

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 228**

51 Int. Cl.:

A61K 6/083 (2006.01)

A61K 6/027 (2006.01)

A61K 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2013 PCT/JP2013/006945**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14083842**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2013 E 13857989 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 2926796**

54 Título: **Composición curable dental y resina compuesta fluida dental**

30 Prioridad:

30.11.2012 JP 2012262884

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

25.03.2020

73 Titular/es:

**KURARAY NORITAKE DENTAL INC. (100.0%)
1621, Sakazu, Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**KAMEYA, TAKEHIRO;
ISHINO, HIROSHIGE y
TSUJI, AKIKO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

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

ES 2 750 228 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

Composición curable dental y resina compuesta fluida dental

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un material dental capaz de servir como sustituto de una parte o la totalidad de un diente natural en el campo de la odontología, particularmente una composición dental curable que se puede usar adecuadamente como una resina compuesta fluida dental.

10

Antecedentes de la técnica

Las composiciones curables dentales compuestas de un monómero polimerizable, un relleno y un iniciador de polimerización se denominan resinas compuestas, y son los materiales dentales usados más ampliamente hoy en día como materiales para restaurar porciones perdidas de dientes o dientes con caries. Las resinas compuestas, cuando están en forma de un producto curado que ha sufrido polimerización y curado, deben tener características tales como resistencia mecánica suficiente para la sustitución de dientes naturales, capacidad de pulido para obtener un brillo comparable al de los dientes naturales y retención de brillo. Cuando están en forma de una pasta que aún no se ha polimerizado y curado, deben tener características tales como la conformabilidad y las propiedades de manipulación apropiadas para el funcionamiento de las cavidades de llenado mediante el uso de un instrumento dental.

En los últimos años, también se han desarrollado resinas compuestas llamadas resinas compuestas fluidas, que tienen una alta fluidez antes de ser polimerizadas y curadas. Las resinas compuestas fluidas se usan en forma de pasta para un tratamiento en el que se llena una cavidad con la pasta inyectando la pasta directamente a través de una aguja que tiene un orificio con un diámetro menor que el de la cavidad y se une a la punta de un recipiente (jeringa) que contiene la pasta. Las resinas compuestas fluidas hacen posible realizar la operación de llenado simplemente alimentando una pasta en una cavidad desde una jeringa, y de ese modo permiten una reducción en el tiempo de tratamiento. Por lo tanto, el uso de resinas compuestas fluidas se está generalizando cada vez más en la práctica clínica.

Para que una composición dental curable funcione como una resina compuesta fluida, se requiere que la composición dental curable no solo tenga niveles suficientes de resistencia mecánica, capacidad de pulido y retención de brillo que se requieren de resinas compuestas comunes cuando está en la forma de un producto curado, pero también para exhibir un nivel de capacidad de fluidez característico de las resinas compuestas fluidas cuando está en forma de una pasta; es decir, se requiere una pasta de la composición dental curable que tenga un nivel de consistencia apropiado para la descarga a través de una aguja unida a la punta de una jeringa y para exhibir un nivel de propiedades de conformabilidad y de manipulación después de la descarga a través de la aguja. Lo que tiene la mayor influencia en estas características requeridas es el relleno contenido en la composición dental curable. Sin embargo, estas características requeridas están relacionadas entre sí. Es decir, cambiar el relleno para mejorar una de las características conduce al deterioro de otra de las características. Por lo tanto, es difícil lograr altos niveles de las características requeridas en conjunto. Con este fin, se han realizado diversos intentos hasta el momento.

Por ejemplo, la literatura de patente 1 describe una composición dental curable destinada principalmente a usarse como una resina compuesta fluida. La composición dental curable es una mezcla de un monómero polimerizable con dos tipos de rellenos, uno de los cuales consiste en partículas inorgánicas de forma irregular que tienen un diámetro promedio de partículas de 1.0 a 5.0 μm y tratadas en la superficie con un agente de acoplamiento de silano que tiene una estructura particular, y el otro que consiste en partículas finas inorgánicas que tienen un diámetro promedio de partículas de 0.01 a 0.10 μm y tratadas en la superficie con un agente de acoplamiento de silano que tiene una estructura particular. La composición dental curable tiene buena conformabilidad y consistencia cuando está en forma de pasta, y tiene una excelente resistencia mecánica cuando está en forma de un producto curado. Sin embargo, como resultado del estudio de los presentes inventores, se ha encontrado que la composición dental curable de la Literatura de Patente 1 tiene margen de mejora en términos de capacidad de pulido y retención de brillo.

Los materiales dentales o composiciones dentales que se pueden usar como una resina compuesta y que contienen una combinación de dos tipos de rellenos tratados en la superficie que tienen diferentes diámetros de partículas se describen en la Literatura de Patente 2 a 4. Sin embargo, la Literatura de Patente 2 a 4 no incluye ninguna divulgación con respecto a las resinas compuestas fluidas, y los materiales o composiciones discutidos en los ejemplos de la Literatura de Patente 2 a 4 son aquellos que, en forma de pasta, no tienen un nivel apropiado de fluidez como una resina compuesta fluida o aquellos que tienen margen de mejora en términos de capacidad de pulido, retención de brillo, etc.

65 Lista de citas

Literatura de patentes

Literatura de Patente 1: WO 2008/093596 A1

Literatura de Patente 2: JP 2002-518309 A

5

Literatura de Patente 3: WO 2002/05752 A1

Literatura de Patente 4: WO 2011/074222 A1

10 Resumen de la invención

Problema técnico

15 En tales circunstancias, la presente invención tiene como objetivo proporcionar una composición dental curable adecuada como una resina compuesta fluida. La composición dental curable, cuando está en forma de un producto curado, tiene una excelente resistencia mecánica, capacidad de pulido y retención de brillo, y, en forma de pasta, tiene una consistencia apropiada para la descarga a través de una aguja unida a la punta de una jeringa y exhibe buenas propiedades de conformabilidad y manejo después de la descarga a través de la aguja.

20 Solución al problema

La presente invención es una composición dental curable que incluye:

un monómero (A) polimerizable;

25

partículas (B) inorgánicas de forma irregular que tienen un diámetro promedio de partículas de 0.1 a 0.3 μm y tratadas en la superficie con un agente (a) de acoplamiento de silano representado por la fórmula (1) a continuación (en la que R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^2 representa un grupo hidrolizable, R^3 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, p es un número entero de 2 o 3, y q es un número entero de 8 a 13); y

30

partículas (C) ultrafinas inorgánicas que tienen un diámetro promedio de partículas de 5 a 50 nm y tratadas en la superficie con un agente (b) de acoplamiento de silano representado por una fórmula que es la misma que la fórmula (1) que representa el agente (a) de acoplamiento de silano excepto que q es un número entero de 1 a 6,

35

la composición dental curable que contiene 92.5 a 98% en peso de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular y 2 a 7.5% en peso de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas en relación con la cantidad total de partículas inorgánicas,

40

la composición dental curable que tiene una consistencia de 25 a 55 mm.



45 En una realización preferida de la composición dental curable de la presente invención, el monómero (A) polimerizable tiene un índice de refracción después de la polimerización de 1.52 a 1.58, las partículas (B) inorgánicas de forma irregular tienen un índice de refracción de 1.52 a 1.58, y las partículas (C) ultrafinas inorgánicas tienen un índice de refracción de 1.43 a 1.50.

50 La composición dental curable de la presente invención contiene preferiblemente de 25 a 50 partes en peso del monómero (A) polimerizable por 100 partes en peso de la cantidad total de partículas inorgánicas.

55 En una realización preferida de la composición dental curable de la presente invención, las partículas (C) ultrafinas inorgánicas están presentes en forma de partículas aglomeradas, y las partículas aglomeradas tienen un diámetro promedio de partículas de 1 a 10 μm .

La presente invención también es un paquete que incluye un recipiente que contiene la composición dental curable anterior y una punta de aguja para que se una a una punta del recipiente.

60 Efectos ventajosos de la invención

La composición dental curable de la presente invención, cuando está en forma de un producto curado, tiene una excelente resistencia mecánica, capacidad de pulido y retención de brillo, y, en forma de pasta, tiene una consistencia apropiada para la descarga a través de una aguja se une a la punta de una jeringa y exhibe buenas propiedades de conformabilidad y manipulación después de la descarga a través de la aguja. Por lo tanto, la composición dental curable es apropiada como una resina compuesta fluida.

65

Descripción de realizaciones

Una resina compuesta convencional usada como composición dental curable no puede, debido a la alta viscosidad de la composición, inyectarse directamente desde un recipiente que contiene la composición para llenar una cavidad de un diente. Por lo general, cuando la operación de llenado de dientes se realiza usando la composición, se saca una cantidad apropiada de la composición del recipiente, luego se carga en una cavidad por medio de un dispositivo de llenado dental, tal como un instrumento dental, formado en una forma que se ajusta a la cavidad, y curado. Por el contrario, una resina compuesta desarrollada recientemente usada para la operación de llenado de dientes es una composición que se inyecta para llenar una cavidad directamente a través de una aguja que tiene un orificio con un diámetro menor que el de la cavidad y se une a la punta de un recipiente (jeringa) que contiene la composición y que luego se forma y cura. La última se denomina "resina compuesta fluida" en la presente descripción.

Se han usado generalmente dos tipos de resinas compuestas fluidas que difieren en consistencia. En la presente descripción, como es habitual en el campo de los materiales dentales, un tipo de resina compuesta fluida cuya consistencia se ha establecido relativamente baja para mejorar su conformabilidad se conoce como un tipo de "bajo flujo", mientras que un tipo de resina compuesta fluida cuya consistencia se ha establecido relativamente alta para reducir ligeramente su conformabilidad y asegurar que su fluidez se denomine tipo de "alto flujo".

Primero, se describirá un monómero (A) polimerizable, partículas (B) inorgánicas de forma irregular y partículas (C) ultrafinas inorgánicas, que son componentes esenciales de la composición dental curable de la presente invención.

Monómero polimerizable (A)

Como el monómero (A) polimerizable usado en la presente invención, se puede usar un monómero polimerizable comúnmente conocido sin ninguna limitación. Se puede usar un monómero o una mezcla de dos o más monómeros como el monómero (A) polimerizable. El monómero (A) polimerizable tiene un índice de refracción después de la polimerización de preferiblemente 1.52 a 1.58, más preferiblemente de 1.525 a 1.58, incluso más preferiblemente de 1.53 a 1.58, porque en estos casos el índice de refracción puede hacerse fácilmente cerca del índice de refracción de partículas (B) inorgánicas de forma irregular. En la presente descripción, el "índice de refracción" se refiere a un índice de refracción medido con un refractómetro Abbe a 25°C. Además, el "índice de refracción después de la polimerización" del monómero (A) polimerizable se refiere al índice de refracción de un polímero del monómero (A) polimerizable. Para obtener un valor deseado del índice de refracción después de la polimerización del monómero (A) polimerizable, solo es necesario seleccionar un solo tipo de monómero polimerizable o mezclar varios tipos de monómeros polimerizables que tienen diferentes índices de refracción en proporciones apropiadas mientras se toma teniendo en cuenta el hecho de que un polímero de un monómero polimerizable generalmente tiende a tener un índice de refracción ligeramente mayor que el monómero polimerizable.

