarbonilaminohexano]-1,3,5-(1H,3H,5H)triazin-2,4,6-triona. Aparte de ello, se menciona a modo de ejemplo un (met)acrilato de un oligómero de uretano, que exhibe 2,2'-di(4-hidroxiciclohexil)propano, 2-oxepanona, hexametilendiisocianato y 2-hidroxietil(met)acrilato, y un (met)acrilato de un oligómero de uretano, que exhibe 1,3-butandiol, hexametilendiisocianato y 2-hidroxietil(met)acrilato. Estos (met)acrilatos pueden ser usados solos o como una mezcla de dos o más.

20 Se prefieren ingredientes d), que contienen tetrahidrofurfuril(met)acrilato, glicidil(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 3-hidroxipropil(met)acrilato y 2-hidroxi-1,3-di(met)acrilato. Dado que disuelven bien los derivados de ácido barbitúrico o malonilulfamidas y halogenuros orgánicos, los compuestos mencionados anteriormente están presentes en ingredientes d).

25 El material dental de acuerdo con la invención contiene además en el componente B compuestos metálicos como ingrediente e).

Para el ingrediente e) puede tratarse de compuestos metálicos como se indica posteriormente. Estos sirven como catalizador para la formación de radicales libres. Por regla general se usan sales metálicas y/o complejos metálicos.

30 Los metales del ingrediente e) son metales del tercero y cuarto grupos principales así como del primero a octavo grupos secundarios del Sistema Periódico de los Elementos, incluyendo los lantánidos. Estos compuestos metálicos están para el uso preferiblemente como sales o compuestos complejos de cobre, hierro, estaño, cromo, manganeso, cobalto, zinc, níquel, de las tierras raras y de aluminio.

35 Los metales pueden estar presentes en diferentes estados de oxidación no negativos, por ejemplo en el estado de oxidación +1 o en particular +2. Los metales del ingrediente e) pueden estar presentes también en diferentes estados de oxidación o pueden usarse mezclas de los más diversos compuestos metálicos.

Las sales metálicas pueden exhibir cualquier anión. Son ejemplos de aniones halogenuros, pseudohalogenuros, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, fosfonatos y en particular carboxilatos, como aniones de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, por ejemplo aniones de ácido (met)acrílico.

40 Los complejos metálicos pueden exhibir cualquier ligando. Son ejemplos de ligandos cualquier base Lewis, que es capaz de formar enlaces coordinados con los átomos metálicos. Preferiblemente, como ligandos como ingrediente e), se usan complejos metálicos con compuestos de carbonilo y/o con átomos de nitrógeno, de modo particular preferiblemente con compuestos de beta-carbonilo, de modo muy particular preferiblemente con acetilacetato.

45 Son ejemplos de complejos metálicos o sales metálicas preferidos del ingrediente e) acetilacetato, 4-ciclohexilbutirato de cobre, acetato de cobre, oleato de cobre, etilhexanoato de cobre, acrilato de cobre, metacrilato de cobre, naftenato de cobre, acetilacetato de manganeso, naftenato de manganeso, octilato de manganeso, acetilacetato de cobalto, naftenato de cobalto, acetilacetato de zinc, naftenato de zinc, acetilacetato de níquel, acetato de níquel, acetilacetato de cromo, acetilacetato de hierro, naftenato de sodio y octoato de tierras raras.

Los compuestos metálicos del ingrediente e) pueden ser usados solos o en una mezcla de dos o varios de ellos.

50 Los ingredientes e) usados preferiblemente son compuestos metálicos, que están presentes disueltos en el componente B, en particular en forma de compuestos orgánicos disueltos. Como metal, es particularmente adecuado el cobre.

El material dental de acuerdo con la invención contiene además en el componente B compuestos de halogenuro o pseudohalogenuro como ingrediente f).

El ingrediente f) puede tratarse de compuestos de halogenuro o pseudohalogenuro como se indica posteriormente,



que son usados en forma de sales solubles en el componente B. Se entiende por sales solubles aquellos compuestos que se disuelven hasta por lo menos 1 g por litro a 25 °C en el compuesto orgánico d).

Los compuestos de halogenuro son en general fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro.

5 Los compuestos de pseudohalogenuro son en general compuestos con los aniones  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  o  $\text{SeCN}^-$ .

Como cationes entran en consideración básicamente cualesquier cación metálico, sin embargo preferiblemente los cationes metálicos de metales del primero y del segundo grupo principal del Sistema Periódico, en particular cationes de potasio, sodio y litio; o también cationes amonio o fosfonio, en particular aquellos con radicales orgánicos incluyendo los hidrohalegenuros de aminas, en particular de aminas terciarias.

10 Los ingredientes f) son halogenuros, en particular cloruros o bromuros, o pseudohalogenuros de los metales del primer o del segundo grupo principal del Sistema Periódico de Elementos, en particular de litio o de sodio, o los iones de amonio cuaternario, los iones de fosfonio cuaternario así como hidrohalegenuros de aminas terciarias.

15 Son ejemplos de ingredientes f) preferidos los halogenuros orgánicos, como cloruro de benciltributilamonio, cloruro de bencildimetilcetilamonio, cloruro de bencildimetilestearilamonio, bromuro de benciltrietilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, cloruro de cetilalconio, bromuro de cetilpiridina, cloruro de cetilpiridina, bromuro de cetiltrietilamonio, cloruro de mono- a tetraalilalquilamonios, bromuro de mono- a tetraalilalquilamonios, en particular cloruro de dialildimetilamonio, cloruro de dodecildimetilamonio, cloruro de dilaurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, cloruro de tetra-n-butil-amonio, bromuro de tetradeciltrimetilamonio, bromuro de tetraetilamonio y cloruro de trioctilmetilamonio, los correspondientes compuestos de fosfonio o hidrohalegenuros de aminas terciarias, en particular clorhidratos de aminas terciarias.

20 Los compuestos del ingrediente f) pueden ser usados solos o en una mezcla de dos o varios de ellos.

25 En una forma preferida de realización, la composición de varios componentes de acuerdo con la invención contiene en por lo menos un componente por lo menos un material g) de relleno. En particular el componente B contiene por lo menos un material g) de relleno o los componentes A y B contienen en cada caso por lo menos un material g) de relleno.

