

PATENTE DE INVENCION

Ref. ICI CASE Q/PH.26060/
/26061-SPAIN.
=====

425620

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES DENTALES,
FLUIDAS

IND.	COSE // A61K
-----------	--------------

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
inglesa, residente en Imperial Chemical House, Mill
bank, Londres SW1, Inglaterra.
=====

El presente invento se refiere a un proce-
dimiento para preparar una composición dental y, en
particular, a una composición para relleno dental -
que comprende un material polimerizable.

5 Conforme al presente invento se proporció-
na una composición dental que es una composición --

5
10
fluída comprendiendo a un prepolímero que contiene por lo me-
nos dos grupos etilénicamente insaturados polimerizables, -
llamados de aquí en adelante como el prepolímero polimeriza-
ble, dicho prepolímero polimerizable constituyendo el produc-
to de reacción de un prepolímero uretano y un monómero poli-
merizable etilénicamente insaturado que es reactivo con di-
cho prepolímero de uretano, y un relleno en partículas que -
preferentemente es de naturaleza inorgánica, teniendo por lo
menos el 50 % de las partículas del relleno una dimensión má-
xima que no supera los 1.000 micrones.

15
Mediante la expresión composición fluída quiere -
significarse una composición que tiene suficiente movilidad
como para ser fácilmente moldeada a la temperatura ambiente,
por ejemplo, simplemente por moldeo bajo presión manual. A-
propiadamente, la composición tendrá una consistencia pasto-
sa.

20
Conforme a una realización ulterior del invento, -
se proporciona una composición dental tal como la anterior-
mente descrita, que contiene un catalizador capaz de efec-
tuar la polimerización del prepolímero polimerizable.

25
La composición dental puede ser aplicada al dien-
te, es decir a una cavidad en el diente, y el prepolímero po-
limerizable puede ser luego polimerizado de manera que la -
composición constituya un relleno duro. Este proceso de poli-
merización será designado de aquí en adelante como el curado
de la composición.

30
La composición puede contener un prepolímero poli-
merizable sólido, y como también el relleno será sólido re-
sulta necesario, a fin de producir una composición fluída, -
que se agregue a la misma suficiente cantidad de monómero e-

rilénicamente insaturado en estado líquido y que sea copolimerizable con el prepolímero polimerizable, para obtener la fluidez de la composición, y en particular para dar a la misma una consistencia similar a una pasta. Si se lo desea, la composición puede incluir monómero líquido etilénicamente insaturado y copolimerizable aún cuando el prepolímero polimerizable es líquido por sí mismo.

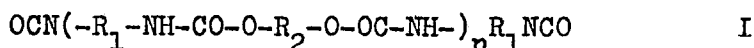
El prepolímero de uretano puede ser formado haciendo reaccionar al menos un poliisocianato con por lo menos un compuesto polifuncional que contenga grupos reactivos isocianato, es decir, con un poliol que puede ser, por ejemplo, un poliéter ó poliéster de poliol, ó con un ácido policarboxílico. El prepolímero de uretano puede poseer grupos extremos isocianato, en cuyo caso el monómero reactivo etilénicamente insaturado poseerá también un grupo reactivo isocianato, es decir, un grupo carboxilo ó hidroxilo. Alternativamente, el prepolímero de uretano puede poseer, por ejemplo, grupos extremos hidroxilo ó carboxilo cuando el prepolímero se forma a partir de un compuesto polifuncional constituido por un poliol ó un ácido policarboxílico, respectivamente, en cuyo caso el monómero reactivo etilénicamente insaturado tendrá un grupo reactivo con el grupo hidroxilo ó carboxilo, tal como un grupo isocianato. Preferentemente, el prepolímero de uretano tendrá grupos extremos isocianato.

El prepolímero de uretano puede convenientemente tener una estructura lineal, no ramificada, es decir, puede estar formado por la reacción de un di-isocianato y un compuesto difuncional, es decir, un diol ó un ácido dicarboxílico.

Preferentemente, por razones de conveniencia y en

particular, por razones de facilidad en su preparación, el prepolímero de uretano puede ser lineal, puede llevar grupos extremos isocianato, y puede estar formado por la reacción de un diol con un di-isocianato, para rendir un prepolímero de uretano que tiene la estructura

5



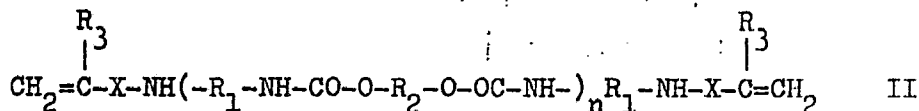
1

10

en donde el di-isocianato tiene la estructura $\text{OCN}-\text{R}_1-\text{NCO}$ y el diol tiene la estructura $\text{HO}-\text{R}_2-\text{OH}$, siendo R_1 y R_2 grupos hidrocarbilo divalentes, y n es un entero.

En este caso, la reacción del prepolímero de uretano con el monómero reactivo etilénicamente insaturado, ha de producir un prepolímero polimerizable que tiene la estructura

15



20

en donde X es un radical divalente y R_3 es hidrógeno ó un grupo hidrocarbilo.

A fin de que el prepolímero de uretano pueda tener grupos extremos isocianato, se podrá apreciar que debe utilizarse un exceso molar del di-isocianato respecto del diol para la preparación del prepolímero, dependiendo del valor de n en el prepolímero de la proporción molar entre di-isocianato y diol empleada, descendiendo el valor de n a medida que esta última relación aumenta.

25

30

La formación del prepolímero terminado en isociana

to puede ser ayudada mediante el empleo de catalizadores conocidos en la técnica para ayudar a la formación del poliuretano, por ejemplo, aminas terciarias y sales metálicas, tales como octoato estañoso y en particular dilaurato de dibutilestaño.

La reacción del diol y el di-isocianato puede producir un prepolímero de uretano viscoso, y especialmente cuando n es un número elevado, el prepolímero puede ser sólido y por lo tanto resulta deseable en estas circunstancias que la reacción del diol y el di-isocianato se realice en la presencia de un solvente inerte. Del mismo modo cuando el prepolímero de uretano es muy viscoso ó sólido, la reacción de este prepolímero con el monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo reactivo isocianato para formar el prepolímero polimerizable, puede realizarse en la presencia de un diluyente inerte. El diluyente debe hallarse sustancialmente libre de grupos que son reactivos con los grupos isocianato, al menos en una medida tal que el diluyente no interfiera con la formación del prepolímero. Este diluyente puede ser el mismo monómero líquido etilénicamente insaturado que es copolimerizable con el prepolímero.

Cuando el prepolímero polimerizable que tiene la estructura II es preparado en un diluyente inerte, dicho prepolímero puede ser separado del diluyente, por ejemplo mediante evaporación de éste último ó por agregado al diluyente de un no-solvente para el prepolímero polimerizable.

A fin de que un relleno preparado mediante el curado de la composición para relleno dental posea una mayor resistencia y módulo así como también una mayor resistencia al escurrimiento, resulta preferente que el prepolímero de ure-

5 tano se forma a partir de un poli-isocianato y un compuesto polifuncional de los cuales por lo menos uno, y preferentemente ambos, posean al menos un grupo cíclico, preferentemente un grupo aromático, en la cadena comprendida entre los grupos reactivos diisocianato en el compuesto polifuncional ó entre los grupos isocianato en el poli-isocianato, respectivamente. De tal manera, cuando el prepolímero de uretano está formado a partir de un diol y un di-isocianato que tienen las respectivas estructuras $\text{HO-R}_2\text{-OH}$ y $\text{OCH-R}_1\text{-NCO}$, resulta preferente que por lo menos uno de los radicales hidrocarbilo divalentes R_1 y R_2 tenga un grupo cíclico encadenado, preferentemente un grupo aromático.

10 Cuando se desea obtener un relleno dental que tiene una elevada resistencia y módulo así como una resistencia al escurrimiento, es preferible que el prepolímero polimerizable en la composición de relleno dental tenga la estructura II, en donde R_1 , R_2 , R_3 y X tienen los significados anteriormente indicados, n es un número entero comprendido entre 1 y 20, al menos uno de los grupos R_1 y R_2 contenga al menos un grupo cíclico en la cadena del prepolímero, limitándose a 30 átomos, y cuando se desea una mayor resistencia, preferentemente no mas de 20, y mas preferentemente con no mas de 12 átomos en la cadena dispuestos entre los grupos cíclicos adyacentes y cuando n es 1 y solamente R_2 contiene por lo menos un grupo cíclico en la cadena no existen mas de 30, preferentemente no mas de 20, y mas preferentemente no mas de 12 átomos entre el grupo cíclico en R_2 y el átomo de nitrógeno vinculado al grupo X .

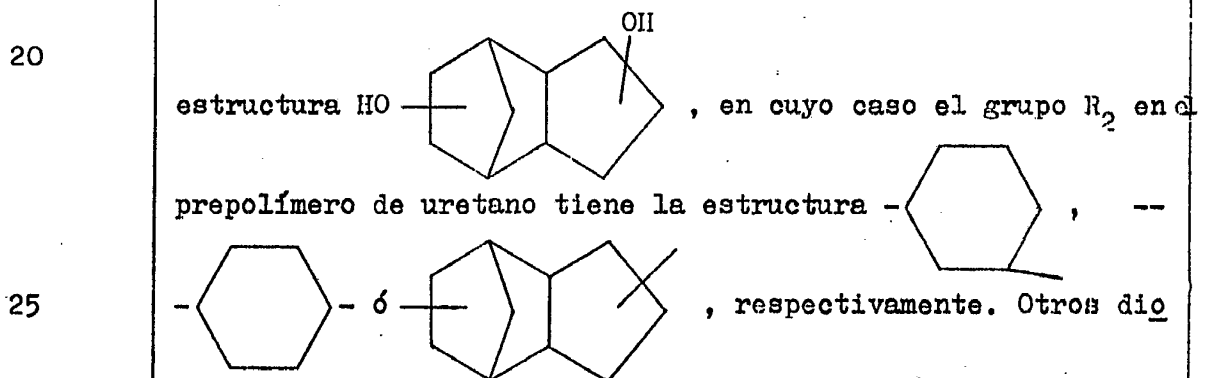
25 Por razones basadas en la facilidad de preparación del polímero de uretano, y por consiguiente del prepolímero

30

5 polimerizable, el valor de n en el prepolímero de uretano no es de preferencia superior a 10, y mas preferentemente no mayor de 5, es decir, la relación molar entre los grupos isocianato en el di-isocianato ó mezcla del mismo respecto de los grupos hidroxilo en el diol ó mezcla del mismo del cual el prepolímero terminado en isocianato es producido, se encuentra preferentemente 1,1 : 1 ó superior, y mas preferentemente en 1,2 : 1 ó superior.