Como el monómero (A) polimerizable, se usa adecuadamente un monómero polimerizable por radicales. Los ejemplos específicos del monómero polimerizable por radicales usado como el monómero (A) polimerizable incluyen: ésteres de ácido α -cianoacrílico, ácido (met)acrílico, ácido acrílico α -halogenado, ácido crotonico, ácido cinámico, ácido sórbico, ácido maleico y ácido itacónico; (met)acrilamida; derivados de (met)acrilamida; ésteres de vinilo; éteres de vinilo; derivados de mono-N-vinilo; y derivados de estireno. Entre estos, se prefieren los ésteres de ácido (met)acrílico y los derivados de (met)acrilamida, y son más preferidos los ésteres de ácido (met)acrílico. En la presente invención, la frase "(met)acrilato" pretende abarcar tanto "metacrilato" como "acrilato".

A continuación, se proporcionan ejemplos del monómero polimerizable que es un éster de ácido (met)acrílico o un derivado de (met)acrilamida.

(I) (met)acrilatos monofuncionales y derivados de (met)acrilamida monofuncionales

Los ejemplos incluyen metil (met)acrilato, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de laurilo, 2,3-dibromopropil (met)acrilato, 2-hidroxietil (met)acrilato, 6-hidroxihexil (met)acrilato, 10-hidroxidecil (met)acrilato, mono(met)acrilato de propilenglicol, glicerina mono(met)acrilato, eritritol mono(met)acrilato, N-metilol (met)acrilamida, N-hidroxietil (met)acrilamida, N-(dihidroxietil) (met)acrilamida, bromuro de (met)acrililoiloxidodecilpiridinio, cloruro de (met)acrililoiloxidodecilpiridinio, cloruro de (met)acrililoilohexadecilpiridinio y cloruro de (met)acrililoiloxdecilamonio.

(II) (met)acrilatos difuncionales

Los ejemplos incluyen di (met)acrilato de etilenglicol, di (met)acrilato de trietilenglicol, di (met)acrilato de propilenglicol, di (met)acrilato de neopentilglicol, di (met)acrilato de 1,6 - hexanodiol, di (met)acrilato de 1, 10-decanodiol, 2,2-bis [4- [3- (met)acrililoiloxi-2-hidroxipropoxi] fenil] propano (generalmente llamado "Bis-GMA"), 2,2-bis [4- (met)acrililoiloxietoxifenil] propano, 2,2-bis [4- (met)acrililoiloxipolietoxifenil] propano, 1,2-bis [3- (met)acrililoiloxi-2-hidroxipropoxi] etano, pentaeritritol di (met)acrilato y [2,2,4-trimetilhexametileno bis(2-carbamiloiloxietil)] dimetacrilato (generalmente llamado "UDMA").

(III) (met)acrilatos tri o superiores funcionales

Los ejemplos incluyen (met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloetano, tri(met)acrilato de tetrametilolmetano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa (met) acrilato de dipentaeritritol, N, N'-(2,2,4-trimetilhexametileno) bis [2-(aminocarboxi)propano-1,3-diol] tetrametacrilato, y 1,7-diacriloiloxi-2,2,6,6-tetraacriloiloximetil- 4-oxiheptano.

Entre los monómeros polimerizables mencionados anteriormente, los siguientes se usan preferiblemente como el monómero (A) polimerizable en la presente invención en términos del índice de refracción después de la polimerización y las propiedades de manipulación de la pasta resultante: di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, 2,2-bis[4-[3-(met)acriloiloxi-2-hidroxipropoxi]fenil]propano, 2,2-bis[4-(met)acriloiloxipolietoxifenil]propano, [2,2,4-trimetilhexametileno bis(2-carbamoiloxietil)] dimetacrilato, y N,N'-(2,2,4-trimetilhexametileno)bis[2-(aminocarboxi)propano-1,3-diol] tetrametacrilato.

Adicionalmente, en términos de facilidad de ajuste del índice de refracción después de la polimerización y las propiedades de manipulación de la pasta resultante, es preferible que, cuando se supone que la cantidad del monómero (A) polimerizable total sea de 100 partes en peso, el monómero (A) polimerizable contiene: 40 a 85 partes en peso de 2,2-bis[4-(met)acriloiloxipolietoxifenil] propano; 10 a 50 partes en peso de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol y di(met)acrilato de 1,10-decanodiol; y de 0 a 25 partes en peso de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 2,2-bis[4-[3-(met)acriloiloxi- 2-hidroxipropoxi]fenil]propano, [2,2,4-trimetilhexametileno bis(2-carbamoiloxietil)] dimetacrilato, y N,N'-(2,2,4-trimetilhexametileno)bis[2-(aminocarboxi)propano-1,3-diol] tetrametacrilato.

El contenido del monómero (A) polimerizable es preferiblemente de 25 a 50 partes en peso, más preferiblemente de 28 a 47 partes en peso, y aún más preferiblemente de 30 a 45 partes en peso, por 100 partes en peso de la cantidad total de partículas inorgánicas. El contenido de menos de 25 partes en peso puede conducir a una situación en la que la pasta resultante tiene una consistencia demasiado baja para usar como resina compuesta fluida, y no puede extrudirse cuando se descarga de una jeringa a través de una aguja debido a una fuerza de descarga demasiado alta. El contenido de más de 50 partes en peso puede conducir a una situación en la que la cantidad de partículas inorgánicas es insuficiente, con el resultado de que no se puede obtener una composición dental curable que muestre suficiente resistencia mecánica. La "cantidad de partículas inorgánicas totales" se refiere a la suma de las cantidades de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular, las partículas (C) ultrafinas inorgánicas y las partículas de material inorgánico añadidas opcionalmente que no sean las partículas (B) inorgánicas de forma irregular y las partículas (C) ultrafinas inorgánicas.

En la presente invención, la viscosidad del monómero (A) polimerizable es preferiblemente de 20 a 400 mPa*s, y más preferiblemente de 40 a 200 mPa*s a 40 °C, para que la resina compuesta fluida resultante tenga propiedades de manipulación apropiadas para inyección directa. Cuando se usan dos o más tipos de monómeros polimerizables, la viscosidad de los monómeros polimerizables totales se puede expresar como un promedio ponderado de las viscosidades de los monómeros polimerizables. El promedio de las viscosidades es preferiblemente de 20 a 400 mPa*s, y más preferiblemente de 40 a 200 mPa*s a 40 °C. La viscosidad del monómero (A) polimerizable se puede medir, por ejemplo, con un viscosímetro de placa cónica (por ejemplo, un viscosímetro TV-30 fabricado por Toki Sangyo Co., Ltd.).

Partículas inorgánicas de forma irregular (B)

Las partículas (B) inorgánicas de forma irregular usadas en la presente invención son partículas de forma irregular tratadas en la superficie con un agente (a) de acoplamiento de silano que tiene una cadena de alquilo larga y representada por la fórmula (1) a continuación, y tienen un diámetro promedio de partículas de 0.1 a 0.3 μm.



En la fórmula, R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R² representa un grupo hidrolizable, R³ representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, p es un número entero de 2 o 3, y q es un número entero de 8 a 13.

Si se usan partículas inorgánicas esféricas, la resistencia mecánica del producto curado se reducirá, ya que tienen un área superficial específica reducida y, por lo tanto, disminuyen las propiedades de unión al monómero polimerizable, en comparación con las partículas de forma irregular. Por lo tanto, en la presente invención, las partículas (B) inorgánicas tienen formas irregulares.

Si el diámetro promedio de partículas de las partículas de forma irregular es inferior a 0.1 μm, aunque la capacidad de pulido de un producto curado de la composición puede ser suficiente, es probable que la consistencia de una pasta de la composición sea baja, y no se puede obtener una pasta con una consistencia de 25 a 50 mm apropiada

para usar como resina compuesta fluida. Adicionalmente, aumentar el contenido de relleno es difícil, lo que conduce a una reducción en la resistencia mecánica. Si el diámetro promedio de partículas es superior a 0.3 μm , aunque se puede obtener una resistencia mecánica suficiente, se reducirá la capacidad de pulido. En particular, la capacidad de pulido a largo plazo, es decir, la retención de brillo, que es importante para la práctica clínica, se reducirá pronto si el diámetro promedio de partículas es superior a 0.3 μm . En la práctica clínica, no se prefiere pulir el producto curado durante un período de tiempo prolongado (1 minuto o más por diente) para obtener un buen brillo porque tal pulido aumenta el tiempo de tratamiento; sin embargo, si el diámetro promedio de partículas es superior a 0.3 μm , la capacidad de pulido para restaurar el brillo inicial se reducirá y, por lo tanto, se requerirá un largo tiempo de tratamiento. En términos de resistencia mecánica, capacidad de pulido y retención de brillo del producto curado y las propiedades de manipulación de la pasta, el diámetro promedio de partículas de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular es preferiblemente de 0.12 a 0.25 μm , y más preferiblemente de 0.15 a 0.2 μm . El diámetro promedio de partículas de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular se puede determinar mediante dispersión por difracción láser. Específicamente, por ejemplo, el diámetro promedio de partículas se puede medir usando un analizador de tamaño de partícula de difracción láser (SALD-2100 fabricado por Shimadzu Corporation) y usando una solución acuosa de hexametáfosfato de sodio al 0.2% como medio de dispersión.

Se sabe que, en general, el tratamiento de las superficies de partículas inorgánicas con un agente de acoplamiento de silano provoca la hidrofobización de las superficies de las partículas inorgánicas y, proporciona, así una mejora en la afinidad por un monómero polimerizable, haciendo de este modo posible aumentar el contenido de las partículas inorgánicas en la composición. Incluso si las partículas (B) inorgánicas de forma irregular que tienen un diámetro promedio de partículas de 0.1 a 0.3 μm se tratan superficialmente con un agente de acoplamiento de silano que tiene una cadena de alquilo corta (por ejemplo, el agente (b) de acoplamiento de silano descrito más adelante), el contenido de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular se pueden aumentar de hecho. Sin embargo, si las partículas (B) inorgánicas de forma irregular tratadas de este modo en la superficie están contenidas en una cantidad lo suficientemente grande como para proporcionar suficiente resistencia, la pasta resultante solo puede tener una consistencia de 20 mm o menos, lo que significa que no se logra una consistencia apropiada para una resina compuesta fluida que se puede inyectar directamente para llenar un diente (una consistencia de 25 a 55 mm). Cuando las partículas (B) inorgánicas de forma irregular que tienen un diámetro promedio de partículas de 0.1 a 0.3 μm se tratan en la superficie con el agente (a) de acoplamiento de silano que tiene una cadena de alquilo larga, la hidrofobicidad de las superficies de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular se vuelve muy alto y se aumenta la afinidad por el monómero (A) polimerizable. De acuerdo con lo anterior, es posible aumentar el contenido de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular y de este modo obtener una resina compuesta fluida que exhibe una alta resistencia mecánica al tiempo que garantiza la consistencia de 25 a 55 mm. Además, el aumento de la dureza de la superficie proporciona una mejora en la capacidad de pulido.

En el agente (a) de acoplamiento de silano representado por la fórmula general (1) anterior, R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^2 representa un grupo hidrolizable, R^3 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, p es un número entero de 2 o 3, y q es un número entero de 8 a 13. Los ejemplos del grupo hidrolizable representado por R^2 incluyen: grupos alcoxi tales como grupos metoxi, etoxi y butoxi; un átomo de cloro; y un grupo isocianato. Los ejemplos del grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y representado por R^3 incluyen grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos alqueno que tienen de 2 a 6 átomos de carbono y grupos alquino que tienen de 2 a 6 átomos de carbono.

Los grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y sus ejemplos incluyen grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, tert-pentilo, n-hexilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

Los grupos alqueno que tienen de 2 a 6 átomos de carbono pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y ejemplos de los mismos incluyen grupos vinilo, alilo, metilvinilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo y ciclohexenilo.

