

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 237**

51 Int. Cl.:

A61K 6/083 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2014** E 14160841 (4)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019** EP 2921156

54 Título: **Mezcla de monómeros para la fabricación de materiales dentales**

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

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MOSZNER, NORBERT;
BURTSCHER, PETER y
GIANASMIDIS, ALEXANDROS

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

Observaciones:

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

ES 2 762 237 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

Mezcla de monómeros para la fabricación de materiales dentales.

5 La presente invención se refiere a una mezcla de monómeros para la fabricación de materiales dentales que son particularmente adecuados para su utilización como material de relleno dental, cemento de fijación dental o material de recubrimiento dental.

10 Los materiales compuestos dentales generalmente contienen una matriz orgánica polimerizable y uno o varios materiales de carga. Como matriz orgánica polimerizable se utiliza en la mayor parte de los casos una mezcla de monómeros, componentes iniciadores, estabilizantes y pigmentos, utilizándose como monómeros a menudo mezclas de dimetacrilatos. El curado de dichos materiales puede llevarse a cabo mediante polimerización por radicales térmica, iniciada por rédox o inducida por luz. Cada vez en mayor medida se utilizan también monómeros ácidos para fabricar materiales dentales. Estos confieren a los materiales propiedades de autograbado y mejoran su adhesión a la sustancia dental natural.

15 Los monómeros frecuentemente utilizados son dimetacrilatos tales como 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropil)fenil]propano (bis-GMA) y 1,6-bis[2-metacrililoiloxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano (UDMA), bismetacrililoiloximetiltriciclo[5.2.1.]decano (TCDMA), dimetacrilato de 1,10-decanodiol (D₃MA) y dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA). El bis-GMA es el dimetacrilato aromático más conocido, que por el responsable de su desarrollo se denomina también monómero Bowen o resina Bowen. El bis-GMA tiene una viscosidad relativamente alta y, por lo tanto, es difícil de mezclar con materiales de carga. Por lo tanto, en la práctica, casi siempre se combina con monómeros de baja viscosidad, estableciéndose una mezcla base de bis-GMA con TEGDMA como patrón para productos comerciales.

20 Aunque el bis-GMA y el TEGDMA no son sistémicamente tóxicos, ya que sus valores de DL₅₀ son superiores a 5.000 µg/kg de peso corporal (rata), muestran algunos efectos no deseados. El bis-GMA y el TEGDMA, por ejemplo, tienen una citotoxicidad comparativamente alta, y se sabe que el TEGDMA conduce a mutaciones genéticas en moléculas de ADN de mamíferos (véase G. Schmalz, D Arenholt-Bindslev, Biocompatibility of Dental Materials, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2009, p. 110 y siguientes).

25 La invención tiene como objetivo proporcionar mezclas de monómeros para la producción de materiales dentales que presenten una baja citotoxicidad y que puedan reemplazar el TEGDMA, el bis-GMA y sus mezclas en materiales dentales. Las mezclas de monómeros deberán caracterizarse por buenas propiedades de curado, baja viscosidad, baja solubilidad en agua y una reactividad elevada y permitir la incorporación homogénea también de altas cantidades de materiales de carga. Los polímeros producidos a partir de los mismos deberán coincidir en sus propiedades mecánicas con las de los polímeros a base de TEGDMA y Bis-GMA.

30 Este objetivo se alcanza según la invención por medio de una mezcla de monómeros que como monometacrilato poco volátil contiene del 2 al 50% en peso de metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol (CMP-1E), como dimetacrilato de alta viscosidad del 5 al 65% en peso de TMX-UDMA (un producto de adición de HEMA y metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con α,α,α',α'-tetrametil-m-xililendiisocianato (TMXDI)) y/o 1,6-bis[2-metacrililoiloxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano (UDMA) y como dimetacrilato de baja viscosidad del 5 al 55% en peso de bismetacrililoiloximetiltriciclo[5.2.1.]decano (TCDMA), dimetacrilato de glicerol (GDMA) y/o dimetacrilato de 1,10-decanodiol (D₃MA), y que no contiene TEGDMA ni bis-GMA.