10 De manera mas apropiada, el valor de n en el prepolímero de uretano no es mayor de 3, es decir, la relación molar de grupos isocianato en el di-isocianato ó mezcla del mismo respecto de los grupos hidroxilo en el diol ó mezcla del mismo a partir del cual se produce el prepolímero de uretano, es apropiadamente de 1,33 : 1 ó superior.

15 Los ejemplos de los dioles que contienen grupos cíclicos que pueden ser utilizados en la preparación del prepolímero de uretano incluyen, por ejemplo, dioles cicloalcano, tales como 1:3- y 1:4-ciclohexanodiol y un diol que tiene la

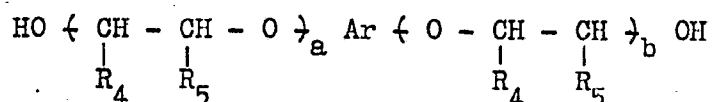


30 les apropiados incluyen, por ejemplo, al cicloalcanodialcanoles, tales como ciclohexano dimetanol ó ciclohexano dietanol; policicloalcanodioles, policicloalcanodialcanoles, arildialcanoles y condensados de óxidos de alquilenos con compuestos

aromáticos que contienen dos grupos fenólicos.

Los dioles particularmente preferidos en razón de las propiedades deseables que tienen los rellenos que pueden ser producidos, son dioles de la estructura

5



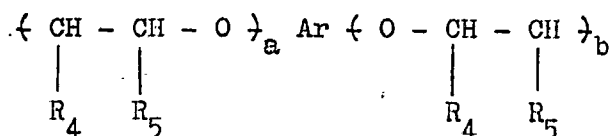
10

es decir, derivados oxialquilados de compuestos fenólicos, - en donde R_4 y R_5 significan átomos de hidrógeno ó grupos alquilo, es decir, metilo, y Ar es un grupo aromático divalente en donde cada valencia libre se encuentra sobre un átomo de carbono aromático, y en donde $a + b$ juntamente no suman - preferentemente mas de 8 y a no es preferentemente superior a $b + 3$.

15

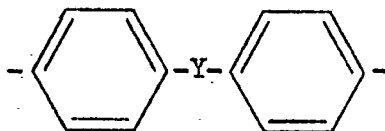
En este caso, el grupo divalente R_2 tiene la estructura

20



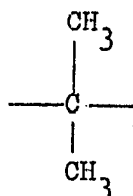
25

pudiendo Ar ser mononuclear, es decir, como en el caso del - fenileno, también polinuclear fundida como en el caso del - naftaleno ó antraceno, ó preferentemente tiene la estructura



- en donde Y es un lazo divalente, es decir, -O-, -SO₂-, -CO- ó -CH₂- ó un derivado sustituido de -CH₂-, es decir,

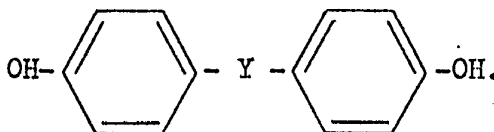
30



5

Apropiadamente, uno de los grupos R_4 y R_5 es hidrógeno y el otro es metilo, ó ambos R_4 y R_5 son hidrógeno, es decir, el diol puede ser preparado por reacción de un óxido de propileno ó un óxido de etileno con un compuesto fenólico que tiene la estructura HO-Ar-OH, preferentemente

10

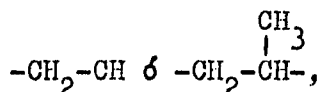


15

De preferencia a mas b no es superior a 4.

Los ejemplos de los dioles que no tienen grupos cíclicos en la cadena incluyen, etilenoglicol y propilenoglicol, en cuyo caso R_2 tiene la estructura

20



butilenoglicol, dietilenoglicol y derivados de los mismos en donde uno ó mas de los átomos de carbono se encuentran sustituidos por átomos ó grupos que no son reactivos con respecto al grupo hidróxilo ó al grupo isocianato.

25

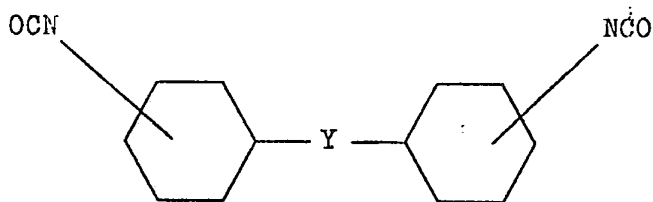
Los di-isocianatos que contienen grupos cíclicos y que pueden ser utilizados para la preparación del prepolímero de uretano incluyen, por ejemplo, di-isocianatos en donde la cadena dispuesta entre las valencias libres se halla provista de al menos un grupo aromático ó por lo menos un grupo cicloalifático, ó en donde la cadena entre las valencias li-

30

bres incluye en combinación al menos un grupo aromático y al menos un grupo cicloalifático.

Los di-isocianatos cicloalifáticos incluyen, por ejemplo, aquellos di-isocianatos de la estructura:

5



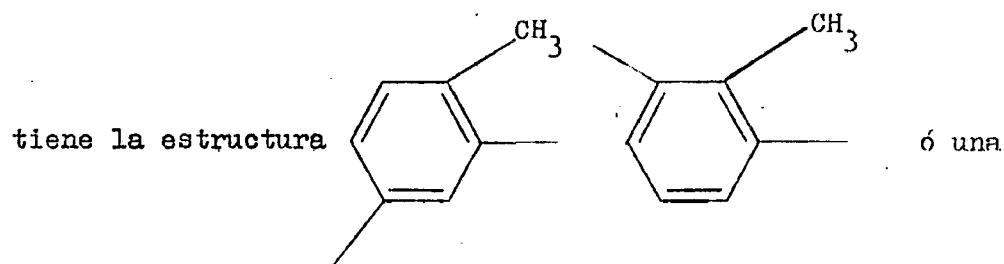
10

en donde -Y- es un lazo divalente que puede ser, por ejemplo, $-\text{CH}_2-$ ó un derivado sustituido del mismo, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, y los grupos isocianato se encuentran ligados en las posiciones meta ó para con los grupos Y. Un ejemplo particular está constituido por el di-isocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano.

15

Los di-isocianatos aromáticos que pueden utilizarse son, por ejemplo, di-isocianatos de 2:4- ó 2:6-tolileno, ó mezclas de los mismos, en cuyo caso el grupo divalente R_1

20

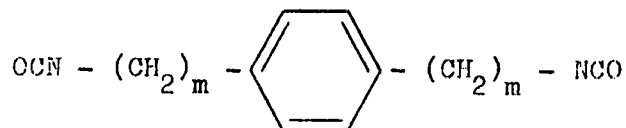


25

combinación de las mismas.

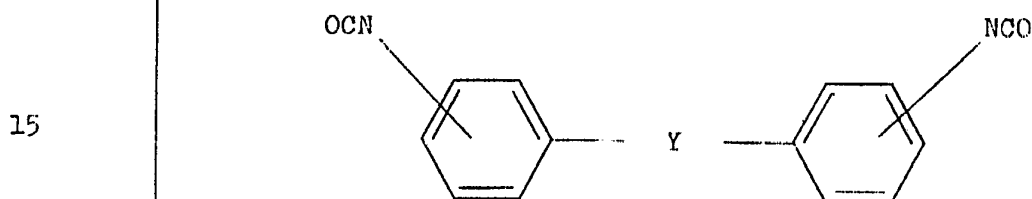
Otro di-isocianato aromático apropiado es aquel que tiene la estructura:

30



5 en donde m es un número entero elegido de manera tal que no haya mas de 30 átomos entre grupos cíclicos del prepolímero de uretano que deriva del mismo. Un di-isocianato aromático apropiado que tiene esta última estructura es el di-isocianato de xilileno.

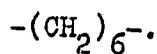
10 Un di-isocianato particularmente apropiado es el - que tiene la estructura:



20 en donde Y es un lazo divalente que puede tener los significados anteriormente indicadas y en donde los grupos isocianato se encuentran vinculados en las posiciones meta ó para al grupo Y. Un ejemplo preferido es el di-isocianato de 4:4'-di-fenilmetano.

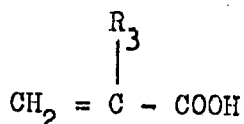
25 Los di-isocianatos que no contienen grupos cíclicos pueden ser utilizados en la producción del prepolímero de uretano. Tales di-isocianatos apropiados incluyen, por ejemplo, al di-isocianato de tetrametileno, di-isocianato de pentametileno y di-isocianato de hexametileno, en cuyo caso el grupo divalente R_1 tendrá la estructura $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$ ó

30



5 El monómero etilénicamente insaturado que es hecho reaccionar con el prepolímero de uretano para producir el prepolímero polimerizable puede tener, por ejemplo, un grupo isocianato ó un grupo reactivo isocianato dependiendo de que el prepolímero de uretano posea respectivamente grupos isocianato ó grupos reactivos isocianato.