30 Los materiales de relleno (ingrediente g)) son materiales orgánicos o inorgánicos. Son ejemplos de materiales inorgánicos dióxido de silicio en sus diferentes modificaciones (como por ejemplo cuarzo, cristobalita, silicio fundido), feldespato, vidrio molido, como vidrio de bario, vidrio de aluminio, vidrio de potasio y vidrio de silicato de fluoro aluminio, así como fluoruros difícilmente solubles, como  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$ , además geles de sílice así como ácido silícico, en particular ácido silícico pirógeno o sus granulados, o zeolita sintética, fosfato de calcio, silicato de aluminio, silicato de potasio, carbonato de magnesio, silicato hidratado de calcio o silicato hidratado de aluminio (caolín). Estos materiales de relleno pueden haber sido sometidos a un tratamiento superficial por ejemplo con  $\gamma$ -(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, viniltriclorosilano, viniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriacetoxisilano, viniltri(metoxietoxi)silano, alquiltriclorosilano, alquiltriethoxisilano, alquiltrimetoxisilano, alquiltriacetoxisilano, alquiltri(metoxietoxi)silano, en particular metiltriclorosilano, metiltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriacetoxisilano y metiltri(metoxietoxi)silano. Además pueden usarse materiales de relleno compuestos orgánicos-inorgánicos aplicables, mediante mezcla de los materiales de relleno antecedentes con un monómero u oligómero polimerizable, curado de la mezcla y subsiguiente pulverización de la mezcla curada.

35 Como materiales de relleno son adecuados también perlas de polimetil-(met)acrilato ya pigmentadas listas u otros polimerizados orgánicos pulverizados. Para elevar la flexibilidad de las masas dentales puede ser también ventajoso usar polímeros orgánicos solubles. Son adecuados por ejemplo polivinilacetato así como polímeros en base a cloruro de vinilo/vinilacetato, cloruro de vinilo/vinilisobutiléter y vinilacetato/ácido maleico dibutiléter.

40 Los materiales de relleno pueden ser usados solos en una mezcla de dos o varios de ellos. El máximo promedio de tamaño de grano de materiales inorgánicos de relleno es preferiblemente 15  $\mu\text{m}$ , en particular 10  $\mu\text{m}$ . De modo muy particular preferiblemente se usan materiales de relleno con un promedio de tamaño de grano de < 5  $\mu\text{m}$ .

45 De los materiales de relleno se prefieren fracciones de anhídrido de ácido silícico, ácido silícico, silicato de calcio hidratado y silicato de aluminio hidratado (caolín), porque en el caso de un almacenamiento por un prolongado espacio de tiempo estos causan en sí mismos que el material dental polimerizable pastoso no gelifique. Aparte de ello, naturalmente dependiendo de los formadores a) y/o b) reactivos de pasta, pueden usarse diferentes materiales g) de relleno en las correspondientes pastas.

50 Para obtener un elevado rendimiento de monómero, es además ventajoso cuando el material dental polimerizable contiene como ingrediente h) hasta 5 % en peso, referido a la masa total de los componentes A y/o B, en los cuales se encuentra el ingrediente h), de un compuesto de peróxido orgánico. El ingrediente h) se encuentra preferiblemente en el componente A. Preferiblemente el ingrediente h) es un peroxiéster de ácido carboxílico, peroxiéster de ácido carbónico, diacilperóxido, percetal, peracetal, peréter, hidroperóxido, un perácido, o son combinaciones de dos o varios de ellos. De ellos, se prefieren en particular peroxiésteres de ácido carboxílico, peroxiésteres de ácido carbónico y

percetales. De modo muy particular preferiblemente se usan tert-butilperoxi-3,5,5-trimetil-hexanoato, tert-butilperoxibenzoato, tert-butilperoxi-2-etilhexil-carbonato o combinaciones de dos o varios de ellos.

5 Si el material dental de acuerdo con la invención contiene al peróxido h) orgánico, un compuesto metálico e), un halogenuro o pseudohalogenuro f) y un iniciador c) (derivado de ácido barbitúrico/malonilsulfamidas), entonces, es sensato en particular que el peróxido h) orgánico, el iniciador c) y la combinación de compuesto metálico e) y halogenuro o pseudohalogenuro f) esté presente en dos componentes separados espacialmente uno de otro. Por ejemplo pueden amasarse conjuntamente el peróxido h) orgánico, los formadores a) y/o b) reactivos de pasta de acuerdo con la invención, un iniciador c) (derivados de ácido barbitúrico/malonilsulfamidas) así como materiales de relleno g), hasta dar una pasta. Por otro lado, los monómeros d) polimerizables pueden estar presentes también junto con la combinación de compuesto metálico e) y halogenuro o pseudohalogenuro f) y materiales de relleno g).

10 Además, las masas dentales de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios materiales i) de relleno adicionales, que son añadidos usualmente a tales masas. Son ejemplos de ello las sales tampón, captores de agua como por ejemplo zeolitas, anhídridos de ácido carboxílico como por ejemplo anhídrido acético, anhídrido succínico, anhídrido ftálico y anhídrido maleico y/o sales anhídras, para impedir reacciones de hidrólisis y transesterificación, captores de metales, como Quadrapure®, formadores de complejos metálicos como por ejemplo EDTA, otros formadores de pasta, tensioactivos, principios activos, sustancias que hacen posible el muestreo óptico, sustancias que dan sabor y/u olor, sustancias que hacen posible el diagnóstico, sustancias dentales (esmalte, dentina) sustancias con efecto cáustico y/o adhesivo, agentes para fluorizar, sustancias blanqueadoras, agentes para desensibilizar, promotores de adherencia, colorantes, pigmentos de color, indicadores, otros iniciadores o componentes de iniciador diferentes de los componentes c), e), f) y h), como por ejemplo peróxidos inorgánicos, perácidos inorgánicos o sus perésteres o componentes iniciadores redox y/o fotoiniciadores, estabilizantes (como antioxidantes), inhibidores de polimerización, agentes auxiliares de tixotropía así como sustancias antibacterianas.

15 La fracción de ingrediente a) en el componente A es por regla general 10-85 % en peso, preferiblemente 20-80 % en peso, de modo particular preferiblemente 30-75 % en peso.

25 La fracción de ingrediente b) en el componente A es por regla general 10-85 % en peso, preferiblemente 20-80 % en peso, y de modo particular preferiblemente 30-75 % en peso.

La fracción de ingrediente c) en el componente A es por regla general 0,5-20 % en peso y preferiblemente 2-10 % en peso.