Los grupos alquino que tienen de 2 a 6 átomos de carbono pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, ejemplos de los mismos incluyen grupos etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butenilo, 1-metil-2-propinilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-pentinilo, 1-etil-2-propinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 1-metil-2-butenilo, 4-pentinilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 1-hexinilo, 2-hexinilo, 1-etil-2-butenilo, 3-hexinilo, 1-metil-2-pentinilo, 1-metil-3-pentinilo, 4-metil-1-pentinilo, 3-metil-1-pentinilo, 5-hexinilo y 1-etil-3-butenilo.

Los ejemplos específicos del agente (a) de acoplamiento de silano representado por la fórmula (1) general anterior incluyen 8- metacrililoioxiociltrimetoxisilano, 9-metacrililoioxinoniltrimetoxisilano, 10- metacrililooxideciltrimetoxisilano, 11-metacrililoixiundeciltrimetoxisilano, 11-metacrililoixiundecildiclorometilsilano, 11-metacrililoixiundeciltriclorosilano, 11-metacrililoixiundecildimetoximetilsilano, 12-metacrililooxidodeciltrimetoxisilano, y 13-metacrililoixitrideciltrimetoxisilano. Estos se pueden usar solos o dos o más de los mismos se pueden usar en combinación según sea apropiado. Entre estos, el 8-metacrililoioxiociltrimetoxisilano, el 9-metacrililoioxinoniltrimetoxisilano, el 10-metacrililooxideciltrimetoxisilano, y el 11-metacrililoixiundeciltrimetoxisilano son preferibles en términos de facilidad para que ambos logren un mayor contenido de las partículas (B) inorgánicas

de forma irregular que tienen un diámetro promedio de partículas de 0.1 a 0.3 μm en la composición y obteniendo una pasta con una consistencia de 25 a 55 mm apropiada para usar como resina compuesta fluida. Más preferido es el 11-metacrililoiloxiundeciltrimetoxisilano.

5 El método para tratar la superficie de las partículas inorgánicas con un agente de acoplamiento de silano no está particularmente limitado, siempre que el método permita adsorber el agente de acoplamiento de silano en las superficies de las partículas inorgánicas. Los ejemplos incluyen: un método en el que las partículas inorgánicas que se están agitando en una cámara de mezcla se rocían con una solución de un agente de acoplamiento de silano diluido con un disolvente, y luego se secan calentando con agitación continua en la cámara durante un cierto período de tiempo; y un método en el que las partículas inorgánicas y el agente de acoplamiento de silano se agitan y mezclan en un disolvente, seguido de secado por calor.

15 La cantidad del agente (a) de acoplamiento de silano para tratar las partículas (B) inorgánicas de forma irregular es preferiblemente de 0.5 a 15 partes en peso, y más preferiblemente de 1 a 13 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular que aún no se han tratado. Si la cantidad es inferior a 0.5 partes en peso, el tratamiento superficial puede ser insuficiente, y las partículas inorgánicas resultantes pueden ser solo aquellas que tienen baja hidrofobicidad. Si la cantidad es más de 15 partes en peso, el exceso del agente de acoplamiento de silano puede formar un oligómero e interferir con el tratamiento de la superficie.

20 El índice de refracción de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular es preferiblemente de 1.52 a 1.58. Si el índice de refracción es inferior a 1.52 o superior a 1.58, es probable que la diferencia en el índice de refracción del polímero del monómero (A) polimerizable sea grande, lo que puede conducir a una situación en la que el producto curado de la composición es blanco y opaco y carece de transparencia cercana a la de los dientes naturales. En términos de facilidad para reducir la diferencia en el índice de refracción del monómero (A) polimerizable, el índice de refracción de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular es más preferiblemente de 1.525 a 1.58, e incluso más preferiblemente de 1.53 a 1.58. Además, el valor absoluto de la diferencia entre el índice de refracción después de la polimerización del monómero (A) polimerizable y el índice de refracción de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular es preferiblemente de 0.03 o menos. En este caso, se obtiene una transparencia particularmente excelente.

30 Cualquier partícula inorgánica de forma irregular que tenga un diámetro promedio de partículas de 0.1 a 0.3 μm se puede usar como las partículas (B) inorgánicas de forma irregular sin ninguna otra limitación. Los ejemplos de partículas inorgánicas incluyen partículas de: diversos tipos de materiales de vidrio (materiales que contienen sílice como componente principal y que contienen un óxido de un metal pesado, boro o aluminio según sea necesario, y ejemplos de los mismos incluyen polvos de vidrio dental como vidrio E, vidrio de bario (GM 27884 y 8235 fabricado por Schott AG, E 2000 y E 3000 fabricado por ESSTECH, Inc.) y cerámica de vidrio de lantano (GM 31684 fabricado por Schott AG)); diversos tipos de cerámica; óxidos compuestos tales como sílice-titanio y sílice-circonio; caolín; minerales arcillosos (tales como la montmorillonita); mica; fluoruro de iterbio; y fluoruro de itrio. Cada uno de estos se puede usar solo, o dos o más de los mismos se pueden usar como una mezcla. Entre las partículas inorgánicas mencionadas anteriormente, las partículas inorgánicas que contienen sílice como componente principal se usan preferiblemente como las partículas (B) inorgánicas de forma irregular en la composición dental curable de la presente invención.

45 Partículas (C) ultrafinas inorgánicas

Las partículas (C) ultrafinas inorgánicas usadas en la presente invención son partículas ultrafinas inorgánicas tratadas en la superficie con el agente (b) de acoplamiento de silano representado por una fórmula que es la misma que la fórmula (1) que representa el agente (a) de acoplamiento de silano excepto que q es un número entero de 1 a 6. Su diámetro promedio de partículas es de 5 a 50 nm.

50 El diámetro promedio de partículas es preferiblemente de 10 a 40 nm. El diámetro promedio de partículas de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas se puede medir tomando una fotografía con microscopio electrónico de las partículas ultrafinas y calculando el promedio de los diámetros de partículas de 100 partículas ultrafinas seleccionadas al azar. Cuando las partículas ultrafinas no son esféricas, el diámetro de partícula de cada partícula ultrafina se define como un promedio aritmético de las longitudes máxima y mínima de la partícula ultrafina.

60 Para la composición dental curable de la presente invención, las partículas (B) inorgánicas de forma irregular que tienen un diámetro promedio de partículas de 0.1 a 0.3 μm se tratan superficialmente con el agente (a) de acoplamiento de silano que tiene una cadena de alquilo larga. Para aumentar la hidrofobicidad de las superficies de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular y, por lo tanto, el contenido de relleno se puede aumentar, con el resultado de una alta resistencia mecánica del producto curado de la composición y una consistencia apropiada de la pasta de la composición se obtienen. Sin embargo, el uso de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular solo no puede proporcionar suficientes propiedades de conformabilidad y manipulación para su uso como una resina compuesta fluida. Por lo tanto, en la presente invención, las partículas (C) ultrafinas inorgánicas tratadas con otro agente de acoplamiento de silano particular se usan adicionalmente como un ajustador de las propiedades de la pasta de la composición para impartir la tixotropía apropiada. De este modo, se puede obtener una composición de

pasta que exhibe propiedades de conformabilidad y manipulación apropiadas para su uso como una resina compuesta fluida mientras que tiene una consistencia apropiada para su uso como una resina compuesta fluida.

5 En la presente invención, dado que una gran cantidad de partículas (B) inorgánicas de forma irregular están contenidas para lograr una alta capacidad de pulido y retención de brillo, una pequeña cantidad de partículas (C) ultrafinas inorgánicas necesita ejercer una función adecuada como un espesante. Cuando las partículas (B) inorgánicas de forma irregular se tratan en la superficie con el agente (a) de acoplamiento de silano, la adición de una pequeña cantidad de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas no puede proporcionar la conformabilidad apropiada porque, debido a que tiene una mayor hidrofobicidad comparable al del monómero polimerizable o las partículas (B) inorgánicas de forma irregular sometidas al tratamiento superficial particular descrito anteriormente, las partículas (C) ultrafinas inorgánicas se mezclan fácilmente con el monómero o las partículas (B) inorgánicas. Además, si se usan las partículas (C) ultrafinas inorgánicas que no han sido tratadas en la superficie, las partículas (C) ultrafinas inorgánicas, debido a su afinidad significativamente reducida por el monómero polimerizable y las partículas (C) ultrafinas inorgánicas, se separan y se establece después de que la composición se deja durante un largo período de tiempo, lo que significa que es difícil obtener una composición estable.

20 A la vista de los hechos anteriores, la presente invención usa el agente (b) de acoplamiento de silano para el tratamiento de las superficies de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas de modo que las superficies tengan una hidrofobicidad apropiada, permitiendo de este modo impartir un apropiado nivel de conformabilidad a la composición y preparar la composición que tiene una retención de forma excelente incluso mediante la adición de una pequeña cantidad de las partículas (C) inorgánicas.

25 El agente (b) de acoplamiento de silano tiene una estructura representada por una fórmula que es la misma que la fórmula (1) anterior que representa el agente (a) de acoplamiento de silano, excepto que q es un número entero de 1 a 6. En la medida en que R^1 , R^2 , R^3 y p en el agente (b) de acoplamiento de silano entran dentro de la definición de R^1 , R^2 , R^3 y p en la fórmula (1), R^1 , R^2 , R^3 y p en el agente (b) de acoplamiento de silano puede ser igual o diferente de R^1 , R^2 , R^3 y p en el agente (a) de acoplamiento de silano. Los ejemplos específicos del agente (b) de acoplamiento de silano incluyen metacrililoiloximetiltrimetoxisilano, 2-metacrililoiloxietiltrimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, 4-metacrililoiloxibutiltrimetoxisilano, 5-metacrililoiloxipentiltrimetoxisilano, y 6-metacrililoiloxihexiltrimetoxisilano. Estos se pueden usar solos o dos o más de los mismos se pueden usar en combinación según sea apropiado. Entre estos, metacrililoiloximetiltrimetoxisilano, 2-metacrililoiloxietiltrimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, y 4-metacrililoiloxibutiltrimetoxisilano son preferibles en términos de impartir un nivel apropiado de retención de la forma. Más preferido es el 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano.

35 Las partículas ultrafinas inorgánicas comúnmente conocidas usadas en composiciones curables dentales, etc., se usan como partículas (C) ultrafinas inorgánicas sin ninguna limitación. Los ejemplos preferidos incluyen: partículas de óxidos inorgánicos tales como sílice, alúmina, titanía y circonía u óxidos compuestos de los mismos; y partículas de fosfato de calcio, hidroxilapatita, fluoruro de itrio, fluoruro de iterbio, titanato de bario y titanato de potasio. Se prefieren partículas de sílice, alúmina, titanía, óxido compuesto de sílice-alúmina y óxido compuesto de sílice-circonía que se preparan por pirólisis con llama, y ejemplos de los mismos incluyen los fabricados por Nippon Aerosil Co., Ltd. con los nombres comerciales Aerosil, Aerosil 130, Aerosil 380, Aerosil OX-50, Aeroxide AluC, Aeroxide TiO₂P25, Aeroxide TiO₂P25S, VP Zirconium Oxide 3-YSZ, y VP Zirconium Oxide 3-YSZ PH. La forma de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas no está particularmente limitada, y se puede seleccionar según sea apropiado.

