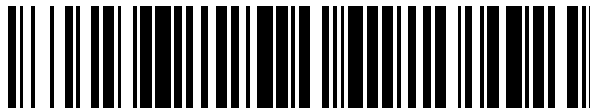


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 598**

51 Int. Cl.:

**A61K 6/00** (2010.01)

**A61K 6/083** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2016 PCT/EP2016/054672**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16142296**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2016 E 16707818 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 3267963**

54 Título: **Material dental polimerizable con catalizador de transferencia de fase**

30 Prioridad:

**09.03.2015 DE 102015103427**

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

**05.08.2020**

73 Titular/es:

**KETTENBACH GMBH & CO. KG (100.0%)  
Im Heerfeld 7  
35713 Eschenburg, DE**

72 Inventor/es:

**BUBLEWITZ, ALEXANDER y  
THEIS, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

**Observaciones:**

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

ES 2 777 598 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Material dental polimerizable con catalizador de transferencia de fase

5 La presente invención se refiere a un material dental polimerizable que contiene al menos una pasta catalizadora y al menos una pasta base con componentes seleccionados en cada caso.

10 Los materiales dentales polimerizables de la presente invención pueden ser usados en tratamientos terapéuticos para la reconstrucción y restauración de la sustancia dental natural destruida. Especialmente si está todavía presente un muñón dental, lo que asegura un firme anclaje del muñón dental en la mandíbula, estos materiales dentales se usan para construir el muñón en caso de dientes severamente destruidos. Por ejemplo, con material dental aplicado pueden reconstruirse los muñones dentales muy destruidos o pueden cerrarse grandes agujeros en la sustancia dental natural a fin de lograr un resultado satisfactorio para el paciente desde el punto de vista funcional. Por consiguiente, los materiales dentales deben tener una dureza suficientemente alta. Otras formas preferidas de aplicación son la fijación de materiales protésicos tales como coronas, puentes, incrustaciones, recubrimientos (onlays) o carillas. Para ambas aplicaciones es particularmente importante que los materiales dentales se adhieran suficientemente al material dental restante, ya que los materiales dentales aplicados están expuestos a grandes fuerzas durante la masticación. Los materiales dentales polimerizables genéricos pueden cumplir diferentes requisitos según el uso previsto.

20 Los materiales dentales polimerizables usados para construir la sustancia dental perdida también se llaman materiales de acumulación de núcleo. Para los materiales de acumulación de núcleos de este tipo, se usan preferentemente monómeros hidrofóbicos. A fin de facilitar la aplicación por parte del dentista, es preferible que estos materiales de reconstrucción de muñones estén en forma de pasta, para que el dentista pueda reconstruir el muñón del diente en la boca del paciente y al menos modelarlo de forma aproximada. A fin de garantizar una alta resistencia y una polimerización suficiente de los monómeros polimerizables, cuando se usaban composites fotopolimerizables puros, a menudo sólo se aplicaba una fina capa de composite (material dental polimerizable) al muñón del diente, que se curaba (es decir, se polimerizaba) con una lámpara de tratamiento y finalmente se aplicaba otra capa. Esta acumulación de capas es indispensable, especialmente para los materiales fotopolimerizables puros, pero en cualquier caso requiere mucho tiempo y por lo tanto es desventajosa tanto para el dentista como para el paciente.

30 Otra aplicación de los materiales dentales polimerizables se refiere a los llamados cementos compuestos polimerizables. Se usan en particular para fijar materiales de prótesis, como coronas y otros materiales de reemplazo de dientes. Por último, para llenar las cavidades dentales se consideran también los materiales dentales polimerizables en forma de los llamados compuestos de carga a granel. Si el material dental polimerizable se aplica sobre la estructura dental natural, se debe establecer una conexión firme entre el material compuesto aplicado y la estructura dental natural. Usando adhesivos puede lograrse una adherencia de este tipo ya que los adhesivos conducen en la sustancia dental a una mejor humectación y, por tanto, a una mejor adherencia del material aplicado en la sustancia dental. Los adhesivos se usan preferentemente en forma líquida para que puedan distribuirse fácilmente y de manera uniforme sobre la sustancia dental.

40 Se toman en esencia tres medidas para crear la adherencia antes descrita entre el material aplicado y la sustancia dental natural.

45 En primer lugar, como primera medida se cauteriza la sustancia dental natural, lo que hace que la superficie de la sustancia dental sea más rugosa, especialmente el esmalte. En lo que respecta a la sustancia dental interna, en particular la dentina, la cauterización puede usarse para extraer minerales del compuesto de colágeno de la sustancia dental natural, en particular de la dentina. Finalmente, en la superficie del diente quedan los túbulos de dentina, esencialmente abiertos, y las fibras de colágeno expuestas. .

50 Para asegurar la suficiente adherencia entre el material dental aplicado y la sustancia dental natural, es necesario cubrir en un segundo paso la superficie dental cauterizada con un denominado imprimador. Para asegurar que este revestimiento se adhiera suficientemente a las fibras de colágeno hidrófilo, el imprimador contiene monómeros hidrófilos, por ejemplo, metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), que puede penetrar en el compuesto de fibra de colágeno expuesto. A continuación se cura el imprimador .

55 Dado que los materiales dentales polimerizables que se aplican contienen normalmente monómeros hidrofóbicos, la aplicación directa del material dental polimerizable al imprimador hidrófilo no lograría suficiente adherencia entre los dos materiales. Por lo tanto, primero debe aplicarse una capa adicional, el llamado "bonding", como tercer paso para lograr una adherencia suficiente entre el material dental polimerizable y la sustancia dental natural.

60 Las medidas descritas pueden llevarse a cabo en varias etapas de tratamiento usando diferentes sustancias que se envasan y aplican por separado.

Para la cauterización (primera medida) se suele usar ácido fosfórico al 35 %, que se aplica a la sustancia dental natural y permanece en ella hasta 20 segundos. A continuación se eliminó el ácido enjuagándolo con agua. Las zonas tratadas

se secan con aire. La siguiente sustancia que se puede aplicar a la sustancia dental cauterizada es un imprimador (segunda medida). Después de que se ha polimerizado, se aplica finalmente el bonding (tercera medida), que también se cura, es decir, se polimeriza.

5 Una desventaja de la aplicación descrita de tres sustancias (ácido fosfórico, imprimador, bonding) es especialmente el largo tiempo de tratamiento debido a los pasos de tratamiento que se deben llevar a cabo: cauterización, enjuague con agua, soplado en seco, aplicación del imprimador, polimerización del imprimador, aplicación del bonding y polimerización del bonding. Otra desventaja es que tres sustancias diferentes tienen que ser almacenadas en tres paquetes diferentes.

10 Por consiguiente, se han desarrollado productos que combinan una o más de las medidas descritas anteriormente en una sustancia o en una mezcla de sustancias.

15 En una variante, primero se realiza la cauterización y luego se aplica un producto que comprende tanto monómeros hidrófilos como hidrófobos y, por lo tanto, asume las funciones del imprimador y del bonding (los llamados sistemas de imprimador + bonding).

20 En otra variante, la cauterización se combina con el imprimador de tal manera que se proporcionan grupos de ácido fosfórico en los monómeros hidrófilos del imprimador, que cauterizan la sustancia dental natural. Después de polimerizar este imprimador con grupos de ácido fosfórico, se aplica el bonding.

Con ambas variantes, se pueden evitar los pasos del tratamiento y sólo se requieren dos sustancias empaquetadas por separado.

25 Otro desarrollo de los adhesivos descritos anteriormente son los llamados adhesivos "todo en uno", adhesivos de un solo paso o agentes adhesivos de un solo paso. Comprenden las tres medidas descritas anteriormente en un solo producto. En otras palabras, estos adhesivos todo en uno combinan la cauterización, la imprimación y el bonding en un solo paso de tratamiento. Por lo tanto, el uso de los adhesivos todo en uno logra un ahorro de tiempo considerable para el dentista y el paciente.

30 Sin embargo, durante el tratamiento con adhesivos "todo en uno" y en algunos casos con sistemas de "Imprimador + Bond", ha resultado ser problemático que los grupos de ácido fosfórico de los monómeros que los contienen no sólo cauterizan la sustancia dental natural, sino que también pueden reaccionar con los materiales dentales polimerizables que se aplican e interferir con su curado.

35 Los materiales dentales polimerizables a ser aplicados deben curarse ya, es decir, polimerizarse, a temperaturas moderadas en la cavidad oral del paciente. Calentar los materiales dentales polimerizables para iniciar la polimerización (normalmente a 80 °C) sería muy incómodo para el paciente y por lo tanto está fuera de discusión.

40 Por las razones mencionadas anteriormente, el curado químico usa generalmente iniciadores para la polimerización del material dental polimerizable. Estos iniciadores se curan rápidamente a temperaturas moderadas, es decir, a una temperatura de la cavidad oral de aproximadamente 36 °C. Por esta razón, se usan principalmente los iniciadores redox, que desencadenan una polimerización del material dental. Normalmente, se usa un sistema iniciador redox que comprende un compuesto de per-oxígeno junto con un coiniador, por ejemplo, una amina aromática. En este proceso, el compuesto de per-oxígeno se proporciona en una pasta del material dental polimerizable (la llamada pasta catalizadora) y el coiniador en otra pasta del material dental polimerizable (la llamada pasta base). Si el compuesto de per-oxígeno y el coiniador se unen mezclando las pastas, se produce una reacción redox que proporciona los radicales necesarios para la polimerización de los monómeros orgánicos contenidos en el material dental. Ambas pastas se almacenan por separado una de otra para asegurar una alta estabilidad de almacenamiento.

50 Un ejemplo de materiales dentales con propiedades ópticas y mecánicas particularmente buenas se describe en el documento WO 2014/033 280 A1. Estos materiales dentales pueden ser curados con diferentes sistemas de iniciadores, por lo que se prefieren los sistemas de iniciadores a base de derivados de ácido barbitúrico. Estos sistemas de iniciadores preferidos incluyen un compuesto metálico, un compuesto de (pseudo)haluro y un derivado de ácido barbitúrico. Opcionalmente, también pueden usarse fotoiniciadores y/o coiniadores, así como un compuesto orgánico de per-éster. Los compuestos (seudo)halogenados usados en este sistema iniciador pueden contener cualquier catión, incluidos los cationes de amonio, además de (seudo)aniones halogenados.

