



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	454.418	20 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION	15-12-76	

PATENTE DE INVENCIÓN

10 PRIORITYS	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
641.002	15-12-75	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	A61K 5/00	

54 TITULO DE LA INVENCIÓN

UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL RESTAURADOR DENTAL.

71 SOLICITANTE (S)

JOHNSON & JOHNSON

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

501 George Street, New Brunswick, New Jersey, Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)

RUSSELL N. KEMPER, de nacionalidad estadounidense, el cual ha cedido sus derechos a la entidad solicitante.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERBARDO UNGRIA GOIBURU

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Un método y materiales dentales útiles para el rellena-  
do de picaduras y fisuras de los dientes con objeto de evitar  
la formación de caries.

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a polímeros catalizados por  
radicales libres y más especialmente al uso de estos políme-  
ros en las composiciones de empastado de picaduras y fisuras  
dentales.

10

Son muy conocidos en la técnica los materiales restaura-  
dores dentales polimerizables. Están descritos, por ejemplo,  
en la patente estadounidense n° 3.066.112 de Bowen, paten-  
te estadounidense 3.539.533 de Lee y colaboradores y paten-  
te estadounidense 3.835.090 de Gander y colaboradores, que  
se incorporan aquí por referencia. Estos materiales restaura-  
dores dentales generalmente comprenden por lo menos un acrí-  
lato o metacrilato monomérico polimerizable, líquido, un ca-  
talizador o iniciador de la polimerización del tipo de peróxi-  
do de diacilo y un acelerante amínico para producir radicales  
libres por reacción con dicho catalizador para polimerizar el  
monómero. El material puede contener además un relleno inorgá-  
nico y estabilizantes para evitar la polimerización prematura.

15

20

25

30

Un material restaurador dental polimerizable debe pre-  
sentar tres características para ser útil al dentista. En pri-  
mer lugar, la composición debe permanecer fluida durante un  
tiempo suficientemente largo para permitir al dentista que  
mezcle el material y lo coloque en su sitio; este periodo de  
tiempo se denomina "tiempo de trabajo". En segundo lugar, una  
vez que está colocado en su sitio, debe solidificar formando  
rápidamente un acabado duro; este periodo de tiempo desde la

1 mezcla hasta la solidificación es denominado "tiempo de so-  
lidificación". En tercer lugar, el material solidificado de-  
be endurecerse lo más próximo posible a la superficie expues-  
ta del mismo; este endurecimiento cerca de la superficie se  
5 denomina "curado superficial". Por lo tanto, un material res-  
taurador dental debe estar diseñado de manera que tenga un  
tiempo de endurecimiento lo más corto posible compatible con  
el tiempo requerido para colocarlo en su sitio y de manera  
que el curado superficial sea lo más completo posible. Eviden-  
10 temente, un material restaurador es poco útil si comienza a  
endurecer apreciablemente antes de que el dentista pueda ha-  
berlo aplicado en el lugar deseado. El tiempo de solidifica-  
ción debe ser corto para evitar la contaminación inadvertida  
por los líquidos orales o los daños al material antes de su  
15 solidificación final y además por la comodidad del paciente  
y del dentista. Finalmente, la excelencia del curado superfi-  
cial determina la proximidad a la superficie de la restaura-  
ción hasta la que se extiende el ligante sólidamente polime-  
rizado. En las aplicaciones de llenado de fisuras, el grado de  
20 curado superficial es extraordinariamente importante porque  
solamente hay presente en ellas una delgada capa del material  
restaurador.

Los materiales restauradores dentales polimerizables,  
catalizados por peróxidos, se preparan generalmente como dos  
25 composiciones distintas para su almacenamiento y distribución  
antes de su empleo, conteniendo una composición el catalizador  
y ningún acelerante y conteniendo la otra el acelerante y nin-  
gún catalizador. Estas dos composiciones pueden ser ambas lí-  
quidas, ambas pastosas, una líquida y otra pastosa, una líqui-  
30 da y otra sólida o similares.

1 Cada composición habitualmente contiene un monómero po-  
limerizable líquido ("el ligante") como componente principal.  
Los monómeros polimerizables líquidos de la técnica anterior  
han sido descritos en las patentes estadounidenses de Bowen,  
5 Lee y Gander antes mencionadas.

La primera composición (la "composición de cataliza-  
dor") contiene además del ligante una cantidad apropiada de  
un catalizador de la polimerización por peróxidos, típicamen-  
te un peróxido de diacilo, como se describe en la patente es-  
10 tadounidense 3.256.254 de Reinhardt y en la patente estadouni-  
dense 3.580.955 de Bafford, describiendo esta última métodos  
de preparación de los mismos y una lista extensa.

La segunda composición (la "composición de acelerante"  
o "composición universal") contiene además del ligante una  
15 cantidad apropiada de un acelerante amínico para el cataliza-  
dor, típicamente anilinas sustituidas. Algunos acelerantes de  
la técnica anterior están descritos en la patente estadouni-  
dense de Lee antes mencionada, patente estadounidense número  
3.541.086 de Taylor y patente estadounidense 3.799.985 de  
20 Erickson. Estas anilinas están habitualmente sustituidas con  
un grupo N,N-bis(2-hidroxietilo), como se describe en la pa-  
tente de Taylor antes citada, para aumentar la estabilidad del  
color. La patente de Erickson mencionada describe el aceleran-  
te N,N-bis(2-hidroxietil)-3,4-dimetilanilina.