45 En la presente invención, las partículas (C) ultrafinas inorgánicas se pueden usar adecuadamente también en forma de partículas aglomeradas, cada una formada por aglomeración de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas. Particularmente, cuando el diámetro de partícula de las partículas aglomeradas está en el intervalo de 1 a 10 μm , se puede obtener una composición dental curable que tiene una excelente resistencia mecánica y una excelente calidad estética. De este modo, en otra realización preferida de la presente invención, la composición dental curable contiene partículas aglomeradas, cada una de las cuales está compuesta de partículas (C) ultrafinas inorgánicas como partículas primarias que tienen un diámetro promedio (primario) de partículas de 5 a 50 nm y que tienen un diámetro promedio de partículas secundaria de 1 a 10 μm . El diámetro promedio de partículas de las partículas aglomeradas se puede determinar mediante dispersión por difracción láser. Específicamente, por ejemplo, el diámetro promedio de partículas se puede medir usando un analizador de tamaño de partícula de difracción láser (SALD-2100 fabricado por Shimadzu Corporation) y usando una solución acuosa de hexametáfosfato de sodio al 0.2% como medio de dispersión.

60 Cuando las partículas (C) ultrafinas inorgánicas forman partículas aglomeradas, el diámetro promedio de partículas de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas es preferiblemente de 5 a 35 nm, y más preferiblemente de 7 a 20 nm, en términos de facilidad para aumentar el número de interfaces con el monómero (A) polimerizable que sirven como sitios para la refracción y dispersión de la luz y la facilidad para obtener aglomerados que tienen una resistencia apropiada. El diámetro promedio de partículas de los aglomerados de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas es preferiblemente de 1 a 10 μm , más preferiblemente de 1 a 8 μm , y aún más preferiblemente de 1.2 a 5 μm . Si el diámetro promedio de partículas es inferior a 1 μm , la función de los aglomerados de ajustar la luz transmitida se deteriora y, de acuerdo con lo anterior, se debe aumentar su cantidad a añadir, lo que puede provocar un deterioro de la propiedad de difusión de la luz y la transparencia del producto curado. de la composición. Si el diámetro

promedio de partículas es superior a 10 μm , la transparencia del producto curado se puede deteriorar debido al aumento del grado de refracción o dispersión de la luz. Además, incluso si los aglomerados tienen un diámetro promedio de partículas primaria de 5 a 50 nm, la capacidad de pulido (particularmente la facilidad de pulido) se puede deteriorar.

5 Las partículas ultrafinas inorgánicas disponibles comercialmente suelen estar presentes en forma de aglomerados; sin embargo, tienen una fuerza de aglomeración tan débil que cuando se colocan 10 mg de un polvo que consiste en partículas ultrafinas inorgánicas en 300 mL de agua o 300 mL de agua a los que se les ha agregado 5% en peso o menos de un surfactante como hexametáfosfato de sodio (el agua sirve como medio de dispersión), y se somete a un tratamiento de dispersión usando una salida de onda ultrasónica con una potencia de 40 W a una frecuencia de 39 KHz durante 30 minutos, los aglomerados se separan en partículas que tienen diámetros indicados por el fabricante. Por el contrario, las partículas aglomeradas en la presente invención son aquellas en las que las partículas primarias se aglomeran juntas tan fuertemente que apenas se separan entre sí, incluso cuando se exponen a las condiciones anteriores.

15 Un método usado adecuadamente para producir partículas fuertemente aglomeradas a partir de partículas ultrafinas inorgánicas disponibles comercialmente es uno en el que, para mejorar la fuerza de aglomeración, las partículas ultrafinas inorgánicas se calientan a una temperatura muy cercana a la que se funden, de modo que las partículas ultrafinas inorgánicas en contacto entre sí se fusionen ligeramente. En este caso, para controlar la forma de las partículas aglomeradas, las partículas ultrafinas inorgánicas se pueden procesar en forma aglomerada antes de calentar. Los ejemplos de dicho método incluyen aquellos en los que las partículas ultrafinas inorgánicas se colocan en un recipiente apropiado y se someten a una presión o en las que las partículas ultrafinas inorgánicas se disuelven en un disolvente, y el disolvente finalmente se elimina mediante una técnica tal como el secado por pulverización.

25 Aún otro método apropiado para fabricar aglomerados de las partículas ultrafinas inorgánicas es uno que usa una sol de sílice, una sol de alúmina, una sol de titanía, una sol de zirconia o similares fabricado por un proceso húmedo y en el que la sol se seca mediante una técnica tal como liofilización o secado por pulverización, seguido de tratamiento térmico según sea necesario. Con este método, se pueden obtener fácilmente partículas aglomeradas, cada una compuesta de partículas primarias fuertemente aglomeradas. Ejemplos específicos de la sol incluyen los fabricados por NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. bajo el nombre comercial SEAHOSTAR, los fabricados por JGC Catalysts and Chemicals Ltd. bajo los nombres comerciales OSCAL and QUEEN TITANIC, y los fabricados por Nissan Chemical Industries, Ltd. bajo los nombres comerciales SNOWTEX, ALUMINASOL, CELNAX, y NANOUSE. La forma de las partículas ultrafinas inorgánicas no está particularmente limitada, y se puede seleccionar según sea apropiado. Alternativamente, los aglomerados de partículas ultrafinas inorgánicas disponibles comercialmente se pueden usar como tales. Ejemplos de los mismos incluyen SILICA MICRO BEAD P500 (fabricado por JGC Catalysts and Chemicals Ltd.) y SILICA MICRO BEAD P1500 (fabricado por JGC Catalysts and Chemicals Ltd.).

30 No existe una limitación particular en el área de superficie específica y el volumen de poro de las partículas aglomeradas de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas. En términos de facilidad para obtener un nivel deseado de propiedad de difusión de la luz y transparencia del producto curado de la composición, es preferible que el área superficial específica sea de 50 a 400 m^2/g y el volumen de poro sea de 0.05 a 1.5 mL/g. Es más preferible que el área superficial específica sea de 50 a 300 m^2/g y el volumen de poro sea de 0.1 a 1.0 mL/g. Es particularmente preferible que el área superficial específica sea de 80 a 250 m^2/g y que el volumen de poro sea de 0.15 a 0.5 mL/g.

45 Las partículas (C) ultrafinas inorgánicas usadas en la presente invención tienen preferiblemente un índice de refracción de 1.43 a 1.50. Si el índice de refracción de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas es inferior a 1.43, la diferencia en el índice de refracción del polímero del monómero (A) polimerizable y las partículas (B) inorgánicas de forma irregular será demasiado grande y, por lo tanto, no se puede obtener suficiente transparencia. Si el índice de refracción de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas es superior a 1.50, la diferencia en el índice de refracción del polímero del monómero (A) polimerizable y las partículas (B) inorgánicas de forma irregular será demasiado pequeña y, por lo tanto, no se puede obtener la suficiente propiedad de difusión de la luz. En términos de facilidad para aumentar la diferencia en el índice de refracción del polímero del monómero (A) polimerizable y las partículas (B) inorgánicas de forma irregular, el índice de refracción de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas es preferiblemente 1.43 a 1.48, y más preferiblemente 1.43 a 1.46. Cuando las partículas (C) ultrafinas inorgánicas están presentes en forma de partículas aglomeradas, el índice de refracción de las partículas aglomeradas está preferiblemente dentro del intervalo especificado anteriormente. La diferencia $\{(A) - (C)\}$ entre el índice de refracción después de la polimerización del monómero (A) polimerizable y el índice de refracción de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas (o el índice de refracción de las partículas aglomeradas cuando las partículas (C) ultrafinas inorgánicas están presentes en forma de partículas aglomeradas) es preferiblemente 0.05 o más. En este caso, se obtiene una propiedad de difusión de la luz particularmente excelente.

60 La propiedad de difusión de la luz se refiere a la propiedad de un material translúcido, tal como un material compuesto dental, para refractar o reflejar la luz incidente sobre el material por la acción del relleno contenido en el material, de modo que la luz se difunde en diversas direcciones. La luz reflejada y difusa que se va a observar tiene un color que refleja el tono de color o el color de fondo del material compuesto dental. Por lo tanto, se cree que cuanto mayor sea la propiedad de difusión de la luz, mayor será el efecto de difuminar el color de fondo de un

material restaurador o difuminar el límite entre el material restaurador y un diente natural y, de acuerdo con lo anterior, mayor será la conformidad con el tono de color del diente natural. Un índice propuesto de la propiedad de difusión de la luz es el grado de difusión D definido por la siguiente fórmula (2).

$$D = (I_{20}/\cos 20^\circ + I_{70}/\cos 70^\circ)/(2I_0) \quad (2)$$

(En la fórmula, I representa la luminancia de la luz transmitida a través de una muestra, e I_0 , I_{20} e I_{70} respectivamente representan las luminancias (las intensidades de la luz) en direcciones que forman ángulos de 0° , 20° y 70° con la dirección perpendicular a la hoja de muestra (la dirección de la luz incidente).

La medición de estas luminancias (intensidades de luz) se puede realizar usando un fotómetro de ángulo variable o un goniofotómetro. Un valor más alto del grado de difusión D indica que el producto curado tiene una mayor propiedad de difusión de la luz.

Para la composición dental curable de la presente invención, se puede lograr un valor del grado de difusión D que es de 0.01 a 0.5. Si el valor del grado de difusión D es inferior a 0.01, esto significa que la propiedad de difusión de la luz de la composición dental curable es insuficiente y es difícil obtener una buena conformidad con un diente natural. Si el valor es superior a 0.5, esto significa que la propiedad de difusión de la luz es demasiado alta y no se obtiene suficiente transparencia. Es decir, la composición dental curable de la presente invención puede tener una propiedad de difusión de la luz apropiadamente alta para obtener una buena conformidad con un diente natural. En términos de conformidad con un diente natural, el valor del grado de difusión D es preferiblemente de 0.02 a 0.45, y más preferiblemente de 0.03 a 0.42. Para la composición dental curable de la presente invención, el grado de difusión D puede establecerse dentro de los intervalos preferibles ajustando la diferencia mencionada anteriormente en el índice de refracción. Existe la tendencia de que cuanto menor sea la diferencia en el índice de refracción, menor será el grado de difusión D.

La cantidad del agente (b) de acoplamiento de silano para tratar las partículas (C) ultrafinas inorgánicas se puede ajustar según sea apropiado teniendo en cuenta, por ejemplo, el diámetro promedio de partículas de las partículas inorgánicas usadas. La cantidad es preferiblemente de 1 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas que aún no se han tratado. Cuando las partículas (C) ultrafinas inorgánicas están presentes en forma de partículas aglomeradas, cada una de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas como partículas primarias se puede tratar con el agente (b) de acoplamiento de silano, o las partículas aglomeradas se pueden tratar con el agente (b) de acoplamiento de silano.

En relación con la cantidad total de partículas inorgánicas, el contenido de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular es del 92.5 al 98% en peso, y el contenido de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas es del 2 al 7.5% en peso. Si el contenido de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular es inferior al 92.5% en peso (o si el contenido de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas es superior al 7.5% en peso), una pasta con una consistencia apropiada para su uso como una resina compuesta fluida no se obtendrá. Además, puede surgir una situación en la que la pasta no se pueda extrudir cuando se descarga de una jeringa a través de una aguja debido a una fuerza de descarga demasiado alta. Adicionalmente, la resistencia mecánica se puede reducir. Si el contenido de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular es superior al 98% en peso (o si el contenido de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas es inferior al 2% en peso), la pasta resultante tendrá poca conformabilidad y será líquida; es decir, no se obtendrá una pasta que tenga buenas propiedades de manipulación para su uso como resina compuesta fluida. Adicionalmente, la resistencia mecánica se puede reducir.