35 Según la invención, por monómeros poco volátiles se entiende compuestos con un punto de ebullición > 150°C a presión normal. El punto de ebullición puede determinarse, por ejemplo, con un aparato de destilación. Por monómeros de alta viscosidad se entiende sustancias con una viscosidad ≥ 5 Pa·s, preferentemente de 5 a 10.000 Pa·s y de forma particularmente preferida de 5 a 2.000 Pa·s, y por monómeros de baja viscosidad sustancias con una viscosidad ≤ 300 mPa·s, preferentemente de 1 a 300 mPa·s y de forma particularmente preferida de 30 a 300 mPa·s, determinándose la viscosidad con un viscosímetro capilar (baja viscosidad) o de rotación (alta viscosidad) a una temperatura de 25°C.

40 La mezcla de monómeros polimerizables por radicales según la invención contiene:

del 2 al 50% en peso, preferentemente del 5 al 45% en peso y de forma particularmente preferida del 10 al 30% en peso del monometacrilato poco volátil metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol (CMP-1E);

45 del 5 al 65% en peso, preferentemente del 8 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 25 al 50% en peso de al menos un metacrilato polifuncional de alta viscosidad que es seleccionado de entre TMX-UDMA (un producto de adición de HEMA y metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con α,α,α',α'-tetrametil-m-xililendiisocianato (TMXDI)) y 1,6-bis[2-metacrililoiloxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano (UDMA); y

50 del 5 al 55% en peso, preferentemente del 10 al 50% en peso y de forma particularmente preferida del 20 al 45% en peso de un metacrilato polifuncional de baja viscosidad que es seleccionado de entre

bismetanocriiloiloximetiltriciclo[5.2.1.]decano (TCDMA), dimetacrilato de glicerol (GDMA) y/o dimetacrilato de 1,10-decanodiol (D₃MA).

Los datos en peso anteriores se refieren al peso total de la mezcla de monómeros.

5 Se ha demostrado que es particularmente satisfactoria una mezcla de monómeros que contiene el 20% en peso de CMP-1E, el 20% en peso de GDMA, el 20% en peso de TMX-UDMA, el 25% en peso de UDMA y el 15% en peso de D₃MA.

10 La mezcla de monómeros según la invención es particularmente apta para la fabricación de materiales dentales, en particular materiales compuestos de relleno, cementos de fijación y materiales de recubrimiento dental, tales como, por ejemplo, selladores de fisuras. Las mezclas de monómeros y los materiales dentales según la invención no contienen TEGDMA ni bis-GMA. A continuación por materiales dentales se entiende composiciones que, además de la mezcla de monómeros definida anteriormente, contienen al menos un componente adicional, 15 preferentemente al menos un iniciador para la polimerización por radicales, de forma particularmente preferida un fotoiniciador.

20 Sorprendentemente, se ha descubierta que las mezclas de monómeros según la invención pueden reemplazar TEGDMA, bis-GMA y sus mezclas en materiales dentales sin afectar al comportamiento de curado de los materiales, a las propiedades mecánicas de los mismos o a las sustancias que se utilizan para formarlos. La mezcla de monómeros según la invención se distingue de TEGDMA y bis-GMA por una citotoxicidad más baja.

25 Para la preparación de materiales dentales, la mezcla de monómeros según la invención se puede mezclar con otros monómeros polimerizables por radicales.

Como monómeros polimerizables por radicales o mezclas de monómeros polimerizables por radicales adicionales se prefieren metacrilatos, de forma particularmente preferida mezclas de metacrilatos monofuncionales y polifuncionales, de forma muy particularmente preferida metacrilatos monofuncionales y difuncionales.

30 Los metacrilatos monofuncionales o polifuncionales preferidos son (met)acrilato de metilo, de etilo, de 2-hidroxietilo, de butilo, de bencilo, de tetrahidrofurfurilo o de isobornilo, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado o propoxilado, tal como, por ejemplo, el dimetacrilato de bisfenol A SR-348c con 3 grupos etoxi o 2,2-bis[4-(2-metacriloxipropoxi)fenil]propano, dimetacrilato de di-, tri- o tetraetilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, 35 tetrametacrilato de pentaeritritol, así como dimetacrilato y trimetacrilato de glicerina, dimetacrilato de 1,4-butanodiol o dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol.

