(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 762 194**

(51) Int. CI.:

A61L 27/16 (2006.01)
A61K 6/083 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2012 E 12004018 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 2529762**

(54) Título: **Material básico para prótesis resistente a la rotura tras endurecimiento, obtenido a partir de composiciones autopolimerizantes o polimerizantes en frío**

(30) Prioridad:

30.05.2011 DE 102011106816

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.05.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

RUPPERT, KLAUS y
KERSCHER, KEVIN

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

DESCRIPCIÓN

Material básico para prótesis resistente a la rotura tras endurecimiento, obtenido a partir de composiciones autopolimerizantes o polimerizantes en frío

La invención se refiere a material básico para prótesis resistente a la rotura tras endurecimiento, obtenido a partir de composiciones autopolimerizantes o polimerizantes en frío.

Antecedentes

Los materiales para prótesis endurecidos tienden a la descamación de zonas delgadas en la extracción del material de inserción. Además, debido a la actividad motora limitada de los portadores de prótesis, por regla general mayores, las prótesis caen ocasionalmente sobre una superficie dura (baldosas, lavabos), de modo que en este caso se pueden producir igualmente descamaciones. Estas descamaciones significan trabajo y costes adicionales para el laboratorio dental, y por lo tanto son indeseables.

Por estas razones, por parte del mercado existe el requisito de un material para prótesis que tolere este aporte de energía breve sin deterioro de material, los denominados materiales de alto impacto.

Desde hace algún tiempo se encuentran en el mercado productos que cumplen estos requisitos, pero éstos se pueden asignar en su totalidad al grupo de materiales para prótesis termoendurecibles.

Para la consecución de una resistencia a la rotura elevada, actualmente se aplican diversas tecnologías, por ejemplo las descritas en el documento EP1923037A2, concretamente

i. Partículas núcleo-cubierta, y

ii. Moléculas elastificantes especiales, como por ejemplo copolímeros de butadieno o copolímeros de butadieno-acrilonitrilo.

Respecto a i): debido al tiempo de hinchamiento corto de las perlas, requerido para polímeros autógenos o polímeros en frío, las partículas núcleo-cubierta son generalmente inapropiadas para la consecución de una resistencia a la rotura elevada. El tiempo no es suficiente para dejar que las perlas se hinchen suficientemente.

Respecto a ii): un problema consiste en que en muchas moléculas de caucho elastificantes sintéticas están contenidos grupos nitrilo, que tienden al amarilleamiento, típicamente en presencia de sustancias oxidantes, como por ejemplo peróxidos u oxígeno atmosférico.

El documento EP1923037 A da a conocer un material para prótesis resistente a la rotura a base de metacrilato de metilo, al que se pueden añadir oligómeros de butadieno-(met)acrilo o –(met)acrilonitrilo como modificadores. El material se obtiene mediante polimerización autógena o polimerización en frío, y en caso dado en mezcla con un polvo polimérico o polímero en perlas.

Tarea

Se debe indicar un material básico para prótesis resistente a la rotura tras endurecimiento. El material endurecido debía presentar una tenacidad a la rotura elevada frente a un material de referencia sin aditivo, de > 1,8 MPa*m1/2, y trabajo de rotura elevado de > 400 J/m2. Además, éste debía presentar también un color lo más estable posible en el sentido de no amarillearse, o bien amarillearse apenas. Expresado de otro modo, éste debía permanecer casi incoloro y, por consiguiente, presentar un color estable, debiendo ser la medida de la estabilidad de color solo una modificación del valor de amarilleamiento en una unidad cuando el material sintético se almacena en agua completamente desalinizada 8 semanas a 50ºC. Además, se deberá intentar que no se influya negativamente sobre los resultados del denominado ensayo de solidez a la luz según la norma ISO 20795 debido a nuevos aditivos.