La composición dental curable de la presente invención tiene una consistencia de 25 a 55 mm, por lo que se puede usar particularmente como una resina compuesta fluida. El término "consistencia", como se usa en este documento, se refiere a un valor determinado presionando 0.5 mL de una pasta con un relleno de 40 g a 25°C , durante 120 segundos, midiendo los diámetros más largos y más cortos de la pasta y calculando el promedio aritmético de los dos diámetros. La consistencia es preferiblemente de 27 a 45 mm, y más preferiblemente de 29 a 40 mm. Si la consistencia es inferior a 25 mm, esto significa que la pasta tiene una consistencia demasiado baja que, cuando la pasta se descarga de una jeringa a través de una aguja, causa una fuerza de descarga demasiado alta y, por lo tanto, un rendimiento de descarga deficiente. Además, si la consistencia es superior a 55 mm, la pasta resultante será líquida; es decir, no se obtendrá una pasta que tenga buenas propiedades de manipulación para su uso como resina compuesta fluida.

La composición dental curable de la presente invención puede contener partículas inorgánicas distintas de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular y las partículas (C) ultrafinas inorgánicas, en la medida en que el efecto de la presente invención no se vea afectado.

Para facilitar la polimerización y el curado, la composición dental curable de la presente invención puede contener un iniciador de polimerización. Se puede usar un iniciador de polimerización comúnmente conocido, y el iniciador de polimerización se selecciona habitualmente teniendo en cuenta la polimerización del monómero polimerizable y las condiciones de polimerización.

Para la polimerización a temperatura ambiente, se usan adecuadamente sistemas iniciadores redox tales como sistemas de peróxido orgánico/amina y sistemas de peróxido orgánico/amina/ácido sulfínico (o una sal del mismo). En el caso de usar un sistema iniciador redox, es necesario que el oxidante y el reductor se envasen por separado y se mezclen inmediatamente antes de su uso. Los ejemplos del oxidante incluyen peróxidos orgánicos tales como peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peroxicarbonatos, peróxidos de dialquilo, peroxicetales, peróxidos de cetonas e hidroperóxidos. Específicamente, los ejemplos de los peróxidos de diacilo incluyen peróxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de m-toluoilo y peróxido de lauroilo. Los ejemplos de los peroxiésteres incluyen peroxibenzoato de t-butilo, peroxiisofalato de bis-t-butilo y peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo. Los ejemplos de los peroxicarbonatos incluyen t-butil peroxi isopropil carbonato. Los ejemplos de los peróxidos de dialquilo incluyen peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo y 2,5-dimetil-2,5-bis(benzoilperoxi) hexano. Los ejemplos de los peroxicetales incluyen 1,1-bis(t-butilperoxi)3,3,5-trimetilciclohexano. Los ejemplos de los peróxidos de cetona incluyen peróxido de metil etil cetona. Los ejemplos de hidroperóxidos incluyen hidroperóxido de t-butilo. Un reductor usado habitualmente es una amina terciaria, y ejemplos del mismo incluyen N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dimetil-m-toluidina, N,N-dietyl-p-toluidina, N,N-dimetil-3,5-dimetilanilina, N,N-dimetil-3,4-dimetilanilina, N,N-dimetil-4-etilanilina, N,N-dimetil-4-i-propilanilina, N,N-dimetil-4-t-butilanilina, N,N-dimetil-3,5-di-t-butilanilina, N,N-bis(2-hidroxietyl) -p-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietyl) -3, 5-dimetilanilina, N,N-bis(2-hidroxietyl) -3,4-dimetilanilina, N,N-bis(2-hidroxietyl)-4- etilanilina, N,N-bis(2-hidroxietyl) -4- i-propilanilina, N,N-bis(2-hidroxietyl) -4-t-butilanilina, N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,5-di-i-propilanilina, N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,5-di-t-butilanilina, 4-dimetilaminobenzoato de etilo, 4-dimetilaminobenzoato de n-butoxietyl, 4-dimetilaminobenzoato de (2-metacriloloxi) etilo, trimetilamina, trietilamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, N-n-butildietanolamina, N-laurildietanolamina, trietanolamina, (2-dimetilamino) etil metacrilato, dimetacrilato de N-metildietanolamina, dimetacrilato de N-etildietanolamina, monometacrilato de trietanolamina, dimetacrilato de trietanolamina, y trimetacrilato de trietanolamina. Además de los sistemas iniciadores anteriores, se pueden usar adecuadamente sistemas iniciadores de reducción de oxidación tales como sistemas de cumenohidroperóxido/tiourea, sistemas de ácido ascórbico/sal de Cu^{2+} y ácido sulfínico orgánico (o sal del mismo)/aminas/peróxido inorgánico, y tributilborano, ácido sulfínico orgánico, etc. también se puede usar adecuadamente.

Para la fotopolimerización por irradiación de luz visible, son preferibles los sistemas iniciadores de oxidación-reducción tales como los sistemas de α -dicetona/amina terciaria, los sistemas de α -dicetona/aldehído y los sistemas de α -dicetona/mercaptano. Los ejemplos de sistemas iniciadores de fotopolimerización incluyen los sistemas de α -dicetona/reductor, los sistemas cetal/reductor y los sistemas de tioxantona/reductor. Los ejemplos de la α -dicetona incluyen alcanforquinona, bencilo y 2,3-pentanodiona. Los ejemplos del cetal incluyen bencil dimetil cetal y bencil dietil cetal. Los ejemplos de tioxantona incluyen 2-clorotioxantona y 2,4-dietiltioxantona. Los ejemplos del reductor incluyen: la cetona de Michler; aminas terciarias tales como metacrilato de 2- (dimetilamino)etyl, N,N-bis [(met)acriloloxietyl] -N-metilamina, N,N-dimetilaminobenzoato de etilo, 4-dimetilaminobenzoato de butilo, 4-dimetilaminobenzoato de butoxietyl, N-metildietanolamina, 4-dimetilaminobenzofenona, N,N-bis(2-hidroxietyl)-p-toluidina, y dimetilaminofenanol; aldehídos tales como citronelal, lauril aldehído, ftaldialdehído, dimetilaminobenzaldehído y tereftalaldehído; y compuestos que tienen un grupo tiol, tales como 2-mercaptobenzoxazol, decanotiol, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 4-mercaptoacetofenona, ácido tiosalicílico y ácido tiobenzoico. También se puede usar adecuadamente un sistema de α -dicetona/peróxido orgánico/reductor preparado mediante la adición de un peróxido orgánico a cualquiera de los sistemas iniciadores de oxidación-reducción mencionados anteriormente.

Para la fotopolimerización por irradiación ultravioleta, son apropiados los éteres de benzoina-alquilo, bencil-dimetilcetal y similares. Adicionalmente, los iniciadores de fotopolimerización basados en un óxido de acilfosfina o un óxido de bisacilfosfina también se pueden usar adecuadamente. Los ejemplos de dicho óxido de acilfosfina incluyen óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina, óxido de 2,6-diclorobenzoildifenilfosfina, óxido de 2,3,5,6-tetrametilbenzoildifenilfosfina, di-(2,6-dimetilfenil)fosfonato de benzoilo, y óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina. Los ejemplos del óxido de bisacilfosfina incluyen óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)fenilfosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-2,5-dimetilfenilfosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-4-propilfenilfosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-1-naftilfosfina, óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)fenilfosfina, óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-2,5-dimetilfenilfosfina, y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina. Adicionalmente, estos óxidos de (bis)acilfosfina pueden contener un sustituyente soluble en agua. Los iniciadores de fotopolimerización basados en estos óxidos de (bis) acilfosfina se pueden usar solos, y también se pueden usar en combinación con reductores tales como aminas, aldehídos, mercaptanos y sales de ácido sulfínico. Las combinaciones con los iniciadores mencionados anteriormente para la fotopolimerización de luz visible también se pueden usar adecuadamente.

Los iniciadores de polimerización mencionados anteriormente se pueden usar solos o dos o más de los mismos se pueden usar en combinación según sea apropiado. El contenido del iniciador de polimerización total es preferiblemente de 0.1 a 10 partes en peso, y más preferiblemente de 0.2 a 5.0 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la cantidad del monómero polimerizable total.

En la composición dental curable de la presente invención, puede contener un aditivo tal como un inhibidor de polimerización, un absorbente ultravioleta, un agente fluorescente o un pigmento además del monómero polimerizable y las partículas inorgánicas.

Los ejemplos del inhibidor de la polimerización incluyen 3,5-dibutil-4-hidroxitolueno, hidroquinona, dibutilhidroquinona, dibutilhidroquinona monometil éter, 2,6-t-butilfenol, y 4-metoxifenol. Puede estar contenido uno de estos inhibidores, o dos o más de los mismos.

5 No hay otra limitación particular sobre la composición dental curable de la presente invención, siempre que la composición contenga el monómero (A) polimerizable, una cantidad dada de partículas (B) inorgánicas de forma irregular y una cantidad dada de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas. La composición se puede producir fácilmente mediante un método bien conocido para los expertos en el arte en una forma apropiada para el uso pretendido (en forma de una pasta, en forma de dos pastas, en forma de polvo líquido o en forma moldeada).
10 Cuando se usa la función de polimerización química o la función de iniciación de la polimerización tanto para la polimerización química como para la fotopolimerización, es necesario que la composición que contiene un oxidante y la composición que contiene un reductor se envasen por separado, y se mezclen juntas inmediatamente antes de su uso.

15 La composición dental curable de la presente invención, cuando está en forma de un producto curado, tiene una excelente resistencia mecánica, capacidad de pulido y retención de brillo, y, en forma de pasta, tiene una consistencia apropiada para la descarga a través de una aguja conectada a la punta de una jeringa y exhibe buenas propiedades de conformabilidad y manejo después de la descarga a través de la aguja. Por lo tanto, la composición dental curable de la presente invención se puede usar adecuadamente como material para sustituir una parte o la totalidad de un diente natural en el campo de la odontología, y es la más apropiada como resina compuesta fluida. En la operación de llenado en el tratamiento dental, la composición dental curable de la presente invención se puede descargar a través de una aguja que tiene un orificio de diámetro pequeño y unirse a la punta de un recipiente (recipiente de tipo jeringa) que contiene la composición; es decir, la composición se puede inyectar directamente de la jeringa para llenar una cavidad. Dado que la operación de llenado se puede realizar simplemente alimentando la
25 composición desde la jeringa a la cavidad, también se puede lograr una reducción en el tiempo de tratamiento.

La composición dental curable de la presente invención se puede proporcionar, por ejemplo, en forma de un paquete que incluye un recipiente que contiene la resina compuesta fluida y una punta de aguja para que se una a la punta del recipiente. El recipiente está compuesto, por ejemplo, de una jeringa tubular y un émbolo adaptado para ser insertado desde el fondo de la jeringa. El diámetro interno de la aguja de la punta de la aguja suele ser de 0.3 a 0.9 mm. Cuando la resina compuesta fluida es del tipo de dos componentes, el recipiente puede estar compuesto, por ejemplo, de dos jeringas acopladas en paralelo y dos émbolos acoplados en paralelo, y se puede proporcionar un mezclador estático en la punta de cada jeringa.