40 Como alternativa o adicionalmente, además de los monómeros mencionados anteriormente, la mezcla de monómeros según la invención puede comprender uno o varios monómeros polimerizables por radicales (monómeros adhesivos) que contienen grupos ácidos como monómeros adicionales. Estos confieren a los materiales propiedades autoadhesivas y/o autograbantes.

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

45 Los ácidos carboxílicos preferidos son ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-(hidroximetil)acrílico, ácido 4-(met)acrilolioxietiltrimelítico, ácido 10-metacrilolioxidecilmalónico, N-(2-hidroxi-3-metacrilolioxipropil)-N-fenilglicina o ácido 4-vinilbenzoico.

50 Los monómeros de ácido fosfónico preferidos son ácido vinilfosfónico, ácido 4-vinilfenilfosfónico, ácido 4-vinilbencilfosfónico, ácido 2-metacrilolioxietilfosfónico, ácido 2-metacrilamidoetilfosfónico, ácido 4-metacrilamido-4-metilpentilfosfónico, ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico o éster etílico y 2,4,6-trimetilfenílico de ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico.

55 Los ésteres de ácido fosfórico polimerizables ácidos preferidos son mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacrilolioxipropilo, mono- o dihidrogenofosfato de 2-metacrilolioxietilo, hidrogenofosfato de 2-metacrilolioxietilfenilo, pentametacrilolioxifosfato de dipentaeritritol, dihidrogenofosfato de 10-metacrilolioxidecilo, éster mono-(1-acrilolil-piperidin-4-ílico) de ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de 6-(metacrilamido)hexilo y dihidrogenofosfato de 1,3-bis-(N-acrilolil-N-propil-amino)-propan-2-ilo.

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

65 Los monómeros adhesivos particularmente preferidos son ácido 4-(met)acrilolioxietiltrimelítico, éster etílico y 2,4,6-trimetilfenílico de ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxa-butil]-acrílico y dihidrogenofosfato de 10-metacrilolioxidecilo.

Según una forma de realización de la invención, los materiales dentales no contienen monómeros adicionales

además de la mezcla de monómeros según la invención.

Las mezclas de monómeros según la invención también contienen preferentemente un iniciador para la polimerización por radicales. Para curar los materiales, por ejemplo, en el caso de materiales de relleno indirectos, se utilizan unos iniciadores térmicos, por ejemplo, peróxido de dibenzoilo (DBPO), o derivados del ácido barbitúrico, tales como, por ejemplo, ácido trimetilbarbitúrico. Para el curado a temperatura ambiente, los peróxidos se combinan con aminas tales como N,N-dimetil-sim-xilidina o N,N-dimetil-p-toluidina y los derivados de ácido barbitúrico con percompuestos tales como, por ejemplo, peroxosulfato de potasio o perésteres.

Como fotoiniciadores para materiales fotopolimerizables se prefieren α -dicetonas, por ejemplo canforquinona (1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]heptano-2,3-diona) (CQ) y 9,10-fenantrenoquinona. Los fotoiniciadores se utilizan generalmente junto con aminas tales como éster etílico del ácido 4-(N,N-dimetilamino)-benzoico como agente reductor. Los materiales dentales de curado dual contienen una mezcla de un fotoiniciador y un sistema iniciador rédox.

Según la invención, se prefieren materiales dentales que contienen como iniciador para la polimerización por radicales una combinación de al menos un derivado de tiourea y al menos un compuesto de bisacildialquilgermanio. Este sistema iniciador permite la fabricación de materiales que son estables en almacenamiento, especialmente en presencia de componentes ácidos que presentan propiedades mecánicas mejoradas después del curado y son de color estable. Los materiales dentales de curado dual contienen además un peróxido, preferentemente un hidroperóxido, como componente iniciador adicional.

Los derivados de tiourea preferidos según la invención se describen en el documento US 3.991.008 (columna 2, línea 35 a columna 3, línea 14) y en el documento EP 1 754 465 A1 (párrafo [0009]). Los derivados de tiourea particularmente preferidos son metil-, etil-, alil-, butil-, hexil-, octil-, bencil-, 1,1,3-trimetil-, 1,1-dialil-, 1,3-dialil-, 1-(2-piridil)-2-tiourea, acetil-, propanoil-, butanoil-, pentanoil-, hexanoil-, heptanoil-, octanoil-, nonanoil-, decanoil- y benzoiltiourea, siendo muy particularmente preferentes acetil- y hexanoiltiourea.