60 Este documento también revela otros sistemas iniciadores que pueden ser usados además o como alternativa al sistema de barbitúricos preferido. Se trata de sistemas iniciadores redox que consisten en una combinación de peróxido inorgánico, por ejemplo peroxodisulfato de sodio o de potasio, con sulfinato de tolueno alcalino o alcalinotérreo o con sulfito alcalino o alcalinotérreo. Además, se revelan los sistemas de iniciadores redox que comprenden al menos una amina y al menos un peróxido orgánico y que, opcionalmente, pueden contener también fotoiniciadores y/o coiniadores.

65 Este estado de la técnica no revela ninguna combinación de peróxido orgánico, amina, agente reductor en polvo y sal

de amonio. Tampoco revela que los sulfitos alcalinos o alcalinotérreos que pueden usarse en el sistema iniciador redox, junto con un peróxido inorgánico, estén presentes en forma de polvos. Este estado de la técnica tampoco revela el uso de catalizadores de transferencia de fase en combinación con un agente reductor en polvo que, junto con los demás componentes de un sistema iniciador redox, provoca una curación rápida y completa de los monómeros en condiciones orales.

En la práctica odontológica también se usan materiales dentales fotopolimerizables puros, que exhiben una polimerización iniciada por la irradiación de luz. Es una desventaja que el dentista tenga que aplicar estos materiales en capas finas, porque la luz irradiada no puede penetrar en las capas más profundas del material dental. Esto prolonga significativamente el tiempo de tratamiento.

Con el fin de combinar las ventajas del curado químico con las del curado por luz, también se han desarrollado materiales que contienen ambos sistemas iniciadores y por lo tanto tienen propiedades de curado dual. Ejemplos del estado de la técnica de tales materiales dentales de 2 componentes se encuentran por ejemplo en EP 1 790 323 A1, EP 2 237 763 B1 o EP 2 374 445 A2.

Sin embargo, si para el tratamiento se usan adhesivos todo en uno y los materiales dentales polimerizables descritos con un iniciador redox consistente en un compuesto de peróxido y un coiniador, se produce regularmente una polimerización insuficiente en la interfaz entre el adhesivo y el material dental polimerizable. Esto se explica por el hecho de que los grupos carboxílicos, fosfóricos o de ácido fosfónico contenidos en el adhesivo todo en uno protonan las aminas usadas como coiniadores, convirtiéndolas así en un compuesto de amonio. Esto impide la reacción redox realmente deseada de las aminas (originales) con el compuesto para iniciar la reacción de polimerización y conduce a un curado insuficiente del material dental en la interfaz del material dental adhesivo y polimerizable.

Este problema también ocurre con los materiales dentales de curado dual si, debido al grosor de la capa, la luz de la lámpara de tratamiento no penetra hasta el fondo de la cavidad donde se encuentra la interfaz con el adhesivo.

En tales casos, el uso de un material dental polimerizable común con iniciador redox junto con un adhesivo todo en uno se asocia a una menor adherencia del material dental al adhesivo. Por consiguiente, el dentista sólo puede usar esos adhesivos en combinación con un activador adicional que se hace cargo de la autopolimerización o tiene que cambiar a otros materiales dentales (por ejemplo, exclusivamente materiales dentales fotopolimerizables), que sin embargo tienen las desventajas descritas anteriormente, especialmente un tiempo de tratamiento más largo.

El documento US 7,741,381 B2 revela una composición polimerizable que puede ser usada como material de restauración dental. La composición se caracteriza porque se puede evitar el impedimento de la reacción de polimerización por el oxígeno atmosférico existente. Para ello se añade agua y un surfactante a la composición de modo que se forma una película de agua sobre la composición de la curación y esto impide que el oxígeno atmosférico penetre en la composición que se cura. Esto mejora la resistencia general del material endurecido.

Para mejorar la adherencia entre la sustancia dental y los materiales dentales polimerizables con el iniciador redox, el documento EP 2 409 997 A1 describe una

composición que penetra en la sustancia dental y usa la humedad contenida en la sustancia dental para lograr un curado acelerado del material dental. La composición descrita comprende una mezcla de monómeros, un peróxido inorgánico, un agente reductor y un acelerador de polimerización. El acelerador de polimerización se disuelve por la humedad en la superficie de la sustancia dental, con lo que se mejora el curado de la polimerización en la interfaz de adherencia y dentro de la composición curable. Ejemplos de un acelerador de este tipo son los sulfitos solubles en agua adecuados como coiniadores, pero también las sales de amonio tales como la sal de tetrametilamonio y la sal de tetrametilamonio del ácido bencenosulfónico. Según los ejemplos del documento EP 2 409 997 A1, el acelerador de polimerización está presente en la pasta base.

El documento EP 1 780 223 B1 describe un agente adhesivo para el campo dental, pañadiéndose un acelerador de polimerización, a saber, un sulfito soluble en agua, como coiniador adicional. El sulfito se dispersa en el monómero polimerizable y se disuelve en la interfaz con la sustancia dental natural mediante la humedad en el diente. Debido al efecto reductor adicional del sulfito, se produce un endurecimiento acelerado del material dental polimerizable en la interfaz entre el diente y el material dental polimerizable, lo que mejora el efecto adhesivo. Sin embargo, aquí no se menciona el uso de catalizadores de transferencia de fase.

El documento EP 2 554 154 A1 describe un kit que consiste en un adhesivo y una composición curable con adherencia y resistencia altas para el campo dental. A diferencia del documento EP 1 780 223 B1, en el que el agente reductor soluble en agua (sulfito de sodio) se usa exclusivamente en adhesivos dentales que contienen monómeros hidrófilos (HEMA), en el documento EP 2 554 154 A1 se usan mezclas de monómeros hidrófobos. Por lo tanto, el compuesto curable descrito en el documento EP 2 554 154 A1 es adecuado para su uso como material de reconstrucción del núcleo, a diferencia de los productos del documento EP 1 780 223 B1. El adhesivo correspondiente del kit anterior comprende una mezcla de monómeros, agua y un agente reductor a base de aminas y sin azufre. El material de acumulación del núcleo también comprende una mezcla de monómeros, un agente reductor soluble en agua y que

contiene azufre, un peróxido orgánico y un agente reductor a base de aminas y sin azufre. Tampoco aquí se describe el uso de los catalizadores de transferencia de fase.

5 La desventaja de la solución descrita en el documento EP 2 554 154 A1 es que la aplicación del material de reconstrucción del núcleo requiere un adhesivo especial suministrado en el kit, que contiene una amina adicional como agente reductor que reduce el efecto de cauterización del metacrilato de ácido fosfórico (por ejemplo, MDP), también contenido en el adhesivo, en la superficie del diente mediante una neutralización parcial.

10 Partiendo de lo anterior, el objetivo de la presente invención es proporcionar un material dental polimerizable que pueda ser usado con todos los adhesivos comunes, en particular los sistemas Imprimador + Bond y los adhesivos todo en uno, sin las desventajas descritas anteriormente. En particular, el objetivo de la invención consiste en proporcionar un material dental polimerizable que logre un curado suficiente en la interfaz de todos los adhesivos, en particular los sistemas Imprimador + Bond y los adhesivos todo en uno, y por lo tanto una unión mejorada con una alta estabilidad de almacenamiento simultáneo de las masas pastosas (> 1 año, preferiblemente > 2 años).

15 Este objetivo se consigue con las características de la reivindicación 1 por el hecho de que el material dental polimerizable contiene una pasta catalizadora (A) y una pasta base (B). La pasta catalizadora comprende al menos un compuesto orgánico de per-oxígeno, al menos una carga y al menos un monómero orgánico (meta)acrílico polimerizable por radicales. La pasta base contiene al menos un monómero orgánico (met)acrílico polimerizable por radicales, al menos una carga, una amina como coiniador de la polimerización por radicales y al menos un agente reductor de tipo sal, soluble en agua y en polvo (en adelante también: agente reductor) dispersado en la pasta base (B). Además, se proporciona al menos un catalizador de transferencia de fase en al menos una pasta catalizadora y/o una pasta base, que es una sal de amonio, una sal de fosfonio y/o una sal de sulfonio que contienen un anión inorgánico u orgánico, con la condición de que el catalizador de transferencia de fase en el caso de los aniones orgánicos sólo contenga aquellos con 1-4 átomos de carbono y que se excluyan los aniones de los ácidos sulfínicos.

20 El uso de un catalizador de transferencia de fase según la invención mejora indirectamente la adherencia entre el material dental curado y el adhesivo. Esto puede explicarse por el hecho de que el agente reductor de tipo salino, soluble en agua y en polvo, se disuelve en la interfaz con el adhesivo y puede introducirse en la masa de monómero orgánico (metílico) acrílico por medio del catalizador de transferencia de fase a fin de lograr también allí una aceleración de la polimerización mediante reacción con el compuesto de peroxígeno. Gracias a la división del material dental polimerizable en al menos una pasta catalizadora y una pasta base, se consigue una gran estabilidad de almacenamiento. Al mezclar estos componentes individuales, se produce el material dental polimerizable, que se endurece rápidamente en condiciones orales (temperatura y humedad adecuadas).

25 Preferentemente, la proporción del catalizador de transferencia de fase en la pasta de catalizador y/o en la pasta base, basada en la masa total de la pasta de catalizador y/o de pasta base, es del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,01 al 2 % en peso, en particular preferentemente del 0,05 al 1 % en peso y de manera muy particular preferentemente del 0,05 al 0,5 % en peso.

30 La proporción declarada en peso del catalizador de transferencia de fase en la pasta catalizadora y/o la pasta base con respecto a la masa total de la pasta catalizadora y/o la pasta base debe seleccionarse tan baja que el curado del material dental polimerizable en la interfase con el adhesivo no se produzca tan rápidamente que dificulte o incluso impida el procesamiento del material dental. Esto es particularmente importante si el producto puede usarse también en el conducto de la raíz, ya que de lo contrario la inserción de la furca de la raíz puede resultar imposible debido a un bloqueo prematuro del conducto radicular. Al mismo tiempo, la proporción de peso antes mencionada debe elegirse de manera que la polimerización en la interfaz con el adhesivo se produzca a una velocidad aproximadamente igual a la de la polimerización dentro de la masa de material dental, a fin de evitar el desprendimiento de la masa, de otro modo endurecida, de la sustancia dental.