30 La fracción de ingrediente h) en el componente A es por regla general hasta 5 % en peso y preferiblemente hasta 2 % en peso.

La fracción de ingrediente d) en el componente B es por regla general 20-85 % en peso, preferiblemente 25-80 % en peso y de modo particular preferiblemente 30-75 % en peso.

La fracción de ingrediente e) en el componente B es por regla general 1-100 ppm y preferiblemente 2-50 ppm.

35 La fracción de ingrediente f) en el componente B es por regla general 0,01-1 % en peso y preferiblemente 0,05-0,5 % en peso.

Al respecto, los datos en peso en los párrafos precedentes se refieren en cada caso al total de la masa del componente en cuestión.

40 La fracción de ingrediente g) en el componente A es por regla general 0 a 80 % en peso, referida al total de la masa del componente A, preferiblemente 10 a 70 % en peso y de modo particular preferiblemente 20 a 60 % en peso; la fracción de ingrediente g) en el componente B es por regla general 10 a 90 % en peso, referida al total de la masa del componente B, preferiblemente 15 a 70 % en peso y de modo particular preferiblemente 20 a 60 % en peso.

La fracción de ingrediente i) en los componentes A y/o B es por regla general 0 a 20 % en peso, referida al total de la masa del respectivo componente, preferiblemente 0 a 15 % en peso y de modo particular preferiblemente de 0 a 10 % en peso.

45 Se prefieren materiales dentales polimerizables, en los cuales el componente A contiene

- 10 a 85 % en peso de al menos un formador reactivo de pasta del componente a) y/o b), y

- 0,5 a 20 % en peso del componente c),

en los que los datos porcentuales se refieren al total de la masa del componente A, y en los cuales el componente B contiene

50 - 20 a 85 % en peso de componente d),

- 1 a 100 ppm de componente e) y

- 0,01 a 1 % en peso de componente f),

en los que los datos en porcentaje se refieren al total de la masa del componente B.

En los ejemplos de realización se representa una elección de formadores de pasta de acuerdo con la invención.

5 Es ventajoso en los compuestos a) y b) que tienen grupos alqueno, que durante el almacenamiento no forman polímeros por los derivados de ácido barbitúrico que tienen CH ácido o malonilsulfamidas, como es el caso para (met)acrilatos y viniléteres (véase por ejemplo DE 100 17 188 B4); sin embargo por otro lado, forman copolímeros después de la mezcla del ingrediente de acuerdo con la invención con los ésteres de ácido (met)acrílico y con ello se forman productos curados con mejores propiedades mecánicas.

10 El sistema de iniciador en base a derivados de ácido barbitúrico y/o malonilsulfamidas puede ser complementado mediante otro sistema iniciador, el cual causa la polimerización por radicales de los monómeros d). Al respecto puede tratarse por ejemplo de otros iniciadores o componentes de iniciador diferentes de los componentes c), e), f) y h), como por ejemplo de peróxidos inorgánicos, hidroperóxidos, perácidos o de iniciadores redox o de componente de iniciadores redox y/o de fotoiniciadores. Mediante la combinación de la iniciación química y fotoquímica pudieron fabricarse masas dentales con curado dual de acuerdo con la invención.

15 Como peróxidos inorgánicos son adecuados en particular peroxodisulfatos alcalinos o alcalinotérreos, en particular peroxodisulfato de sodio o potasio. Como componentes de iniciador redox son adecuados en particular toluenosulfatos alcalinos o alcalinotérreos, en particular toluenosulfato de sodio o potasio. Estos iniciadores adicionales pueden ser usados en particular en formulaciones ácidas, que son utilizadas por ejemplo como cementos que tienen autofraguado. En tales casos puede formularse ventajosamente el peroxodisulfato de sodio en el  
20 componente A y el toluenosulfato de sodio dado el caso con aditivos básicos en el componente B.

25 Como fotoiniciadores son adecuados por ejemplo  $\alpha$ -dicetonas como alcanforquinona en unión con aminas secundarias y terciarias u óxidos de mono- y bisacilfosfina, como óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-4-n-propilfenilfosfina. Sin embargo, son adecuados también otros compuestos de este tipo, como se describen en los documentos EP 0 073 413 A2, EP 0 007 508 A2, EP 0 047 902 A2, EP 0 057 474 A2 y EP 0 184 095 A2.

Se ha enfatizado de manera sorprendente que los formadores a) y/o b) de pasta reactivos que contienen grupos alqueno reactivos elegidos, pueden ser formulados con derivados de ácido barbitúrico y/o malonilsulfamidas como componente A de iniciador, sin que tenga lugar una polimerización prematura de los grupos alqueno, como se hubiera esperado a partir del estado de la técnica citado al principio.

30 De acuerdo con la invención, se propone que el componente A y componente B estén presentes en cada caso como pasta y separados espacialmente uno de otro.

35 El uso de pastas separadas espacialmente una de otra, es decir de pasta de iniciador (componente A) y de pasta base (componente B), impide durante el almacenamiento la formación prematura de radicales y con ello la polimerización de los dos componentes, que inicia de manera prematura. Además, las pastas son ventajosas para la manipulación del material dental polimerizable, puesto que estas pueden ser mezcladas meticulosamente tanto en forma manual como también mediante sistemas de automezcla (por ejemplo cartuchos dobles con cánulas de mezcla estática o dinámica), como es el caso por ejemplo para sistemas de varios componentes que se basan en polvo y líquido.

40 El componente A del material dental polimerizable de acuerdo con la presente invención es estable al almacenamiento tanto a temperatura ambiente como también a temperatura de tensión de 40 °C y en parte también a 60 °C, es decir los formadores a) y/o b) de pasta (monómeros, oligómeros, polímeros) reactivos que tienen grupos alqueno reactivos pueden formar la pasta de iniciador con derivados de ácido barbitúrico y/o malonilsulfamidas, sin que tengan lugar una polimerización prematura de los grupos alqueno bajo condiciones de almacenamiento. Una estabilidad al almacenamiento igualmente buena se establece también para el componente B del material dental polimerizable.

45 La composición de varios componentes de acuerdo con la invención es procesada mediante mezcla de los componentes individuales del material dental descrito anteriormente, hasta una masa dental capaz de polimerizar. Preferiblemente se mezcla un componente B base con un componente A catalizador en una relación de 1:2 a 20:1, de modo particular preferiblemente de 1:1 a 10:1 y de modo muy particular preferiblemente de 10:1, 5:1, 4:1, 2:1 y 1:1. Estas mezclas se distinguen por una rápida polimerización en las condiciones de la boca.