En los documentos EP 1 905 413 A1, EP 1 905 415 A1 y EP 2 103 297 A1 se describen unos compuestos de bisacildialquilgermanio preferidos, siendo particularmente preferidos bisacilgermanos según la fórmula (II) del documento EP 1 905 413 A1. Compuestos de bisacildialquilgermanio muy particularmente preferidos son bisbenzoildietilgermanio, bisbenzoildimetilgermanio, bisbenzoildibutilgermanio, bis(4-metoxibenzoil)dimetilgermanio y bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio, siendo bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio el más preferido.

Los hidroperóxidos preferidos son hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de diisopropilbenceno e hidroperóxido de t-amilo, siendo particularmente preferido el hidroperóxido de cumeno.

Los materiales dentales fotopolimerizables están presentes preferentemente como sistemas de un componente, es decir, en forma de una mezcla que contiene todos los componentes del material dental. Contienen como iniciador exclusivamente un fotoiniciador y pueden curarse mediante irradiación con luz.

Los materiales dentales de curado dual contienen además del fotoiniciador adicionalmente un peróxido, preferentemente un hidroperóxido como agente oxidante. Los materiales de curado dual se encuentran preferentemente en forma de dos componentes separados, ya que de lo contrario tendría lugar un curado prematuro, en los que el primer componente contiene el (hidro)peróxido y el segundo componente contiene el derivado de tiourea. El derivado de tiourea actúa como agente reductor (acelerador). En consecuencia, los componentes también se denominan pasta catalizadora y pasta aceleradora.

El curado de los materiales de curado dual se puede iniciar mediante el mezclado de pasta catalizador y pasta aceleradora. La composición se ajusta de forma que se mantenga aún procesable durante algunos minutos (el denominado tiempo de procesamiento) después de mezclar las pastas, pero de forma que se cure rápidamente después del procesamiento. El tiempo de procesamiento y el tiempo de curado se pueden ajustar sobre todo mediante el tipo y la concentración de (hidro)peróxido, derivado de tiourea y opcionalmente mediante la adición de componentes adicionales tales como catalizador rédox de metales de transición e inhibidor.

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

Además, los materiales dentales según la invención también contienen preferentemente unos materiales de carga particulados orgánicos o de forma particularmente preferida inorgánicos. Se prefieren materiales de carga a base de óxidos, tales como SiO₂, ZrO₂ y TiO₂ u óxidos mixtos de SiO₂, ZrO₂, ZnO y/o TiO₂, materiales de carga nanoparticulados o microfinos tales como sílice pirógena o sílice precipitada (tamaño de partícula promedio en peso de 10-1.000 nm), así como minimateriales de carga tales como polvo de cuarzo, de vitrocerámica o de vidrio

opaco a los rayos X de, por ejemplo, vidrios de aluminosilicato de bario o de estroncio (tamaño de partícula promedio en peso de 0,2-10 μm). Otros materiales de carga preferidos son materiales de carga opacos a los rayos X, tales como trifluoruro de iterbio, u óxido de tántalo (V) o sulfato de bario nanoparticulados, u óxidos mixtos de SiO_2 con óxido de iterbio (III) u óxido de tántalo (V) (tamaño de partícula promedio en peso de 10-1.000 nm).

Para mejorar la unión entre las partículas de material de carga y la matriz de polimerización reticulada pueden modificarse en su superficie materiales de carga basados en SiO_2 con silanos funcionalizados con metacrilato, por ejemplo 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano. Para la modificación de la superficie de materiales de carga no silicáticos, por ejemplo de ZrO_2 o de TiO_2 , pueden utilizarse también fosfatos ácidos funcionalizados, tales como, por ejemplo, dihidrogenofosfato de 10-metacrililoiloxi.

Los materiales dentales que contienen unos materiales de carga son particularmente adecuados como materiales compuestos de relleno dental, cementos y materiales de recubrimiento. Son particularmente preferidos materiales de carga que contienen solo materiales de carga con un tamaño máximo de partículas inferior a 600 nm. Estos son particularmente adecuados como cementos dentales.