25 Ambas composiciones también contienen estabilizantes pa-  
ra evitar la polimerización prematura de las mismas y para  
ajustar el tiempo de solidificación a la extensión deseada.

30 Aunque los materiales restauradores dentales polimeriza-  
bles de la técnica anterior han tenido éxito en el campo de  
las restauraciones muy empastadas, los intentos de utilizarlas

1 para empastar picaduras y fisuras han encontrado dificultades. Los materiales empastadores de fisuras se aplican a los  
dientes sanos para evitar la formación de caries dental en  
ellos. Empastando los defectos y las fisuras donde puede  
5 iniciarse la caries, puede conseguirse una notable reducción  
de la misma. Para conseguir este objetivo, sin embargo, las  
composiciones empastadoras de fisuras deben ser tenazmente  
retenidas sobre el diente durante un largo periodo de tiempo,  
preferiblemente durante más de 3 años. Sin esta tenaz reten-  
10 ción a largo plazo, una composición empastadora de fisuras es  
de poco interés porque no evita la caries sobre los dientes  
donde no es retenida. Incluso una retención del 50 % signifi-  
ca que la mitad de los dientes tratados están desprotegidos  
contra la caries. El término "retención tenaz" en el sentido  
15 utilizado aquí, significa la retención completa al cabo de  
1 año por lo menos por el 90 % y preferiblemente por lo menos  
por el 95 % de los primeros molares tratados. La retención  
sobre los primeros molares se utiliza como criterio porque  
son el centro de mínima retención y por lo tanto constituyen  
20 el ensayo más significativo. Las composiciones empastadoras  
de fisuras de la técnica anterior no poseen esta tenaz reten-  
ción a largo plazo y por esta razón solamente han conseguido  
un éxito limitado a pesar de los grandes gastos de tiempo y  
dinero.

25 Ya en 1967, Buonocore sugirió (Journal of American Den-  
tistry Association, Julio 1967, vol. 75, págs. 121-128) el  
uso de  $\alpha$ -cianoacrilato de metilo en una composición empasta-  
dora de picaduras y fisuras. Overhults, patente estadouniden-  
se 3.839.065, presentada el 8 de Abril de 1968 y Adams, paten-  
te estadounidense 3.663.501, presentada el 11 de Junio de 1970,  
30

1 describen y reivindican composiciones de cianoacrilato como em-  
pastadores de picaduras y fisuras. Se han dedicado muchos  
años de esfuerzo al desarrollo de una composición de ciano-  
acrilato para empastar picaduras y fisuras, pero la retención  
5 de estas composiciones es pobre. El estudio clínico de L. Ri-  
pa y W. Cole (J. Dental Research, 49:171 (1970)) es ilustrati-  
vo de la eficacia de las composiciones de cianoacrilato para  
el empastado de picaduras y fisuras. Solamente el 36,2 % de  
los primeros molares retenía completamente la composición  
10 al cabo de 1 año.

Los intentos de utilizar los sistemas ligantes de los  
materiales restauradores dentales con grandes proporciones de  
relleno en el empastado de picaduras y fisuras tampoco han  
tenido mucho éxito. Muchos materiales de este tipo ni siquie-  
ra han merecido el desarrollo comercial debido a su mala re-  
15 tención. Incluso los materiales comerciales no son retenidos  
tenazmente. Por ejemplo, una composición empastadora comer-  
cial para picaduras y fisuras vendida por Lee Pharmaceutical  
Co., como "EpoxyLite 9075" es un material catalizado por pe-  
20 róxidos que contiene como monómero polimerizable dimetacri-  
lato de dietilenglicol. En el método de Lee, la composición  
acelerante y la composición catalítica son aplicadas indepen-  
dientemente a un diente atacado que previamente ha sido trata-  
do con una solución de imprimación de silano. W.P. Rock  
25 (Brit. Dent. J., 317 (1974)) ha demostrado que este material  
aplicado por este método es completamente retenido en solamen-  
te el 51,5 % de los dientes tratados (la mayoría de los cua-  
les no eran primeros molares) al cabo de 2 años. No se produ-  
jo ninguna retención del empaste en ninguno de los seis prime-  
30 ros molares en el estudio al cabo de 2 años.

1           Se ha obtenido cierto éxito con la composición empasta-  
dora de fisuras vendida por L.D. Caulk Company bajo el nombre  
de "Nuva Seal". Este material, que contiene alrededor de 75 %  
5           en peso de BJS-GMA y alrededor de 25 % en peso de metacrilato  
de metilo, es polimerizado por irradiación con luz ultra-  
violeta (UV) en lugar de serlo por un catalizador del tipo  
de peróxido. Este método de irradiación UV requiere un equi-  
po costoso y deben adoptarse precauciones especiales durante  
10           su uso para garantizar la seguridad del paciente y del ope-  
rador. Se ha encontrado que la retención del Nuva Seal, en  
un estudio en Kalispel, Montana, realizado por McCune y co-  
laboradores, Jada:87, 1177 (1973), resulta inferior a lo de-  
seable, ya que la retención sobre los primeros molares es  
15           del 71,8 % al cabo de un año, del 47,6 % al cabo de 2 años  
y del 11,6 % al cabo de 4 años. El porcentaje de eficacia  
(porcentaje de reducción de la caries debido al tratamiento)  
del Nuva Seal sobre los primeros molares fué del 80,3 % al  
cabo de 1 año, 65,0 % al cabo de 2 años y 30,5 % al cabo de  
4 años.