50 Después de la mezcla de la pasta de iniciador A con el componente B (pasta base) copolimerizan los formadores de pasta reactivos que tienen grupos alqueno con los monómeros u oligo-polímeros de acrilato y/o (met)acrilato presentes en la pasta, por radicales bajo condiciones que corresponden a las de la boca de un paciente (temperatura ~ 35 °C, humedad relativa del aire ~ 100 %). Al respecto se incorporan los formadores de pasta que tienen grupos alqueno, en la red que surge; esto conduce a propiedades mecánicas mejoradas del polimerizado curado.

55 El sistema de varios componentes de acuerdo con la invención es almacenado preferiblemente en empaques primarios adecuados, como aplicadores, latas, y de modo particular preferiblemente en cartuchos y bolsas tubulares, como se

describen por ejemplo en el documento EP-A-723,807, el documento EP-A-541.972, el documento WO 98/44860 A1, el documento EP-A-492.412, el documento EP-A-492.413 y el documento EP-A-956.908 y es proporcionado a la medida en el uso posterior.

5 Una forma especial de realización se refiere al uso del material dental polimerizable descrito previamente, como material de fijación, material de unión, material de construcción de muñón, principio activo de técnica dental para la fabricación de incrustaciones, de incrustaciones superiores, de chapas y dientes artificiales, como materiales de modelo, cemento dental así como materiales para coronas y puentes provisionales y permanentes. De modo muy particular preferiblemente se usa el material dental de acuerdo con la invención, para la fabricación de material para coronas y puentes, en los que bajo ellos se entienden prótesis dentales temporales y duraderas, provisionales y definitivas. De modo muy particular preferiblemente se usa el material dental de acuerdo con la invención como cemento dental, en particular como cemento dental de autofraguado.

La invención se refiere también a un material dental curado, que es obtenible mediante la mezcla de los componentes A y B descritos anteriormente, preferiblemente en la relación 1:20 a 1:1, y mediante polimerización del material dental polimerizable obtenido mediante ella.

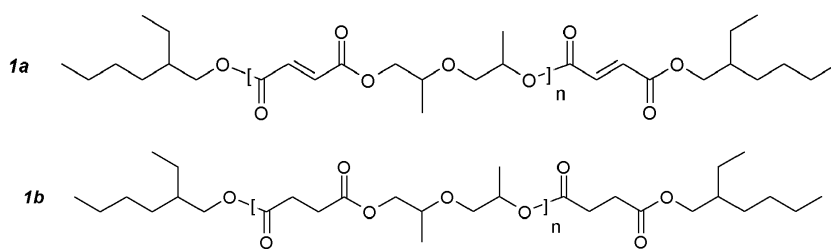
15 A partir de la siguiente descripción de ejemplos preferidos de realización resultan perfeccionamientos, ventajas y posibilidades de aplicación de la invención. Al respecto, todos los rasgos descritos, por sí o en cualquier combinación sensata, forman el objetivo de la invención, también independientemente de su resumen en reivindicaciones individuales y/o su relación correspondiente.

Los datos de porcentaje en el presente documento están definidos todos como porcentaje en peso (% en peso), en tanto no se indique de otro modo.

Los materiales dentales polimerizados para las aplicaciones mencionadas anteriormente requieren una elevada resistencia, puesto que los productos dentales curados de acuerdo con la invención por ejemplo, debido a las fuerzas de mordida que ocurren en la oclusión, tienen que ser tanto muy estables a la ruptura, como también deberían estabilizar suficientemente la relación del muñón dental. Mediante la unión de todos los ingredientes en el material dental polimerizado se alcanzan de manera significativa propiedades mecánicas mejoradas, como se aclara a continuación en la Tabla 18.

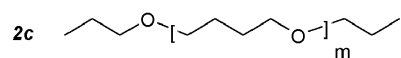
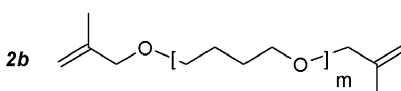
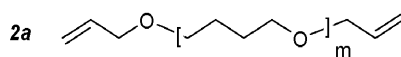
### Ejemplos

A continuación se representan las estructuras de los compuestos 1a, 2a, 2b, 3a, 4a usados en las formulaciones de acuerdo con la invención y de los compuestos 1b, 2c, 2d, 2e, 3b, 4b usados en las formulaciones no de acuerdo con la invención (= ejemplos comparativos).



$M_n = 650$   
 $M_w = 1000$

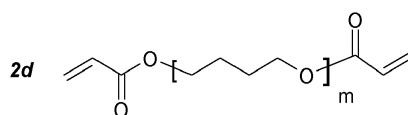
35



$m \sim 9$

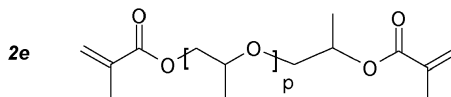
$M_n = 750$

40



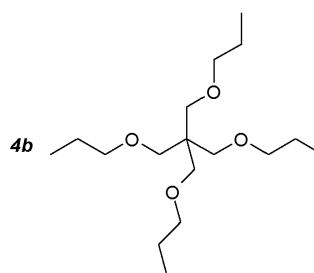
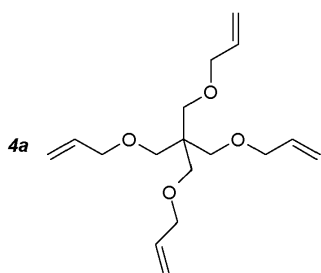
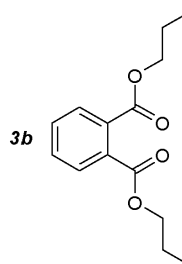
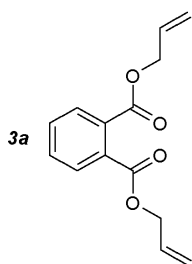
$$m \sim 9$$

$$M_n = 750$$



$$p \sim 7$$

$$M_n = 560$$



5

#### Preparación de los materiales de partida

#### 10 Hidrogenación de **1a**, **2a**, y **4a**:

Se disolvieron 100 ml de la sustancia que va a ser hidrogenada en aproximadamente 100 ml de dietiléter (abs.) y se transfirieron a un autoclave de acero de 350 ml. Después de la adición de aproximadamente 5 g de catalizador Pd/C (10% de Pd) se realizó hidrogenación con 500 kPa de presión de hidrógeno 60 °C. Para el control del avance de la reacción se separó el autoclave del suministro de hidrógeno y se observó si se incorporaba más hidrógeno (por caída de la presión había más hidrogenación). Después de 24 horas no se incorporó más hidrógeno. Después de separar por filtración el catalizador de Pd/C se concentró el producto y se examinó por espectroscopía RMN. Todos los espectros de RMN fueron tomados a temperatura ambiente con un espectrómetro Bruker DRX-250 (<sup>1</sup>H-RMN a 250 MHz, <sup>13</sup>C-RMN a 62 MHz). Los desplazamientos químicos en ppm están referidos a la respectiva señal de solvente (<sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN).