35 Se ha descubierto que es ventajoso, en lo que respecta a la estabilidad de almacenamiento del material dental polimerizable, proporcionar el catalizador de transferencia de fase sólo en la como mínimo una pasta de catalizador. Esto se explica por el hecho de que no se pueden excluir los residuos de humedad en las pastas y que la humedad puede penetrar en sus envases, especialmente cuando las pastas están almacenadas. Esta humedad puede disolver el agente reductor disperso en la pasta base y de este modo activarlo para las reacciones redox. Si el catalizador de transferencia de fase ya está presente junto con el agente reductor en una pasta base, no puede descartarse que, en relación con la humedad existente, se produzca una mayor introducción del agente reductor en el monómero orgánico (meta)acrílico y se produzca una reacción entre el agente reductor y el monómero. Además, el oxígeno atmosférico atrapado en la pasta base puede reaccionar con el agente reductor como agente oxidante y desencadenar así la polimerización del monómero orgánico (metanfetamina) acrílico durante el almacenamiento. Esto haría que la pasta base no pudiera usarse.

40 Si el catalizador de transferencia de fase se proporciona en la pasta base, es ventajoso tomar medidas para impedir la conversión prematura del agente reductor, del catalizador de transferencia de fase y del monómero (meta)acrílico para aumentar la estabilidad de almacenamiento de la pasta base. Con este fin, se ha demostrado que es ventajoso añadir a la pasta base un agente secante que aglutine el agua presente en ella o que penetre en la pasta base durante

el almacenamiento, impidiendo así que el agente reductor se disuelva. De manera alternativa o adicional, se puede añadir una base a la pasta base, que impide o al menos retrasa una reacción redox del agente reductor con el oxígeno atmosférico.

- 5 Entre los ejemplos de desecantes se incluyen: gel de sílice, zeolitas, alúmina, óxido de calcio y/o sulfato de calcio y óxido de magnesio y/o sulfato de magnesio.

10 En una realización preferida de la invención, el catalizador de transferencia de fase está contenido en la pasta del catalizador. Esto ha demostrado ser particularmente favorable en lo que respecta a la estabilidad del almacenamiento, ya que así se puede evitar una posible activación del agente reductor presente en la pasta base con el catalizador de transferencia de fase y una reacción posterior del agente reductor con el oxígeno atmosférico, como se ha descrito anteriormente.

15 Según la invención, se entiende por agente reductor una sustancia que, en combinación con el compuesto de peroxígeno, forma un sistema redox adecuado para iniciar una polimerización por radicales del monómero (met)acrílico polimerizable. Además, el agente reductor puede impedir la reacción de una cadena de polímeros radical en crecimiento con el oxígeno dirádico, lo que puede llevar a la terminación de la reacción de polimerización por el agente reductor que reacciona con el oxígeno después de la disolución.

20 Se entiende por soluble en agua, en el sentido de la presente invención, una sustancia que tiene una solubilidad de al menos 10 g/L, preferentemente de al menos 15 g/L, particularmente de al menos 30 g/L, y muy particularmente de al menos 50 g/L en agua destilada a una temperatura de 25 °C.

25 Preferentemente el agente reductor se selecciona del grupo de los sulfitos, en particular del grupo de los sulfitos metálicos alcalinos, sulfitos metálicos alcalinotérreos,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , o de los sulfitos de hidrógeno (bisulfitos), disulfitos, tiosulfitos, tionatos y ditionitas, en particular las sales metálicas alcalinas o las sales metálicas alcalinotérreas de los mismos. El sulfito de sodio es particularmente preferido como agente reductor. Los mencionados agentes reductores han probado para ser particularmente adecuados para la presente invención, cuando tienen una solubilidad baja en el monómero orgánico y están presentes dispersados en la pasta base, pero el catalizador de transferencia de fase  
30 usado según la invención puede introducirlos muy bien en el monómero orgánico.

La proporción en peso del agente reductor, en relación con la masa total de la, al menos una, pasta base, es preferentemente inferior al 10 % en peso, en particular preferentemente inferior al 5 % en peso, y muy en particular preferentemente  $2 \pm 1$  % en peso. Una cantidad demasiado elevada de agente reductor da lugar a una solubilidad  
35 demasiado alta de la masa polimerizable, de modo que tras el curado se puede formar un producto poroso lavándolo con saliva, en el que la resistencia mecánica se reduce considerablemente. Al mismo tiempo, la proporción de peso indicada debe seleccionarse tan alta que se produzca la polimerización del material dental también como está previsto en la interfaz con el adhesivo.

40 En al menos una pasta base se proporciona una amina como coiniador, que es adecuada para iniciar una reacción de polimerización del monómero orgánico (met)acrílico con el compuesto de peroxígeno independientemente del agente reductor.

45 Por regla general, el coiniador es seleccionado del grupo de aminas primarias, secundarias y/o terciarias, especialmente las aminas secundarias y/o terciarias. Entre los ejemplos de aminas secundarias y/o terciarias adecuadas se encuentran la o-tolildietanolamina, la m-tolildietanolamina, la p-tolildietanolamina, la N-metilnilina y la N-metil-o-toluidina, N-metil-m-toluidina, N-metil-p-toluidina, metil-2-anisidina, metil-3-anisidina, metil-4-anisidina, N,N-dimetil-o-toluidina, N,N-dimetil-m-toluidina y/o N,N-dimetil-p-toluidina

50 La proporción en peso del coiniador usado, en relación con la masa total de al menos una pasta base, es preferentemente inferior al 5 % en peso, en particular preferentemente inferior al 2 % en peso, y muy en particular preferentemente  $1 \pm 0,5$  % en peso.

55 Preferentemente el compuesto de peroxígeno es un peróxido, un éster de peróxido, en particular un peróxido de diacetilo, un peróxido de dialquilo, un peroxicetato, una peroxicetona o un hidroperóxido. El factor decisivo para el compuesto de peroxígeno usado es que el compuesto de peroxígeno en combinación con el agente reductor y el coiniador forma un sistema redox que es adecuado para iniciar una polimerización por radicales del monómero orgánico (metanfetamina) acrílico. En otras palabras, los potenciales redox del compuesto de peroxígeno y del agente reductor o coiniador deben ajustarse entre sí de manera que se produzca una reacción redox entre ambos y se  
60 formen radicales que inicien una polimerización del monómero (meta)acrílico.

En una forma de realización preferida, el compuesto orgánico de peroxígeno es un peróxido de diacetilo, especialmente un peróxido de benzoilo o sus derivados halogenados, preferentemente peróxido de dibenzoilo.

65 La proporción en peso del compuesto de peroxígeno, basada en la masa total de la, al menos una, pasta catalizadora,

es preferentemente inferior al 5 % en peso, en particular preferentemente inferior al 2 % en peso, en particular preferentemente inferior al 1 % en peso y muy en particular preferentemente 0,8±0,2 % en peso.

5 Los mencionados sistemas de iniciadores redox también pueden ser complementados con al menos otro sistema de iniciadores. Por ejemplo, en el material dental polimerizable se puede proporcionar al menos un fotoiniciador y/o al menos un iniciador radical activable térmicamente, por ejemplo, compuestos azoicos. Estos sistemas de iniciadores adicionales pueden estar provistos en al menos una pasta de catalizador y/o en una pasta base. Tales clases de iniciadores son conocidas por el experto.

10 Un fotoiniciador, preferiblemente provisto, permite al practicante realizar en cualquier momento un curado prematuro con una lámpara de polimerización. Por lo general, los sistemas fotoiniciadores hechos de canforquinona y una amina aromática se usan para fotopolimerizar materiales dentales. Cuando se irradia con luz azul con una longitud de onda en el rango de 470 nm, tal mezcla genera radicales que en menos de un minuto endurecen completamente el material. El fotoiniciador puede estar presente en la pasta catalizadora y/o en la pasta base.

15 Entre los fotoiniciadores adecuados se encuentran las alfa-dicetonas como la canforquinona, especialmente la canforquinona D,L, en combinación con aminas secundarias y terciarias como 4-dimetilaminobenzoato de etilo o (2-etilhexilo)-4-dimetilaminobenzoato, y opcionalmente óxidos de mono- y bisacilfosfina, como el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina y el óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-4-n-propilfenilfosfina y los benzaldehídos.

20 La proporción en peso de los componentes del fotoiniciador usado, basada en la masa total de la, al menos una, pasta base o de la, al menos una, pasta catalizadora, es preferentemente inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, en particular preferentemente inferior al 2 % en peso y muy en particular preferentemente inferior al 1 % en peso.

25 Especialmente para el uso del material dental polimerizable como material de reconstrucción del núcleo y como cemento compuesto polimerizable, se prefiere que se proporcione tanto un sistema iniciador redox como un fotoiniciador. Estos materiales dentales polimerizables también se denominan de curado dual.

30 El monómero (met)acrílico se selecciona en una realización preferida de la invención del grupo de acrilatos o metacrilatos (denominados colectivamente como (met)acrilatos) y/o acrilamidas o metacrilamidas (denominados colectivamente como (met)acrilamidas). Se pueden proporcionar tanto compuestos de ácido acrílico y ácido metacrílico bifuncionales o de mayor funcionalidad, tales como ésteres de ácido (met)acrílico, y compuestos de ácido (met)acrílico monofuncionales, tales como ésteres de ácido (met)acrílico.

35 Los monómeros (met)acrílicos en el sentido de la presente invención pueden ser compuestos simples, oligómeros y/o polímeros que contengan al menos un grupo polimerizable derivado del ácido (met)acrílico, como un (met)acrilato o un grupo de (met)acrilamida.

40 En el contexto de la presente invención, se entiende por enlaces individuales los que no tienen unidades estructurales recurrentes.

45 En el contexto de la presente invención, los oligómeros son compuestos que tienen de dos a diez unidades estructurales recurrentes.

En el contexto de la presente invención, los polímeros son compuestos que tienen más de diez unidades estructurales recurrentes.

50 Los monómeros orgánicos (met)acrílicos polimerizable por radicales preferentemente usados incluyen acrilatos o metacrilatos que contienen grupos aromáticos, acrilatos o metacrilatos que contienen grupos alifáticos, acrilatos o metacrilatos que contienen grupos de oligo y poliéter, acrilatos o metacrilatos que contienen grupos de oligo y poliéster, acrilatos o metacrilatos que contienen grupos de uretano o metacrilatos o combinaciones de dos o más de estos monómeros.