La invención en particular

Según la invención, la tarea se soluciona mediante materiales para prótesis resistentes a la rotura, o bien material básico para prótesis resistente a la rotura tras endurecimiento, que se obtienen a partir de composiciones autopolimerizantes o polimerizantes en frío, que contienen:

(A) un componente monomérico líquido,

(B) un componente pulverulento, que contiene preferentemente uno o varios polímero(s) en perlas,

(C) al menos un iniciador para la polimerización autógena o en frío,

estando presente/s en (A) o/y (B), según la invención, al menos un miembro de los grupos de acrilatos de uretano alifáticos y de metacrilatos de uretano alifáticos, en especial en el componente (A) resina de diacrilato de uretano

alifática líquida, que se compone de segmentos uretano y acrilo. Las composiciones están preferentemente exentas de caucho elastificante sintético.

En este caso, tras el endurecimiento se producen preferentemente los valores materiales tenacidad al impacto de > 1,8 MPa*m1/2 y trabajo de rotura de > 400 J/m2. De modo especialmente preferente, tras 8 semanas de almacenamiento en agua completamente desalinizada (agua VE) a 50ºC, el material endurecido presenta un aumento en el valor de amarilleamiento (valor b) como máximo de una unidad.

Por consiguiente, la invención se refiere a materiales para prótesis según la reivindicación 1. De las siguientes reivindicaciones se pueden extraer configuraciones y usos ventajosos.

Se entiende que en esta descripción, materia para prótesis, material para prótesis y material básico para prótesis significa caso por caso la composición de partida antes del endurecimiento o el material endurecido, o bien el material endurecido con sus propiedades.

En el sentido de la invención, se entiende por (met)acrilatos de uretano alifáticos preferentemente polímeros con segmentos uretano alifáticos y segmentos (met)acrilato en la estructura polimérica. No era de esperar en esta medida que éstos influyeran de tal manera positiva sobre las propiedades de los materiales para prótesis. En especial se puede prescindir completamente de caucho sintético.

Por regla general, los acrilatos de uretano y los metacrilatos de uretano son incoloros, de color estable, tranparentes, sin olor propio, y no reducen las propiedades de la receta básica. Por consiguiente, la invención se refiere también al uso de un acrilato de uretano o metacrilato de uretano alifático, en especial, por ejemplo, Albiflex® XP 6/1166 de firma Nano Resins/Geesthacht, Alemania, como modificador en materiales para prótesis autopolimerizantes o polimerizantes en frío.

Según la ficha técnica de la firma citada anteriormente de enero de 2010, en el caso de Albiflex® XP 6/1166 se trata del siguiente producto de prueba

"Albiflex XP 6/1166 es una resina de diacrilato de uretano alifática, que está prevista para la formulación de elastómeros de alto rendimiento. Albiflex XP 6/1166 es líquido a temperatura ambiente, y se endurece con todos los fotoiniciadores que forman radicales, así como con peróxidos. Se puede elaborar con todas las técnicas de colada o revestimiento comunes. La estructura ajustada especialmente de Albiflex XP 6/1166, que se compone de segmentos uretano y acrilo alifáticos, asegura una excelente combinación de propiedades:

• resistencia mucho mayor que diacrilatos convencionales;

• excelente adherencia sobre la mayor parte de sustratos de material sintético;

• mejor resistencia al clima que acrilatos de poliéster;

• excelente compatibilidad con productos Nanocryl®;

• muy bajo contenido en halógeno.

La combinación de segmentos uretano y acrilo alifáticos en la estructura polimérica crea un material elastómero, que une las excelentes propiedades químicas de acrilatos con la alta resistencia mecánica de resinas de uretano alifáticas.

Aplicaciones:

Albiflex XP 6/1166 es especialmente apropiado para el uso en revestimientos flexibles y formulaciones de sellado en aplicaciones eléctricas/electrónicas. Los pegamentos acrílicos se pueden optimizar respecto a flexibilidad, sin que se empeoren resistencia y otras propiedades.