10 El monómero etilénicamente insaturado que es hecho reaccionar con el prepolímero de uretano para producir el prepolímero polimerizable puede ser, por ejemplo, ácido acrílico ó un derivado del mismo que tiene la estructura:

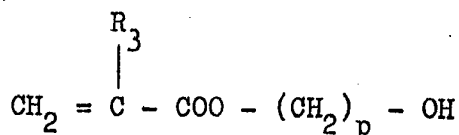


20 en donde R_3 es hidrógeno ó un grupo hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo tal como metilo. En este caso el grupo -X- en el prepolímero polimerizable II tiene la estructura:



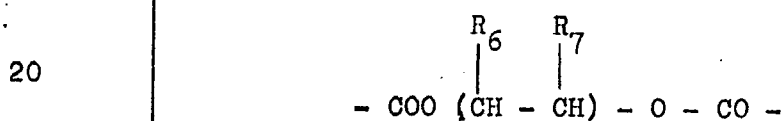
25 luego de la eliminación del dióxido de carbono del producto de reacción inicialmente formado.

Otros monómeros etilénicamente insaturados apropiados incluyen, por ejemplo, a los monómeros que contienen hidroxilo y de la estructura:



5 en donde R_3 es hidrógeno ó un grupo hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo, tal como metilo y p es un número entero de por lo menos 2, y preferentemente 2, ó derivados de dicho monómeros en donde uno ó mas de los átomos de hidrógeno en el grupo $-(\text{CH}_2)_p-$ se encuentran sustituidos por un grupo hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo tal como metilo. En este caso el grupo -X- en el prepolímero polimerizable II tiene la estructura $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-\text{CO}$.

10 Ejemplos apropiados incluyen al acrilato ó metacrilato de hidroxietilo ó de hidroxipropilo obtenidos por reacción de un ácido acrílico ó metacrílico con óxido de etileno u óxido de propileno, en cuyo caso el grupo X en el prepolímero polimerizable II tendrá la estructura:



donde, respectivamente, ambos R_6 y R_7 son hidrógeno, y uno de los R_6 y R_7 es hidrógeno y el otro es metilo.

25 Otros monómeros etilénicamente insaturados reactivos a los isocianatos apropiados incluyen al alcohol alílico, en cuyo caso el grupo X en el prepolímero polimerizable tiene la estructura $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$, y acrilamida y metacrilamida, en cuyo caso el grupo X en el prepolímero polimerizable II tiene la estructura $-\text{CONH}-\text{OCO}-$.

30

5 Como se ha indicado anteriormente, por lo menos el 50 % de las partículas en el relleno deben tener una dimensión máxima que no sea superior a los 1.000 micrones. Mediante esto quiere significarse que la dimensión máxima de las partículas en cualquier dirección no debe superar los 1.000 micrones. De tal manera, cuando el relleno tiene la forma de esferas, al menos el 50 % de éstas deberán tener un diámetro que no sea superior a los 1.000 micrones. Cuando el relleno se encuentra bajo la forma de fibras, al menos el 50 % de estas deberán tener una longitud que no supere los 1.000 micrones. De preferencia sustancialmente todas las partículas del relleno deberán tener una dimensión que no supere los 1.000 micrones.

10 La operación de mezclado del relleno con el prepolímero polimerizable ocurre por lo general de manera más fácil cuando decrece el tamaño de las partículas en el relleno. La dimensión máxima preferida para las partículas en el relleno se encuentra determinada por la forma de éste último. De tal manera, cuando el relleno se encuentra bajo la forma de fibras la dimensión máxima de éstas no es preferentemente superior a los 500 micrones, y más preferentemente no supera los 100 micrones. Por otra parte, cuando el relleno se encuentra bajo la forma de esferas, plaquetas ó tiene forma irregular, la dimensión de las partículas en el relleno es preferentemente inferior a 300 micrones y, más preferentemente, comprendidas en el orden de 1 a 100 micrones.

15 A fin de que pueda obtenerse un relleno dental duro mediante el curado de la composición, resulta deseable -- que las partículas de relleno tengan una dureza Knoop de por lo menos 100. En general, mientras mayor sea la dureza de

20

25

30

5 las partículas de relleno en la composición, mayor será la dureza del relleno dental producido mediante el curado de la composición, y por esta razón se prefiere que la dureza Knoop del relleno sea de por lo menos 300, y mas preferentemente de al menos 500. En general la dureza requerida, y particularmente la dureza preferida, se logra por medio de rellenos inorgánicos.

10 A fin de que el relleno dental obtenido mediante el curado de la composición de relleno dental pueda tener el aspecto de un diente natural, es preferible utilizar un relleno translúcido.

15 La composición de relleno dental puede contener, por ejemplo, entre 10 % y 90 % de relleno respecto al peso de la composición, aún cuando a fin de que el relleno dental producido mediante curado de la composición tenga una resistencia a la abrasión particularmente deseable, así como dureza, bajo índice de contracción durante el curado y un bajo coeficiente de expansión térmica, las composiciones de relleno dental contienen preferentemente entre 30 % y 80 %, y mas
20 preferentemente entre 60 % y 80 %, de relleno respecto al peso de la composición de relleno dental. Pueden utilizarse mezclas de diferentes rellenos.

25 El relleno puede, por ejemplo, hallarse bajo la forma de esferas, plaquetas, fibras, hilachas ó puede estar conformado de manera irregular. Los rellenos apropiados incluyen, por ejemplo, apatita, vidrio de sodio, cuarzo, gel de sílice, vidrio de borosilicato, sáfiro sintético (alúmina) ó fibras metálicas.

30 El mezclado del prepolímero polimerizable con el relleno para formar la composición de relleno dental, puede

5 realizarse agitando entre sí al prepolímero y al relleno. No obstante, como el prepolímero polimerizable, opcionalmente - junto con un monómero copolimerizable, puede ser viscoso y - por consiguiente difícil de agitar con el relleno a fin de -
10 lograr el mezclado adecuado, el prepolímero polimerizable y opcionalmente junto al monómero copolimerizable, puede ser - convenientemente diluido con un solvente apropiado a fin de reducir la viscosidad y permitir así un mezclado adecuado - con el relleno. Cuando se ha realizado el mezclado, el diluyente puede ser eliminado por ejemplo mediante evaporación. Apropiadamente, el diluyente puede ser un monómero copolimerizable etilénicamente insaturado, éste último si así se lo desea puede eliminarse completamente luego de haberse logrado la mezcla, ó cuando la composición de relleno dental debe
15 contener un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable, el nivel del monómero puede ser subsiguientemente reducido a la cantidad deseada.

A fin de que pueda obtenerse un relleno dental en donde éste se adhiera particularmente bien al prepolímero polimerizable en el relleno, resulta muy preferible que éste -
20 último sea tratado con un agente de acoplamiento capaz de - reaccionar tanto con el relleno cuanto con el prepolímero polimerizable antes de que ambos sean mezclados. El agente de acoplamiento deberá producir un aumento en la resistencia de la ligadura entre el relleno y el prepolímero polimerizable curado, en el relleno dental.

25 Los agentes de acoplamiento apropiados para ser empleados con el vidrio incluyen a los xilanos, tales como gamametacriloxipropiltrimetoxisilano, gama-aminopropiltriethoxisilano y gama-glicidoxipropiltrimetoxisilano.
30

5 Como se ha indicado anteriormente, la composición de relleno dental puede contener monómero etilénicamente insaturado en estado líquido y copolimerizable con el prepolímero polimerizable, y debe contener tal monómero cuando el prepolímero polimerizable se encuentra en estado sólido, a efectos de que la composición de relleno dental sea fluida y en particular tenga una consistencia pastosa.

10 La cantidad de tal monómero etilénicamente insaturado que se emplee puede, deseablemente, ser la justa suficiente como para lograr la fluidez deseada en la composición de relleno dental. Como el empleo de dicho monómero puede conducir a una reducción de la resistencia de un relleno obtenido mediante la composición, resulta preferible utilizar en la misma no mas de 100 % de monómero etilénicamente insaturado respecto al peso del prepolímero polimerizable, y mas
15 preferentemente de hasta 50 % en peso solamente.

20 Los monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados líquidos apropiados, y cuyos polímeros deben ser insolubles en agua, incluyen a los monómeros de vinilo, tales como ésteres vinílicos y acrílicos así como ácidos metacrílicos. Los monómeros no deben ser tóxicos.

25 Los ésteres vinílicos apropiados incluyen, por ejemplo, acetato de vinilo, ésteres de ácido acrílico que tienen la fórmula $CH_2=CH-COOR_G$, en donde R_G es un grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo ó cicloalquilo. Por ejemplo R_G puede ser un grupo alquilo que tiene entre 1 y 20, y preferentemente entre 1 y 10 átomos de carbono. Los ésteres vinílicos que en particular pueden ser mencionados incluyen, por ejemplo, metilacrilato, etilacrilato, n- y iso-propilacrilatos, y n-, iso- y t-butilacrilatos.
30

Otros ésteres vinílicos apropiados incluyen, por ejemplo, ésteres de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_7)\text{COOR}_6$, en donde R_7 puede ser un grupo alquilo, tal como un metilo. En el éster de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_7)\text{COOR}_6$, R_6 y R_7 pueden ser iguales ó distintos. Los ésteres vinílicos que en particular pueden ser mencionados incluyen, por ejemplo, al metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, n- y iso-propilmetacrilato, así como metacrilato de n-, iso- y t-butilo.

Pueden emplearse mezclas de ácidos y ésteres.

Los monómeros de vinilo polifuncionales, es decir, monómeros conteniendo uno ó mas grupos vinílicos también resultan apropiados. Los monómeros apropiados incluyen, por ejemplo, al dimetacrilato de glicol, ftalato de dialilo y ciamurato de trialilo.

La composición de relleno dental conforme al presente invento puede ser moldeada en la forma que se desee para el relleno dental y luego ser curada para constituir un relleno duro, mediante polimerización del prepolímero polimerizable, opcionalmente junto con un monómero etilénicamente saturado y copolimerizable con el mismo.