35 Ejemplos

En lo que sigue, la presente invención se describirá en detalle con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

40 [Diámetro promedio de partícula de partículas B inorgánicas]

El diámetro promedio de partículas de las partículas B inorgánicas se determinó como un diámetro medio de partículas en volumen en una distribución de tamaño de partícula medida por dispersión por difracción láser. El diámetro medio en volumen se refiere a un diámetro de partícula en el punto donde la frecuencia de volumen acumulada en términos de fracción de volumen alcanza el 50% cuando se calcula para aumentar el diámetro de partícula.
45

Instrumento de medición: SALD-2100 (fabricado por Shimadzu Corporation)

50 Software de análisis: sedimentación por centrifuga de transmisión de luz

Medio de dispersión: solución de hexametáfosfato de sodio al 0.2%

Condición de dispersión: se agregan 15 mg de una muestra en 20 mL del medio de dispersión y se dispersa la muestra con un dispersor ultrasónico durante 30 minutos para preparar una dispersión de muestra.
55

Condición de medición: se realiza la medición en la dispersión de la muestra y se determina las proporciones del número de partículas que tienen un diámetro medio en volumen y el número de partículas que tienen un diámetro de 0.01 a 100 μm .

60 [Índice de refracción]

La medición se realizó con un refractómetro Abbe mediante un método de inmersión en líquido a 25 °C, en el que se usó una línea D de sodio como fuente de luz, y líquidos tales como diyodometano en el que se disuelve azufre, 1-bromonaftaleno, salicilato de metilo, dimetilformamida y 1-pentanol, o similares, se usaron como líquido.
65

[Diámetro promedio de partícula de partículas ultrafinas inorgánicas C]

El análisis de imagen se realizó en fotografías con microscopio electrónico de 100 o más partículas ultrafinas inorgánicas usando un software de análisis de imagen (Mac-View fabricado por Mountech Co., Ltd.), y luego se calculó un diámetro promedio de partículas en volumen como el diámetro promedio de partículas. Cuando las partículas ultrafinas inorgánicas C estaban en forma de partículas aglomeradas, el diámetro de partícula de las partículas aglomeradas se determinó de la misma manera que para el diámetro promedio de partículas de las partículas B inorgánicas.

10 Ejemplo de producción 1 de partículas inorgánicas

En un matraz de tres bocas se colocaron 100 g de vidrio de bario "GM27884NanoFine180 (diámetro promedio de partículas = 0.18 μm , índice de refracción = 1.53)" (fabricado por Schott AG), 11 g de 11-metacrililoiloundeciltrimetoxisilano y 200 mL de tolueno, seguido de agitación a temperatura ambiente, durante 2 horas. El tolueno se eliminó por destilación a presión reducida, seguido de secado al vacío a 40 °C, durante 16 horas y luego por calentamiento a 90 °C, durante 3 horas. De este modo, se obtuvieron partículas inorgánicas (b-1) provistas de capas tratadas en la superficie y que tenían un diámetro promedio de partículas de 0.18 μm .

20 Ejemplo de producción 2 de partículas inorgánicas

En un matraz de tres bocas se colocaron 100 g de vidrio de bario "GM27884NanoFine180 (diámetro promedio de partículas = 0.18 μm , índice de refracción = 1.53)" (fabricado por Schott AG), 11 g de 8-metacrililoiloxitrimetoxisilano y 200 mL de tolueno, seguido de agitación a temperatura ambiente, durante 2 horas. El tolueno se eliminó por destilación a presión reducida, seguido de secado al vacío a 40 °C, durante 16 horas y luego por calentamiento a 90 °C, durante 3 horas. De este modo, se obtuvieron partículas inorgánicas (b-2) provistas de capas tratadas en la superficie y que tenían un diámetro promedio de partículas de 0.18 μm .

Ejemplo de producción 3 de partículas inorgánicas

30 En un matraz de tres cuellos, se colocaron 100 g de vidrio de bario "GM27884NanoFine180 (diámetro promedio de partículas = 0.18 μm , índice de refracción = 1.53)" (fabricado por Schott AG), 11 g de 13-metacrililoiloxitrideciltrimetoxisilano y 200 mL de tolueno, seguido de agitación a temperatura ambiente, durante 2 horas. El tolueno se eliminó por destilación a presión reducida, seguido de secado al vacío a 40 °C, durante 16 horas y luego por calentamiento a 90 °C, durante 3 horas. De este modo, se obtuvieron partículas inorgánicas (b-3) provistas de capas tratadas en la superficie y que tenían un diámetro promedio de partículas de 0.18 μm .

Ejemplo de producción 4 de partículas inorgánicas

40 En un matraz de tres bocas se colocaron 100 g de vidrio de bario "GM27884 (diámetro promedio de partículas = 0.10 μm , índice de refracción = 1.53)" (fabricado por Schott AG), 11 g de 13-metacrililoiloxitrideciltrimetoxisilano y 200 mL de tolueno, seguido de agitación a temperatura ambiente, durante 2 horas. El tolueno se eliminó por destilación a presión reducida, seguido de secado al vacío a 40 °C, durante 16 horas y luego por calentamiento a 90 °C, durante 3 horas. De este modo, se obtuvieron partículas inorgánicas (b-4) provistas de capas tratadas en la superficie y que tenían un diámetro promedio de partículas de 0.10 μm .

45 Ejemplo de producción 5 de partículas inorgánicas

En un matraz de tres bocas se colocaron 100 g de vidrio de bario "GM27884 UF0.4 (diámetro promedio de partículas = 0.4 μm , índice de refracción = 1.53)" (fabricado por Schott AG), 7.0 g de 11-metacrililoiloxiundeciltrimetoxisilano, y 200 mL de tolueno, seguido de agitación a temperatura ambiente, durante 2 horas. El tolueno se eliminó por destilación a presión reducida, seguido de secado al vacío a 40 °C, durante 16 horas y luego por calentamiento a 90 °C, durante 3 horas. De este modo, se obtuvieron partículas inorgánicas (b-5) provistas de capas tratadas en la superficie y que tenían un diámetro promedio de partículas de 0.4 μm .

55 Ejemplo de producción 6 de partículas inorgánicas

En un matraz de tres bocas se colocaron 100 g de vidrio de bario "GM27884NanoFine180 (diámetro promedio de partículas = 0.18 μm , índice de refracción = 1.53)" (fabricado por Schott AG), 11 g de 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano y 200 mL de tolueno, seguido de agitación a temperatura ambiente, durante 2 horas. El tolueno se eliminó por destilación a presión reducida, seguido de secado al vacío a 40 °C, durante 16 horas y luego por calentamiento a 90 °C, durante 3 horas. De este modo, se obtuvieron partículas inorgánicas (b-6) provistas de capas tratadas en la superficie y que tenían un diámetro promedio de partículas de 0.18 μm .

65 Ejemplo de producción 7 de partículas inorgánicas

En un matraz de tres bocas se colocaron 100 g de sílice aglomerada, "SILICA MICRO BEAD P-500" (diámetro promedio de partículas de partículas ultrafinas = 12 nm, diámetro promedio de partículas de aglomerados = 2 μm) "(fabricado por JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 20 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 200 mL de tolueno, seguido de agitación a temperatura ambiente, durante 2 horas. El tolueno se destiló a presión reducida, seguido de secado al vacío a 40 °C, durante 16 horas y luego calentando a 90 °C, durante 3 horas. De este modo, las partículas inorgánicas tratadas con silano (c-1) que tienen un diámetro promedio de partículas de 1.6 μm , un índice de refracción de 1.44, un área superficial específica de 99 m²/g, y se obtuvo un volumen de poro de 0.19 mL/g.

Ejemplo de producción 8 de partículas inorgánicas

Una sol de sílice, SNOWTEX ST-20 (diámetro promedio de partículas = 14 nm) fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., se secó previamente por secado por pulverización usando un secador por pulverización de micro niebla "MDL-050" (fabricado por Fujisaki Electric Co., Ltd.) en condiciones en las que la temperatura de entrada era de 200 °C, la temperatura interna era de 80 °C, la velocidad de flujo de aire era de 30 mL/min y la velocidad de flujo de líquido era de 15 mL/min. El polvo esférico resultante se sinterizó con un horno eléctrico ajustado a 400 °C, durante 1 hora, y se obtuvo un polvo sinterizado. En un matraz de tres bocas se colocaron 100 g del polvo obtenido, 20 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 200 mL de tolueno, seguido de agitación a temperatura ambiente, durante 2 horas. El tolueno se eliminó por destilación a presión reducida, seguido de secado al vacío a 40 °C, durante 16 horas y luego por calentamiento a 90 °C, durante 3 horas. De este modo, se obtuvieron partículas inorgánicas tratadas con silano (c-2) que tenían un diámetro promedio de partículas de 4.9 μm , un índice de refracción de 1.45, un área superficial específica de 110 m²/g y un volumen de poros de 0.17 mL/g.

Ejemplo de producción 9 de partículas inorgánicas

En un matraz de tres bocas se colocaron 100 g de partículas ultrafinas inorgánicas que tienen un diámetro promedio de partículas de 20 nm, Aerosil 130 (índice de refracción = 1.45, fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd.), 40 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 200 mL de tolueno, seguido de agitación a temperatura ambiente, durante 2 horas. El tolueno se eliminó por destilación a presión reducida, seguido de secado al vacío a 40 °C, durante 16 horas y luego por calentamiento a 90 °C, durante 3 horas. De este modo, se obtuvieron partículas ultrafinas inorgánicas (c-3) provistas de capas tratadas en la superficie.

Ejemplo de producción 10 de partículas inorgánicas

En un matraz de tres bocas se colocaron 100 g de partículas finas de un relleno inorgánico que tiene un diámetro promedio de partículas de 40 nm (índice de refracción = 1.45, fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd. con el nombre comercial Aerosil OX- 50), 40 g de 3-metacriloloxipropiltrimetoxisilano y 600 mL de tolueno, seguido de agitación vigorosa a 30 °C, durante 20 minutos. El tolueno se eliminó por destilación a 30 °C a presión reducida, seguido de secado al vacío a 40 °C, durante 16 horas. De este modo, se obtuvieron partículas inorgánicas (c-4) provistas de capas tratadas en la superficie.

Ejemplo de producción 11 de partículas inorgánicas

En un matraz de tres bocas se colocaron 100 g de partículas finas de un relleno inorgánico que tiene un diámetro promedio de partículas de 7 nm (índice de refracción = 1.45, fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd. con el nombre comercial Aerosil 380), 40 g de 3-metacriloloxipropiltrimetoxisilano y 600 mL de tolueno, seguido de agitación vigorosa a 30 °C, durante 20 minutos. El tolueno se eliminó por destilación a 30 °C a presión reducida, seguido de secado al vacío a 40 °C, durante 16 horas. De este modo, se obtuvieron partículas inorgánicas (c-5) provistas de capas tratadas en la superficie.

Ejemplo de producción 12 de partículas inorgánicas

En un matraz de tres cuellos se colocaron 100 g de sílice aglomerada, "SILICA MICRO BEAD P-500" (diámetro promedio de partículas de partículas ultrafinas = 12 nm, diámetro promedio de partículas de aglomerados = 2 μm , índice de refracción = 1.44)" (fabricado por JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 7.0 g de 11-metacriloloxiundeciltrimetoxisilano y 200 mL de tolueno, seguido de agitación a temperatura ambiente, durante 2 horas. El tolueno se destiló a presión reducida, seguido de secado al vacío a 40 °C, durante 16 horas y luego calentando a 90 °C, durante 3 horas. De este modo, se obtuvieron partículas inorgánicas (c-6) provistas de capas tratadas en la superficie.