Formulación y elaboración:

Albiflex XP 6/1166 se puede endurecer con casi todos los fotoiniciadores que forman radicales y peróxidos. Albiflex XP 6/1166 se puede endurecer también con preaductos fotosensibles. Albiflex XP 6/1166 muestra buena compatibilidad con (met)acrilatos de uretano alifáticos, (met)acrilatos de uretano aromáticos, resinas de (met)acrilato de poliéster, epoxi(met)acrilatos, (met)acrilatos de amina y (met)acrilatos de melamina. Albiflex XP6/1166 se puede formular junto con monómeros de acrilato, oligómeros de acrilato, disolventes, etc, para obtener otras modificaciones de propiedades de los productos acabados. Bajo petición se pueden poner a disposición otras informaciones respecto a formulaciones. Los ingredientes de formulación que muestran turbidez elevada tras mezcladura con Albiflex XP 6/1166 se deben evitar, ya que esto es un signo de incompatibilidad. No obstante, el blanqueo eventual durante el endurecimiento no es un indicio problemático, sino que indica una modificación del índice de refracción.

Almacenamiento:

Albiflex XP 6/1166 deberá almacenarse en un lugar frío y seco. Durante el almacenamiento se evitará luz directa.

Datos técnicos:

Apariencia:

Líquido claro; densidad a 20 °C [g/ml]: ~ 1,0; viscosidad a 25 °C [mPa·s]: 30,000 - 60,000; durabilidad sin abrir 6 meses.

Según la invención, en el caso del metacrilato de uretano alifático no se tratará en especial del conocido monómero dental UDMA (un producto de adición de metacrilato de 2-hidroxietilo y diisocianato de 2,2,4-hexametileno). En las composiciones según la invención, éste puede estar presente en su propiedad habitual como monómero adicional, especialmente como reticulante.

La proporción de (met)acrilato de uretano alifático en las composiciones según la invención asciende, por ejemplo, a 0,1 % hasta 20 % en peso, preferentemente 0,1 a 10 % en peso. Los datos en % se entienden en relación con la composición total. El (met)acrilato de uretano alifático puede estar presente en el componente monomérico (A) o en el componente sólido, o bien el componente pulverulento (B), o en ambos. Éste se encuentra preferentemente en el componente (A).

En los materiales para prótesis polimerizantes en frío o autopolimerizantes según la invención pueden estar contenidas adicionalmente una o varias sustancia(s) de los grupos de otros monómeros, cargas, pigmentos, estabilizadores, reguladores, aditivos antimicrobianos, absorbedores UV, agentes tixótropos, catalizadores y reticulantes.

Como otros monómeros entran en consideración los monómeros habituales en el sector dental: son ejemplos monómeros monofuncionales polimerizables a través de radicales, como mono(met)acrilatos, (met)acrilato de metilo, etilo, butilo, bencilo, furfurilo o fenilo, monómeros di-, o bien polifuncionales, como acrilatos, o bien metacrilatos di- o polifuncionales, por ejemplo di(met)acrilato de bisfenol-A, bis-GMA (un producto de adición de ácido metacrílico y diglicidiléter de bisfenol-A), di(met)acrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, di(met)acrilato de decanodiol, di(met)acrilato de dodecanodiol, di(met)acrilato de hexildecanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritrita, así como di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilatos de polietilenglicol, di(met)acrilatos de bisfenol A etoxilados/propoxilados.

Como cargas entran en consideración, por ejemplo, ácidos silícicos pirógenos o de precipitación, vidrios dentales, como vidrios de aluminosilicato o vidrios de fluoraluminosilicato, silicato de estroncio, borosilicato de estroncio, silicato de litio, silicato de litio y aluminio, filosilicatos, zeolitas, imprimadores amorfos esféricos a base de óxido u óxido mixto (SiO_2, ZrO_2 y/o TiO_2), óxidos metálicos con tamaño de partícula primaria de aproximadamente 40 a 300 nm, polímeros en esquirlas con tamaño de partícula de 10-100 mm (véase R. Janda, Kunststoffverbundsysteme, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990, páginas 225 y siguientes) o sus mezclas. Además se pueden incorporar agentes de refuerzo, como fibras de vidrio, fibras de poliamida y carbono.