El curado de la composición para obtener un relleno dental puede ser ayudado mediante un catalizador. Resulta deseable que el catalizador sea capaz de curar a la composición a temperaturas relativamente bajas, es decir a temperatura de ó cerca a la ambiente, puesto que el empleo de temperaturas elevadas puede conducir a incomodidad en el paciente sometido a tratamiento. Los catalizadores apropiados capaces de realizar el curado a temperaturas relativamente bajas incluyen, por ejemplo, una mezcla de un peróxido y un acelerador, tal como un peróxido y una amina, que puede ser una mez

5 cla de peróxido de benzoilo y N,N-dimetil p-toluideno. Otros catalizadores incluyen una mezcla de un peróxido y un acelerador de cobalto, tal como una mezcla de un peróxido de metiletilcetona y octoato de cobalto, naftenato de cobalto ó naftenato de cobalto y dimetilanilina.

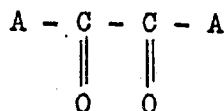
10 Cuando el catalizador que se emplea es capaz de - realizar el curado de la composición a temperatura relativamente baja, resulta deseable que el catalizador sea mezclado con la composición dental poco tiempo antes de que esta última se utilice, pues de lo contrario puede tener lugar una - cantidad de curado indeseable antes de que la composición - sea moldeada a la forma que se desee para constituir un material dental adecuado.

15 La cantidad de catalizador que generalmente se emplea será del orden de 0,01 % hasta 20 % de catalizador respecto al peso de material polimerizable en la composición - dental, es decir entre 0,01 % y 20 % de catalizador por peso de prepolímero polimerizable, ó por peso de prepolímero polimerizable mas monómero copolimerizable, en el caso de que se encuentre éste presente. Cantidades menores ó mayores de catalizador también pueden ser empleadas si así se lo desea - aún cuando se prefiere unas proporciones entre 0,1 y 10 % - ponderal de catalizador. Se prefiere mas aún utilizar entre 0,5 % y 5 % ponderal de catalizador.

25 El catalizador empleado puede ser del tipo activable por radiación, y en consecuencia, conforme a una característica preferida del invento, se provee una composición dental de acuerdo con lo anteriormente descrito, que contiene - un catalizador poco sensible que incluye:

30 (a) por lo menos un fotosensibilizador elegido entre fluore

nona, derivados sustituidos de la misma, y alfa-dicetonas que tienen la estructura



5

10

en donde los grupos A, que pueden ser iguales ó distintos, son grupos hidrocarbilo ó grupos hidrocarbilos sustituidos, y
(b) por lo menos un agente reductor capaz de reducir al fotosensibilizador cuando éste último se encuentra en un estado excitado.

15

20

Las composiciones dentales del presente invento - que contienen un catalizador fotosensible pueden ser curadas mediante irradiación con ultravioleta, es decir, con una radiación que tenga una longitud de onda del orden de 230 m. - hasta 400 m. La composición puede también ser curada por irradiación con radiaciones visibles y especialmente radiaciones visibles que tienen longitudes de onda comprendidas en el orden de 400 m. a 500 m. Alternativamente, puede utilizarse también una mezcla de radiaciones visibles y ultravioleta.

25

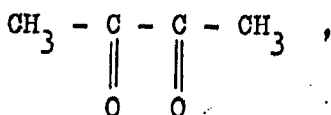
En la alfa-dicetona que tiene la estructura arriba indicada, los grupos A, cuando son hidrocarbilo, pueden por ejemplo estar constituidos por grupos alifáticos, tales como alquilo con 1 a 10 átomos de carbono; aromáticos tales como fenilo, cicloalifáticos tales como ciclohexilo; aralquilos - tales como bencilo; ó alcarilo tales como toluilo.

30

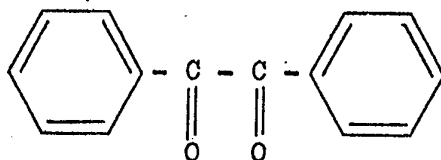
Alternativamente los grupos A pueden conjuntamente formar un radical divalente tal que, en el fotosensibiliza-

5 dor, los grupos A juntamente con los grupos carbonilo forman una estructura cíclica. Por ejemplo, los grupos A pueden formar un grupo alifático divalente, ó pueden formar un grupo -aromático, y en particular pueden formar un sistema anular -aromático fundido.

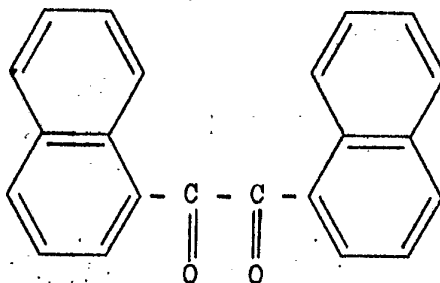
Las alfa-dicetonas apropiadas incluyen al biacetilo que tiene la estructura



al bencilo que tiene la estructura

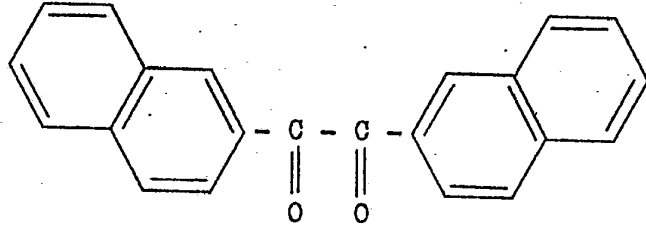


20 alfa-naftilo con la estructura



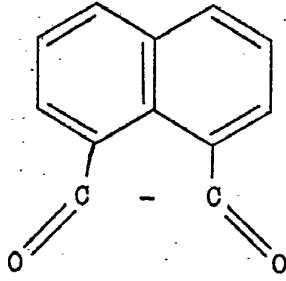
30 beta-naftilo de la estructura

5



acetanaftaceno que tiene la estructura

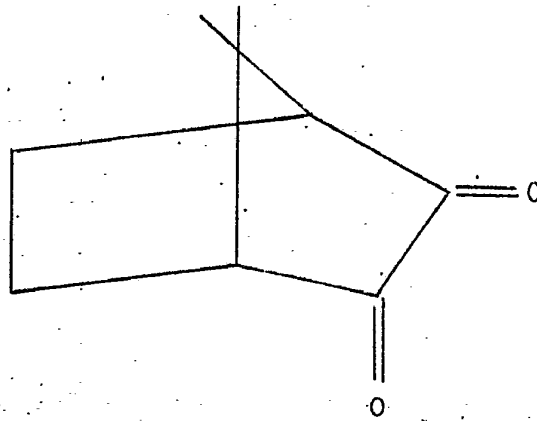
10



15

ó una camforquinona de la estructura

20



25

30

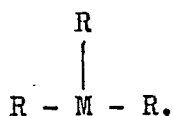
5 Cuando los grupos A son hidrocarbilo sustituido el grupo ó grupos sustituyentes no debe dar por resultado una inhibición sustancial de polimerización en el material polimerizable. Los ejemplos de fotosensibilizadores en donde los grupos A son hidrocarbilo sustituido incluyen al p,p'-dimetoxibencilo y al p,p'-diclorobencilo.

Un fotosensibilizador particularmente preferido es el bencilo.

10 El fotosensibilizador puede hallarse presente en la composición dental en concentraciones de, por ejemplo 0,01 % hasta 10 % ponderal respecto del material polimerizable en la composición, aún cuando pueden utilizarse concentraciones fuera de este margen si así se lo desea. Preferentemente, el fotosensibilizador se encuentra presente en una concentración del orden de 0,5 % hasta 5 % ponderal respecto del material polimerizable en la composición.

15 El agente reductor presente en el catalizador fotosensible deberá ser capaz de reducir al fotosensibilizador cuando éste último se encuentra en estado excitado. El agente reductor deberá tener poco ó ningún efecto sobre la polimerización. El hecho de que un agente reductor tenga ó no un efecto inhibitor puede ser determinado por medio de un simple experimento, por ejemplo, realizando la polimerización del material polimerizable en la composición mediante sólo-
20 mente un iniciador térmico y en la presencia de un agente reductor en la concentración deseada, y comparando los regímenes de polimerización en la presencia y en la ausencia del agente reductor.

25 Los agentes reductores apropiados incluyen compuestos que tienen la estructura:
30



5

en donde M es un elemento del grupo Vb de la Tabla Periódica de Elementos y las unidades R, que pueden ser iguales ó distintas, son átomos de hidrógeno, grupos hidrocarbilo, grupos hidrocarbilo sustituidos, ó grupos en donde dos unidades R - juntamente con el elemento M forman un sistema anular cíclico, no hallándose constituidas mas de dos de las unidades R por átomos de hidrógeno en tanto que el elemento M no se encuentra directamente vinculado a un grupo aromático.

10

15

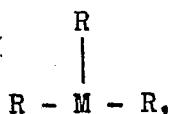
La Tabla Periódica de Elementos referida anteriormente es aquella publicada en "Advanced Inorganic Chemistry", 2da. edición, por F. A. Cotton y G. Wilkinson (Interscience 1.966).

20

El elemento M en el agente reductor puede ser, por ejemplo, fósforo ó mas preferentemente nitrógeno, Si se lo desea, M puede ser arsénico ó antimonio.

El agente reductor puede ser primario, secundario ó terciario, es decir, en la estructura

25



30

dos, una ó ninguna de las unidades R respectivamente pueden ser átomos de nitrógeno. Por ejemplo, el agente reductor puede ser una amina ó fosfina primaria, secundaria ó terciaria.

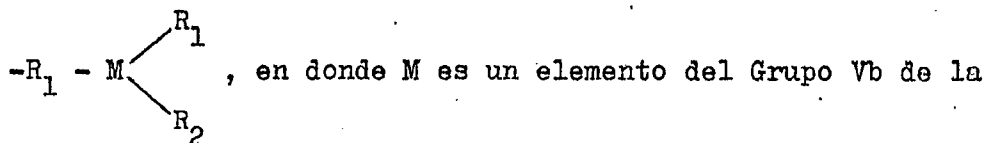
Uno ó mas de los grupos R puede ser hidrocarbilo.

Este último grupo puede ser alquilo, cicloalquilo ó aralquilo. Apropriadamente el grupo R puede ser un grupo alquilo con teniendo entre 1 y 10 átomos de carbono.