Opcionalmente, las composiciones que se utilizan según la invención pueden contener otros aditivos, especialmente estabilizantes, tales como, por ejemplo, estabilizantes de la polimerización, colorantes, principios activos microbicidas, aditivos donantes de iones fluoruro, abrillantadores ópticos, fluorescentes, plastificantes, catalizadores rédox de metales de transición y/o absorbentes de rayos UV.

Como catalizadores rédox de metales de transición son particularmente adecuados compuestos de metales de transición que tienen al menos dos estados de valencia estables. Estos son sobre todo compuestos de los elementos cobre, hierro, vanadio, níquel o cobalto, siendo particularmente preferidos los compuestos de cobre y estos se utilizan de forma muy particularmente preferidos como compuestos organosolubles, tales como, por ejemplo, acetilacetato, naftenato o 2-etil-hexanoato. Estos catalizadores aceleran la reacción rédox de agentes oxidantes y reductores y, por lo tanto, la formación de radicales, es decir, por ejemplo, la reacción rédox de hidróperóxido y derivado de tiourea.

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

- (a) del 12,0 al 75% en peso, de forma particularmente preferida del 19 al 56% en peso, de la mezcla de monómeros según la invención,
- (b) del 20 al 85% en peso, de forma particularmente preferida del 40 al 80% en peso de material(es) de carga,
- (c) del 0,05 al 4% en peso, preferentemente del 0,1 al 2,0% en peso de iniciador para la polimerización por radicales y opcionalmente
- (d) del 0,1 al 5,0% en peso, de forma más preferida del 0,1 al 2,0% en peso de aditivo(s).

Los datos anteriores se refieren a la masa total del material dental.

Los materiales dentales de la invención contienen como componente (c) preferentemente del 0,01 al 4,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 2,0% en peso, de derivado(s) de tiourea y del 0,001 al 1,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,005 al 0,5% en peso, de compuesto(s) de bisacildialquilgermanio. Los materiales de curado dual contienen preferentemente de forma adicional del 0,1 al 3,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,1 al 2,0% en peso, de hidróperóxido(s).

Los materiales dentales de la invención pueden contener como componente (e) del 0 al 15% en peso, de forma particularmente preferida el 0-10% en peso, de uno o más monómeros adhesivos que contienen grupos ácidos.

Los materiales dentales según la invención pueden proporcionarse en forma de uno o dos componentes. Los materiales de curado dual son preferentemente bicomponentes, es decir, contienen dos componentes separados que se mezclan antes de su utilización. La composición de los componentes se elige de forma que después del mezclado se obtengan materiales con la composición total definida anteriormente.

Son particularmente preferidos aquellos materiales dentales que están constituidos por las sustancias mencionadas. Además, se prefieren aquellos materiales en los que las sustancias individuales se seleccionan en cada caso a partir de las sustancias preferidas y particularmente preferidas mencionadas anteriormente. Son muy particularmente preferidos materiales que no contienen amins tales como, por ejemplo, acelerador de amina.

Los materiales dentales según la invención son particularmente adecuados como cementos, materiales compuestos de relleno, materiales de recubrimiento y de revestimiento dentales, y como materiales para la fabricación de incrustaciones intracoronarias (del inglés, "inlays"), incrustaciones extracoronarias (del inglés, "onlays"), coronas y puentes. Los materiales preferentemente contienen solo materiales de carga con un tamaño

máximo de partícula de < 600 nm. Permiten la producción de materiales dentales con baja rugosidad superficial y alto brillo y excelente estabilidad a la abrasión.

5 Los materiales dentales son adecuados principalmente para una utilización intraoral por el dentista para la restauración de dientes dañados (materiales clínicos). Pero también pueden utilizarse extraoralmente, por ejemplo en la fabricación o la reparación de restauraciones dentales (materiales técnicos).

La invención se explicará con más detalle a continuación con referencia a ejemplos de formas de realización.