Las cargas se emplean generalmente en 0 a 10 % en peso, preferentemente en 0 a 3 % en peso, referido a la composición de material sintético para prótesis total, o bien la suma de componentes (A) y (B).

Son estabilizadores apropiados, por ejemplo, monometiléter de hidroquinona o 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT).

Por lo demás, los materiales básicos para prótesis según la invención pueden contener aditivos habituales, por ejemplo de los grupos de aditivos antimicrobianos, absorbedores UV, agentes tixótropos, catalizadores y reticulantes.

Tales aditivos – así como pigmentos, estabilizadores y reguladores – se emplean en cantidades más bien reducidas, por ejemplo en total en 0,01 a 3,0, especialmente 0,01 a 1,0 % en peso, referido a la masa total de material.

El componente pulverulento del material básico para prótesis de dos componentes contiene generalmente un polvo polimérico, en especial a base de metacrilato, y/o un polímero en perlas a base de metacrilato. Los polímeros en perlas en este campo se describen frecuentemente como polvo.

Los polímeros en perlas, en especial aquellos de (met)acrilatos, son conocidos por el especialista. Se obtienen polímeros en perlas a base de (met)acrilatos de polialquilo de modo conocido mediante polimerización por precipitación o polimerización en suspensión. En este caso, la polimerización en suspensión proporciona generalmente partículas mayores. Los tamaños de partícula promedio cubren un amplio intervalo y pueden ascender, por ejemplo, a 0,1 hasta 250 mm. También se puede tratar de polímeros en perlas reticulados. De la anterior enumeración de monómeros habituales en el sector dental se pueden extraer moléculas reticulantes multifuncionales apropiadas.

En el polímero en perlas también pueden estar incorporados por polimerización otros comonómeros. Por ejemplo cítense como comonómeros monofuncionales estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno, viniltoluenos sustituidos, como cloruros de vinilbencilo, butadieno, isobutileno, 2-clorobutadieno, 2-metilbutadieno, vinilpiridina, ciclopenteno, así como (met)acrilatos, como metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acrilato de butilo y metacrilato de hidroxietilo, además de acrilonitrilo, acetato de vinilo y propionato de vinilo, así como mezclas de estos comonómeros. A los comonómeros preferentes pertenecen, entre otros, halogenuros de vinilo, como cloruro de vinilo, ésteres vinílicos, como acetato de vinilo, compuestos vinílicos heterocíclicos, como 2-vinilpiridina, ácido maleico y derivados de ácido maleico, como por

ejemplo anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico y derivados de ácido fumárico, como fumaratos, ácido acrílico, ácido metacrílico, así como (met)acrilatos de arilo, como metacrilato de bencilo o metacrilato de fenilo.

En una configuración preferente, en las perlas del primer (co)polímero y/o en las perlas del segundo (co)polímero se han incorporado por polimerización reticulantes al menos parcialmente. Por consiguiente, los primeros y los segundos polímeros en perlas comprenden también polímeros en perlas reticulados y parcialmente reticulados.

Para la reticulación se recurre regularmente a comonómeros multifuncionales o también a oligómeros multifuncionales. Además de (met)acrilatos di-, tri- y polifuncionales, a tal efecto también son apropiados reticulantes de injerto con al menos dos dobles enlaces C-C reactivos diferentes, por ejemplo metacrilatos de alquilo y acrilatos de alquilo, así como reticulantes aromáticos, como 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno. Entre los (met)acrilatos difuncionales cítense en especial los (met)acrilatos de propanodiol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol y eicosanodiol, así como también los di(met)acrilatos de etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dodecaetilenglicol, tetradecaetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y tetradecapropilenglicol, además de di(met)acrilato de glicerina, 2,2-bis[(gamma-metacriloxi-beta-oxipropoxi)-fenilpropano], bis-GMA, dimetacrilato de bisfenol-A, di(met)acrilato de neopentilglicol, 2,2-di-metacriloxipoli-etoxifenil)propano con 2 a 10 grupos etoxi por molécula, así como 1,2-bis(3-metacriloxi-2-hidroxipropoxi)butano. Por ejemplo destáquense como (met)acrilatos multifuncionales, por ejemplo, di-, tri- y/o tetra(met)acrilatos, como dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, así como compuestos di- o triviníllicos, como divinilbenceno.