5 Los ejemplos de agentes reductores apropiados en donde una ó mas de las unidades R está constituida por hidrocarbilo incluyen la propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, dipentilamina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, tripentilamina, dimetilaminoetilmeta-
10 crilato, y aminas grasas de cadena larga, tales como $C_{18}H_{37}NMe_2$.

Debe quedar entendido que cuando en esta descripción se hace referencia a agentes específicos de agentes reductores apropiados en donde el elemento M es nitrógeno, también se desea incluir a los correspondientes ejemplos específicos en donde el elemento M es fósforo, arsénico ó antimonio.
15

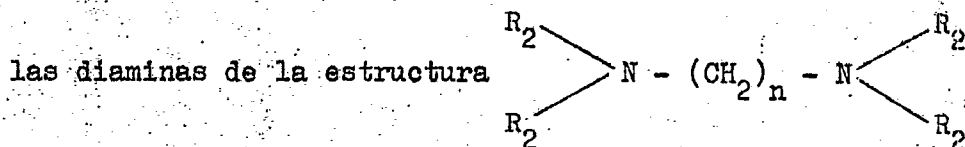
Una ó mas de las unidades R puede hallarse sustituida con grupos hidrocarbilo y en particular el grupo hidrocarbilo puede llevar un sustituyente de la estructura
20



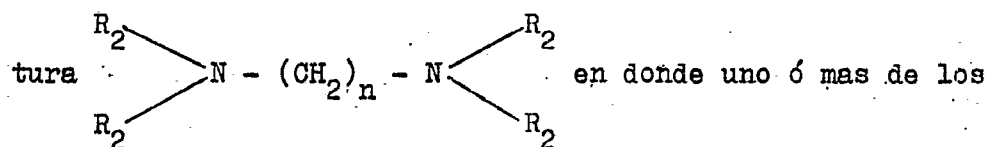
25 Tabla Periódica de Elementos y la unidad R_1 es, por ejemplo, una cadena alquileo en tanto que las unidades R_2 , que pueden ser iguales ó distintas, son por ejemplo átomos de hidrógeno ó grupos hidrocarbilo.

Ejemplos de agentes reductores que tienen la estructura
30
$$\begin{array}{c} R \\ | \\ R - M - R \end{array}$$
 en donde al menos una de las unidades R -

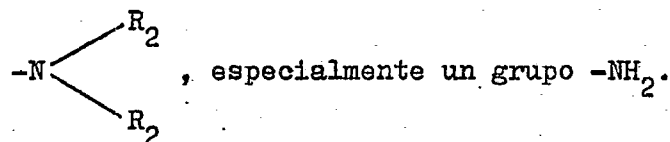
está constituida por un hidrocarbilo sustituido, incluyen a



en donde n es un número entero igual a por lo menos dos, y los grupos R₂ que pueden ser iguales ó distintos, son átomos de hidrógeno ó grupos hidrocarbilo, especialmente grupos alquilo. Por ejemplo, el agente reductor puede ser etilenediamina, trimetilenediamina, tetrametilenediamina, pentametilenediamina ó hexametilenediamina, así como N-hidrocarbilo, especialmente derivados N-alquilo de los mismos. Otros agentes reductores apropiados incluyen derivados que tienen la estructura

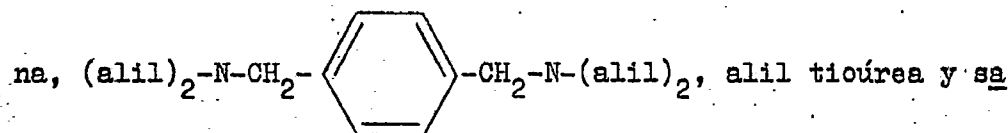


átomos de nitrógeno en las unidades -CH₂ llevan un grupo --



Los ejemplos de agentes reductores en donde el elemento M forma parte de un sistema anular cíclico, incluyen a la piperidina y los derivados de la misma N-hidrocarbilo, especialmente N-alquilo.

Otros agentes reductores incluyen a la trialilami-



les solubles de ácidos sulfínicos aromáticos.

Apropiadamente, la concentración del agente reductor puede encontrarse dentro de los márgenes anteriormente -

descritos con respecto al fotosensibilizador. Preferentemente, el agente reductor se encuentra presente en una concentración del 1 % hasta 5 % ponderal respecto del material polimerizable en la composición dental.

5 El invento se ilustra ahora mediante los siguientes ejemplos en donde todas las partes se encuentran expresadas de manera ponderal.

EJEMPLO 1.

10 Se calientan 352 partes de un condensado obtenido mediante reacción del 2:2-bis-(p-hidroxifenil)propano y óxido de propileno en una relación molar de 1 : 2, para fundir al condensado y agitado luego bajo presión reducida a efecto de desgasificarlo.

15 Se calientan igualmente 500 partes de 4:4'-di-isocianatodifenilmetano, se agita y desgasifica separadamente. El condensado y el di-isocianato (proporción molar de di-isocianato condensado, 2 : 1) fueron entonces mezclados entre sí y se agregaron a la mezcla 556 partes de metacrilato de metilo que había sido secado sobre hidruro de calcio, seguido por 0,14 partes de dilaurato de dibutilestano. La mezcla fue enfriada por medio de un baño de hielo a fin de controlar la reacción exotérmica producida por el prepolímero de uretano durante su formación, de manera que dicha temperatura no superara los 55°C. Se continuó la agitación durante 1-
20 1/2 horas luego de la terminación de la reacción exotérmica.

25 Se agregaron entonces 260 partes de 2-(hidroxietil) metacrilato, que había sido previamente destilado y desgasificado, y la mezcla resultante fue agitada durante 1 1/2 horas para formar el prepolímero polimerizable etilénicamente
30

insaturado.

5 Se mezclaron 60 partes de la mezcla de prepolímero polimerizable y metacrilato de metilo preparada como anteriormente se expuso, con 180 partes de esferas de vidrio (Ballattini 3.000 CP01, Plastichem Ltd.) 80 % ponderal de las esferas teniendo un diámetro comprendido entre 4 y 44 micrones.

10 La mezcla fue entonces agitada, se agregó mas metacrilato de metilo para ayudar al mezclado, y luego se agregaron 6 partes de una solución catalizadora formada por disolución de 2 partes de bencilo en 4 partes de metacrilato de dimetilaminoetilo y 4 partes de metacrilato de metilo. Luego de agitar durante 15 minutos, se redujo la presión y el metacrilato de metilo que había sido agregado a fin de ayudar en la agitación, fue removido por evaporación.

15 La mezcla pastosa fue entonces vertida en un molde de vidrio cilíndrico y expuesta a radiación de una lámpara azul, a fin de curar a la mezcla, durante 15 minutos.

El material curado tenía las siguientes propiedades:

20	Resistencia a la Compresión	178 N mm ⁻²
	Módulo de Compresión	3.690 N mm ⁻²
	Dureza	171 Escala H
	Módulo de Flexión	14.500 N mm ⁻²
25	Absorción de agua (luego de una inmersión en agua de 65 días a 37°C)	0,75 peso/%

EJEMPLO 2.

30 Se repitió el proceso del Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 30 partes de la mezcla de prepolímero polimerizable etilénicamente insaturado y metacrilato de metilo, y 3 -

partes de la solución catalizadora, así como en lugar de las esferas de vidrio se utilizaron 60 partes de fibras de vidrio molidas con martillo que tenían una dimensión de 10 micrones x 200 micrones (Glass Fibres Ltd.). Antes de mezclar con los otros componentes de la composición, las fibras de vidrio fueron revestidas superficialmente con gama-metacriloxilpropiltrimetoxisilano mediante el agregado de 100 partes de fibras de vidrio que habían sido previamente tratadas con una temperatura de 400°C y dejadas enfriar en un desecador, a una solución de 1 partes de gama-metacriloxipropiltrimetoxisilano en 100 partes de metanol, agitando durante 1 hora, evaporando el metanol, tamizando a las fibras a través de una malla de 62 micrones y finalmente calentando las fibras hasta 140°C a fin de curar al silano.

El material curado tenía las siguientes propiedades:

Resistencia a la Compresión	201 N mm ⁻²
Módulo de Compresión	3640 N mm ⁻²
Dureza Rockwell	82 Escala B
Dureza Rockwell	168 Escala H
Resistencia a la Abrasión	0,05 mg. mm ⁻²

EJEMPLO 3.

Se repitió el proceso del Ejemplo 1 excepto que se emplearon 15 partes de la mezcla de prepolímero polimerizable etilénicamente insaturado y metacrilato de metilo, así como 1,5 partes del catalizador, y en el lugar de las esferas se utilizaron 36 partes de polvo de cuarzo cuya superficie había sido revestida con gama-metacriloxipropilmetoxisilano siguiendo el proceso descrito en el Ejemplo 2.

El material curado tenía las siguientes propiedades:

Resistencia a la Compresión	157,6 N mm ⁻²
Módulo de Compresión	3050 N mm ⁻²
Dureza Rockwell	81 Escala E
Dureza Rockwell	170 Escala H
Resistencia a la Abrasión	0,007 mg. mm ⁻²
Coefficiente de expansión térmica lineal	33,7 ppm a 40°C

EJEMPLO 4.

Se lavaron 500 g. de 4,4'-di-isocianatodifenilmetano recién destilado con 300 ml. de cloruro de metileno en un frasco de 5 litros con gollote cónico que había sido purgado con gas nitrógeno. El frasco fue entonces equipado con un agitador de vidrio tipo ánfora, una purga de nitrógeno, condensador de agua y termómetro.

Se pesaron 352 g. de un condensado fundido obtenido por condensación de 2,2-bis(p-hidroxidifenol)propano y óxido de propileno, y 0,15 g. de dilaurato de dibutilestano, en un embudo de goteo con capacidad de 1 litro que había sido purgado con gas nitrógeno. Se agregaron 200 ml. de cloruro de metileno al embudo de goteo a fin de impedir que el condensado se solidificara.