55 Ejemplos de (met)acrilatos adecuados incluyen di(met)acrilato de bisfenol A, BisGMA (un producto de adición de ácido metacrílico y éter diglicidílico de bisfenol A), di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado, UDMA (una mezcla isomérica de dicarbamato de di-2-metacriloxietilo-2,2,4-trimetilhexametileno y di-2-(met)-acriloxietilo-2,4-dicarbamato de 4-trimetilhexametileno), metacrilato de 2-hidroxi-etilo (HEMA) y/o 1,3-dimetacrilato de glicerol (GDMA), así como etil (met)acrilato, isopropil (met)acrilato, n-butyl (met)acrilato, acrilato de isobutilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de glicidilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-metoxietilo, 2-etilhexil (met)acrilato, 2-hidroxi-1,3-di(met)acriloxipropano, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,3-butanediol, di(met)acrilato de 1,4-butanediol, di(met)acrilato de 1,6-hexanediol 1,8-octanediol di(met)acrilato, 1,10-decanediol di(met)acrilato, 1,12-dodecanediol di(met)acrilato, 1,14-tetradecanediol di(met)acrilato, 1,16-hexadecanediol di(met)acrilato tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloletano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol tri(met)acrilato de trimetilol metano, pentaeritritol tetra(met)acrilato, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, mono-, oligo-, o polietilenglicol di(met)acrilato, por ej. Di(met)acrilato de etilenglicol,





en particular C2 a C10, preferentemente C4, éster de alquilo C2 a C20, en particular C2 a C4, en particular preferentemente éster metílico, arilo, preferentemente fenilo, ariloxi, aralquilo, preferentemente bencilo, aralquilo, alquilarilo, alquilariloxi, en donde preferentemente al menos uno de los radicales R1, R2, R3 o R4 es al menos un radical C1, preferentemente al menos un radical C2, en particular preferentemente al menos un radical C3, y muy preferentemente al menos un radical C4.

Un catión preferido de la sal de sulfonio es SR1R2R3, en el que R1, R2 y R3 son independientemente alquilo C1 a C20, en particular C1 a C10, preferentemente C4, halogenuro de alquilo C1 a C20, en particular C1 a C10, preferentemente C4, alquilo C1 a C20, en particular C1 a C10, preferentemente C4, en particular bencetonio, alqueno C2 a C20, en particular C2 a C10, preferentemente C4, alqueno C2 a C20, en particular C2 a C10, preferentemente C4, alqueno C2 a C20, en particular C2 a C10 preferentemente C4, éster de alquilo C2 a C20, en particular C2 a C10, preferentemente C4, éster de alquilo C2 a C20, en particular C2 a C4, en particular preferentemente éster de metilo, arilo, preferentemente fenilo, ariloxi, aralquilo, preferentemente bencilo, aralquilo, alquilarilo, alquilariloxi, wherein preferentemente al menos uno de los radicales R1, R2 o R3 es al menos un radical C1, preferentemente al menos un radical C2, en particular preferentemente al menos un radical C3, y muy preferentemente al menos un radical C4.

El anión de la sal de amonio, la sal de fosfonio y/o la sal de sulfonio es un anión inorgánico u orgánico seleccionado con 1-4 átomos de carbono y con la excepción de un anión de ácido sulfínico. Estos últimos aniones tienen una actividad redox demasiado alta y dan lugar a masas dentales con insuficiente estabilidad de almacenamiento. Los aniones orgánicos con 1-4 átomos de carbono dan al catalizador de transferencia de fase una hidrofiliidad suficientemente alta para que sea posible una transición suficientemente rápida a la fase hidrofílica del agente reductor disuelto que existe en la interfaz con el adhesivo y, después de entrar en esta fase, también se favorece el intercambio del anión por el anión reductor hidrofílico, que debe ser transportado de nuevo a la fase orgánica.

Los catalizadores de transferencia de fase que no contienen aniones de ácidos sulfónicos son particularmente preferidos.

Los catalizadores de transferencia de fase que contienen aniones inorgánicos son particularmente preferidos.

Ejemplos de aniones preferidos son los aniones seleccionados del grupo de los halogenuros, hidróxidos, aniones de ácidos inorgánicos, aniones pseudohalógenos o complejos halogenados de aluminato, borato, silicato o fosfato, o aniones de ácidos orgánicos de cadena corta con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo de ácidos carboxílicos con uno a cuatro átomos de carbono, con la excepción de los aniones de ácidos sulfínicos, los aniones preferidos son el fluoruro, el cloruro, el bromuro, el yoduro, el hidróxido, el sulfato, el sulfato de hidrógeno, el fosfato, el fosfato de hidrógeno, el fosfato de dihidrógeno, el fosfonato, el borato, el clorato, el perclorato, el nitrito y el nitrato, carbonato de hidrógeno, carbonato, tetrafluoroborato, tetracloroaluminato, hexafluorosilicato, hexaclorofosfato, formiato, acetato, butirato, fumarato, maleato, glutarato, lactato, malato, malonato, oxalato, piruvato o tartrato

Los siguientes aniones han demostrado ser particularmente favorables: Sulfato de hidrógeno, sulfato, fosfato de dihidrógeno, cloruro y tetrafluoroborato.

En general, los catalizadores de transferencia de fase con una hidrofiliidad relativamente alta han demostrado ser particularmente favorables. Esto se explica por el hecho de que la fase que contiene los agentes reductores acuosos polares en la interfaz con el adhesivo aplicado a la sustancia dental natural es relativamente pequeña en comparación con la masa de material dental hidrofóbico. En otras palabras, sólo una proporción muy pequeña del catalizador de transferencia de fase está presente en la fase acuosa. En consecuencia, un alto grado de hidrofiliidad significa que una proporción considerable está también presente en la fase acuosa, acelerando así la introducción del agente reductor en la masa monomérica hidrofóbica. En consecuencia, se prefiere usar las sustancias polares como catalizadores de transferencia de fase, por lo que los cationes y aniones se caracterizan preferentemente según el concepto de HSAB ("Ácidos y bases duros y blandos") en lugar de duros. Estos cationes duros son preferentemente iones de amonio, con residuos de cadena relativamente corta (C1 a C4), por lo que algunos residuos más largos (hasta C20) han resultado ser poco problemáticos. Lo mismo se aplica a los aniones usados, que son preferentemente duros, por ejemplo, los tetrafluoroboratos, mientras que los aniones blandos, por ejemplo, los hexafluorofosfatos, han demostrado ser menos adecuados.

En una forma de realización particularmente preferida, el catalizador de transferencia de fase comprende sulfato de hidrógeno de tetrabutilamonio, sulfato de hidrógeno de tetraetilamonio, sulfato de hidrógeno de tetrametilamonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrabutilfosfonio, bis[tetraquis(hidroximetil)fosfonio]sulfato, 1,2,Sulfato de metilo 3-trimetilimidazolio, sulfato de metilo 1,2,3-trimetilimidazolio, sulfato de metilo 1-etil,2,3-dimetilimidazolio, sulfato de hidrógeno cetiltrimetilamónico, cloruro de (vinilbencilo) trimetilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, acetato de tetrabutilamonio, hexafluorofosfato de tetrabutilamonio y/o tetrafluoroborato de tetrabutilamonio,.

Los materiales inorgánicos u orgánicos pueden ser usados como cargas para el catalizador y la pasta base. Las cargas pueden ser cargas de refuerzo o cargas no reforzadas, o bien mezclas de las mismas.