Ejemplo de producción 13 de partículas inorgánicas (método de producción de relleno compuesto orgánico-inorgánico)

A 32 g de una mezcla de monómero polimerizable compuesta de 70 partes en peso de dimetacrilato de trietilenglicol, 10 partes en peso de Bis-GMA, 20 partes en peso de dimetacrilato de neopentilglicol y 0.5 partes en peso de peróxido de benzoilo, se agregaron allí 68 g de las partículas (c-5) de relleno ultrafinas, seguido de mezcla para lograr homogeneidad. La composición obtenida se curó calentándola en una atmósfera de nitrógeno a 100 °C,

ES 2 750 228 T3

durante 24 horas, y el producto curado se molió y se clasificó para obtener un relleno compuesto orgánico-inorgánico (c-7) que tiene un diámetro promedio de partículas de 2 μm y un índice de refracción de 1.47.

Método de preparación para los ejemplos 1 a 23 y ejemplos comparativos 1 a 6

Con 100 partes en peso de la cantidad total de cada mezcla de monómero polimerizable que se muestra en las tablas 1 a 4 se mezclaron 0.20 partes en peso de alcanforquinona, 0.30 partes en peso de N,N-dimetilaminobenzoato de etilo, 0.25 partes en peso de óxido de trimetildifenilfosfina y 0.05 partes en peso de dibutilhidroxitolueno (BHT). De este modo, se obtuvieron composiciones de monómeros polimerizables. Las abreviaturas para los monómeros polimerizables en las tablas se enumeran a continuación.

D2.6E: 2,2-bis(4-metacrilolioxipolietoxifenil) propano

3G: dimetacrilato de trietilenglicol

Bis-GMA: 2,2-bis [4- (3-metacriloloxi)-2-hidroxiopropoxifenil] propano

DD: dimetacrilato de 1,10-decanodiol

NPG: dimetacrilato de neopentilglicol

HD: dimetacrilato de 1,6-hexanodiol

UDMA: [2,2,4-trimetilhexametilen bis(2-carbamoiloxietil)] dimetacrilato

U-4TH: N, N'- (2,2,4-trimetilhexametileno)bis[2-(aminocarboxi) propano-1,3-diol] tetrametacrilato.

Las partículas (B) inorgánicas de forma irregular y las partículas (C) ultrafinas inorgánicas se añadieron a la composición de monómero polimerizable obtenida, seguido de mezcla para lograr homogeneidad. A la mezcla homogénea se le retiró la espuma al vacío. De este modo, se prepararon composiciones curables dentales en forma de pasta de los ejemplos 1 a 23 y los ejemplos comparativos 1 a 6 mostrados en las tablas 1 a 4. Las siguientes pruebas para la evaluación característica se realizaron en las composiciones curables dentales preparadas. Los resultados se muestran en las tablas 1 a 4.

Ejemplo de prueba 1 (capacidad de pulido)

Cada una de las composiciones curables dentales preparadas se cargó en un molde de teflón (que tenía un diámetro de 10 mm y un espesor de 2.0 mm). Los portaobjetos de vidrio se presionaron contra las superficies superior e inferior de la composición, y solo el lado superior se irradió con luz usando un dispositivo dental de irradiación de luz visible (Pencure 2000 fabricado por Morita Corporation) durante 10 segundos para curar la composición. La muestra se sacó del molde de teflón y su superficie limpia y lisa se pulió con papel abrasivo # 600 en condiciones secas. Luego, usando Volvere RX (fabricado por NSK Ltd.) como motor de procesamiento y usando Brown Silicone Points (fabricado por SHOFU INC.), la superficie se pulió aún más en condiciones de agua corriente a una velocidad de rotación de aproximadamente 5000 rpm durante 10 segundos, después de lo cual la superficie se pulió usando Blue Silicone Points (fabricado por SHOFU INC.) a una velocidad de rotación de aproximadamente 5000 rpm durante 10 segundos. Posteriormente, el brillo de la superficie pulida se midió usando un medidor de brillo (VG-2000 fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD., Ángulo de medición = 60 grados), y se expresó como la proporción (valor de brillo) al brillo de un espejo que se definió como 100. Un valor de brillo de 65 o más es favorable, y un valor de brillo de 70 o más es más favorable.

Ejemplo de prueba 2 (retención de brillo)

Cada una de las composiciones curables dentales preparadas se cargó en un molde de teflón (que tenía un diámetro de 10 mm y un espesor de 2.0 mm). Los portaobjetos de vidrio se presionaron contra las superficies superior e inferior de la composición, y solo el lado superior se irradió con luz usando un dispositivo dental de irradiación de luz visible (Pencure 2000 fabricado por Morita Corporation) durante 10 segundos para curar la composición. La muestra se sacó del molde de teflón y su superficie limpia y lisa se pulió con papel abrasivo # 1500, luego con papel abrasivo # 2000 y luego con papel abrasivo # 3000 en condiciones secas. La superficie se pulió finalmente con una pasta de diamante hasta alcanzar un valor de brillo de 90. La muestra fabricada de este modo se sometió a una prueba de abrasión del cepillo de dientes (Toothbrush: Between fabricado por Lion Corporation (dureza de las cerdas: regular), pasta de dientes: Dentor Clear MAX (fabricado por Lion Corporation), relleno: 250 g, solución de prueba: solución (50 mL) de 90% en peso de agua destilada y 10% en peso de pasta de dientes, Número de ciclos de abrasión: 40.000), después de lo cual se midió el valor de brillo de la muestra. Cuando el valor residual del brillo es 60 o más, la retención del brillo es favorable, y cuando el valor residual del brillo es 65 o más, la retención del brillo es más favorable.

Ejemplo de prueba 3 (consistencia)

5 A cada una de las composiciones curables dentales preparadas se le retiró la espuma al vacío, luego se cargó en una jeringa y se dejó reposar a 25 °C, durante 2 horas. La muestra de este modo preparada se usó como muestra para la prueba de consistencia. Se pesó una cantidad de 0.5 mL de la muestra y se colocó en forma de montículo en el centro de una lámina de vidrio (5 cm X 5 cm) en una cámara termostática ajustada a 25 °C (humedad = 40%). Se colocó una lámina de vidrio de 40 g (5 cm X 5 cm) sobre la muestra, y después de 120 segundos, se midió el diámetro más largo y el más corto de la muestra sobre la lámina de vidrio. El promedio aritmético de los dos diámetros se calculó y definió como la consistencia. El diámetro más largo de la muestra se refiere al diámetro más largo que pasa por el centro de la muestra, y el diámetro más corto de la muestra se refiere a uno de los diámetros que pasa por el centro de la muestra que es ortogonal al diámetro más largo.

Ejemplo de prueba 4 (fuerza de descarga)

15 La medición de la fuerza de descarga se realizó usando: un recipiente de almacenamiento compuesto de una jeringa hecha de resina de poliolefina (recipiente para CLEARFIL MAJESTY LV que tiene un diámetro interno de 8 mm y una longitud de 63 mm) y un émbolo cilíndrico ajustado a la jeringa a través de la parte inferior de la jeringa; y una punta de aguja unida a la punta de la jeringa (20G X 1/2", la porción de aguja tiene un diámetro interno de 0.65 mm y una longitud de 19 mm y se dobla en un ángulo de 45° en un punto a 8.5 mm de distancia desde la punta). Los miembros que componen el recipiente de almacenamiento son opacos a la luz ambiental.

20 A cada una de las composiciones curables dentales preparadas (pastas) se le retiró la espuma al vacío, y luego se cargaron 1.5 ml de la pasta en la jeringa. La punta de la aguja se unió a la punta de la jeringa, y se empujó el émbolo para descargar la pasta a través de la punta de la punta de la aguja. Luego la fuerza de descarga aplicada (la fuerza requerida para extrudir la pasta de la jeringa) se midió usando una máquina de prueba universal (fabricada por Shimadzu Corporation, código de producto "AGI-100". El recipiente de almacenamiento se colocó verticalmente en posición vertical y se colocó una cruceta con una plantilla para la prueba de resistencia a la compresión se bajó en el recipiente a una velocidad de 4 mm/minuto para aplicar un relleno y descargar la pasta. Luego el relleno máximo se definió como la fuerza de descarga. La medición de la fuerza de descarga se realizó a 25 °C. Cuando la fuerza de descarga es inferior a 35 N, es posible una descarga fácil y el rendimiento de descarga es bueno. Cuando la fuerza de descarga es de 35 N a 50 N, la descarga es posible pero el rendimiento de descarga es pobre. Cuando la fuerza de descarga es superior a 50 N, la descarga es difícil y el rendimiento de descarga es muy pobre.

Ejemplo de prueba 5 (Conformabilidad)

35 Se dibujó previamente un círculo de 4 mm de diámetro en una lámina de vidrio cuadrada que tenía unas dimensiones de 30 mm X 30 mm, y se descargaron 0.03 g de la pasta al interior del círculo usando el mismo recipiente de almacenamiento y punta de aguja que aquellos usado en la evaluación de la fuerza de descarga descrita anteriormente. La lámina de vidrio se colocó horizontalmente en un termostato ajustado a 37 °C, y se dejó en este estado durante 30 segundos, después de lo cual se observó visualmente la forma de la pasta. La forma (conformabilidad) de la pasta descargada se evaluó de acuerdo con los criterios de evaluación enumerados a continuación. Los productos cuya conformabilidad se clasifica como 2 a 4 son productos aceptables. Para pastas del tipo de flujo bajo que son algo duras, es preferible la clasificación 2 o 3, y la clasificación 3 es más preferible. Para pastas del tipo de alto flujo que son algo suaves, es preferible la clasificación 3 o 4, y la clasificación 4 es más preferible.

[Criterios de evaluación de conformabilidad]

- 50 1: No se forma un hemisferio y se mantiene la forma como se extruyó.
- 2: Se forma un hemisferio, pero queda algún rastro de la forma extruida.
- 3: Se forma un hemisferio y se mantiene su forma.
- 55 4: Se forma un hemisferio, pero su altura es ligeramente baja.
- 5: No se forma un hemisferio o, si se forma un hemisferio, se aplasta inmediatamente.

Ejemplo de prueba 6 (Propiedades de manejo)

60 Al llevar a cabo la prueba de conformabilidad descrita anteriormente, la punta de la aguja se colocó de 1 a 2 cm por encima de la lámina de vidrio, la punta de la aguja se movió hacia arriba después de descargar la pasta, y los comportamientos de la pasta sobre la lámina de vidrio y la pasta que se une a la punta de la aguja se verificaron visualmente. Las propiedades de manipulación de la pasta se evaluaron de acuerdo con los criterios de evaluación enumerados a continuación.

[Criterios de evaluación de las propiedades de manipulación]

1: La pasta se separa rápidamente de la punta de la aguja, y la pasta en la lámina de vidrio forma una forma hemisférica.

5 2: la pasta se arrastra aproximadamente 1 cm por, y luego se separa de la punta de la aguja, y la pasta en la lámina de vidrio forma una forma algo angular.

10 3: La pasta se arrastra de 2 a 3 cm por la punta de la aguja y luego se separa de ella, y la pasta en la lámina de vidrio forma una forma angular.

4: La pasta se arrastra 4 cm o más por, y luego se separa de la punta de la aguja, y la pasta en la lámina de vidrio forma una forma angular.