El contenido en tales moléculas reticulantes se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,1 % en peso a 10 % en peso, en especial en el intervalo de 0,5 a 5 % en peso, en la mezcla de partida para el polímero en perlas.

Como metacrilatos de alquilo apropiados para el componente liquido (A) remítase a metacrilatos de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo, bencilo y furfurilo, o sus mezclas. De éstos es especialmente preferente metacrilato de metilo.

En una configuración conveniente, en el componente líquido (A) se presenta al menos un reticulante, además de al menos uno de los monómeros de metacrilato de alquilo monofuncionales citados anteriormente. En este caso se trata, por ejemplo, de monómeros, comonómeros multifuncionales, o también oligómeros multifuncionales. Además de (met)acrilatos di-, tri- y polifuncionales, a tal efecto también son apropiados reticulantes de injerto con al menos dos dobles enlaces C-C reactivos diferentes, a modo de ejemplo metacrilatos de alquilo y acrilatos de alquilo, así como reticulantes aromáticos, como 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno. Entre los (met)acrilatos difuncionales cítense en especial los (met)acrilatos de propanodiol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol y eicosanodiol, así como también los di(met)acrilatos de etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dodecaetilenglicol, tetradecaetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y tetradecapropilenglicol, además de di(met)acrilato de glicerina, 2,2-bis[(gamma-metacriloxi-beta-oxipropoxi)-fenilpropano], bis-GMA, dimetacrilato de bisfenol-A, di(met)acrilato de neopentilglicol, 2,2-di-metacriloxipolietoxifenil)propano con 2 a 10 grupos etoxi por molécula, así como 1,2-bis(3-metacriloxi-2-hidroxipropoxi)butano. Por ejemplo destáquense como (met)acrilatos multifuncionales, por ejemplo, di-, tri- y/o tetra(met)acrilatos, como dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, así como compuestos di- o triviníllicos, como divinilbenceno. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de las citadas moléculas reticulantes. También son especialmente apropiados aquellos compuestos multifuncionales, en especial compuestos di- y/o trifuncionales, que poseen unidades elásticas y, en consecuencia, son apropiados para dotar de propiedades flexibles a los materiales para prótesis obtenidos a partir de los materiales de partida para prótesis.

Por ejemplo remítase a los dimetacrilatos, como dimetacrilato de 1,4-butanodiol. Tales moléculas reticulantes pueden estar presentes en el componente líquido (A) en cantidades en el intervalo de 0,1 a 20 % en peso, preferentemente en el intervalo de 1 a 10 % en peso, por ejemplo 5 % en peso.

En otra forma de realización, en el componente líquido (A) se pueden presentar otros comonómeros además de, por ejemplo, metacrilato de metilo como monómero principal preferente (> 50 % en peso).

El sistema iniciador radicalario necesario para la polimerización, según condiciones de reacción, o bien sistema de polimerización, está contenido en el componente líquido (A) y/o el componente pulverulento (B). Los detalles a este respecto son conocidos por el especialista. Por ejemplo, en el caso de mezclas básicas para polímeros en frío, el sistema iniciador se presenta casi siempre en ambos componentes, el componente líquido y el componente pulverulento y, por consiguiente, se reúne en la mezcladura de estos componentes. Por lo tanto, por regla general se presenta un componente iniciador (C) en el componente pulverulento (B), en especial en forma de peróxidos, percetales, perésteres y/o azocompuestos. Otra parte del sistema iniciador (C) se puede encontrar en el componente líquido (A), por regla general un coiniciador. Como iniciadores también se pueden utilizar contenidos residuales de componente iniciador que no ha reaccionado en la producción de componentes pulverulentos, por ejemplo peróxidos, como peróxido de dibenzoilo.