- 5 Las cargas activas altamente dispersas con una superficie BET de al menos 50 m<sup>2</sup>/g son particularmente adecuadas como cargas de refuerzo. Especialmente adecuadas son las que tienen un tamaño de partícula único en el intervalo de los nanómetros, que pueden estar presentes como agregados y/o aglomerados. Las cargas de refuerzo preferidas son sustancias seleccionadas del grupo formado por hidróxido de aluminio, óxido de zinc, dióxido de titanio, óxido de circonio, dióxido de silicio y sílice precipitada y/o fumada. Por supuesto, los compuestos mencionados pueden usarse individualmente o en cualquier combinación entre ellos, también en forma hidrófila e hidrófoba.
- 10 Además, la al menos una carga de refuerzo está preferentemente presente en forma de nanopartículas, como una carga fibrosa o escamosa, por ejemplo como una carga mineral, fibrosa, o como una carga sintética, fibrosa.
- 15 La proporción de carga de refuerzo en el material dental según la invención es generalmente de 0,1 a 50 % por peso, preferentemente de 0,2 a 20 % por peso y en particular preferentemente de 0,5 a 10 % por peso, basado en el material dental total.
- 20 En principio, las mismas sustancias que para las cargas de refuerzo son adecuadas como cargas no reforzadas, aunque las cargas no reforzadas deben tener una superficie BET inferior a 50 m<sup>2</sup>/g (serie de publicaciones Pigmentos Degussa Silicas, No. 12, página 5 y No. 13, página 3). Las cargas no reforzantes preferidos son sustancias seleccionadas del grupo que consiste en vidrio dental, que contiene preferentemente ingredientes radiopacos, óxidos metálicos alcalinotérreos, hidróxidos metálicos alcalinotérreos, Fluoruros metálicos alcalinotérreos, carbonatos metálicos alcalinotérreos, apatita de calcio (Ca<sub>5</sub>[(F, Cl, OH, ½CO<sub>3</sub>)](PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], especialmente hidroxiapatita de calcio (Ca<sub>5</sub>[(OH)](PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], dióxido de titanio, óxido de circonio, hidróxido de aluminio, dióxido de silicio (por ej. cristobalita, sílice fundida) precipitó sílice y carbonato de calcio. Por supuesto, los compuestos mencionados pueden usarse individualmente o en cualquier combinación entre ellos, también en forma hidrófila e hidrófoba.
- 25 Las cargas no reforzantes usadas tienen preferentemente un tamaño de partícula promedio de más de 0,1 µm (Ullmann Encyclopedia of Technical Chemistry, Volumen 21, página 523).
- 30 La proporción de carga no reforzante en el material dental según la invención es generalmente de 5 a 80 % en peso, preferentemente de 10 a 70 % en peso y en particular preferentemente de 20 a 70 % en peso, basado en el material dental total.
- 35 Además, grandes cantidades de cargas radiopacas seleccionadas pueden también estar presentes en al menos una pasta base y/o en una pasta de catalizador. Se trata preferentemente de polvo YbF<sub>3</sub> o YF<sub>3</sub> de forma irregular o esférica con un tamaño medio de las partículas primarias de 40 nm a 1,5 µm y, en particular, preferentemente productos de combinación de núcleo y cubierta de YF<sub>3</sub> o YbF<sub>3</sub> y cubierta de SiO<sub>2</sub>, en los que la superficie de la cubierta de SiO<sub>2</sub> se silaniza de forma especialmente preferente. En particular, esa combinación de núcleo y cubierta tiene un índice de refracción de 1,48 a 1,54, un tamaño medio de las partículas aglomeradas de entre 0,5 y 5 µm, medido con un medidor de partículas de difracción láser SALD-2001 (Schimadzu), y una superficie B.E.T. de 2 a 5 m<sup>2</sup>/g, medida con un dispositivo Tristar 3000 de Micromeritics. El índice de refracción del producto de la combinación núcleo-cáscara del núcleo de YbF<sub>3</sub> y la cáscara de SiO<sub>2</sub> está entre 1,52 y 1,54.
- 40 La proporción total de cargas de refuerzo y no refuerzo en el material dental según la invención es normalmente de 30 a 80 % en peso, preferentemente 40 a 80 % en peso, en particular preferentemente 50 a 75 % en peso, basado en el material dental total.
- 45 Preferiblemente, al menos un componente base y/o un componente catalizador contiene uno o más aditivos, tales como sales tampón, secuestrantes de agua, secuestrantes de metales, agentes complejantes de metales, otros formadores de pasta, surfactantes, sustancias activas, sustancias que permiten el diagnóstico, sustancias dentales corrosivas y/o sustancias adhesivas como por ejemplo B. MDP (metacriloetilfosfato), agentes de fluoración, desensibilizantes, promotores de la adherencia, tintes, pigmentos de color, tintes fluorescentes, otros iniciadores o componentes iniciadores, estabilizadores, inhibidores de la polimerización, agentes tixotrópicos y sustancias antibacterianas
- 50 La proporción en peso de los aditivos en relación con la masa total de al menos un componente base y/o de al menos un componente catalizador es generalmente de 0 a 20 % en peso, en relación con la masa total del componente respectivo, preferentemente de 0,0001 a 15 % en peso y en particular preferentemente de 0,001 a 10 % en peso.
- 55 El sistema multicomponente según la invención se almacena preferentemente en un embalaje primario adecuado, tal como cartuchos, compules y jeringas de 2 componentes, como se describe en el documento EP 2.190.592 B2, y se dosifica para su uso posterior.
- 60 En una forma de realización particularmente preferida, el sistema multicomponente según la invención que contiene una pasta catalizadora (A) llenada en un envase primario y una pasta base (B) llenada en un envase primario tiene una estabilidad de almacenamiento de al menos 15 meses cuando se almacena a 23 °C.
- 65

- 5 La estabilidad de almacenamiento en este contexto significa que la fuerza de adherencia del material dental curado en combinación con un adhesivo dental a la dentina, para cuya preparación se usó un sistema de multicomponentes almacenado, no difiere significativamente de la fuerza de adherencia del material dental curado en combinación con el mismo adhesivo dental a la dentina, para cuya preparación se usó el mismo sistema de multicomponentes al comienzo del almacenamiento. Además, la estabilidad de almacenamiento significa un cambio en la cinética de ajuste, las propiedades reológicas y las propiedades mecánicas en comparación con las propiedades al comienzo del almacenamiento, que es insignificante para el rendimiento del material dental.
- 10 El compuesto dental según la invención se usa a menudo en combinación con un adhesivo dental, especialmente en combinación con un Imprimador + Bond o un adhesivo todo en uno.
- 15 Por lo tanto, la invención también se refiere a un sistema de componentes que comprende el material dental polimerizable descrito anteriormente y un adhesivo dental.
- 20 La invención también se refiere a un material dental endurecido obtenido mezclando la pasta catalizadora (A) y la pasta base (B) según la invención, preferentemente en una proporción de 1:20 a 1:1, y polimerizando el material dental polimerizable.
- 25 La invención también se refiere al uso de un material dental polimerizable que contiene una pasta catalizadora (A) y una pasta base (B) descritas anteriormente para la producción de un material de reconstrucción de muñones, un cemento compuesto polimerizable y/o un compuesto de carga a granel para la producción de reconstrucciones de muñones, cementación y/o cargas dentales.
- 30 La invención se relaciona además con el uso de un material dental polimerizable que contiene una pasta catalizadora (A) descrita anteriormente y una pasta base (B) descrita anteriormente como un material para la formación de núcleos, como un cemento compuesto polimerizable y/o como un compuesto de carga a granel.
- Perfeccionamientos, ventajas y posibilidades de aplicación de la invención también resultan de la siguiente descripción y de los ejemplos de aplicación. En este contexto, todas las características descritas, por sí solas o en cualquier combinación, constituyen el objeto de la invención, independientemente de su resumen en las reivindicaciones o de su remisión.

### **Ejemplos de realización**

- 35 Los ingredientes enumerados en las tablas 1 y 2 a continuación se usan para preparar las uniones fotopolimerizables, autocauterizantes y autoadhesivas de un solo componente. Todos los ingredientes, excepto el agua y el etanol, se pesaron en un vaso de precipitados y se homogeneizaron con un mezclador centrífugo (Hauschild DAC 150 FVZ). A continuación se dispersan con un molino de tres rodillos Exakt 80E. Después de la dispersión, se añade agua y etanol, el material se homogeneiza de nuevo con el mezclador centrífugo y se transfiere a botellas negras de gotero de 10 ml (Transcodent).
- 40 Los ingredientes enumerados en las siguientes tablas 3 a 21 se usaron para preparar los composites de acumulación de núcleo de curado dual y los cementos compuestos.
- 45 Todos los ingredientes se pesan en un vaso de precipitados y se homogeneizan con un mezclador centrífugo (Hauschild DAC 150 FVZ). La dispersión se lleva a cabo en un molino de tres rodillos (Exakt 80E) a temperatura ambiente. Las pastas se homogeneizan de nuevo en el mezclador centrífugo.

Tabla 1: Bonding fotopolimerizable de 1 componente sin DHEPT - corresponde a Bonding I (ejemplo de preparación I); basado en el documento EP 2 554 154 A1, Ejemplo Comparativo 2

50

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
BisGMA <sup>7)</sup>	28,85
HEMA <sup>8)</sup>	22,50
GDMA <sup>9)</sup>	4,50
CQ2 <sup>)</sup>	1,80
EPD1 <sup>)</sup>	0,90
MDP <sup>14)</sup>	9,00
BHT3 <sup>)</sup>	0,05

ES 2 777 598 T3

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
HDK H2000	4,50
Agua	13,50
Etanol	13,50
BAPO13 <sup>)</sup>	0,90
DHEPT11 <sup>)</sup>	0,00
Total:	100,00

Tabla 2: Bonding fotopolimerizable de 1 componente con DHEPT - corresponde a Bonding II (ejemplo de preparación II); basado en EP 2 554 154 A1, Ejemplo 5

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
BisGMA7 <sup>)</sup>	27,05
HEMA8 <sup>)</sup>	22,50
GDMA9 <sup>)</sup>	4,50
CQ2 <sup>)</sup>	1,80
EPD1 <sup>)</sup>	0,90
MDP14 <sup>)</sup>	9,00
BHT3 <sup>)</sup>	0,05
HDK H2000	4,50
Agua	13,50
Etanol	13,50
BAPO13 <sup>)</sup>	0,90
DHEPT11 <sup>)</sup>	1,80
Total:	100,00

Tabla 3: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 1)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>)</sup>	2,00
HDK H2000	4,50
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	41,61
BPO10 <sup>)</sup>	0,80
BHT3 <sup>)</sup>	0,09
Total:	100,00

Tabla 4: Pasta base de material dental polimerizable (ejemplo de preparación 2)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>)</sup>	6,25
TM PTMA6 <sup>)</sup>	2,00
HDK H2000	4,50
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	41,10
DHEPT11 <sup>)</sup>	0,90
EPD1 <sup>)</sup>	0,20
CQ2 <sup>)</sup>	0,09

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
BHT3 <sup>1)</sup>	0,01
HMBP12 <sup>2)</sup>	0,20
Total:	100,00

Tabla 5: Pasta base de material dental polimerizable (ejemplo de preparación 3)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>1)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>1)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>1)</sup>	2,00
HDK H2000	4,50
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	39,10
DHEPT11 <sup>1)</sup>	0,90
EPD1 <sup>1)</sup>	0,20
CQ2 <sup>1)</sup>	0,09
Sulfito de sodio (5 µm)	2,00
BHT3 <sup>1)</sup>	0,01
HMBP12 <sup>2)</sup>	0,20
Total:	100,00

Tabla 6: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 4)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>1)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>1)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>1)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,93
BPO10 <sup>1)</sup>	0,80
BHT3 <sup>1)</sup>	0,09
Tetraetilamonio p-toluensulfonato (catalizador de transferencia de fase no según la invención)	0,18
Total:	100,00

Tabla 7: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 5)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>1)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>1)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>1)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,91
BPO10 <sup>1)</sup>	0,80
BHT3 <sup>1)</sup>	0,09
Cloruro de tetrabutilamonio (catalizador de transferencia de fase según la invención)	0,20

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
Total:	100,00

Tabla 8: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 6)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>1)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>2)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>3)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,91
BPO10 <sup>4)</sup>	0,80
BHT3 <sup>5)</sup>	0,09
Cloruro de (vinilbencilo) trimetilamonio (catalizador de transferencia de fase de la invención)	0,20
Total:	100,00

Tabla 9: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 7)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>1)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>2)</sup>	6,25
TM PTMA6 <sup>3)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,91
BPO10 <sup>4)</sup>	0,80
BHT3 <sup>5)</sup>	0,09
Sulfato de hidrógeno de tetrabutilamonio (catalizador de transferencia de fase según la invención)	0,20
Total:	100,00