10 Ejemplos de formas de realización

Ejemplos 1-3:

Materiales compuestos fotopolimerizables a base de una mezcla de monómeros según la invención

15 Según la tabla 1 expuesta a continuación, se produjeron materiales compuestos (todos los datos en % en masa) basados en el 44,5% de un óxido mixto de SiO₂ silanizado con un contenido del 30% en peso de ZrO₂ y del 20% de fluoruro de iterbio. En los ejemplos, se utiliza, por una parte, una mezcla de monómeros según la invención (20% de CMP-1E, 20% de GDMA, 20% de TMX-UDMA, 25% de UDMA y 14,5% de D₃MA y 0,5% de BHT como estabilizante) y, con fines comparativos, una mezcla de monómeros basada en bis-GMA y TEGDMA (20% de bis-GMA, 20% de TEGDMA, 20% de CMP-1E, 25% de UDMA y 14,5% de D₃MA y 0,5% de BHT como estabilizante). Como sistema iniciador estaban presentes los componentes indicados en la tabla 1. Los materiales compuestos se produjeron por medio de una amasadora (Linden).

25 Posteriormente, se determinaron las propiedades mecánicas de los materiales. La medición de la resistencia a la flexión (BF) y del módulo E (EM) se realizó según la norma ISO-4049 (Dentistry - Polymerbased filling, restorative and luting materials). Los valores medidos se indican en la tabla 2.

30 Para medir la dureza Vickers (VH), se rellenaron moldes metálicos (h = 2 mm, Ø = 10 mm) con material compuesto y se cubrieron con una película de PET. La polimerización se realizó mediante irradiación desde arriba con una lámpara de polimerización (LED Bluephase, empresa: Ivoclar Vivadent AG: 10 s a 650 mW/cm²). Los cuerpos de ensayo se almacenaron después de su producción en un horno de secado a 37°C durante 24 h y después la parte superior expuesta de los cuerpos de ensayo se lijó en primer lugar con un papel de lija de 2.500 de granulación, después de 4.000 de granulación y finalmente se pulió con pasta de pulido. La medición de la dureza Vickers se realizó en el lado superior polimerizado con un aparato analizador de la dureza universal (modelo ZHU0.2, empresa Zwick/Röll). Se llevaron a cabo 3 mediciones individuales por cuerpo de ensayo. Los promedios resultantes se indican en la tabla 2.

40 Los resultados muestran que las mezclas de monómeros según la invención permiten la producción de materiales dentales que presentan propiedades similares a los materiales basados en los monómeros mencionados bis-GMA/TEGDMA. Los materiales compuestos que contienen un fotoiniciador de Ge (Ivocerin®) en combinación con un derivado de tiourea presentan una dureza Vickers significativamente superior en comparación con los compuestos que contienen canforquinona en combinación con un acelerador de amina (EMBO).

45 Tabla 1: Materiales compuestos dentales (datos en % en peso)

Componente	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3 ^{*)}
Mezcla de monómeros	33,95	35,45	35,45
Óxido mixto de SiO ₂ ¹⁾	44,5	44,5	44,5
YbF ₃	20	20	20
Ivocerin® ²⁾	0,05	-	-
ATU ³⁾ / Cu ⁴⁾	1,50 (65 ppm)	-	-
CQ ⁵⁾	-	0,02	0,02
EMBO ⁶⁾	-	0,03	0,03

*) Ejemplo comparativo

- 50 1) SiO₂ con un contenido del 30% en peso de ZrO₂
 2) Bis-(4-metoxibenzoil)dietilgermanio (fotoiniciador, Ivoclar Vivadent)
 3) 1-Acetiltiourea (acelerador)
 4) Acetilacetato de Cu (contenido de Cu en ppm)
 5) Canforquinona (fotoiniciador)
 55 6) Éster etílico del ácido (4-dimetilamino)benzoico (acelerador de amina)
 7) Estabilizante

Tabla 2: Propiedades mecánicas de los materiales compuestos

Ej.	Resistencia a la flexión [MPa]	Módulo E [MPa]	Dureza Vickers (MPa)
1	$91,0 \pm 7,9$	4870 ± 197	$242,8 \pm 10,1$
2	$98,7 \pm 7,9$	4910 ± 268	$207,7 \pm 7,7$
3*)	$105 \pm 5,5$	5120 ± 152	$198,4 \pm 10,0$
*) Ejemplo comparativo			