20           Ninguno de estos empastes de picaduras y fisuras de la  
técnica anterior contienen un relleno inorgánico. Generalmen-  
te las composiciones que contienen relleno son indeseables co-  
mo empastes de picaduras y fisuras porque requieren pulimento  
para reajustar la oclusión, lo que no ocurre con las composi-  
25           ciones que no contienen relleno.

30           En la discusión anterior sobre las composiciones de  
empastado de fisuras de la técnica anterior, se han presenta-  
do siempre que ha sido posible datos sobre la retención en  
los primeros molares, porque el primer molar es el punto de  
mínima retención y por lo tanto, constituye el punto más sig-

1 nificativo para la evaluación y comparación de las composi-  
ciones.

5 Incluso el Nuva Seal, la mejor composición de la téc-  
nica anterior, no consigue una retención tenaz del empaste  
debido a que menos del 50 % de los primeros molares tratados  
retiene completamente el empaste al cabo de 2 años. Por lo  
tanto, puede verse que ninguna composición de relleno de fi-  
suras o ningún método de tratamiento de los dientes (y espe-  
cialmente ninguna composición de relleno de fisuras catali-  
10 zada por peróxido de la técnica anterior) ha conseguido una  
retención tenaz a largo plazo. Por lo tanto, durante mucho  
tiempo se ha sentido la necesidad de un método de tratamien-  
to de los dientes y de una composición de empaste de picadu-  
ras y fisuras que fuera tenazmente retenida sobre los dientes  
15 durante un largo periodo de tiempo.

COMPENDIO DE LA INVENCION

20 Esta invención proporciona un método de tratamiento de  
los dientes para evitar la caries, que cubre la superficie  
del diente con una tenaz capa protectora de polímero. Esta  
invención proporciona además composiciones empastadoras de  
picaduras y fisuras que son especialmente útiles en este mé-  
todo. Sorprendentemente se ha encontrado que el método de la  
invención proporciona sobre la superficie del diente una pe-  
lícula protectora tenaz y de larga duración.

25 El método de la invención comprende las siguientes  
etapas:

- 1) separar las películas superficiales, si es necesario, lim-  
piando el diente que ha de ser tratado;
- 2) atacar la superficie del diente con una solución de ataque  
30 que se describirá más adelante;

- 1 3) limpiar la superficie atacada del diente para eliminar la  
solución de ataque y los residuos;
- 4) secar la superficie atacada del diente;
- 5) recubrir la superficie del diente atacada y seca con una  
5 capa polimérica dura y tenazmente adherente por aplicación  
a dicha superficie atacada y seca del diente de una gota  
de un material monomérico polimerizable líquido en el que  
está disuelto un catalizador del tipo de peróxido para di-  
cho material y un acelerante para dicho catalizador, sien-  
do el material monomérico polimerizable líquido por lo me-  
10 nos un miembro seleccionado entre el grupo formado por mo-  
nómeros acrílicos y metacrílicos polimerizables líquidos  
y teniendo dicho material monomérico polimerizable líquido  
un ángulo de contacto con respecto a la superficie ataca-  
15 da y seca del diente inferior a  $10^\circ$  y una viscosidad Brook-  
field de hasta unos 1200 centipoises, con lo que dicho ma-  
terial monomérico polimerizable líquido es obligado a  
fluir sobre dicha superficie del diente y
- 6) mantener seca la superficie del diente hasta que el mate-  
20 rial monomérico se ha polimerizado formando una capa pro-  
tectora, dura y tenaz.

25 Los materiales monoméricos polimerizables líquidos ade-  
cuados son, por ejemplo, los de la patente de Lee y colabora-  
dores antes citada y los sistemas ligantes descritos en la pa-  
tente de Gander y colaboradores a la que nos hemos referi-  
do antes.

30 Los dientes acumulan una película superficial que, jun-  
to con las placas, es habitualmente limpiada a intervalos re-  
gulares. Si el diente que ha de ser tratado contiene esta pe-  
lícula superficial sobre él, entonces es preferible eliminar-

1 la por cualquier procedimiento de limpieza conocido antes  
de la etapa de ataque. En algunos casos, sin embargo, el pro-  
pio proceso de ataque puede limpiar suficientemente la super-  
ficie del diente.

5 Una solución de ataque adecuada para uso en el método  
de la invención es la constituida por ácido fosfórico acuoso  
al 35 %, ácido fosfórico acuoso al 50 % y similares. Aunque  
se prefieren estas soluciones de ataque, se considera en es-  
ta invención el uso de cualquier solución que ataque eficaz-  
mente a los dientes.

10 La superficie del diente atacada es preferiblemente lim-  
piada enjuagando la boca con agua pero también pueden utili-  
zarse otros tipos de limpieza tales como enjugado, frotado y  
similares.