#### 20 Compuesto **1b**:

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):** δ 4,91-5,16 (m, CH(CH<sub>3</sub>)OC(O)), 3,82-4,12 (m, OCH<sub>2</sub>-CH(Et) + OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O), 3,58-3,82 (m, OCH<sub>2</sub>CH(Me)O), 3,33-3,58 (m, OCH<sub>2</sub>CH(Me)OC(O)), 2,40-2,73 (m, C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)), 1,42-1,62 (m, CH(Et)), 1,01-1,40 (m, CH(CH<sub>3</sub>)) + CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Me), 0,73-0,96 (m, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 62 MHz):** δ 172,74 (OCH(Me)OC(O)), 172,72 (CH(Et)CH<sub>2</sub>OC(O)), 172,06 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OCH<sub>2</sub>), 73,84 (CH<sub>2</sub>CH(Me)O), 71,93 (OCH<sub>2</sub>CH(Me)OC(O)), 69,94 (OCH<sub>2</sub>CH(Me)O), 67,78 (C(O)OCH<sub>2</sub>CH(Me)O), 67,47 (CH(Et)CH<sub>2</sub>O), 30,69 (CH(Et)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29,71 (CH(Me)OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29,58 (CH(Et)CH<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>2</sub>), 29,44 (CH(Et)CH<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29,40 (CH(Me)OC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 29,24 (MeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24,07 (CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 23,28 (MeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 17,27 (MeCHOCH<sub>2</sub>), 16,88 (MeCHOC(O)), 14,35 (MeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 11,29 (MeCH<sub>2</sub>CH).

25

**Compuesto 2c:**

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ 3,18-3,37 (m, OCH<sub>2</sub>), 1,39-1,57 (m, C-CH<sub>2</sub>), 0,78 (t, J=7,41, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 62 MHz): δ 72,85 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 70,91 (br, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 26,85 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 23,27 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10,93 (Me).

5 **Compuesto 4b**

<sup>1</sup>H RMN (DMSO, 250 MHz): δ 3,22-3,31 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,38-1,56 (m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0,78-0,89 (t, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (DMSO, 62 MHz): δ 72,61 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 69,45 (CCH<sub>2</sub>), 45,65 (C), 22,72 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10,77 (CH<sub>3</sub>).

10 Para la preparación de las pastas de iniciador de acuerdo con la invención se homogeneizaron los ingredientes citados en las siguientes Tablas 1, 3, 4, 8, 10, 12, 14 y 15 y se dispersaron en un molino de tres rodillos. A continuación se empacaron las pastas de iniciador en la cámara pequeña de un cartucho 10:1 del tipo Mixpac CS 050-10-06 (Sulzer), en la cámara grande se colocó la pasta base fabricada de la misma manera de acuerdo con la Tabla 17. A continuación se retiró el gas de las masas mediante centrifugación, se sellaron los cartuchos y se descargaron las masas dentales mediante un mezclador estático del tipo Mixpac MBX 3.2-16-S (Sulzer). Para la comparación, se procesaron del mismo modo y forma los ingredientes citados en las Tablas 2, 5, 6, 7, 9, 11, 13 y 16 hasta dar pastas de iniciador no de 15 acuerdo con la invención.

Se determinaron el módulo E y la resistencia a la flexión, siguiendo a EN ISO 4049 (por lo menos 8 cuerpos de prueba por medición). En la Tabla 18 se presentan los resultados.

20 Tabla 1: Ejemplo de preparación pasta de iniciador la (de acuerdo con la invención)

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
Resina <b>1a</b> de poliéster insaturada	47,00	9,40
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 μm	41,50	8,30
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	1,60
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,70

Tabla 2: Ejemplo lb de preparación pasta de iniciador (comparación, no de acuerdo con la invención)

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
Resina <b>1b</b> de poliéster saturada	47,00	9,40
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 μm	41,50	8,30
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	1,60
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,70

Tabla 3: Ejemplo IIa de preparación pasta de iniciador (de acuerdo con la invención)

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
Poli-THF-dialiléter <b>2a</b>	40,00	8,00
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	48,50	9,70
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	1,60
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,70

Tabla 4: Ejemplo IIb de preparación pasta de iniciador (de acuerdo con la invención)

5

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
Poli-THF-dimetaliléter <b>2b</b>	40,00	8,00
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	48,50	9,70
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	1,60
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,70

Tabla 5: Ejemplo IIc de preparación pasta de iniciador (comparación, no de acuerdo con la invención)

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
Poli-THF-dipropiléter <b>2c</b>	40,00	8,00
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	48,50	9,70
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	1,60
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,70

10

Tabla 6: Ejemplo II d de preparación pasta de iniciador (comparación, no de acuerdo con la invención)

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
Poli-THF-diacrilato 2d	40,00	8,00
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	48,50	9,70
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	1,60

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,70

Tabla 7: Ejemplo IIe de preparación pasta de iniciador (comparación, no de acuerdo con la invención)

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
Poly(propilenglicol)-dimetacrilato <b>2e</b>	40,00	8,00
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	48,50	9,70
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	1,60
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,70

5

Tabla 8: Ejemplo IIIa de preparación pasta de iniciador (de acuerdo con la invención)

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
Dialilftalato <b>3a</b>	41,00	8,20
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	47,50	9,50
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	1,60
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,70

Tabla 9: Ejemplo IIIb de preparación pasta de iniciador (comparación, no de acuerdo con la invención)

Ingrediente	Cantidad [% en peso]	Cantidad [g]
Dipropilftalato <b>3b</b>	41,00	8,20
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	47,50	9,50
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	1,60
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,70