Tabla 10: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 8)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>1)</sup>	24,75
DDDDMA <sup>5)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>3)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	44,01
BPO10 <sup>4)</sup>	0,80
BHT3 <sup>5)</sup>	0,09
Sulfato de hidrógeno de tetrabutilamonio (catalizador de transferencia de fase según la invención)	0,10
Total:	100,00

Tabla 11: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 9)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>1)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>1)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>1)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,71
BPO10 <sup>1)</sup>	0,80
BHT3 <sup>1)</sup>	0,09
Sulfato de hidrógeno de tetrabutilamonio (catalizador de transferencia de fase según la invención)	0,40
Total:	100,00

Tabla 12: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 10)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>1)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>1)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>1)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	44,01
BPO10 <sup>1)</sup>	0,80
BHT3 <sup>1)</sup>	0,09
Sulfato de hidrógeno tetrametilamónico (catalizador de transferencia de fase según la invención)	0,10
Total:	100,00

Tabla 13: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 11)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>1)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>1)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>1)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,84
BPO10 <sup>1)</sup>	0,80
BHT3 <sup>1)</sup>	0,09
Sulfato de hidrógeno tetrahexilamónico (catalizador de transferencia de fase según la invención)	0,27
Total:	100,00

Tabla 14: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 12)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>1)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>1)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>1)</sup>	2,00

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,88
BPO10 <sup>1)</sup>	0,80
BHT3 <sup>3)</sup>	0,09
Sulfato de hidrógeno de cetiltrimetilamonio (catalizador de transferencia de fase según la invención)	0,23
Total:	100,00

Tabla 15: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 13)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>1)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>5)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>6)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,93
BPO10 <sup>1)</sup>	0,80
BHT3 <sup>3)</sup>	0,09
Acetato de tetrabutilamonio (catalizador de transferencia de fase según la invención)	0,18
Total:	100,00

Tabla 16: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 14)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>1)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>5)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>6)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,91
BPO10 <sup>1)</sup>	0,80
BHT3 <sup>3)</sup>	0,09
Tetrabutilamonio tetrafluoroborato (catalizador de transferencia de fase según la invención)	0,20
Total:	100,00

Tabla 17: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 15)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>1)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>5)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>6)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,88



<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
BPO10 <sup>1)</sup>	0,80
BHT3 <sup>3)</sup>	0,09
Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (catalizador de transferencia de fase según la invención)	0,23
Total:	100,00

Tabla 18: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 16)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>4)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>5)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>6)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,91
BPO10 <sup>1)</sup>	0,80
BHT3 <sup>3)</sup>	0,09
Sulfato de etilo de 1-etil-2,3-dimetil-imidazolio (catalizador de transferencia de fase de la invención)	0,20
Total:	100,00

Tabla 19: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 17)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>4)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>5)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>6)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,87
BPO10 <sup>1)</sup>	0,80
BHT3 <sup>3)</sup>	0,09
Bis[tetraquis(hidroximetil)fosfonio]sulfato (catalizador de transferencia de fase de la invención)	0,24
Total:	100,00

Tabla 20: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 18)

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad [ % en peso]</b>
UDMA4 <sup>4)</sup>	24,75
DDDDMA5 <sup>5)</sup>	6,25
TMPTMA6 <sup>6)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,89
BPO10 <sup>1)</sup>	0,80
BHT3 <sup>3)</sup>	0,09

Ingrediente	Cantidad [ % en peso]
Cloruro de tetrafenilfosfonio (catalizador de transferencia de fase según la invención)	0,22
Total:	100,00

Tabla 21: Material dental polimerizable Pasta catalizadora (ejemplo de preparación 19)

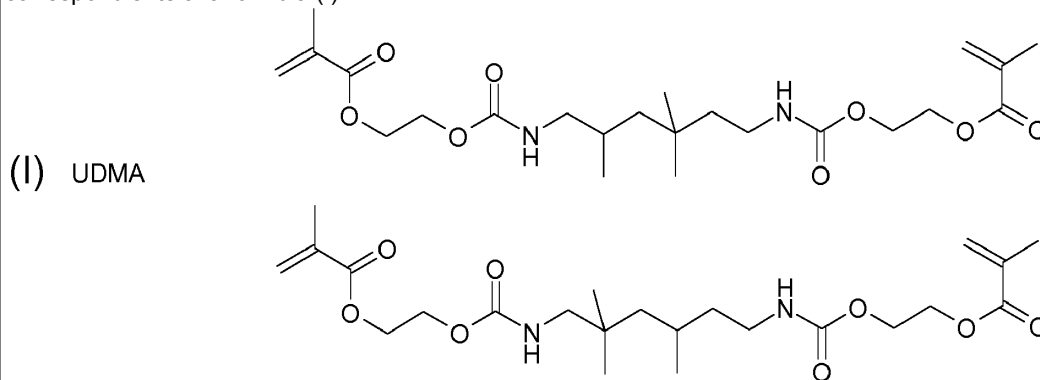
Ingrediente	Cantidad [ % en peso]
UDMA <sup>4)</sup>	24,75
DDDDMA <sup>5)</sup>	6,25
TM PTMA <sup>6)</sup>	2,00
HDK H2000	2,00
YbF3 (100 nm)	20,00
Harina de cristobalita (6 µm con silano metacrílico)	43,88
BPO <sup>10)</sup>	0,80
BHT <sup>3)</sup>	0,09
Triflato de (4-metiltiofenil)metil-fenil-sulfonio (catalizador de transferencia de fase de la invención)	0,23
Total:	100,00

<sup>1)</sup> EPD es el etilo 4-dimetilaminobenzoato.

<sup>2)</sup> CQ es D,L-canforquinona

<sup>3)</sup> El BHT es 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol.

<sup>4)</sup> El UDMA es una mezcla de isómeros de dicarbamato de di-2-(metacriloxietil-2,2,4-trimetilhexametileno) y de dicarbamato de di-2-(meta)acrílico-oxietil-2,4,4-trimetilhexa-metileno correspondiente a la fórmula (I)



<sup>5)</sup> El DDDDMA es dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol.

<sup>6)</sup> El TMPTMA es trimetilolpropano trimetacrilato.

<sup>7)</sup> El BisGMA es un metacrilato de glicidilo de bisfenol A.

<sup>8)</sup> HEMA es metacrilato de 2-hidroxietilo.

<sup>9)</sup> GDMA es glicerol 1,3-dimetacrilato.

<sup>10)</sup> BPO es peróxido de dibenzoilo.

<sup>11)</sup> La DHEPT es p-tolildietanolamina.

<sup>12)</sup> El HMBP es 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona.

<sup>13)</sup> El BAPO es el óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoilo)fenilfosfina, que actúa como un iniciador auxiliar para el fotocurado.

<sup>14)</sup> El MDP es un fosfato de 10-metacrilato-oxdecilo-dihidrógeno.

5 Para preparar los ejemplos de la patente y los ejemplos comparativos, las formulaciones del catalizador y la pasta base se llenaron en jeringas dobles de 5 ml tipo Mixpac 1:1 SDL X05-01-52 (Sulzer) de acuerdo con las combinaciones de la Tabla 19. Para la prueba, las masas dentales se descargan a través de un mezclador estático tipo Mixpac MLT 2.5-10-D (Sulzer) con Endo Tip tipo IOR 209-20.

Tabla 22: Combinación de ejemplos de producción

Pasta catalizadora	Pasta base	Combinación
Ejemplo de preparación 1	Ejemplo de preparación 2	Ejemplo comparativo 1
Ejemplo de preparación 1	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo comparativo 2
Ejemplo de preparación 4	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo comparativo 3
Ejemplo de preparación 5	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 1
Ejemplo de preparación 6	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 2
Ejemplo de preparación 7	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 3
Ejemplo de preparación 8	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 4
Ejemplo de preparación 9	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 5
Ejemplo de preparación 10	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 6
Ejemplo de preparación 11	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 7
Ejemplo de preparación 12	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 8
Ejemplo de preparación 13	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 9
Ejemplo de preparación 14	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 10
Ejemplo de preparación 15	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 11
Ejemplo de preparación 16	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 12
Ejemplo de preparación 17	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 13
Ejemplo de preparación 18	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 14
Ejemplo de preparación 19	Ejemplo de preparación 3	Ejemplo de patente 15

5 Los materiales de construcción del núcleo de los ejemplos de comparación 1 a 3 y los ejemplos de patentes 1 a 15, y el material de comparación LuxaCore Smartmix Dual (DMG, LOT 707376) se combinaron con Bondings I y II para probar la unión adhesiva. Las pruebas se realizaron en dentina humana de acuerdo con la norma ISO 29022.

10 Para este propósito, se incrustaron los dientes humanos en material de incrustación en frío (VariKwick, Bühler) y la dentina quedó expuesta al pulir la superficie. El bonding se aplicó a los especímenes tratados de esta manera y se fotopolimerizó durante 10 s (Superlite 1100, M+W Dental). Los especímenes de prueba fueron entonces insertados en una abrazadera de bonding (Bonding Clamp, Ultradent), que contiene un molde de inserción para el cilindro de fijación del troquel (Bonding Mold Insert, Ultradent). La cavidad de carga del molde se colocó en el centro del diente sobre un punto adecuado para la unión y se bajó. A continuación, el material de acumulación del núcleo se aplicó a la superficie compuesta y se almacenó en el modo de autocurado durante 7 minutos en la oscuridad a 37 °C. Después de este tiempo, los especímenes de prueba se sacaron del molde y se almacenaron en agua a 37 °C durante otras 15 24 h.

20 Después de este tiempo se realizó el ensayo de cizallamiento en una máquina de ensayo universal (Zwicki Universal Testing Machine Z0.5 TN) con el correspondiente ajuste. Los especímenes de prueba compuestos se sujetaron en una abrazadera de base de prueba (Test Base Clamp, Ultradent). Los especímenes de prueba se alinearon en el soporte bajo una cruceta con una hoja empotrada (Crosshead Assembly, Ultradent) centrada en el cilindro de composite y adyacente al diente. Los especímenes de prueba se cargaron a una velocidad de prueba de 1,0 mm/min hasta que se rompieron. Los resultados de las pruebas se muestran en el Tabla 23.