15 El solicitante cree, sin pretender quedar ligado por  
ninguna teoría, que las buenas propiedades de mojado y visco-  
sidad del material monomérico aplicado en este método son en  
gran parte responsables de la retención tenaz del mismo so-  
bre el diente. En este método pueden utilizarse con éxito com-  
posiciones que presentan un ángulo de contacto con respecto a  
20 la superficie atacada y seca del diente inferior a  $10^\circ$ , medi-  
da a  $25^\circ\text{C}$  y a la humedad ambiente con un goniómetro Rame-Hart  
NRL y una viscosidad Brookfield de hasta unos 1200 centipoises,  
medida a  $25^\circ\text{C}$  y 100 rpm con un husillo n° 2. Las composiciones  
25 útiles en este método tienen preferiblemente un ángulo de con-  
tacto inferior a  $5^\circ$ , medido como antes, inmediatamente des-  
pués de su aplicación a la superficie atacada y seca del diente.  
Se sobreentiende que el ángulo de contacto real de estas com-  
posiciones preferidas es muy próximo a  $0^\circ$  pero que los ángulos  
30 de contacto inferiores a  $5^\circ\text{C}$  no pueden medirse con facilidad.

1 El solicitante cree además que el tiempo de solidificación de las composiciones de esta invención debe estar comprendido preferiblemente entre unos 40 y unos 90 segundos para dar una retención tenaz sobre el diente.

5 Se considera que el material monomérico puede ser aplicado a la superficie del diente con un cuentagotas, una varilla de vidrio, un pincel o cualquier otro dispositivo adecuado.

10 Una composición empastadora de picaduras y fisuras preferida para uso en este método es la composición empastadora para picaduras y fisuras, catalizada por peróxidos, que contiene BIS-GMA, dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDM), un catalizador próxido y un acelerante para dicho catalizador. Esta composición presenta una buena solidificación superficial y una retención tenaz a largo plazo sobre el diente.

15 Este monómero BIS-GMA es el derivado de metacrilato de glicidilo del bis-fenol A, más exactamente: 2,2-bis(4-(3-metacriloxi-2-hidroxipropil)fenil)propano.

20 También pueden incluirse en la composición el monómero dimetacrilato de bis-fenol A (BADM), preferiblemente hasta unas 3 partes en peso de BADM por cada 9 partes de BIS-GMA y todavía mejor alrededor de 1 parte en peso de BADM por cada 9 partes de BIS-GMA.

25 Las composiciones empastadoras de picaduras y fisuras preferidas en esta invención deben presentar un tiempo de solidificación alrededor de 40 a 90 segundos. Por lo tanto, la identidad y las cantidades de catalizador peróxido, acelerante amínico y estabilizante (si se utiliza alguno) deben ser  
30 ajustadas de manera que se obtenga un tiempo de solidificación dentro del intervalo deseado. Es sabido en el campo de

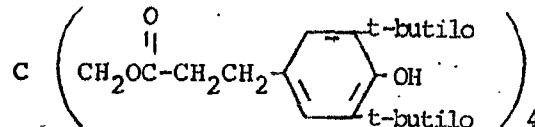
1 las restauraciones dentales que el tiempo de solidificación  
puede ser aumentado por adición de estabilizantes. Se con-  
sidera que pueden utilizarse hasta dos o tres veces las canti-  
dades preferidas de catalizador peróxido y acelerante amíni-  
5 co, hasta el límite de solubilidad de cada uno de ellos en  
la mezcla monomérica polimerizable líquida. Si se emplea una  
gran cantidad de uno de estos dos, la cantidad del otro pue-  
de ser correspondientemente menor para mantener el tiempo de  
solidificación dentro del intervalo deseado. Si se agregan  
10 estabilizantes, las cantidades de acelerante y catalizador  
pueden ser aumentadas para mantener el tiempo de solidifica-  
ción dentro del intervalo deseado.

Se considera que puede utilizarse cualquier acelerante  
de la técnica anterior siempre que el tiempo de solidifica-  
15 ción de la composición resultante esté dentro de los límites  
establecidos. El acelerante preferido es un miembro seleccio-  
nado entre el grupo formado por N,N-bis(2-hidroxietil)-4-me-  
tilanilina y N,N-bis(2-hidroxietil)-3,4-dimetilanilina y el  
acelerante más preferido es la N,N-bis(2-hidroxietil)-3,4-di-  
20 metilanilina.

Aunque el catalizador peróxido preferido para las compo-  
siciones de esta invención es el peróxido de benzóilo, se con-  
sidera que pueden emplearse otros catalizadores del tipo de  
peróxido siempre que el tiempo de solidificación de la compo-  
25 sición esté dentro de los límites deseados. Debido a que las  
composiciones de la invención son catalizadas por peróxidos,  
se eliminan los inconvenientes de la catálisis por ultravio-  
leta.

Pueden agregarse estabilizantes al material, si se de-  
30 sea, para inhibir su polimerización prematura durante el alma-

1 cenamiento o para ajustar el tiempo de solidificación. Estos  
estabilizantes son generalmente terminadores de la reacción  
de la cadena por radicales libres como, por ejemplo, un fenol  
sustituído, ilustrado por p-metoxifenol, 2,5-di-t-butil-4-me-  
5 tilfenol (conocido como BHT), un compuesto de fórmula



10 (vendido por Geigy Chemical Company bajo el nombre de Irganox  
1010) y similares.