10



Tabla 10: Ejemplo IVa de preparación pasta de iniciador (de acuerdo con la invención)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [%]</b>	<b>Cantidad [g]</b>
Tetraalilpentaeritriol <b>4a</b>	41,00	8,20
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	47,50	9,50
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	1,60
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,70

Tabla 11: Ejemplo IVb de preparación pasta de iniciador (comparación, no de acuerdo con la invención)

5

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [%]</b>	<b>Cantidad [g]</b>
Tetrapropilpentaeritriol <b>4b</b>	41,00	8,20
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	47,50	9,50
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	1,60
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,70

Tabla 12: Ejemplo Va de preparación pasta de iniciador con peréster (de acuerdo con la invención)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [%]</b>	<b>Cantidad [g]</b>
Resina <b>1a</b> insaturada de poliéster	46,00	4,60
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	41,50	4,15
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	0,80
HDK H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,35
Tert.-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato	1,00	0,10

10

Tabla 13: Ejemplo Vb de preparación pasta de iniciador con peréster (comparación, no de acuerdo con la invención)

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
Resina <b>1b</b> de poliéster saturada	46,00	4,60
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	41,50	4,15
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	0,80
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,35
Tert.-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato	1,00	0,10

5

Tabla 14: Ejemplo VIa de preparación pasta de iniciador con peréster (de acuerdo con la invención)

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
Poli-THF-dialiléter <b>2a</b>	39,00	3,90
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	48,50	4,85
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	0,80
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,35
Tert.-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato	1,00	0,10

Tabla 15: Ejemplo VIb de preparación pasta de iniciador con peréster (de acuerdo con la invención)

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
Poli-THF-dimetilaliléter <b>2b</b>	39,00	3,90
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	48,50	4,85
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	0,80
HDK® H2000 <sup>1)</sup>	3,50	0,35
Tert.-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato	1,00	0,10

10

Tabla 16: Ejemplo VIc de preparación pasta de iniciador con peréster (comparación, no de acuerdo con la invención)

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
Poli-THF-dipropiléter <b>2c</b>	39,00	3,90
Polvo de vidrio de bario, no silanizado 1,5 µm	48,50	4,85
Acido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico	8,00	0,80
HDK® H2000 1)	3,50	0,35
Tert.-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoat	1,00	0,10

5

Tabla 17: Ejemplo VII de preparación pasta base

Ingrediente	Cantidad [%]	Cantidad [g]
Bisfenol-A-di(met)acrilat (4EO) etoxilado	42,50	85,00
Uretanodi(met)acrilato alifático	13,50	27,00
Polvo de vidrio de bario 1,5 µm, (met)acril-silanizado	36,58	73,16
Aerosil DT4 <sup>2)</sup>	7,00	14,00
4-Hidroxianisol	0,10	0,20
Di(met)acrilato de cobre (II) en hidroxietil-(met)acrilato (solución al 1 %)	0,12	0,24
Cloruro de dodeciltrimetilamonio	0,20	0,40

<sup>1)</sup> El ingrediente HDK® H2000 es un ácido silícico pirógeno con modificación de superficie con grupos trimetilsiloxi, con un contenido de carbono de 2,5 % y una superficie BET específica de 140 m<sup>2</sup>/g (de acuerdo con DIN 66131 y DIN 66132), que es obtenible bajo este nombre, de Wacker-Chemie GmbH, Munich, D.

<sup>2)</sup> El ingrediente Aerosil DT4 es un dióxido de silicio hidrófobo metacril-silanizado, que es obtenible bajo este nombre de la compañía Evonik Degussa GmbH, Frankfurt a.M., D.

Tabla 18: Resultados de productos curados a partir de mezclas de pasta base de acuerdo con la Tabla 17 y diferentes pastas de iniciador

Número de pasta de iniciador	Módulo E <sup>1)</sup> [MPa]	Res. a la flexión <sup>1)</sup> [MPa]
<b>Ia</b>	3.391±87	104±4
<b>Ib</b>	3.107±147	94±5
<b>IIa</b>	3.775±158	109±7
<b>IIb</b>	3.411±143	100±1
<b>IIc</b>	2.901±117	84±3
<b>IId</b>	2)	2)
<b>IIe</b>	2)	2)
<b>IIIa</b>	4.034±184	111±6
<b>IIIb</b>	3.268±143	95±4
<b>IVa</b>	4.023±100	109±5
<b>IVb</b>	2.981±135	88±4
<b>Va</b>	4.963±70	139±3
<b>Vb</b>	4.627±107	130±6
<b>VIa</b>	4.736±168	134±6
<b>VIb</b>	5.160±265	145±3
<b>VIc</b>	4.381±158	120±7
<sup>1)</sup> Desviación como $\sigma$ (desviación estándar) <sup>2)</sup> La pasta de iniciador curó prematuramente como componente individual y por ello no fue estable al almacenamiento		

- 5 A partir de la Tabla 18 se reconoce que, en comparación con los materiales dentales conocidos con formadores no reactivos de pasta (es decir sin grupos alqueno), como se describen en el estado de la técnica, los materiales dentales polimerizables con formadores reactivos de pasta de acuerdo con la presente invención, alcanzan propiedades mecánicas significativamente mejores después de la polimerización en el producto final. Esto está documentado por ejemplo mediante resistencias a la flexión y módulos E más elevados, en el ensayo de flexión en tres puntos.
- 10 Para la investigación de la estabilidad al almacenamiento se almacenaron los cartuchos Ia, Ib, IIa, IIb, IIc, IId, IIe, IIIa, IIIb, IVa y IVb a 60 °C, 37 °C, y temperatura ambiente. Mientras el contenido de todos los cartuchos Ia, Ib, IIa, IIb, IIc, IIIa, IIIb, IVa y IVb después de un tiempo de almacenamiento de 4 semanas era pastoso y después de la descarga mediante un mezclador estático curó en el tiempo esperado, en los cartuchos IId y IIe se observó un curado prematuro del material. El contenido de los cartuchos almacenados a 60 °C curó ya después de 3 horas (IId) o después de 1 hora (IIe), el de los cartuchos almacenados a 37 °C curó después de 24 horas (IId) o después de 5 horas (IIe) y el de los cartuchos almacenados a temperatura ambiente curó después de 2 días (IId) o después de 22 horas (IIe).