El embudo de goteo fue entonces colocado encima del frasco y sus contenidos agregados por gota a éste último durante un período de 45 minutos, al cabo de los cuales se dejó proseguir la reacción durante aproximadamente 45 minutos, en cuyo momento se agregaron 300 g. de metacrilato de hidroxietilo juntamente con 0,15 g. de dilaurato de dibutilestano,

5 durante un período de 3 minutos. Se elevó la temperatura del contenido del frasco y cuando había ésta disminuído, dicho frasco se calentó en un baño de agua (refluyendo con clóruo de metileno) y sus contenidos se agitaron bajo una purga de nitrógeno hasta que el espectro infrarrojo del producto resultante mostró sólamante una traza de grupos isocianato, es decir al cabo de 3 días.

10 El baño de agua fue entonces eliminado y se agregó metanol a los contenidos agitados del frasco, a fin de ocasionar la separación del polímero polimerizable en el mismo.

15 El contenido del frasco se dejó descansar y luego la capa de metanol fue separada por sifón y descartada. El lavado con metanol de la manera anteriormente descrita fue repetido varias veces hasta obtenerse una capa límpia de metanol. El prepolímero polimerizable en el frasco fue entonces secado a temperatura ambiente bajo vacío hasta que resultó una espuma seca. La espuma fue entonces rota y secada para eliminar las trazas de metanol.

20 En la ausencia de luz azul, se disolvieron 13,37 partes del polvo del prepolímero polimerizable en 10,94 partes de dimetacrilato de etilenoglicol y 0,625 partes de metacrilato de dimetilaminoetilo se agregaron luego a la solución, seguido de 0,0625 partes de camforquinona. En esta mezcla se agitaron 75 partes de un polvo de vidrio de borosilicato con tamaño de partículas inferior a los 53 micrones y revestido con una cantidad de 1 % ponderal de gama-metacriloxipropiltrimetoxisilano, y la pasta fluída resultante se pasó por un molino de rodillos en cuya circunstancia fue desgasificada.

30 Se irradiaron muestras cilíndricas de la pasta con

un diámetro de 3 mm. y un largo de 2,5 mm. en moldes de poli-
tetrafluoroetileno, utilizando una fuente luminosa equipada
con una óptica de fibra de 450 mm., durante 2 minutos. Las -
mezclas curadas fueron sacadas de los moldes y almacenadas -
bajo agua a 37°C y ensayadas luego de períodos de 1 hora, 24
horas y una semana. Los resultados se muestran en la tabla -
siguiente.

TABLA.

Tiempo	Resistencia pro- medio a la com- presión (N mm ⁻²)	Resistencia pro- medio a la trac- ción (N mm ⁻²)	Dureza Rock well (Esca- la H)
1 hora	259	42	-
24 horas	274	45	115
1 semana	301	46	-

EJEMPLO 5.

Se disolvieron 2,585 partes de un prepolímero poli-
merizable preparado como se indica en el Ejemplo 4, en 2,115
partes de dimetacrilato de etilenoglicol, agregándose a la -
solución 0,1 parte de fluorenona y 0,2 partes de metacrilato
de dimetilaminoetilo. Se mezclaron 7,5 partes de polvo de vi-
drio de borosilicato, tal como en el Ejemplo 4 pero revesti-
do con un 2 % ponderal del silano, junto con la resina y ulte-
rior desgasificado y luego muestras gruesas de la pasta re-
sultante se curaron de la manera indicada en el Ejemplo 4, -
durante 100 minutos utilizando como fuente lumino una lámpa-
ra de mercurio de baja intensidad y filtrada para transmitir

una radiación de 437 micrones. La profundidad del curado fue de 1,5 mm.

EJEMPLO 6.

5 Se preparó una pasta y fue curada como en el Ejemplo 5, excepto de haberse empleado alfa-naftol en vez de -- fluorenona. La profundidad del curado fue de 2,5 mm.

EJEMPLOS 7 - 12.

10 Se disolvieron 6,7 partes del prepolímero polimerizable preparado de la manera indicada en el Ejemplo 4, en -- 3,3 partes de metacrilato de metilo y 0,2 partes de una solución de fluorenona (0,1 partes) en metacrilato de dimetilaminoetilo (4 partes) se agregaron a la solución. Se agitaron --
15 en la misma 15 partes de relleno y la pasta resultante fue vertida en un tubo de vidrio con un diámetro de 6 mm. Las -- muestras fueron entonces curadas por irradiación con luz proveniente de un tubo fluorescente, durante 30 minutos. Las --
20 muestras curadas se cortaron en trozos de 12 mm. y se determinaron sus respectivas resistencias a la compresión.

Ejemplo Nº	Relleno	Resistencia a la compresión. (N mm ⁻²)
25 7	Vidrio borosilicato (menos de 53 micrones)	178
8	Plaquetas de vidrio (0,8 mm. diám.)	98
9	Cuentas de vidrio Ballotini	158
10	Cuarzo (menos de 53 micrones)	158
30 11.	Esferas de gel de sílice (menos de 53 micrones)	120

Ejemplo Nº	Relleno	Resistencia a la compresión (N mm ⁻²)
5 12	Fibras de vidrio molidas a martillo (vidrio de sodio - 10 micrones diám. 200 micrones largo)	202

EJEMPLO 13.

10 Se disolvieron 5,5 partes del prepolímero polimeri-
zable de la manera indicada en el Ejemplo 4, en 4,5 partes -
de dimetacrilato de etilenoglicol, agregándose luego a la so-
lución 0,025 partes de N,N-dimetil p-toluidina.

15 Se mezclaron 0,3 partes de la mezcla con 0,7 par-
tes de un relleno revestido, durante unos pocos segundos uti-
lizando una espátula. El relleno revestido estaba constitui-
do por un polvo de vidrio de borosilicato con un tamaño de -
partícula inferior a 53 micrones y provenía de haber revesti-
do 23,33 g. de polvo de vidrio sucesivamente con 0,23 partes
20 de gama-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 0,03 partes de pe-
róxido de benzoilo proveniente de cloruro de metileno.

25 La pasta resultante se colocó en moldes cilíndri-
cos de 3 mm. x 3 mm. que fueron dejados reposar durante va-
rias horas al cabo de las cuales las mezclas rígidas fueron
retiradas y ensayadas. El material rígido tenía una resisten-
cia a la compresión de 160 N mm⁻² y una compresión según el
diámetro de 30 N mm⁻².

EJEMPLO 14.

30 Se disolvieron 33,33 partes de un prepolímero poli-

veniente de un tubo fluorescente. durante 30 minutos. Las --

5 merizable obtenido de la manera indicada en el Ejemplo 1, en 16,66 partes de metacrilato de metilo y 170 partes de cuentas de vidrio Ballotini (FP01 3.000) con un diámetro promedio de 4,4 micrones, se mezclaron en la solución. Se agregaron entonces 5 partes de una solución de metacrilato de dimetilaminoetilo (40 %) y bencilo (20 %) en metacrilato de metilo (40 %), y luego la mezcla se calentó. Se agregó un exceso de metacrilato de metilo y luego la mezcla fue agitada durante 15 minutos al cabo de los cuales se eliminó bajo vacío el exceso de metacrilato de metilo.

10 La pasta resultante fue colocada en 3 cavidades cónicas perforadas en los dientes caninos de una perra Beagle y curadas in situ utilizando una guía luminosa con óptica de fibra de 450 mm. Luego de 26 meses los rellenos habían permanecido en los dientes y no mostraban señales visibles de fallas mecánicas importantes ó de tendencia a liberarse en las cavidades.

EJEMPLOS 15 - 22.

20 Se preparó un prepolímero polimerizable de la manera descrita en el ejemplo 4. En la ausencia de luz azul, se disolvieron 3,1 g. del prepolímero en 2,54 g. de monómero -- (ver adelante) y 0,24 g. de metacrilato de dimetilamidoetilo fueron agregados a la solución, seguido de 0,12 g. de bencilo. En ésta mezcla se agitaron 14 g. de vidrio pulverizado -- 25 de borosilicato con un tamaño de partícula inferior a 53 micrones y revestido con 2 % ponderal de gama-metacriloxipropiltrimetoxisilano, lo que equivale a una cantidad tal que -- el relleno era del 70 % ponderal de la composición, y la pasta resultante fue pasada a través de un molino de rodillos, 30

durante cuyo proceso fue desgasificada.

Muestras cilíndricas de la pasta con un diámetro - de 3 mm. y una longitud de 2 1/2 mm. fueron curadas en moldes de politetrafluoroetileno por irradiación durante 1 hora a una distancia de 300 mm. con una lámpara Thorn sellada. - Las muestras fueron sacadas de los moldes al cabo de 1 hora y ensayadas para determinar su resistencia a la compresión y su dureza.

5

10

15

<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Monómero</u>
15	metacrilato de metilo.
16	ácido metacrílico
17	metacrilato de hidroxietilo
18	viniltolueno
19	estireno
20	dimetacrilato de trietilenoglicol
21	dimetacrilato de etilenoglicol
22	metacrilato de alilo

20

25

30

<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Resistencia a la compresión (N/mm⁻²)</u>	<u>Dureza Rockwell (Escala H)</u>
15	173	56
16	172	54
17	164	48
18	166	30
19	163	22
20	179	70
21	184	85
22	155	52

EJEMPLO 23.

5 A. Se repitió el proceso del Ejemplo 21 excepto que -
luego de exponer la muestra a la irradiación durante 1 hora,
dicha muestra fue sacada del molde y dejada reposar durante
2 días antes de realizar el ensayo.

B. Con fines de comparación, se repitió el anterior -
procedimiento utilizando distintos prepolímeros polimeriza-
bles. El prepolímero fue preparado de la siguiente manera:

10 Se lavó en un frasco 2,4-tolueno di-isocianato re-
cien destilado, con cloruro de metileno y luego se agregó --
por gotas al frasco una mezcla de 2,2-propano bis[3-(4-feno
xi)-1,2-hidroxipropano]-1-metacrilato y dilaurato de dibu-
tilestaño. La reacción fue dejada proseguir hasta que el aná-
lisis infrarrojo de la mezcla indicó que sólo se halla-
15 ban presentes trazas del grupo isocianato. Se agregó al fras-
co metanol para provocar la separación del prepolímero resul-
tante, el cual fue entonces secado y finalmente molido.