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de monómeros para la preparación de materiales dentales, que contiene
- 5 como monometacrilato poco volátil, del 2 al 50% en peso de metacrilato de p-cumilfenoxietilenglicol (CMP-1E),
 como dimetacrilato de alta viscosidad, del 5 al 65% en peso de TMX-UDMA (un producto de adición de HEMA
 y metacrilato de hidroxipropilo (HPMA) con $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m-xililendiisocianato (TMXDI)) y/o 1,6-bis-[2-
 metacrililoioxietoxicarbonilamino]-2,4,4-trimetilhexano (UDMA), y
- 10 como dimetacrilato de baja viscosidad, del 5 al 55% en peso de bismetacrililoioximetiltriciclo[5.2.1.]decano
 (TCDMA), dimetacrilato de glicerol (GDMA) y/o dimetacrilato de 1,10-decanodiol (D₃MA) y
 que no contiene ni TEGDMA ni bis-GMA.
- 15 2. Mezcla de monómeros según la reivindicación 1, que comprende
 del 5 al 45% en peso y preferentemente del 10 al 30% en peso de monometacrilato poco volátil;
 del 8 al 60% en peso y preferentemente del 25 al 50% en peso de dimetacrilato de alta viscosidad; y
 20 del 10 al 50% en peso y preferentemente del 20 al 45% en peso de dimetacrilato de baja viscosidad.
3. Mezcla de monómeros según la reivindicación 1 o 2, que contiene el 20% en peso de CMP-1E, el 20% en peso
 de GDMA, el 20% en peso de TMX-UDMA, el 25% en peso de UDMA y el 15% en peso de D₃MA.
- 25 4. Mezcla de monómeros según una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende adicionalmente un iniciador
 para la polimerización por radicales.
5. Mezcla de monómeros según la reivindicación 4, que como iniciador, contiene una combinación de un derivado
 de tiourea y un compuesto de bisacildialquilgermanio.
- 30 6. Mezcla de monómeros según la reivindicación 5, que, como derivado de tiourea, contiene metil-, etil-, alil-, butil-,
 hexil-, octil-, bencil-, 1,1,3-trimetil-, 1,1-dialil-, 1,3-dialil-, 1-(2-piridilo)-2-tiourea, acetil-, propanoil-, butanoil-,
 pentanoil-, hexanoil-, heptanoil-, octanoil-, nonanoil-, decanoil-, benzoil-tiourea o una mezcla de los mismos.
- 35 7. Mezcla de monómeros según la reivindicación 5 o 6, que, como compuesto de bisacildialquilgermanio, contiene
 bisbenzoildietilgermanio, bisbenzoildimetilgermanio, bisbenzoildibutilgermanio, bis(4-
 metoxibenzoil)dimetilgermanio, bis(4-metoxibenzoil)dietilgermanio o una mezcla de los mismos.
- 40 8. Mezcla de monómeros según una de las reivindicaciones 5 a 7, que contiene adicionalmente un peróxido o
 preferentemente un hidroperóxido.
9. Mezcla de monómeros según la reivindicación 8, que, como hidroperóxido, contiene hidroperóxido de 1,1,3,3-
 tetrametilbutilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de p-
 metano, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de t-amilo o una mezcla de los mismos.
- 45 10. Mezcla de monómeros según una de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene adicionalmente un material de
 carga particulado orgánico o inorgánico.
11. Mezcla de monómeros según la reivindicación 10, que contiene únicamente un material de carga con un tamaño
 50 de partícula máximo inferior a 600 nm.
12. Mezcla de monómeros según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende
- (a) del 12 al 75% en peso, preferentemente del 19 al 56% en peso de la mezcla de monómeros según una de
 55 las reivindicaciones 1 a 3,
- (b) del 20 al 85% en peso, preferentemente del 40 al 80% en peso de material(es) de carga,
- (c) del 0,05 al 4% en peso, preferentemente del 0,1 al 2,0% en peso de iniciador para la polimerización por
 60 radicales y opcionalmente
- (d) del 0,1 al 5,0% en peso, preferentemente del 0,1 al 2,0% en peso de aditivo(s).
13. Mezcla de monómeros según una de las reivindicaciones 1 a 12 para aplicación intraoral como cemento dental,
 65 material compuesto de relleno, material de recubrimiento o material de revestimiento.

14. Utilización de una mezcla de monómeros según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de incrustaciones intracoronarias, incrustaciones extracoronarias, coronas o puentes.