Una composición más preferida de la invención con-  
tiene alrededor de 40 a 60 partes en peso de BIS-GMA, aire-  
dedor de 60 a 40 partes en peso de TEGDM, alrededor de 1,0 a  
15 3,0 partes en peso de N,N-bis(2-hidroxietyl)-4-metilani-  
lina y alrededor de 0,5 a 1,5 partes en peso de peróxido de ben-  
zoílo. Una composición más preferida de este tipo contie-  
ne alrededor de 40 a 60 partes en peso de una mezcla de 9 par-  
tes en peso de BIS-GMA y hasta unas 3 partes y preferiblemen-  
20 te alrededor de 1 parte en peso de BADM, alrededor de 60 a  
40 partes de TEGDM, alrededor de 1,0 a 3,0 partes en peso de  
N,N-bis(2-hidroxietyl)-4-metilani-  
lina y alrededor de 0,5 a  
1,5 partes en peso de peróxido de benzoílo.

25 La composición más preferida de esta invención contie-  
ne todos los materiales indicados en cualquiera de los casos  
anteriores, a excepción de que se utilizan alrededor de 0,6  
a 1,8 partes en peso de N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,4-dimetilani-  
lina en lugar de la N,N-bis(2-hidroxietyl)-4-metilani-  
lina allí utilizada.

30 Se sobreentiende que las composiciones anteriores se

1 preparan preferiblemente como dos composiciones independien-  
tes, una contiene el catalizador y nada de acelerante y la  
otra que contiene el acelerante y nada de catalizador. Cada  
5 uno de estos materiales debe contener preferiblemente una  
cantidad idéntica de monómero polimerizable y diferir sola-  
mente en la presencia del peróxido o del acelerante amínico  
en la cantidad de estabilizante. Estas dos composiciones inde-  
pendientes pueden ser combinadas después para formar las com-  
10 posiciones empastadoras de picaduras y fisuras de la invención,  
que más tarde se aplican a los dientes. Estas composiciones  
separadas también se consideran parte de esta invención.

Las composiciones preferidas de acelerante y cataliza-  
dor de la invención son idénticas a las composiciones prefe-  
ridas antes descritas a excepción de que cada una de ellas  
15 contiene solamente el acelerante o el catalizador (y está  
prácticamente exenta del otro) y contiene el doble de la can-  
tidad anteriormente descrita (v.g., alrededor de 1,0 a 3,0 par-  
tes en peso de peróxido de benzóilo en lugar de alrededor de  
0,5 a 1,5 partes).

20 La práctica de esta invención es ilustrada mediante los  
siguientes ejemplos, que se dan con fines ilustrativos sola-  
mente y no para limitar la invención a los mismos. Todas las  
partes se dan en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

25 Se preparan dos composiciones mezclando los siguientes  
ingredientes:

	<u>A</u>	<u>B</u>
BIS-GMA:BADM 90:10	45,00	45,00
TEGDM	55,00	55,00
BHT (estabilizante)	0,05	0,15
30 Peróxido de benzóilo		2,00
N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,4-dimetilanilina	2,40	



1 4) Se preparó el diente que había que tratar atacándolo con una solución acuosa al 35 % de ácido fosfórico y enjuagando con agua y después se secó y bloqueó con rollos de algodón.

5 5) Se aplicó el empaste en forma de una gota, se dejó fluir sobre la superficie del diente y después se dejó solidificar.

10 El estado de los 304 pares de dientes (304 tratados y 304 de control), 6 meses después del tratamiento, se encuentra en la siguiente tabla.

TABLA I

Estado de los pares tratado-control al cabo de 6 meses

	<u>Dientes superiores</u>	<u>Dientes inferiores</u>	<u>Total</u>
15 Ambos dientes sanos	138	94	232
Ambos dientes cariados	1	0	1
Tratado sano, control cariado	32	38	70
Tratado cariado, control sano	0	1	1
20 Beneficio neto	32	37	69
Porcentaje de eficacia	-	-	97,2 %

25 La tabla ilustra que la eficacia de la composición de la invención en la prevención de la caries es del 97,2 % (beneficio neto dividido por el número de dientes de control cariados). De los 304 dientes tratados, 296 (97,4 %) retuvieron por completo el empaste. De los 8 dientes que perdieron el empaste, ninguno lo perdió por completo y 7 de ellos eran dientes superiores.

EJEMPLO 4

30 Se realizó un estudio comparativo (0766-01-18) de la

1 retención de la composición del Ejemplo 2 y Nuva Seal sobre  
385 niños de 7 años de edad o menos, siguiendo el procedi-  
5 miento del Ejemplo 3, a excepción de que el Nuva Seal fué apli-  
cado a pincel sobre la superficie del diente. Todos los ni-  
ños tenían por lo menos un par de primeros molares homólo-  
gos sanos, seleccionándose un miembro de cada par al azar  
para el tratamiento con Nuva Seal o con la composición del  
Ejemplo 2 y sirviendo el otro como control. Las siguientes  
10 tablas describen los resultados obtenidos un año después  
del tratamiento por examen de 300 niños (145 con Nuva Seal  
y 155 con la composición del Ejemplo 2) y 576 pares de dien-  
tes (237 con Nuva Seal y 239 con la composición del Ejem-  
plo 2).