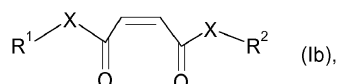
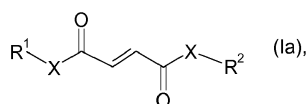
Los cartuchos Va, Vb, VIa, VIb y VIc con perésteres como ingredientes fueron almacenados 37 °C y temperatura

ambiente. En todos los casos, después de un tiempo de almacenamiento de 4 semanas el contenido era pastoso y curó después de la descarga mediante un mezclador estático, en el tiempo esperado. Las formulaciones de acuerdo con la invención mostraron propiedades mecánicas significativamente mejores.

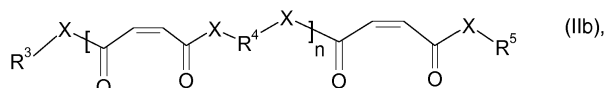
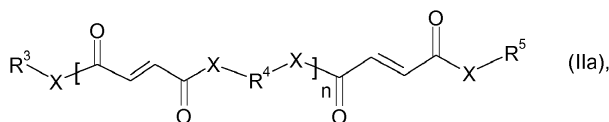
## REIVINDICACIONES

1. Material dental polimerizable que contiene al menos un componente A en forma de pasta y al menos un componente B en forma de pasta, en el que el componente A contiene por lo menos un iniciador de la polimerización c) por radicales, elegido de entre el grupo de los derivados de ácido barbitúrico y/o las malonilsulfamidas y en el que el componente B contiene por lo menos un compuesto d) orgánico que comprende radicales éster de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, por lo menos un compuesto e) metálico y por lo menos un compuesto f) de halogenuro y/o pseudohalogenuro, en el que el ingrediente e) es un compuesto metálico, que es elegido de entre el grupo de las sales de los metales del tercero y cuarto grupos principales así como del primero a octavo grupos secundarios del Sistema Periódico de Elementos, incluyendo los lantánidos y/o los complejos metálicos, en el que el ingrediente f) es un halogenuro o un pseudohalogenuro con cationes metálicos de metales del primero y segundo grupos principales del sistema periódico, cationes amonio o fosfonio, **caracterizado porque** el componente A como formador reactivo de pasta contiene por lo menos un compuesto a) orgánico derivado de ácido maleico y/o de ácido fumárico, que aparte de los grupos derivados de ácido maleico y/o de ácido fumárico no exhibe otros grupos con insaturación etilénica, y/o por lo menos un compuesto b) que comprende por lo menos un radical alilo y/o metalilo y dado el caso unidades derivadas de ácido maleico y/o ácido fumárico que, aparte de los grupos con insaturación etilénica mencionados anteriormente, no exhibe otros grupos con insaturación etilénica.

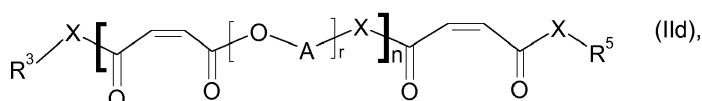
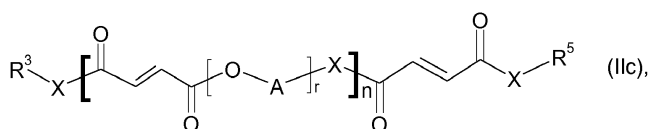
2. Material dental polimerizable de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el ingrediente a) contiene por lo menos un compuesto orgánico que exhibe radicales diéster de ácido maleico y/o de ácido fumárico o que exhibe radicales diamida de ácido maleico y/o de ácido fumárico, en particular un compuesto orgánico de las fórmulas Ia, Ib, IIa, IIb y en particular las fórmulas IIc o IId



25



30



en las que X es oxígeno o un grupo  $-\text{NR}^6$ ,

35  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^5$  son independientemente uno de otro alquilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o heterociclilo, que dado el caso exhiben uno o varios sustituyentes,

$\text{R}^4$  es alquileno, alquilenglicoléter, cicloalquileno, alquilcicloalquileno, arileno, alquilarileno, aralquileno o heterociclileno, que dado el caso exhibe uno o varios sustituyentes,

A =  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$  o  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,

40  $\text{R}^6$  es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo, arilo, alquilarilo, aralquilo o heterociclilo,

n es un número entero de 1 a 50, y

r es un número entero de 1 a 100.

3. Material dental polimerizable de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** uno o varios de los radicales R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> exhiben sustituyentes con funciones ácido, en particular grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico, grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido carboxílico así como sus anhídridos, o porque uno o varios de los radicales R<sup>1</sup> a R<sup>5</sup> exhiben sustituyentes con funciones ácido y grupos hidroxilo como sustituyentes o porque como ingrediente a) se usan mezclas de compuestos de las fórmulas Ia, Ib, IIa, IIb, IIc y/o IId con grupo funcional ácido e hidroxilo.

4. Material dental polimerizable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el ingrediente b) es un compuesto que contiene radicales aliléter y/o metaliléter y que además no exhibe otros grupos con insaturación etilénica, en particular es un compuesto de la fórmula III



en la que R<sup>7</sup> es un radical con m valencias, que dado el caso exhibe uno o varios sustituyentes,

R<sup>8</sup> es un grupo -CH<sub>2</sub>-CR<sup>9</sup>=CH<sub>2</sub>,

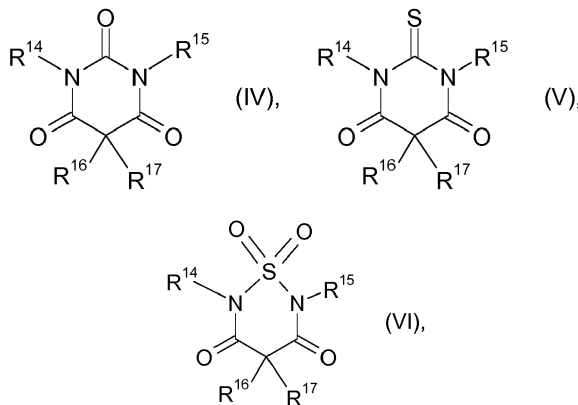
R<sup>9</sup> es hidrógeno o metilo,

m es un número entero de 1 a 12, y

Y es elegido de entre el grupo de los enlaces, lentes o un radical divalente.