Como iniciadores para la reacción de polimerización de mezclas de partida polimerizantes en frío, o bien autopolimerizantes, en principio entran en consideración aquellos con los que se pueden iniciar reacciones de

polimerización radicalarias. Son iniciadores preferentes peróxidos, así como azocompuestos, como por ejemplo los siguientes:

LPO: peróxido de dilauroilo,

BPO: peróxido de dibenzoilo,

t-BPEH: per-2-etilhexanoato de terc-butilo,

AIBN: 2,2'-azobis-(isobutironitrilo),

DTBP: peróxido de di-terc-butilo.

Para acelerar la iniciación de la polimerización radicalaria a través de peróxidos se pueden añadir activadores apropiados, por ejemplo aminas aromáticas. Por ejemplo cítense como aminas apropiadas N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dihidroxietil-p-toluidina y p-dibencilaminobenzoato de dietilo. En este caso, las aminas actúan regularmente como coiniciadores, y se presentan habitualmente en una cantidad de hasta 0,5 % en peso.

Como sistemas iniciadores radicalarios son también apropiados sistemas redox, en especial combinaciones de peróxido de dibenzoilo, dilauroilo o canforquinona con aminas, como N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dihidroxietil-p-toluidina y p-dimetilaminobenzoato de dietilo. Además, también se pueden emplear como sistemas redox aquellos que contienen también ácido ascórbico o sus derivados, ácido barbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico, o un ácido sulfínico como agente reductor, además de un peróxido. En una forma de realización preferente, tal sistema redox contiene ácido barbitúrico o ácido tiobarbitúrico, o un derivado de ácido barbitúrico o tiobarbitúrico (por ejemplo 25 a 80 % en peso), al menos una sal de cobre o un complejo de cobre (por ejemplo 0,1 a 8 % en peso), y al menos un compuesto con un átomo de halógeno presente como ionógeno (por ejemplo 0,05 a 7 % en peso). Por ejemplo cítense como componentes apropiados del sistema redox citado anteriormente ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico, acetilacetonato de cobre y cloruro de bencildibutilamonio.

El endurecimiento de las composiciones se efectúa preferentemente mediante polimerización radicalaria inducida por vía redox a temperatura ambiente, o bien a temperatura ligeramente elevada, bajo ligera presión, para evitar la formación de burbujas. Como iniciadores para la polimerización realizada a temperatura ambiente se emplean, por ejemplo, combinaciones de iniciador redox, como por ejemplo combinaciones de peróxido de benzoilo o laurilo con N,N-dimetil-sim.-xilidina o N,N-dimetil-p-toluidina.

El componente (C) contiene preferentemente ácido barbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico.

Un sistema iniciador especialmente preferente es una combinación de ácidos barbitúricos en unión con iones cobre y cloruro, así como los peróxidos citados anteriormente. Este sistema se distingue por una alta estabilidad de color.

Además, el componente pulverulento (B) y/o el componente líquido (A) se puede dotar de otros aditivos de los grupos de estabilizadores, absorbedores UV, agentes tixótropos y cargas de modo conocido.