TABLA II

Retención del empaste

	<u>Retención completa</u>	<u>Retención parcial</u>	<u>No hay retención</u>
Nuva Seal	83,5 %	10,6 %	5,9 %
Ejemplo 2	94,6 %	2,5 %	2,9 %

TABLA IIIa

Estado de los pares Nuva Seal-Control

	<u>Dientes su- periores</u>	<u>Dientes in- feriores</u>	<u>Total</u>
Ambos dientes sanos	93	108	201
Ambos dientes cariados	1	1	2
25 Trado sano, control ca- riado	22	8	30
Tratado cariado, control sano	1	3	4
Beneficio neto	21	5	26
30 Porcentaje de eficacia	91,3	55,6	81,2

1

TABLA IIIb

Estado de los pares Ejemplo 2-Control

	<u>Dientes su- periores</u>	<u>Dientes in- feriores</u>	<u>Total</u>	
5	Ambos dientes sanos	90	103	193
	Ambos dientes cariados	3	4	7
	Tratado sano, control ca- riado	25	14	39
	Tratado cariado, control sano	0	0	0
10	Beneficio neto	-25	-14	-39
	Porcentaje de eficacia	89,3	77,8	84,8

15

Puede observarse en las tablas anteriores que la composición del Ejemplo 2 presenta una retención completa superior en 11 unidades por ciento a la del Nuva Seal y un mayor porcentaje de eficacia, especialmente para los dientes inferiores. Debe observarse que existe una relación importante entre la retención completa y la prevención de la caries a largo plazo que este estudio no pone de manifiesto claramente debido al corto periodo utilizado.

20

EJEMPLO 5

Se preparan dos composiciones mezclando los siguientes ingredientes:

25

	<u>A</u>	<u>B</u>
BIS-GMA:BADM 90:10	74	
TEGDM	23,5	100
Acido metacrílico	1,0	
Peróxido de benzofilo		1,2
N,N-bis(2-hidroxietil)-4-metilanilina	1,5	

30

Se mezclan 3 partes de composición A y 2 partes de composición B y se aplican a un diente atacado seco. El mate-

1 rial solidificado presenta buen curado superficial y una retención tenaz al diente como se demuestra en el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 6

5 Se realizó un estudio (0766-01-12) de la retención de la composición del Ejemplo 5 y su eficacia en la prevención de la caries dental sobre 24 niños de 6 a 7 años de edad, siguiendo el procedimiento del Ejemplo 3. Todos los niños tenían por lo menos un par de primeros molares homólogos sanos, siendo seleccionado un miembro de cada par al azar para ser tratado y sirviendo el otro como control.

10

El estado de los dientes examinados a intervalos después del tratamiento se encuentra en la siguiente tabla.

TABLA IV

15

	<u>3 meses</u>	<u>12 meses</u>	<u>18 meses</u>	<u>30 meses</u>
Número de pares examinados	22	22	22	19
Retención completa	21	21	20	17
Retención parcial	1	0	1	1
No hay retención	0	1	1	1
20 Ambos dientes sanos	10	7	4	3
Ambos dientes cariados	0	1	2	2
Tratado sano, control cariado	12	14	16	14
Tratado cariado, control sano	0	0	0	0
Beneficio neto	12	14	16	14
25 Porcentaje de eficacia	100 %	93,3 %	88,9 %	87,5 %

25

La tabla indica que el 89,5 % de los primeros molares tratados retenían completamente la composición del Ejemplo 5 al cabo de 2 años y medio y que su porcentaje de eficacia en la prevención de la caries durante el mismo periodo de tiempo fué del 87,5 %.

30

EJEMPLO 7

Se prepararon dos composiciones mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>A</u>	<u>B</u>
BIS-GMA	40,00	40,00
TEGDM	60,00	60,00
BHT (estabilizante)	*	*
Peróxido de benzoílo		2,00
N,N-bis(2-hidroxietil)-3,4-dimetil-anilina	2,40	

\* Cantidades de estabilizante para dar un tiempo de solidificación de 40-90 segundos.

Se mezclan pesos iguales de la composición A y de la composición B y se aplican a un diente atacado en seco. El material solidificado presenta buen curado superficial y una retención tenaz al diente.

EJEMPLO 8

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 7 pero empleando 4,00 partes de N,N-bis(2-hidroxietil)-4-metilanilina en lugar de la N,N-bis(2-hidroxietil)-3,4-dimetilanilina allí utilizada, se preparan las dos composiciones correspondientes. El material solidificado preparado mezclando pesos iguales de ambas composiciones presenta buen curado superficial y una retención tenaz al diente.

EJEMPLO 9

Se preparan dos composiciones mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>A</u>	<u>B</u>
1		
BIS-GMA	60,00	60,00
TEGDM	40,00	40,00
BHT (estabilizante)	*	*
5		
Peróxido de benzofl		2,00
N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,4-dimetil-anilina	2,40	

\* Cantidades de estabilizante para dar un tiempo de solidificación de 40-90 segundos.

Se mezclan entre sí pesos iguales de composición A y composición B y se aplican a un diente atacado seco. El material solidificado presenta buen c u r a d o superficial y una retención tenaz al diente.

EJEMPLO 10

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 9 pero empleando 4,00 partes de N,N-bis(2-hidroxietyl)-4-metil-anilina en lugar de la N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,4-dimetil-anilina allí utilizada, se preparan las dos composiciones correspondientes. El material solidificado preparado mezclando pesos iguales de las dos composiciones presenta buen c u r a d o superficial y una retención tenaz al diente.