15 Ejemplo de prueba 7 (Resistencia a la flexión)

A cada una de las composiciones curables dentales preparadas (pastas) se le retiró la espuma al vacío y se cargó en un molde hecho de acero inoxidable (que tiene dimensiones de 2 mm X 2 mm X 25 mm). Los portaobjetos de vidrio se presionaron contra las superficies superior e inferior de la composición, y cada una de las dos superficies se irradió con luz usando un dispositivo dental de irradiación de luz visible (Pencure 2000 fabricado por Morita Corporation) en cinco puntos durante 10 segundos por cada punto, y de este modo la composición fue curada. Se fabricaron cinco productos curados para cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos. Cada producto curado se almacenó en agua destilada a 37 °C, durante 24 horas después de sacarlo del molde. La resistencia a la flexión de cada una de las muestras se midió usando una máquina de prueba universal (fabricada por Shimadzu Corporation, código de producto "AGI-100") en condiciones en las que el tramo era de 20 mm y la velocidad de la cruceta era de 1 mm/minuto. Se calculó el promedio de los valores medidos para las muestras y se definió como la resistencia a la flexión. Una resistencia a la flexión de 130 MPa o más es aceptable.

30 Ejemplo de prueba 8 (Grado de difusión)

A cada una de las composiciones curables dentales preparadas se cargó en un molde hecho de teflón (que tenía un diámetro de 20 mm y un espesor de 0.5 mm). Los portaobjetos de vidrio se presionaron contra las superficies superior e inferior de la composición, y cada una de las superficies superior e inferior se irradió con luz usando α -Light II (dispositivo de irradiación con luz halógena fabricado por Morita Corporation) durante 1 minuto para curar la composición. El producto curado se sacó del molde y luego se sometió a medición de la distribución de luminancia de la luz transmitida usando un fotómetro de ángulo variable tridimensional (GP-200 fabricado por MURAKAMI COLOR RESERACH LABORATORY). El grado de difusión se calculó de acuerdo con la fórmula indicada previamente (2).

40 Ejemplo de prueba 9 (Dureza superficial: dureza Vickers)

Una cantidad apropiada de cada una de las composiciones curables dentales preparadas se colocó en un portaobjetos de vidrio, y el portaobjetos de vidrio y otro se presionaron contra las superficies superior e inferior de la composición por medio de un medidor de 1 mm (fabricado por Mitutoyo Corporation). Solo el lado superior se irradió con luz usando un dispositivo dental de irradiación de luz visible (Pencure 2000 fabricado por Morita Corporation) durante 10 segundos para curar la composición. De este modo, se fabricó un producto curado en forma de disco que tenía un diámetro de 10 mm y un espesor de 1 mm. Su superficie limpia y lisa se pulió con papel abrasivo # 1500 en condiciones secas, y finalmente se sometió a un pulido espejo con una pasta de diamante. Usando un probador de microdureza (HM-221 fabricado por Mitutoyo Corporation), se midió la dureza Vickers de la muestra de este modo fabricada aplicando un relleno de 200 g durante 10 segundos. Una dureza superficial de 25 o más es aceptable.

Ejemplo de prueba 10 (viscosidad del monómero polimerizable)

55 La viscosidad de cada mezcla de monómero polimerizable se midió usando un viscosímetro TV-30 (fabricado por Toki Sangyo Co., Ltd.) con un rotor de cono de 0,8 ° X R24 para una cantidad de muestra de 0.6 mL a 40 °C. La medición se inició después de un precalentamiento de 1 minuto, y el valor obtenido 5 minutos después del inicio de la medición se definió como la viscosidad.

[Tabla 1]

Componente (partes en peso)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Partícula inorgánica	b-1	94	98					94	94
	b-2			94					
	b-3				94				
Monómero polimerizable	b-4					94	94		
	c-1	7	6	2	6	6	6		
	c-2							6	
Propiedades físicas	c-3								6
	D2.6E	23	23	23	23	25	23	23	23
	3G	10	10	10	10	17	5	10	10
Propiedades físicas	DD						5		
	Viscosidad de monómero polimerizable (mPa·s)	62	62	62	62	24	56	62	62
	Índice de refracción después de la polimerización de monómero polimerizable	1.549	1.549	1.549	1.549	1.543	1.549	1.548	1.549
	Pulido (valor de brillo)	70	75	73	76	73	72	73	76
	Retención de brillo	69	73	71	72	72	70	71	70
	Dureza de la superficie	25.2	31.5	30.2	33.2	32.6	28.8	29.8	31.2
	Formabilidad	2	3	3	3	3	3	3	4
	Propiedades de manejo	1	1	2	1	2	2	1	1
	Rendimiento de descarga (N)	38	27	25	26	22	19	25	24
	Consistencia (mm)	26	29	26	28	32	31	33	27
Grado de difusión	0.351	0.395	0.121	0.373	0.381	0.378	0.365	0.399	
Resistencia a la flexión (MPa)	140	141	135	141	142	140	144	142	
									135

[Tabla 2]

Componente (partes en peso)	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Partícula inorgánica	b-1	94	94	93	96	93	96
	c-1			7	4	7	4
	c-4	6					
	c-5		6				
	D2.6E	23	23	19	23	34	27
Monómero polimerizable	3G	10	10	6	10	14	12
	Bis-GMA						1
Viscosidad de monómero polimerizable (mPa·s)	62	62	80	62	62	63	56
Índice de refracción después de la polimerización de monómero polimerizable	1.549	1.549	1.553	1.549	1.550	1.549	1.549
Pulido (valor de brillo)	75	76	74	70	70	71	69
Retención de brillo	71	71	69	68	69	69	70
Dureza de la superficie	30.9	33.7	32.3	26.2	25.7	27.7	25.0
Formabilidad	4	4	2	4	4	4	4
Propiedades de manejo	1	1	3	2	2	2	3
Rendimiento de descarga (N)	18	16	34	19	14	21	17
Consistencia (mm)	41	40	25	41	45	41	44
Grado de difusión	0.006	0.008	0.451	0.388	0.375	0.410	0.378
Resistencia a la flexión (MPa)	131	135	143	140	139	141	137

[Tabla 3]

Componente (partes en peso)		Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23
Partícula inorgánica	b-1	94	94	94	94	94	94	94
	c-1	6	6	6	6	6	6	6
Monómero polimerizable	D2.6E	23	25	25	25	25	25	28
	3G				2			
	NPG	10				5	5	
	HD		12					5
	DD			12				
	UDMA				8		5	
	U-4TH					5		
Propiedades físicas	Viscosidad de monómero polimerizable (mPa·s)	62	74	73	397	380	280	306
	Índice de refracción después de la polimerización de monómero polimerizable	1.546	1.550	1.549	1.548	1.550	1.551	1.554
	Pulido (valor de brillo)	72	71	74	71	70	72	69
	Retención de brillo	70	70	69	69	69	70	68
	Dureza de la superficie	31.2	33.1	32.4	29.2	28.9	27.7	26.3
	Formabilidad	3	4	4	2	2	2	2
	Propiedades de manejo	2	2	2	3	3	2	2
	Rendimiento de descarga (N)	18	16	14	33	30	25	27
	Consistencia (mm)	39	40	40	33	35	36	35
	Grado de difusión	0.352	0.341	0.342	0.355	0.298	0.331	0.312
	Resistencia a la flexión (MPa)	131	132	141	135	132	139	135

[Tabla 4]

Componente (partes en peso)	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6	
Partícula inorgánica	b-1	92	100		94	94	
	b-5		94				
	b-6			94			
	c-1	8	6	6			
	c-6				6		
	c-7					6	
							6
Monómero polimerizable	D2.6E	23	23	23	23	23	
	3G	10	10	10	10	10	
Propiedades físicas	Viscosidad de monómero polimerizable (mPa*s)	62	62	62	62	62	
	Índice de refracción después de la polimerización de monómero polimerizable	1.549	1.549	1.549	1.549	1.549	
	Pulido (valor de brillo)	67	58	71	70	71	
	Retención de brillo	64	55	71	70	69	
	Dureza de la superficie	20.5	20.0	27.5	26.0	28.0	
	Formabilidad	2	2	5	1	5	
	Propiedades de manejo	1	1	4	1	4	
	Rendimiento de descarga (N)	43	33	18	60	19	
	Consistencia (mm)	24	23	34	13	35	
	Grado de difusión	0.491	0.381	0.007	0.481	0.371	
	Resistencia a la flexión (MPa)	135	135	124	139	138	
							117

Se puede ver que, como se muestra en las tablas, las composiciones curables dentales de la presente invención (Ejemplos 1 a 23) tenían una alta dureza inicial y resistencia a la flexión, tenían una excelente capacidad de pulido y también tenían una alta retención de brillo (valor de brillo después de la prueba de abrasión del cepillo de dientes).

- También se puede ver que las composiciones de los ejemplos 1 a 8 y 12 a 23 tenían una alta propiedad de difusión de la luz y eran excelentes en términos de conformidad del color. Se puede ver que las composiciones de los ejemplos 1 a 8 fueron excelentes particularmente en conformabilidad, y tuvieron una calidad excelente particularmente como resinas del tipo de bajo flujo. También se puede ver que las composiciones de los ejemplos 13 a 16 requerían solo una fuerza de descarga particularmente baja, y tenían una calidad excelente particularmente como resinas del tipo de alto flujo que necesitan tener una alta capacidad de fluidez.

Aplicabilidad industrial

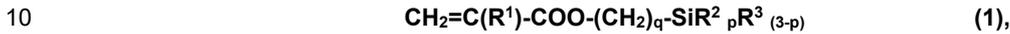
- 10 La composición dental curable de la presente invención se puede usar adecuadamente como un sustituto de una parte o la totalidad de un diente natural en el campo de la odontología, y es la más apropiada como resina compuesta fluida.

REIVINDICACIONES

1. Una composición dental curable que comprende:

5 un monómero (A) polimerizable;

partículas (B) inorgánicas de forma irregular que tienen un diámetro promedio de partículas de 0.1 a 0.3 μm y tratadas en la superficie con un agente (a) de acoplamiento de silano representado por la siguiente fórmula (1):



15 donde R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^2 representa un grupo hidrolizable, R^3 representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, p es un número entero de 2 o 3, y q es un número entero de 8 a 13; y partículas (C) ultrafinas inorgánicas que tienen un diámetro promedio de partículas de 5 a 50 nm y tratadas en la superficie con un agente (b) de acoplamiento de silano representado por una fórmula que es la misma que la fórmula (1) que representa el agente (a) de acoplamiento de silano excepto que q es un número entero de 1 a 6,

20 la composición dental curable que contiene 92.5 a 98% en peso de las partículas (B) inorgánicas de forma irregular y 2 a 7.5% en peso de las partículas (C) ultrafinas inorgánicas en relación con la cantidad total de partículas inorgánicas, la composición dental curable que tiene una consistencia de 25 a 55 mm.

25 2. La composición dental curable según la reivindicación 1, en la que el monómero (A) polimerizable tiene un índice de refracción después de la polimerización de 1.52 a 1.58, las partículas (B) inorgánicas de forma irregular tienen un índice de refracción de 1.52 a 1.58 y las partículas (C) ultrafinas inorgánicas tienen un índice de refracción de 1.43 a 1.50.

30 3. La composición dental curable según la reivindicación 1, que contiene de 25 a 50 partes en peso del monómero (A) polimerizable por 100 partes en peso de la cantidad total de partículas inorgánicas.

4. La composición dental curable según la reivindicación 1, en la que las partículas (C) ultrafinas inorgánicas están presentes en forma de partículas aglomeradas, y las partículas aglomeradas tienen un diámetro promedio de partículas de 1 a 10 μm .

35 5. Un paquete que comprende un recipiente que contiene la composición dental curable según la reivindicación 1 y una punta de aguja para que se una a una punta del recipiente.