20 C. Nuevamente, y con fines de comparación, se repitió
el proceso indicado en A. utilizando un prepolímero prepara-
do como se describe en B., excepto que se utilizó isocianato
de fenilo en vez de 2,4-tolueno di-isocianato.

25 D. Con ulteriores fines de comparación, se repitió el
proceso A. utilizando un prepolímero preparado de la manera
indicada en B. pero utilizando di-isocianato de anisideno en
vez del 2,4-tolueno di-isocianato.

E. En una todavía ulterior comparación, el proceso A.
fue otra vez repetido utilizando un prepolímero preparado de
la manera que se indica en B. pero empleando 4,4'-di-isocia-
nato de difenilmetano en vez de di-isocianato de 2,4-tolueno.

	Resistencia a la compresión (N mm ⁻²)	Resistencia a la tracción (N mm ⁻²)	Dureza Rockwell (Escala H)	Profundidad de curado (min.) luego de 1000 segs.
5	A 197	37	105	4,7
	B 178	32	88	-
	C 149	28	muestra rota	-
	D*	-	-	-
10	E 201	34	96	3,1

* El material mostró propiedades de curado muy pobres y no se obtuvieron muestras ensayables.

EJEMPLO 24

15 A. Se disolvieron 35,2 g. (0,1 mol.) de bisfenol A oxipropilado en aproximadamente 100 g. de cloruro de metileno y la solución resultante se añadió por goteo a una solución de 33,6 g. (0,2 moles) de diisocianato de hexametileno en 100 g. de cloruro de metileno bajo una atmósfera de gas de nitrógeno. Como catalizador se añadieron 4 gotas de diluato de dibutil estaño (disponible bajo el nombre comercial "Mellite 12"). Se agitó la mezcla bajo nitrógeno durante 1 hora después del cual se calentó bajo condiciones de reflujo durante 9 horas. A continuación se enfrió la mezcla y se añadió una solución de 26 g. (0,2 moles) de metacrilato de 2-hidroximetilo en 100 g. de cloruro de metileno, después de lo cual se calentó la mezcla bajo condiciones de reflujo durante 3 horas. A continuación se enfrió la mezcla y se aisló el prepolímero polimerizable resultante como una goma viscosa -

20

25

30

mediante el tratamiento de la mezcla con éter de petróleo se guido por extracción del disolvente residual en un evaporador rotativo.

Se preparó una composición de empaste dental de la goma vizcosa según la siguiente fórmula:

5

Goma vizcosa	13,37	g.
Dimetacrilato de etilenglicol	10,94	g.
Camforquinona	0,0625	g.
Metacrilato de dimetilaminoetilo	0,625	g.
Polvo de vidrio de borosilicato (1) (< 53 micrones de diámetro)	75	g.

10

(1) tratado con 1 % en peso del agente de enlace silano (AL-74),

Al preparar la composición, se pesó el dimetacrilato de etilenglicol en un cubilete de 250 ml. que contenía la goma vizcosa. Se agitó la mezcla hasta que se disolvió la goma y a continuación se añadieron la amina y la camforquinona con agitación. Cuando se disolvió completamente el catalizador, se añadió con agitamiento el relleno de polvo de vidrio a la composición para producir una pasta que a continuación se colocó en una cámara de vacío en la que desgasificó durante aproximadamente 2 minutos. Se cargaron muestras de composición desgasificada a un molde de politetrafluoretileno de 3 mm. de largo y 3 mm. de diámetro, y después se expusieron las muestras durante 2 minutos a la radiación de una lámpara Standard (lámpara de línea de cuarzo de 150 w/21v G.E.) y óptica de fibra de 45,72 cm. de largo, después del cual se sumergieron en agua durante 24 horas a 37° C. y después probados. Se determinaron las siguientes propiedades:

15

20

25

30

Resistencia a la compresión, media 323,4 N mm⁻²

Resistencia a la compresión, máxima	341,0 N mm ⁻²
Resistencia a la tracción, media	55,4 N mm ⁻²
(diamétrica) máxima	59,4 N mm ⁻²
Profundidad del curado (después de 1 min.)	6 mm.

5

B. Con fines de comparación, se repitió el procedimiento arriba detallado pero utilizando diisocianato de 4,4'-diisocianatodifenilmetano (0,2 moles) en lugar de diisocianato de hexametileno.

10

C - G. Con fines de comparación, se prepararon de modo normal muestras de material de empaste dental convencional de 3 mm. x 3 mm., y se sometió a ensayo.

C. Composición de empaste dental "Prestige" (Lee Pharmaceuticals).

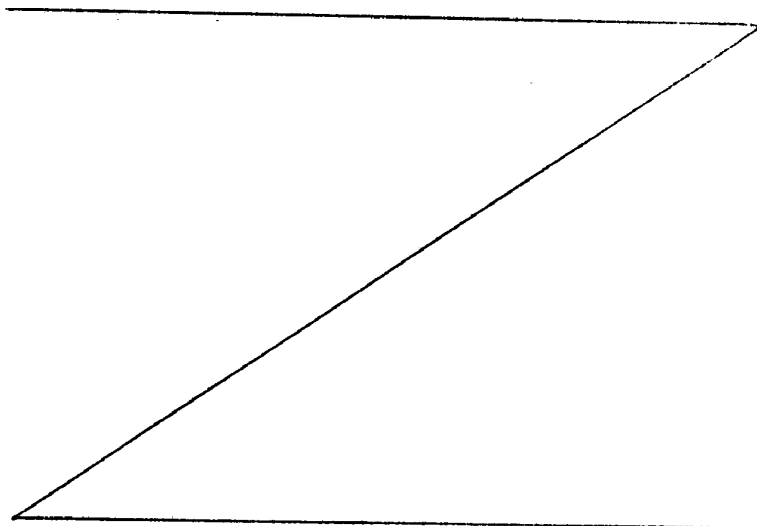
D. Composición de empaste dental "Cosmic" (De Trey).

15

E. Composición de empaste dental "HL - 72" (Lee Pharmaceuticals).

F. Amalgama convencional.

G. Amalgama convencional en cápsulas.



Propiedad	A	B	C	D	E	F	G
Resistencia a la compresión (media) ($N\ mm^{-2}$)	323,4	260	298	267	253	266	350
Resistencia a la tracción (media) ($N\ mm^{-2}$)	55,4	46,0	45,0	48,0	41,0	43,0	49,0
Profundidad del curado 1 minuto (mms)	6	3	-	-	-	-	-

Propiedad	A	B
Resistencia a la compresión (media) ($N\ mm^{-2}$)	323,4	260
Resistencia a la tracción (media) ($N\ mm^{-2}$)	55,4	46,0
Profundidad del curado 1 minuto (mms)	6	3

B	C	D	E	F	G
260	298	267	253	266	350
46,0	45,0	48,0	41,0	43,0	49,0
3	-	-	-	-	-

Igualmente se compararon las propiedades de manejo de las composiciones A y B. El prepolímero polimerizable en la composición A es una goma viscosa mientras que en la composición B es un sólido. Por consiguiente, la composición A que contiene 75 % en peso del relleno es menos viscosa y mas fácil de manejar que la composición B. Alternativamente, es mas fácil llenar la composición A de relleno que la composición B, hasta un 80 % en peso ó mas, dicho incremento resultando en una resistencia a la abrasión mejorada y dureza mejorada en empastes derivados de estas composiciones.

EJEMPLO 25

Se pusieron en un frasco 52,4 g. (0,2 moles) de diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano junto con 30 ml. de cloruro de metileno seco, bajo gas de nitrógeno. Se disolvieron 35,2 g. (0,1 mol) de Bisfenol-A oxipropilado en 50 ml. de cloruro de metileno y se lavó la solución con 20 ml. alícuotas de cloruro de metileno seco en un embudo de goteo. Se añadieron por el embudo de goteo: 10 gotas de dialurato de dibutilestaño (Mellite 12) a la solución.

Se calentó la mezcla en el frasco hasta que el cloruro de metileno se estaba reflujando suavemente y a continuación se añadió la mezcla del embudo por goteo durante un período de una hora, con agitación. Se continuó la agitación durante una hora y media después de lo cual se añadieron 26 g. (0,2 moles) de metacrilato de hidroxietilo y 10 gotas de dialurato de dibutilestaño (mellite 12) a través del embudo de goteo durante 15 minutos. Se agitó la mezcla adicionalmente durante 3 horas y entonces se dejó reposar durante aproximadamente 70 horas. Un análisis de espectro infra-rojo de la

mezcla mostró sólo trazas de isocianato, y se dejó reposar la mezcla durante 48 horas adicionales. Se aisló el prepolímero polimerizable resultante como un sólido mediante tratamiento de la mezcla con éter de petróleo, seguido por extracción del disolvente residual en un evaporador rotativo. Se preparó una composición de empaste dental a partir de este prepolímero descrito, y de la formulación descrita, en el ejemplo 24. Se curaron muestras también según se describe en el ejemplo 24.

La pasta de prepolímero tenía buenas propiedades de flujo y el material curado era muy translúcido. La profundidad de curado obtenida en 1 minuto fue de 6,1 mm. y, después de inmersión en agua durante 24 horas a 37° C. (ejemplo 24), el material curado tenía una resistencia a la compresión (media) de 264,2 N/mm² y una resistencia a la tracción (media) de 41,7 N/mm².

EJEMPLO 26

Se preparó un material de empaste dental, formulado y curado según se describe en el ejemplo 25 excepto que se utilizaron 34,8 g. (0,2 moles) de 2,4-toluendiisocianato en vez de diisocianato de dicitclohexilmetano. La pasta formulada tenía buenas propiedades de flujo y el material curado era translúcido. La profundidad de curado en 1 minuto era de 5,5 mm. Después de inmersión en agua a 37° C. durante 24 horas, el material tenía una resistencia a la compresión (media) de 290,65 N/mm² y una resistencia a la tracción (media) de 47,6 N/mm².