EJEMPLO 11

Se preparan dos composiciones mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>A</u>	<u>B</u>
25		
BIS-GMA:BADM 90:10	40,00	40,00
TEGDM	60,00	60,00
BHT (estabilizante)	*	*
Peróxido de benzofl		2,00
30		
N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,4-dimetil-anilina	2,40	

1 \* Cantidades de estabilizante para dar un tiempo de solidificación de 40-90 segundos.

Se mezclan entre sí pesos iguales de composición A y composición B y se aplican a un diente atacado seco. El material solidificado presenta buen c u r a d o superficial y una retención tenaz al diente.

EJEMPLO 12

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 11 pero empleando 4,00 partes de N,N-bis(2-hidroxietil)-4-metilanilina en lugar de la N,N-bis(2-hidroxietil)-3,4-dimetilanilina allí empleada, se preparan las dos composiciones correspondientes. El material solidificado preparado mezclando pesos iguales de ambas composiciones presenta buen c u r a d o superficial y una retención tenaz al diente.

15 EJEMPLO 13

Se preparan dos composiciones mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>A</u>	<u>B</u>
BIS-GMA:BADM 90:10	60,00	60,00
TEGDM	40,00	40,00
20 BHT (estabilizante)	*	*
Peróxido de benzóilo		2,00
N,N-bis(2-hidroxietil)-3,4-dimetilanilina	2,40	

\* Cantidades de estabilizante para dar un tiempo de solidificación de 40-90 segundos.

25 Se mezclan entre sí pesos iguales de composición A y composición B y se aplican al diente atacado seco. El material solidificado presenta buen c u r a d o superficial y una retención tenaz al diente.

EJEMPLO 14

30 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 13 pero em-

1 pleando 4,00 partes de N,N-bis(2-hidroxietil)-4-metilanilina  
 en lugar de la N,N-bis(2-hidroxietil)-3,4-dimetilanilina  
 allí utilizada, se preparan las dos composiciones correspon-  
 dientes. El material solidificado preparado mezclando pesos  
 5 iguales de las dos composiciones presenta buen curado  
 superficial y una retención tenaz al diente.

EJEMPLO 15

Se preparan dos composiciones mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>A</u>	<u>B</u>
BIS-GMA:BADM 90:10	45,00	45,00
TEGDM	55,00	55,00
BHT (estabilizante)	*	*
Peróxido de benzoflona		3,00
15 N,N-bis(2-hidroxietil)-3,4-dimetilanilina	1,40	

\* Cantidades de estabilizante para dar un tiempo de solidificación de 40-90 segundos.

Se mezclan entre sí pesos iguales de la composición A y de la composición B y se aplican a un diente atacado seco. El material solidificado presenta buen curado superficial y una retención tenaz al diente.

EJEMPLO 16

25 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 15 pero empleando 2,50 partes de N,N-bis(2-hidroxietil)-4-metilanilina en lugar de la N,N-bis(2-hidroxietil)-3,4-dimetilanilina allí utilizada, se preparan las dos composiciones correspondientes. El material solidificado preparado mezclando pesos iguales de las dos composiciones presenta buen curado superficial y una retención tenaz al diente.

30

1

EJEMPLO 17

Se preparan dos composiciones mezclando los siguientes ingredientes:

5

	<u>A</u>	<u>B</u>
BIS-GMA:BADM 90:10	45,00	45,00
TEGDM	55,00	55,00
BHT (estabilizante)	*	*
Peróxido de benzoflo		1,00
N,N-bis(2-hidroxietil)-3,4-dimetil-anilina	3,20	

10

\* Cantidades de estabilizante para dar un tiempo de solidificación de 40-90 segundos.

Se mezclan entre sí pesos iguales de composición A y composición B y se aplica a un diente atacado seco. El material solidificado presenta buen curado superficial y una retención tenaz al diente.

15

EJEMPLO 18

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 17 pero empleando 6,00 partes de N,N-bis(2-hidroxietil)-4-metilanilina en lugar de la N,N-bis(2-hidroxietil)-3,4-dimetilanilina allí empleada, se preparan las dos composiciones correspondientes. El material solidificado preparado mezclando pesos iguales de las dos composiciones presenta buen curado superficial y una retención tenaz al diente.

20

EJEMPLO 19

Se preparan dos composiciones mezclando los siguientes ingredientes:

25

30

	<u>A</u>	<u>B</u>
1		
	45,00	45,00
	55,00	55,00
	*	*
5		3,00
	3,20	

\* Cantidades de estabilizante para dar un tiempo de solidificación de 40-90 segundos.

Se mezclan pesos iguales de composición A y composición B y se aplican a un diente atacado seco. El material solidificado presenta buena adherencia superficial y una retención tenaz al diente.

EJEMPLO 20

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 19 pero empleando 6,00 partes de N,N-bis(2-hidroxietyl)-4-metil-anilina en lugar de la N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,4-dimetilanilina allí utilizada, se preparan las dos composiciones correspondientes. El material solidificado preparado mezclando pesos iguales de las dos composiciones presenta buena adherencia superficial y una retención tenaz al diente.