Tabla 23: Resultados

Material dental polimerizable	Adhesivo	La unión adhesiva
		en la dentina*
		[MPa]
Ejemplos no innovadores:		
LuxaCore Smartmix Dual LOT 707376 blanco	Ejemplo de preparación I: Bonding I	7,6

Material dental polimerizable	Adhesivo	La unión adhesiva en la dentina* [MPa]
LuxaCore Smartmix Dual LOT 707376 blanco	Ejemplo de preparación Bonding II	3,9
Ejemplo comparativo 1: material dental polimerizable	Ejemplo de preparación Bonding I	7,3
Ejemplo comparativo 1: material dental polimerizable	Ejemplo de preparación Bonding II	3,8
Ejemplo comparativo 2: material dental polimerizable -contiene sulfito de sodio (15,87 mmol)	Ejemplo de preparación Bonding I	8,3
Ejemplo comparativo 2: material dental polimerizable -contiene sulfito de sodio (15,87 mmol)	Ejemplo de preparación Bonding II	9,5
Ejemplo comparativo 3: material dental polimerizable -contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) y p-toluenosulfonato de tetraetilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	8,6
Ejemplos según la invención con sales de amonio como catalizadores de transferencia de fase:		
Ejemplo de patente 1: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) y cloruro de tetrabutilamonio (0,72 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	18,3
Ejemplo de patente 2: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) y cloruro de (vinilbencilo) trimetilamonio (0,94 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	12,8
Ejemplo de patente 3: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	15,3
Ejemplo de patente 3: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase) después de 15 meses de almacenamiento a 23 ± 1 °C	Ejemplo de preparación Bonding I	15,7
Ejemplo de patente 3: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding II	14,6
Ejemplo de patente 4: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (0,30 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	13,3
Ejemplo de patente 5: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (1,18 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	15,8
Ejemplo de patente 6: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de tetrametilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	14,5
Ejemplo de patente 7: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de tetrahexilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	13,4

ES 2 777 598 T3

Material dental polimerizable	Adhesivo	La unión adhesiva en la dentina* [MPa]
Ejemplo de patente 8: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de cetiltrimetilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	12,8
Ejemplo de patente 9: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) y acetato de tetrabutilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	13,0
Ejemplo de patente 10: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) y tetrabutilamonio tetrafluoroborato (0,61 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	14,4
Ejemplo de patente 11: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	10,5
Ejemplos según la invención con sal de amonio heterocíclico como catalizador de transferencia de fase:		
Ejemplo de patente 12: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) y sulfato de 1-etil-2,3-dimetil-imidazolio-etilo (0,8 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	11,2
Ejemplos según la invención con sales de fosfonio como catalizadores de transferencia de fase:		
Ejemplo de patente 13: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) y bis[tetrakis(hidroximetil)fosfonio]sulfato (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	11,7
Ejemplo de patente 14: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) y cloruro de tetrafenilfosfonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	10,5
Ejemplos según la invención con la sal de sulfonio como catalizador de transferencia de fase:		
Ejemplo de patente 15: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) y triflato de (4-metiltofenoil)metilfenil sulfonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Ejemplo de preparación Bonding I	14,0
Ejemplo según la invención con varios adhesivos comerciales "todo en uno":		
Ejemplo de patente 3: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Clearfil S3 Bond Plus (Kuraray)	19,5
Ejemplo de patente 3: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Clearfil Universal Bond (Kuraray)	14,9
Ejemplo de patente 3: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Scotchbond Universal (3M aspen)	16,2
Ejemplo de patente 3: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	Xeno Select (Dentsply)	11,6

Material dental polimerizable	Adhesivo	La unión adhesiva en la dentina* [MPa]
Ejemplo de patente 3: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	All Bond Universal (Bisco)	11,0
Ejemplo de patente 3: material dental polimerizable - contiene sulfito de sodio (15,87 mmol) e hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (0,59 mmol; catalizador de transferencia de fase)	iBond Universal (Heraeus Kulzer)	10,1
*El número de muestras de prueba no adhesivas se incluyeron como valor cero		

Los siguientes hallazgos pueden ser tomados de la Tabla 23:

- 5 • El material de reconstrucción de muñones "LuxaCore Smartmix Dual", disponible comercialmente y líder en el mercado alemán, muestra una baja fuerza de adherencia con ambas variantes de bonding (Bonding I, según el documento EP 2 554 154 A1, Ejemplo comparativo 2, página 19; Bonding II, según el documento EP 2 554 154 A1, Ejemplo 5, página 31). La unión adhesiva con Bonding II es de nuevo significativamente más baja que con Bonding I, lo que puede explicarse por el hecho de que con Bonding II, parte del efecto corrosivo del metacrilato de ácido fosfórico es neutralizado por la amina aromática adicional DHEPT.
- 10 • El material dental polimerizable descrito en el ejemplo comparativo 1, (composición del iniciador sin el agente reductor soluble en agua comparable con el ejemplo comparativo 3, página 28, del documento EP 2 554 154 A1) muestra una baja unión adhesiva con ambas variantes de unión, de manera completamente análoga a "Luxacore Smartmix Dual". Aquí, también, la unión adhesiva con Bonding II es de nuevo significativamente más baja que con Bonding I. Esto demuestra que la composición usada en todos los ejemplos con respecto a los monómeros y cargas es comparable a la de otros materiales de acumulación de núcleo comercial en lo que respecta a la fuerza adhesiva.
- 15 • El material dental polimerizable descrito en el ejemplo comparativo 2 (composición del iniciador con el agente reductor soluble en agua comparable con el ejemplo 5, página 17, del documento EP 2 554 154 A1) muestra una unión adhesiva significativamente mayor, especialmente en combinación con Bonding II, en comparación con el material dental polimerizable del ejemplo comparativo 1. En este caso, la unión adhesiva con Bonding I es significativamente menor que con Bonding II. De ello pueden extraerse dos conclusiones: a) El uso de un compuesto reductor soluble en agua en el material dental endurecible no conduce al éxito deseado con composiciones hidrofóbicas adecuadas para materiales de reconstrucción de muñones, a diferencia de los adhesivos hidrofílicos del documento EP 1 780 223 B1. b) Si se usa Bonding II con una amina reductora según la invención en el documento EP 2 554 154 A1, la fuerza adhesiva se mejora significativamente mediante el uso de un compuesto reductor soluble en agua en la composición del compuesto curable. Esto confirma la invención expuesta en el documento EP 2 554 154 A1 con un adhesivo especial que contiene una amina como agente reductor. Sin embargo, la ventaja descrita allí sobre el estado de la técnica anterior sólo se consigue claramente usando el adhesivo especial contenido en el kit.
- 20 • El material dental polimérico descrito en el ejemplo comparativo 3 (contiene el catalizador de transferencia de fase tetraetilamonio *p-toluenesulfonate*, no conforme con la invención) muestra con Bonding I una fuerza adhesiva comparable como la composición del ejemplo comparativo 2, en el cual no se usó ningún catalizador de transferencia de fase. Esto confirma que los catalizadores de transferencia de fase con aniones relativamente hidrofóbicos con más de 4 átomos C son ineficaces.
- 25 • Los materiales dentales polimerizables descritos en los ejemplos de patente 1 a 15 muestran una alta unión adhesiva de más de 10 MPa con Bonding I. Esto confirma que el uso de los catalizadores de transferencia de fase según la invención puede mejorar considerablemente el enlace adhesivo, por lo que se pueden usar cationes de amonio sustituidos de forma diferente, aniones diferentes con no más de 4 átomos de C y diferentes concentraciones del catalizador de transferencia de fase. Además de los catalizadores de transferencia de fase a base de sales de amonio, son adecuados los catalizadores de transferencia de fase a base de derivados heterocíclicos del amonio, como el derivado del imidazolio usado en el ejemplo de patente 12, las sales de fosfonio (ejemplos de patente 13 y 14) y también las sales de sulfonio (ejemplo de patente 15). Los materiales dentales polimerizables usados tienen una buena capacidad de almacenamiento; tras un período de almacenamiento de 15 meses, no se pudo observar ninguna reducción de la unión adhesiva. Como se muestra en el material de construcción del núcleo del ejemplo de patente 3, el Bonding II de acuerdo con la invención según el documento EP 2 554 154 A1, no puede mejorar más la unión, es decir, el uso de un adhesivo especial que contiene una amina como agente reductor no es necesario cuando se usan los catalizadores de transferencia de fase según la invención de acuerdo con esta memoria.
- 30
- 35
- 40
- 45

- El material dental polimerizable del ejemplo de patente 3 también se probó con algunos adhesivos comerciales fotopolimerizables todo-en-uno de diferentes fabricantes. En todos los casos se logró un alto nivel de adherencia.

5 Además, se realizaron pruebas de microtensión con materiales de acumulación de núcleos disponibles en el mercado en combinación con diversos adhesivos disponibles en el mercado.

10 Para esta prueba se almacenaron 300 terceros molares humanos intactos, sin caries y sin raíces, en una solución acuosa de cloramina T al 0,5 % a 4 °C durante un máximo de 30 días. Se limpiaron los dientes de la placa y el sarro residuales y se examinaron bajo un microscopio óptico con un aumento de 20x para asegurarse de que no tenían ningún defecto. Se prepararon cavidades estandarizadas de clase I (4mm de ancho y largo, 4mm de profundidad). Las cavidades se realizaron con brocas de diamante grueso con enfriamiento intensivo de agua (80 µm, Two-Striper® Prep-Set, Premier, St. Paul, EE.UU.), y se trataron posteriormente con un diamante de 25 µm. Los bordes internos de las cavidades se redondearon y los bordes no se biselaron. Para lograr una posición perpendicular entre la unión adhesiva y la posterior dirección de corte de las varillas µ-TBS, se eliminaron 2 mm de las cúspides y luego el fondo de la cavidad fue mecanizado en paralelo a las cúspides aplanadas.

15 Las cavidades se trataron con diversos adhesivos y se sobllenadaron hasta una altura de 5 mm con los materiales de acumulación del núcleo mediante la técnica de a granel a temperatura ambiente elevada (30 °C para simular la temperatura de la boca). Los adhesivos (curados por separado de acuerdo con las instrucciones del fabricante) y los materiales de reconstrucción del núcleo se curaron con una lámpara dental Bluephase (Ivoclar Vivadent) de acuerdo con las recomendaciones del fabricante. La intensidad de la luz fue comprobada regularmente con un radiómetro (Demetron Research Corp, Danbury, CT, USA) para asegurar que se alcanzaban al menos 1200 mW/cm<sup>2</sup> durante todos los experimentos.