Por lo demás, el componente pulverulento (B) y/o el componente líquido (A) pueden estar dotados de otros aditivos, por ejemplo aditivos antimicrobianos. Tales aditivos de acción biocida apropiados pueden comprender, por ejemplo, en especial en forma de una mezcla, al menos una sal de cobre inorgánica, al menos una sal de plata inorgánica y al menos una sal de bario inorgánica, así como opcionalmente plata. En este caso es preferente que la sal de cobre represente sulfato de cobre, la sal de plata represente fosfato de plata y la sal de bario represente sulfato de bario. Según otra configuración preferente está previsto que la sal de cobre inorgánica, en especial sulfato de cobre, y/o la sal de plata inorgánica, en especial fosfato de plata, y/o la sal de bario inorgánica, en especial sulfato de bario, y/o en caso dado plata, se presente, o bien se presenten sobre un material soporte inerte. Preferentemente, la sal de cobre inorgánica, en especial sulfato de cobre, la sal de plata inorgánica, en especial fosfato de plata, y la sal de bario inorgánica, en especial sulfato de bario, así como, en caso dado, plata, se presentan sobre un soporte de manera conjunta. Los materiales soporte inerte apropiados comprenden, por ejemplo, materiales poliméricos presentes en forma de partículas y también sustancias inorgánicas, por ejemplo silicatos.

El material según la invención es apropiado especialmente como material básico para prótesis, pero también entra en consideración en el sector veterinario para materiales de reparación de pezuñas, para cemento óseo para la cementación de prótesis de articulaciones artificiales y para aparatos de ortodoncia.

Los siguientes ejemplos explican la invención más detalladamente sin que ésta se limite a los mismos. En tanto no se indique lo contrario, datos de partes y porcentajes se refieren al peso como en la descripción restante.

Ejemplo de realización 1a: producción de una mezcla de polvo (A):

A partir de perlas de PMMA de diferente tamaño de grano se produce una mezcla bajo adición de ácido barbitúrico.

Ejemplo de realización 1b: producción de una mezcla de líquido/monómero según la invención (B):

A partir de metacrilato de metilo, dimetacrilato de butanodiol y otro reticulante basado en metacrilato se produce una mezcla bajo adición de estabilizadores e iniciadores (sistema ácido barbitúrico/cobre). Además, se añade aún el diacrilato de uretano alifático según la invención, en este caso Albiflex® XP6/1166 de la firma Nano Resins /Geesthacht, Alemania.

Ejemplo de realización 2: producción de cuerpos de ensayo, ensayo de cocción, determinación de valores de color, determinación de propiedades mecánicas:

Se mezclan intensivamente la mezcla de polvo y la mezcla de monómeros en proporción 10:7, y tras la fase de hinchamiento se cuela el cuerpo de ensayo con una medida de 30 x 30 x 3 mm.

Como referencia 2 se cuelan cuerpos de ensayo a partir de una mezcla de monómeros, que no contiene diacrilato de uretano alifático, y el mismo polvo. Además se producen como referencia 1 cuerpos de ensayo con un oligómero de butadieno-acrilonitrilo como aditivo (véase el documento EP1923037A2).

Los cuerpos de ensayo se miden primeramente mediante colorimetría (aparato fotómetro espectral Datacolor® SF 600), y a continuación se almacenan durante 8 semanas en agua VE a 50ºC. A continuación, se mide de nuevo el color, y se determina la modificación del valor b y del valor E. Con la mezcla de monómeros según la invención y las mezclas de referencia se produce igualmente material para la determinación de resistencia a la flexión, módulo E y tenacidad a la rotura. Los resultados se pueden extraer de la siguiente tabla.

	Resistencia a la flexión [MPa]	Módulo E [MPa]	Trabajo de rotura [J/m2]	Factor de intensidad de rotura [MPa*m1/2]	Delta b (valor de amarilleamiento Δ) tras 8 semanas de almacenamiento a 50ºC en agua	Delta E (decoloración total Δ) tras 8 semanas de almacenamiento a 60ºC en agua
Mezcla de monómeros según la invención	70	2097	457	1,99	0,28	0,44
Referencia 1 (con aditivo oligómero de butadieno-acrilonitrilo)	72	2160	642	2,33	5,42	5,68
Referencia 2 (sin aditivo)	75	2346	274	1,71	0,35	0,36

Explicación de los valores:

La referencia 2 sin aditivo muestra una baja tendencia al amarilleamiento, pero no una resistencia a la rotura mejorada.