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, -
5 son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no -
alteren su principio fundamental. También se hace constar -
que el invento corresponde a unas Solicitudes de Patente pre-
sentadas en Inglaterra, con fechas 24 de Abril de 1.973, ba-
jo los números 19270/73 y 19277/73, acogándose por lo tanto
10 a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales
en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido -
invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20
años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSI-
CIONES DENTALES, FLUIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

15 1ª.- Procedimiento para preparar composiciones den-
tales, fluidas, caracterizado porque en una primera etapa se
hace reaccionar un prepolímero de uretano con un monómero -
etilénicamente insaturado polimerizable, para formar un pre-
polímero polimerizable que contiene por lo menos dos grupos
20 etilénicamente insaturados polimerizables; y en una segunda
etapa, se combina dicho prepolímero con una carga particula-
da de la cual el 50 % por lo menos de las partículas tienen
una dimensión máxima no superior a 1.000 micras.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se incorpora un monómero líquido etiléni-
camente insaturado que es copolimerizable con el prepolímero
polimerizable.

30 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,
caracterizado porque se incorpora un catalizador capaz de -
efectuar la polimerización del prepolímero polimerizable.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la carga particulada se incorpora en una cantidad de 10 a 90 % en peso de la composición resultante.

5
5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha cantidad es de 60 a 80 % en peso de la composición resultante.

10
6^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el monómero líquido etilénicamente insaturado, copolimerizable con el prepolímero polimerizable, es un monómero vinílico.

15
7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 ó 6, caracterizado porque la cantidad del monómero líquido etilénicamente insaturado copolimerizable con el prepolímero polimerizable no es superior al 100 % ponderal respecto del monómero y basado en el prepolímero polimerizable.

20
8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la cantidad de monómero líquido etilénicamente insaturado no es superior al 50 % ponderal, basado en el prepolímero polimerizable.

25
9^a.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la cantidad de catalizador se encuentra comprendida en el orden de 0,01 % hasta 20 % ponderal respecto del material polimerizable en la composición.

10
10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la cantidad del catalizador se encuentra comprendida en el orden de 0,5 al 5 % ponderal del material polimerizable en la composición.

30
11^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque contiene un agente

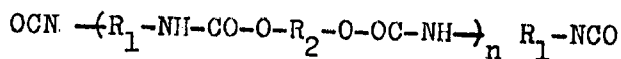
te de acoplamiento capaz de reaccionar con el relleno y el prepolímero polimerizable.

5 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el relleno es vidrio y el agente de acoplamiento es un silano.

13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho prepolímero de uretano es el producto de reacción de un poli-isocianato y de un poliol.

10 14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el prepolímero de uretano tiene grupos terminales isocianato y el monómero etilénicamente insaturado con el cual es hecho reaccionar, contiene grupos reactivos con dichos grupos isocianato.

15 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el prepolímero de uretano tiene la estructura



en donde R_1 y R_2 son grupos hidrocarbilos divalentes y n es un entero.

16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque n se encuentra comprendida entre 1 y 20.

25 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque n es hasta 3.

18ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 15, 16 ó 17, caracterizado porque al menos uno de los grupos R_1 y R_2 contiene al menos un grupo cíclico.

30 19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18, cu

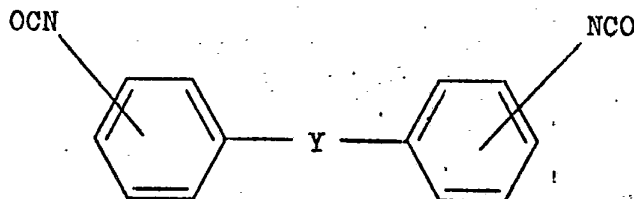
5 caracterizado porque hay hasta 30 átomos en la cadena comprendida entre los grupos cíclicos, y cuando n es 1 y solamente R_2 contiene un grupo cíclico, hay hasta 30 átomos en la cadena comprendida entre el grupo cíclico en R_2 y el átomo de nitrógeno del grupo isocianato adyacente.

10 20^a.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el número de átomos en la cadena comprendida entre los grupos cíclicos ó entre el grupo cíclico de R_2 y el átomo de nitrógeno del grupo isocianato adyacente, es de hasta 12.

21^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, caracterizado porque por lo menos uno de los grupos R_1 y R_2 contiene un grupo cíclico constituido por un grupo aromático.

15 22^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el prepolímero de uretano deriva de un di-isocianato aromático.

20 23^a.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque el di-isocianato aromático tiene la estructura



30 en donde Y es un grupo divalente y los grupos isocianato se encuentran vinculados en una de las posiciones meta y para -

al grupo Y.

24^a.- Procedimiento según la reivindicación 23, ca
racterizado porque el di-isocianato es 4,4'-di-isocianato di
fenilmetano.

5 25^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivin
dicaciones 1 a 21, caracterizado porque el prepolímero de -
uretano se obtiene de un di-isocianato alifático.

10 26^a.- Procedimiento según la reivindicación 25, ca
racterizado porque el di-isocianato alifático es un di-isocia
nato alifático lineal.

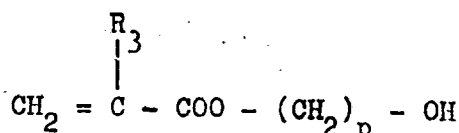
 27^a.- Procedimiento según la reivindicación 26, ca
racterizado porque el di-isocianato alifático es di-isociana
to de hexametileno.

15 28^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivin
dicaciones anteriores, caracterizado porque el monómero poli
merizable etilénicamente insaturado y reactivo con el prepo
límero de uretano, es un ácido acrílico ó derivado del mis
mo que tiene la estructura:



en donde R₃ es tanto hidrógeno cuanto un grupo hidrocarbilo.

25 29^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivin
dicaciones 1 a 27, caracterizado porque el monómero polimeri
zable etilénicamente insaturado y reactivo con el prepolíme
ro de uretano tiene la estructura:



5 en donde R_3 es hidrógeno ó un grupo hidrocarbilo, indistintamente, y p es un número entero de por lo menos 2.

30^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 28 y 29, caracterizado porque en el monómero insaturado etilénicamente polimerizable el grupo R_3 es un grupo alquilo.

10 31^a.- Procedimiento según la reivindicación 30, ca racterizado porque el grupo alquilo es un grupo metilo.

15 32^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 31, caracterizado porque contiene un catalizador capaz de curar a la composición a temperaturas relativamente bajas.

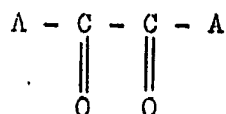
33^a.- Procedimiento según la reivindicación 32, ca racterizado porque el catalizador es una mezcla de un peróxido y un acelerador.

20 34^a.- Procedimiento según la reivindicación 32, ca racterizado porque el catalizador es activable por radiación.

35^a.- Procedimiento según la reivindicación 34, ca racterizado porque el catalizador es fotosensible y capaz de curar a la composición por exposición de la misma a la luz visible.

25 36^a.- Procedimiento según la reivindicación 34 ó 35, caracterizado porque el catalizador es fotosensible y comprende:

30 a) por lo menos un fotosensibilizador elegido entre fluorenona, derivados sustituidos de fluorenona y alfa-dicetonas que tienen la estructura:



5 en donde los grupos A pueden ser iguales ó distintos y están constituidos por grupos hidrocarbilo así como hidrocarbilos sustituidos; y

b) por lo menos un agente reductor capaz de reducir al fotosensibilizador cuando éste se encuentra en estado
10 excitado.

37ª.- Procedimiento según la reivindicación 35, ca
racterizado porque el fotosensibilizador es camforquinona.

38ª.- Procedimiento según la reivindicación 36, ca
racterizado porque el fotosensibilizador es bencilo.

15 39ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 36, 37 y 38, caracterizado porque el agente reductor es un compuesto que tiene la estructura:



25 en donde M es un elemento del Grupo Vb de la Tabla Periódica de Elementos y los grupos R, que pueden ser iguales ó distintos, son átomos de hidrógeno, grupos hidrocarbilo, grupos hidrocarbilo sustituidos y grupos en donde dos de los grupos R juntamente con M forman un sistema cíclico, siendo hasta dos de los grupos R átomos de hidrógeno y el elemento M encontrándose indirectamente vinculado a un grupo aromático.

30 40ª.- Procedimiento según la reivindicación 39, ca

racterizado porque el elemento M es nitrógeno.

41ª.- Procedimiento según la reivindicación 40, caracterizado porque el agente reductor es un metacrilato de dimetilaminoetilo.

5

42ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 36 a 41, caracterizado porque la cantidad de agente reductor está comprendida entre 0,01 % a 10 % ponderal respecto del material polimerizable en la composición.

10

43ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el relleno en partículas es inorgánico.

44ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas del relleno tienen una dureza Knoop de por lo menos 100.

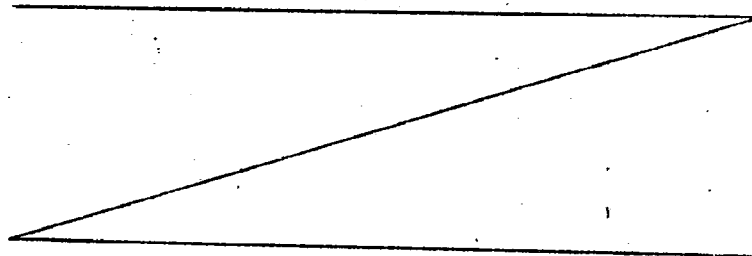
15

45ª.- Procedimiento según la reivindicación 44, caracterizado porque las partículas de relleno tienen una dureza Knoop de por lo menos 500.

20

46ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque sustancialmente todas las partículas del relleno tienen una dimensión máxima de hasta 1.000 micrones.

47ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el relleno en partículas es un vidrio de borosilicato.



48ª.- Procedimiento para preparar composiciones -
dentales, fluidas, tal y como queda sustancialmente descrito
en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 52 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

5

Madrid 28 OCT. 1974

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y CASSET
p. p. Firmador J. Suarez Diaz

Jesús Suárez