EJEMPLO 21

Se preparan dos composiciones mezclando los siguientes ingredientes:

	<u>A</u>	<u>B</u>
25		
	45,00	45,00
	55,00	55,00
	*	*
		1,00
30	1,40	

1 \*Cantidades de estabilizante para dar un tiempo de solidificación de 40-90 segundos.

5 Se mezclan entre sí pesos iguales de composición A y composición B y se aplican a un diente atacado seco. El material solidificado presenta buen curado superficial y una retención tenaz al diente.

EJEMPLO 32

10 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 21 pero empleando 2,50 partes de N,N-bis(2-hidroxiethyl)-4-metilanilina en lugar de la N,N-bis(2-hidroxiethyl)-3,4-dimetilanilina allí utilizada, se preparan las dos composiciones correspondientes. El material solidificado preparado mezclando pesos iguales de las dos composiciones presenta buen curado superficial y una retención tenaz al diente.

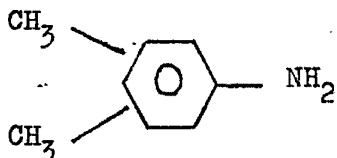
15 Los ejemplos anteriores se han dado con fines ilustrativos solamente y no para limitar el alcance de esta invención que está definido por las reivindicaciones del apéndice.

20 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

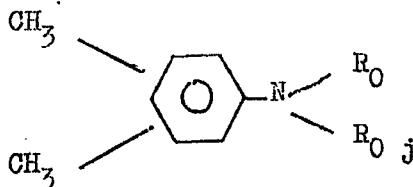
REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para la preparación de un material restaurador dental, útil para el rellenado de picaduras y fisuras con objeto de evitar la formación de caries dentales, dotado de características mejoradas de retención, caracterizado dicho procedimiento porque comprende:

a) hacer reaccionar



1 con un compuesto de fórmula  $\text{Br R}_0$  donde  $\text{R}_0$  representa  $(\text{CH}_2)_n$   
5  $\text{CH}$  y donde  $n$  es 2,3 o 4 para dar un acelerante de fórmula:



10 b) hacer reaccionar un haluro de acilo con un peróxido de metal alcalino para formar un catalizador peróxido diacilo; y  
15 c) combinar dicho catalizador y dicho acelerante con un monomero líquido de polimerizable para formar un material monómero polimerizable líquido donde las cantidades de dicho catalizador y dicho acelerante en dicho material monómero polimerizable líquido son suficientes para provocar la correspondiente reacción de polimerización de dicho monómero polimerizable líquido y proporcionar una  
20 composición que tiene un ángulo de contacto con respecto a la superficie atacada y seca del diente de menos de  $10^\circ$  y una viscosidad de Brookfield de hasta unos 1200 centipoises aproximadamente.

25 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el material monomérico polimerizable líquido tiene un tiempo de solidificación de 40 a 90 segundos aproximadamente.

30 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el material monomérico polimerizable líquido contiene alrededor de 40 a 60 partes en peso de una combinación de BIS-GMA y de 0 a unas 3 partes en peso de BADM por cada 9

1 partes de BIS-GMA y alrededor de 60 a 40 partes en peso  
de TEGDM.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de el catalizador peróxido es peróxido de benzoílo y el ace-  
5 lerante es N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,4-dimetilanilina.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de el peróxido de benzoílo se encuentra en una proporción  
de 0,5 a 2,0 partes en peso aproximadamente y la N,N-bis  
(2-hidroxietyl)-3,4-dimetilanilina se encuentra en una pro-  
10 porción de 0,5 a 2,0 partes en peso aproximadamente.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de el catalizador peróxido es peróxido de benzoílo y el ace-  
lerante es N,N-bis(2-hidroxietyl)-4-metilanilina.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
15 de el peróxido de benzoílo se encuentra en una proporción  
de 0,5 a 1,5 partes en peso aproximadamente y la N,N-bis(2-  
hidroxietyl)-4-metilanilina se encuentra en una proporción  
de 1,0 a 3,0 partes en peso aproximadamente.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
20 de la composición comprende alrededor de 1 parte en peso de  
BADM por cada 9 partes de BIS-GMA.

9. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de el catalizador peróxido es peróxido de benzoílo y el ace-  
lerante es N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,4-dimetilanilina.

25 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de el peróxido de benzoílo se encuentra en una proporción de  
0,5 a 1,5 partes en peso aproximadamente y la N,N-bis(2-hi-  
droxietyl)-4-dimetilanilina se encuentra en una proporción  
de 0,6 a 1,8 partes en peso aproximadamente.

30 11. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-

1 de el catalizador peróxido es peróxido de benzoílo y el ace-  
lerante es N,N-bis(2-hidroxietil)-4-metilanilina.

5 12. Un procedimiento según la reivindicación 11, don-  
de el peróxido de benzoílo se encuentra en una proporción  
de 0,5 a 1,5 partes en peso aproximadamente y la N,N-bis(2-  
hidroxietil)-4-metilanilina está en una proporción de alre-  
dedor de 1,0 a 3,0 partes en peso.

10 13. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN MATERIAL RESTAURADOR  
DENTAL.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de veintinueve pá-  
ginas mecanografiadas.

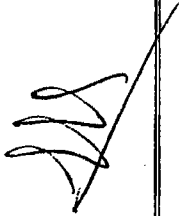
15

Madrid 15 de diciembre de 1976  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.



20

25



30