Sin embargo, las mezclas que contienen un aditivo elastificante para resistencia a la rotura elevada (referencia 1) tienden al amarilleamiento y a la decoloración.

Sorprendentemente, la mezcla de monómeros según la invención muestra tanto una tenacidad a la rotura mejorada como también una baja tendencia al amarilleamiento. De este modo, ésta es muy apropiada como material básico para prótesis.

REIVINDICACIONES

1. Material básico para prótesis, obtenido a partir de una composición autopolimerizante o polimerizante en frío, que comprende

(A) un componente monomérico líquido,

(B) un componente pulverulento que comprende uno o varios polímero(s) en perlas,

(C) al menos un iniciador o un sistema iniciador para la polimerización autógena o en frío,

caracterizado por que en los componentes (A) o/y (B) esta presente al menos un miembro de los grupos de acrilatos de uretano alifáticos y de metacrilatos de uretano alifáticos, comprendiendo el componente (A) al menos una resina de diacrilato de uretano líquida alifática y siendo los (met)acrilatos de uretano alifáticos polímeros con segmentos uretano y segmentos (met)acrilato alifáticos.

2. Material básico para prótesis según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición está exenta de caucho elastificante sintético.

3. Material básico para prótesis según la reivindicación 1, caracterizado por que, tras endurecimiento, presenta una tenacidad a la rotura de > 1,8 MPa*m1/2 und eine Brucharbeit von > 400 J/m2.

4. Material básico para prótesis según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que, tras 8 semanas de almacenamiento en agua completamente desalinizada a 50ºC, presenta una diferencia en el valor de amarilleamiento, el valor b, como máximo de una unidad.

5. Material básico para prótesis según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción de acrilato de uretano y/o metacrilato de uretano alifático asciende a 0,5 hasta 20 % en peso.

6. Material básico para prótesis según la reivindicación 5, caracterizado por que la proporción de acrilato de uretano y/o metacrilato de uretano alifático asciende a 0,1 hasta 5 % en peso.

7. Material básico para prótesis según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el acrilato de uretano y/o metacrilato de uretano alifático presenta segmentos uretano y segmentos (met)acrilato alifáticos en la estructura polimérica.

8. Material básico para prótesis según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el acrilato de uretano y/o el metacrilato de uretano alifático es incoloro y transparente.

9. Material básico para prótesis según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el acrilato de uretano y/o el metacrilato de uretano alifático no presenta olor propio.

10.- Material básico para prótesis según una de las reivindicaciones precedentes, obtenido a partir de una composición autopolimerizante o polimerizante en frío que contiene los componentes (A), (B) y (C), que contiene adicionalmente una o varias sustancias de los grupos de cargas, pigmentos, estabilizadores, reguladores, aditivos antimicrobianos, absorbedores UV, agentes tixótropos, catalizadores, otros monómeros y reticulantes.

11. Material básico para prótesis según una de las reivindicaciones precedentes para uso para materiales de reparación de pezuñas en el sector veterinario, para cemento óseo para la cementación de prótesis de articulaciones artificiales, o para aparatos de ortodoncia.

12. Uso de un miembro de los grupos de acrilatos de uretano alifáticos y de metacrilatos de uretano alifáticos como modificador en composiciones para material básico para prótesis autopolimerizante o polimerizante en frío, tratándose, en el caso del modificador, de una resina de diacrilato de uretano alifática líquida, que se compone de segmentos uretano y acrilato alifáticos, y siendo los (met)acrilatos de uretano alifáticos polímeros con segmentos uretano y (met)acrilato alifáticos.

13. Uso según la reivindicación 12, estando las composiciones exentas de caucho elastificante sintético.

14. Uso según una de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado por que no tiene lugar una influencia negativa de resultados del ensayo de solidez a la luz según la norma ISO 20795.