20 Después de 24 horas de inmersión en agua a 37 °C y 2.500 ciclos térmicos (5 °C/55 °C), se eliminaron las áreas periféricas de los dientes acumulados/llenados y se cortaron los especímenes restantes en dirección apical, que luego fueron cortados nuevamente para obtener las barras de dentina compuesta. La sierra fue ajustada en pasos de 1 mm. Debido al grosor de la hoja de sierra (300 µm), dando en barras con un área de sección transversal de 700 x 700 µm (0,5 mm<sup>2</sup>). De las varillas obtenidas, se seleccionaron 20 de cada grupo (n=20). Estas 20 barras tenían que tener un grosor residual de dentina de al menos 2,0 ± 0,5 mm hasta la pulpa. Cuando se pudieron recoger más de 20 barras con un suficiente grosor de dentina residual, se hizo una selección aleatoria de los 20 especímenes. En el caso de que una o más varillas fallaran durante la selección, el porcentaje de fallos prematuros se registró en relación con el número total de muestras de prueba. El mismo (o aproximado) porcentaje de los 20 especímenes de prueba finales se incluyó en el resultado final de la prueba µ-TBS a 0 MPa. Los µ-TBS se almacenaron en agua destilada durante 24 horas a 37 °C y luego se probaron según un protocolo bien conocido (Frankenberger R, Pashley DH, Reich SM, Lohbauer U, Petschelt A, Tay FR. Caracterización de las interfaces resina-dentina por carga cíclica compresiva. Biomateriales 2005;26:2043-2052).

35 La siguiente tabla muestra las fuerzas de adherencia en MPa para varias combinaciones de adhesivos con materiales de acumulación de núcleos.

Material de acumulación de muñones	Adhesivo	Adherencia (MPa)
según el ejemplo de patente 3	Adhese® Universal	5,2
según el ejemplo de patente 3	All-Bond Universal®	7,4
según el ejemplo de patente 3	Clearfill® S3 Bond Plus	20,3
según el ejemplo de patente 3	Clearfill® SE Bond	21,3
según el ejemplo de patente 3	Futurabond® U	5,2
según el ejemplo de patente 3	i-Bond®	5,5
según el ejemplo de patente 3	Scotchbond® Universal	9,4
según el ejemplo de patente 3	Xeno® Select	11,2
Flujo de MultiCore®.	Adhese® Universal	0
Flujo de MultiCore®.	All-Bond Universal®	0
Flujo de MultiCore®.	Clearfill® S3 Bond Plus	0
Flujo de MultiCore®.	Clearfill® SE Bond	0
Flujo de MultiCore®.	Futurabond® U	0
Flujo de MultiCore®.	i-Bond®	0

ES 2 777 598 T3

Material de acumulación de muñones	Adhesivo	Adherencia (MPa)
Flujo de MultiCore®.	Scotchbond® Universal	0
Flujo de MultiCore®.	Xeno® Select	0
Rebilda DC	Adhese® Universal	0
Rebilda DC	All-Bond Universal	0
Rebilda DC	Clearfill® S3 Bond Plus	0
Rebilda DC	Clearfill® SE Bond	0
Rebilda DC	Futurabond® U	0
Rebilda DC	i-Bond®	0
Rebilda DC	Scotchbond® Universal	0
Rebilda DC	Xeno® Select	0
LuxaCore Dual	Adhese® Universal	0
LuxaCore Dual	All-Bond Universal®	0
LuxaCore Dual	Clearfill® S3 Bond Plus	0
LuxaCore Dual	Clearfill® SE Bond	0
LuxaCore Dual	Futurabond® U	0
LuxaCore Dual	i-Bond®	0
LuxaCore Dual	Scotchbond® Universal	0
LuxaCore Dual	Xeno® Select	0
Core Paste® XP	Adhese® Universal	0
Core Paste® XP	All-Bond Universal	0
Core Paste® XP	Clearfill® S3 Bond Plus	0
Core Paste® XP	Clearfill® SE Bond	0
Core Paste® XP	Futurabond® U	0
Core Paste® XP	i-Bond®	0
Core Paste® XP	Scotchbond® Universal	0
Core Paste® XP	Xeno® Select	0



## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Material dental polimerizable que comprende una pasta catalizadora (A) y una pasta base (B), conteniendo la pasta catalizadora (A) por lo menos un compuesto orgánico de peroxígeno, por lo menos un monómero orgánico (met)acrílico polimerizable por radicales y por lo menos una carga, y comprendiendo la pasta base (B) por lo menos un monómero orgánico (met)acrílico polimerizable por radicales, una amina como co-iniciador de la polimerización por radicales, por lo menos una carga y por lo menos un agente reductor salino, soluble en agua y pulverulento, que se dispersa en ella, **caracterizado porque** la pasta de catalizador (A) y/o la pasta base (B) contiene al menos un catalizador de transferencia de fase seleccionado del grupo de sales de amonio, de fosfonio y/o de sulfonio que contienen un anión inorgánico u orgánico, con la condición de que el catalizador de transferencia de fase, en el caso de los aniones orgánicos, sólo contenga aniones con 1-4 átomos de carbono y que se excluyan los aniones de los ácidos sulfínicos.
- 10 **2.** Material dental polimerizable según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catalizador de transferencia de fase sólo está presente en la pasta de catalizador (A).
- 15 **3.** Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** al menos un agente reductor salino, soluble en agua y pulverulento se selecciona del grupo de los sulfitos.
- 20 **4.** Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la proporción del al menos un catalizador de transferencia de fase, con respecto a la masa total de la pasta del catalizador (A) y/o la pasta base (B), es del 0,01 al 5 % en peso.
- 25 **5.** Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el al menos un monómero (met)acrílico orgánico, polimerizable por radicales, se selecciona del grupo de los grupos aromáticos que contienen acrilatos o metacrilatos, grupos alifáticos que contienen acrilatos o metacrilatos, grupos de poliéter que contienen acrilatos o metacrilatos, grupos de poliéster que contienen acrilatos o metacrilatos, grupos de poliuretano que contiene acrilatos o metacrilatos o combinaciones de dos o más de estos monómeros.
- 30 **6.** Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los monómeros (meta)acrílicos orgánicos, polimerizable por radicales, están libres de unidades estructurales con residuos aromáticos.
- 35 **7.** Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el anión del catalizador de transferencia de fase se selecciona del grupo de los halogenuros, de los hidróxidos, de los aniones de ácidos inorgánicos, de los aniones pseudohalógenos o complejos halogenados de aluminato, silicato o fosfato, o de los aniones de ácidos orgánicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, excluidos los aniones de ácidos sulfínicos.
- 40 **8.** Material dental polimerizable según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el anión del catalizador de transferencia de fase se selecciona del grupo de fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, hidróxido, sulfato, sulfato de hidrógeno, sulfato de dihidrógeno, fosfato, fosfonato, borato, clorato, perclorato, nitrito, nitrato, carbonato de hidrógeno, carbonato, tetrafluoroborato, tetracloroaluminato, hexafluorosilicato, hexaclorofosfato, formiato, acetato, butirato, fumarato, maleato, glutarato, lactato, malato, malonato, oxalato, piruvato o tartrato.
- 45 **9.** Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador de transferencia de fase es una sal de amonio que tiene el catión NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, en donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> significan independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, halogenuro de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquiloxi C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alqueniloxi C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquiniloxi C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, éster de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, arilo, ariloxi, aralquilo, aralquiloxi, alquilarilo y/o alquilariloxi.
- 50 **10.** Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado en que** el catalizador de transferencia de fase es una sal de fosfonio que tiene el catión PR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, en donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> significan independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, halogenuro de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquiloxi C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alqueniloxi C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquiniloxi C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, éster de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, arilo, ariloxi, aralquilo, aralquiloxi, alquilarilo y/o alquiloariloxi.
- 55 **11.** Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el catalizador de transferencia de fase es una sal de sulfonio que tiene el catión SR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, en donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> significan independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, halogenuro de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquiloxi C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alqueniloxi C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, alquiniloxi C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, éster de alquilo de C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, arilo, ariloxi, aralquilo, aralquiloxi, alquilarilo y/o alquiloariloxi.
- 60 **12.** Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador de transferencia de fase comprende sulfato de hidrógeno de tetrabutilamonio, sulfato de hidrógeno de tetraetilamonio, sulfato de hidrógeno de tetrametilamonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrabutilfosfonio, sulfato de bis[tetraquis(hidroximetil)fosfonio], metilsulfato de 1,2,3-trimetilimidazolio, metilsulfato de 1,2,3-trimetilimidazolio,
- 65

metilsulfato de 1-etil,2,3-dimetil-imidazolio, hidrogenosulfato de cetiltrimetilamonio, cloruro de (vinilbencilo) trimetilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, acetato de tetrabutilamonio, hexafluorofosfato de tetrabutilamonio y/o tetrafluoroborato de tetrabutilamonio.

- 5     **13.** Material dental polimerizable según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** un sistema multicomponente, que comprende una pasta catalizadora (A) llenada en un envase primario y una pasta base (B) llenada en un envase primario, presenta una estabilidad de almacenamiento de al menos 15 meses cuando se almacena a 23 °C.
- 10    **14.** Material dental endurecido que se obtiene mezclando los componentes A y B según una de las reivindicaciones 1 a 13 en una proporción de 1:20 a 1:1 y polimerizando el material dental polimerizable.
- 15    **15.** Compuesto de dentina, adhesivo dental y material curado obtenible mediante el curado del material dental polimerizable según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el compuesto persiste después de un almacenamiento de 24 horas a 37 °C en agua y después de 2500 ciclos térmicos de entre 5 y 55 °C.
- 16.** Uso del material dental endurecido según la reivindicación 14 como material de reconstrucción del núcleo, como compuesto de cemento y/o como compuesto de carga a granel.
- 20    **17.** Uso de un material dental polimerizable según una de las reivindicaciones 1 a 13 para la producción de un material de construcción de muñones, un cemento compuesto polimerizable y/o un compuesto de carga a granel para la producción de reconstrucciones de muñones, cementación y/o empastes dentales.
- 25    **18.** Sistema de componentes (kit-of-parts) que comprende material dental polimerizable según una de las reivindicaciones 1 a 13 y un adhesivo dental.