5. Material dental polimerizable de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** el radical R<sup>7</sup> exhibe sustituyentes con funciones ácido, en particular grupos ácido fosfórico, grupos ácido fosfónico, grupos ácido sulfónico y/o grupos ácido carboxílico así como sus anhídridos, o porque el radical R<sup>7</sup> exhibe sustituyentes con funciones ácido y grupos hidroxilo como sustituyentes o porque como ingrediente b) se usan mezclas de compuestos de la fórmula III con grupo funcional ácido e hidroxilo.

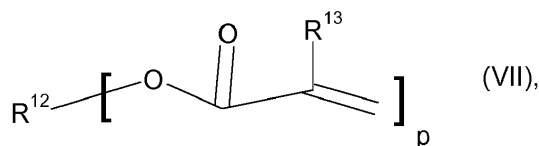
6. Material dental polimerizable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el ingrediente c) es elegido de entre el grupo de los compuestos de las fórmulas IV, V o VI



en las que R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup> son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, aralquilo y heterociclilo, teniendo como condición que por lo menos uno de los radicales R<sup>16</sup> o R<sup>17</sup> sea hidrógeno, y

R<sup>14</sup> y R<sup>15</sup> son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo, alqueno, cicloalquilo, arilo, aralquilo y heterociclilo, en particular del grupo de los derivados de ácido barbitúrico de la fórmula IV, en la que R<sup>14</sup> y/o R<sup>16</sup> o R<sup>17</sup> son independientemente uno de otro alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo.

7. Material dental polimerizable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el ingrediente d) es un compuesto orgánico de la fórmula VII,



en la que R<sup>12</sup> es un radical orgánico con p valencias, que dado el caso exhibe uno o varios sustituyentes, R<sup>13</sup> es

hidrógeno o metilo, y p es un número entero de 1 a 12.

8. Material dental polimerizable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el ingrediente e) comprende aniones derivados de ácidos carboxílicos, en particular del ácido acrílico o del ácido metacrílico, de modo particular preferiblemente sales de cobre, hierro, estaño, cromo, manganeso, cobalto, zinc, níquel, las tierras raras, y de aluminio, o de los complejos de metales del tercero y cuarto grupos principales así como del primero a octavo grupos secundarios del sistema periódico de elementos, incluyendo los lantánidos, con ligandos derivados de acetilacetato, de modo particular preferiblemente complejos de cobre, hierro, estaño, cromo, manganeso, cobalto, zinc, níquel, las tierras raras y de aluminio, y en el que el ingrediente e) es de modo muy particular preferiblemente un compuesto de cobre, en particular acetilacetato de cobre, naftenato de cobre, metacrilato de cobre, acrilato de cobre, acetato de cobre, oleato de cobre, etilhexanoato de cobre o cilohexilbutirato de cobre.

9. Material dental polimerizable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el ingrediente f) comprende cationes amonio o fosfonio con radicales orgánicos incluyendo los hidrohalegenuros de aminas, de modo muy particular preferiblemente un cloruro, bromuro o yoduro, que como catión exhibe un catión metálico, en particular un catión de litio o un catión de sodio, o un catión amonio o un catión fosfonio o un tiocianato, isotiocianato, cianato o isocianato, que como catión exhibe un catión de litio o un catión de sodio o un catión amonio o un catión fosfonio o un hidrohalegenuro de una amina terciaria, y en el que el ingrediente f) es elegido de modo muy particular preferiblemente de halegenuros de litio, de amonio o de fosfonio o sus hidrohalegenuros.

10. Material dental polimerizable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el componente A y/o B contiene adicionalmente por lo menos un material g) de relleno que está presente preferiblemente en el componente A en una cantidad de 0 a 80 % en peso y en el componente B en una cantidad de 10 a 90 % en peso, referida al total de la masa del respectivo componente.

11. Material dental polimerizable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el componente A y/o B contiene adicionalmente por lo menos un peróxido h) orgánico, el cual está presente preferiblemente en una cantidad de hasta 5 % en peso, referida al total de la masa de los componentes A y/o B, en el que el componente h) es elegido de modo particular preferiblemente de entre el grupo de los peroxiésteres de ácido carboxílico y/o de ácido carbónico y/o peracetales, de modo muy particular preferiblemente de entre el grupo de tert-butilperoxi-3,5,5-trimetil-hexanoato, tert-butilperoxi-benzoato, tert-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato o combinaciones de dos o varios de ellos.

12. Material dental polimerizable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el componente A contiene

a) 10 a 85 % en peso de al menos un formador reactivo de pasta de los componentes a) y/o b), y

b) 0,5 a 20 % en peso del componente c),

en el que los datos de porcentaje se refieren a la masa total del componente A, y porque el componente B contiene

c) 20 a 85 % en peso de componente d),

d) 1 a 100 ppm de componente e)

e) 0,01 a 1 % en peso de componente f),

en el que los datos de porcentaje se refieren al total de la masa del componente B.

13. Material dental polimerizable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el material dental en los componentes A y/o B contiene uno o varios aditivos i), preferiblemente sales tampón, captosres de agua, captosres de metales, formadores de complejos metálicos, otros formadores de pasta, tensioactivos, principios activos, sustancias que hacen posible el muestreo óptico, sustancias que dan sabor y/u olor, sustancias que hacen posible el diagnóstico, sustancias dentales, sustancias con efecto cáustico y/o adhesivo, agentes para fluorizar, sustancias blanqueadoras, agentes para desensibilizar, promotores de adherencia, colorantes, pigmentos de color, indicadores, otros iniciadores o componentes de iniciador diferentes de los componentes c), e), f) y h), estabilizantes, inhibidores de polimerización, agentes auxiliares de tixotropía así como sustancias antibacterianas o combinación de dos o varios de ellos.

14. Material dental curado, obtenible mediante mezcla de los componentes A y B de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en la relación 1:20 a 1:1 y mediante polimerización del material dental polimerizable obtenido mediante ello.

15. Uso del material dental polimerizable o del material dental polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, como material de fijación, material de unión, material de construcción de muñón, principio activo de técnica dental para la fabricación de incrustaciones, de incrustaciones superiores, de chapas y dientes artificiales, como materiales de modelo, cemento dental así como materiales para coronas y puentes provisionales y permanentes, en particular para la fabricación de material para coronas y puentes, o para uso como cemento dental o aplicación del



material dental polimerizable o del material dental polimerizado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, para la fabricación de un material de relleno, un material para sellar fisuras o un material para sellar el canal de la raíz.