

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES (11) (21) (22)	NUMERO 484.221	(10) A1
	FECHA DE PRESENTACION 17-9-1.979	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y de acuerdo con el contenido de la Memoria adjunta.

(20) PRIORIDADES:	(22) FECHA	(23) PAIS
(31) NUMERO		

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	A61K 5/02, 5/06	

(24) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION COMPLEJA MEJORADA PARA RESTAURACION DENTAL".

(71) SOLICITANTE (ES)

COLGATE-PALMOLIVE COMPANY (U.S. Serial No. 929.069)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

300 Park Avenue, Nueva York, Nueva York 10022, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)

Samuel Cantor Temin.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ. (P.- 72.884)

lpm.

POOR QUALITY

1

FUNDAMENTO DEL INVENTOCAMPO DEL INVENTO

5

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar composiciones complejas para restauración dental, y particularmente, a la preparación de composiciones de esta clase en las que se emplea silicato de titanio como carga inorgánica finamente dividida.

10

DISCUSION DE LA TECNICA ANTERIOR

15

20

25

Las composiciones para restauración dental, generalmente en forma de mezclas muy cargadas de una matriz de resina orgánica polimerizable líquida y carga inorgánica en partículas finamente dividida, han alcanzado un gran éxito comercial y se emplean ampliamente en la práctica dental clínica. Básicamente, la mayor parte de las composiciones para restauración dental que han llegado a estar comercialmente disponibles o que están descritas en la bibliografía, se basan en el desarrollo del sistema descrito primeramente por Bowen en la patente de EE.UU. 3.066.112. En el sistema de carga directa o composición para restauración descrito por Bowen en esta patente, la matriz o aglutinante de resina orgánica polimerizable líquida es principalmente el producto de reacción de bisfenol A y metacrilato de glicidilo, denominado BIS-GMA, combinado preferiblemente con uno o más monómeros activos diferentes, denominados diluyentes reactivos, especialmente otros dimetacrilatos, por ejemplo dimetacrilato de trietilenglicol. El sistema también incluye un catalizador o iniciador de -

la polimerización, tal como por ejemplo peróxido de benzoilo y preferiblemente, también, para permitir que tenga lugar la polimerización en un período de tiempo razonable, un acelerador o activador de la polimerización tal como por ejemplo N,N-dimetil-p-toluidina. Una combinación particularmente atractiva de catalizador y acelerador es un hidropéroxido, más estable que el peróxido de benzoilo, y una tiourea sustituida, menos propensa a originar coloración que un acelerador de amina, como está descrito en la patente de EE.UU. 3.991.008. Otros ingredientes, tal como estabilizadores o absorbentes de UV pueden también estar presentes en asociación con los constituyentes polimerizables para aumentar la vida en almacenamiento y evitar de otra forma la degradación de las propiedades de la composición compleja para restauración. Aún más, estas composiciones complejas para restauración pueden incluir diversos colorantes o pigmentos para obtener varios tonos para adaptarse al color de la estructura del diente en la que ha de emplearse el material complejo para restauración.

Los materiales para restauración complejos se proporcionan generalmente para empleos comerciales como sistemas de múltiples envases, más típicamente un sistema de dos envases, siendo el más típico el sistema descrito en la patente de EE.UU. 3.926.906 de Lee y otros. En estos sistemas, los monómeros reactivos se proporcionan generalmente en forma de una pasta mezclada con la carga inorgánica inerte finamente dividida manteniéndose separadamente el diluyente reactivo y/o catalizador y/o activador de los ingredientes polimerizables o del diluyente reactivo.

Los materiales de carga inorgánica más comúnmente empleados son típicamente cuarzo cristalino o sílice amorfa, aunque también han sido descritos otros materiales, tal como por ejemplo, sílice obtenido por pirólisis de silicato de etilo, sílice cristalina, vidrio, alúmina de pirólisis y similares. También es práctica común tratar la carga o el aglutinante o ambos, con un agente de unión, tal como γ -metacriloxi-propil-trimetoxisilano, para mejorar la adhesión entre la matriz o aglutinante orgánico y las partículas de carga inorgánica inertes.

También se han sugerido otras cargas que tienen un coeficiente negativo de expansión térmica. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 3.503.128 sugiere el empleo de β -eucryptita, un silicato de litio y aluminio. El empleo de cargas de coeficientes de expansión térmica bajo o negativo es muy deseable con el fin de igualar más exactamente la composición resultante con la estructura del diente en términos de expansión térmica. En general, las restauraciones complejas que están muy cargadas con las partículas de carga inorgánica son más compatibles con la estructura del diente que las composiciones de restauración de resinas no cargadas empleadas anteriormente. Así, en la región pertinente de 0-60°C, el esmalte del diente tiene un coeficiente de expansión térmica de aproximadamente 11×10^{-6} (u 11 ppm), mientras que una resina no cargada tiene un valor de coeficiente de expansión térmica correspondiente de aproximadamente 80-100 ppm.

Sin embargo, las composiciones para restauración basadas en β -eucryptita y otras cargas con coeficientes de expansión térmica negativos o próximos a cero se carac-

terizan por defectuosas propiedades físicas y particularmente, baja resistencia a la compresión.

OBJETOS Y RESUMEN DEL INVENTO

5

Por consiguiente es un objeto del presente invento proporcionar una composición para restauración dental del tipo que comprende una mezcla de matriz aglutinante de resina polimerizable, líquida y una carga inorgánica inerte, sólida, finamente dividida que tiene un bajo coeficiente de expansión térmica sin pérdida de las propiedades físicas esenciales, tal como la resistencia a la compresión.

10

Es un objeto adicional del presente invento proporcionar una composición para restauración dental que sea de apariencia atractiva, es decir que tenga un índice de refracción y una translucidez comparable al esmalte de diente natural.

15

Es todavía un objeto adicional del presente invento proporcionar dicha composición para restauración dental que es fácil de emplear y manipular por un dentista.

20

Estos y otros objetos del presente invento se harán más evidentes de la descripción detallada siguiente y se proporcionan empleando silicato de titanio como la carga inorgánica inerte finamente dividida. Se ha encontrado ahora que las composiciones complejas para restauración dental que emplean silicato de titanio como carga tienen bajos coeficientes de expansión térmica, excelente translucidez, baja conductividad térmica y mejorada resistencia a la compresión.

25

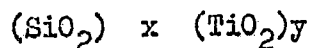
30

5 El aglutinante orgánico polimerizable puede ser cualquiera de los tipos empleados convencionalmente en composiciones para restauración dental, especialmente los basados en BIS-GMA y otros metacrilatos multifuncionales junto con los iniciadores o catalizadores convencionales y opcionalmente, compuestos aceleradores. Además, los pigmentos, absorbentes de UV y estabilizadores, así como otras partículas de carga finamente divididas inorgánicas e inertes pueden también estar presentes en las composiciones complejas.

10

DESCRIPCION DETALLADA Y REALIZACIONES PREFERIDAS

15 El silicato de titanio, también descrito como "sílice impurificada con titanio", tiene la fórmula química:



20 en la que $x = 85$ a 90 e $y = 10$ a 15 . El contenido de titanio está entre aproximadamente 4 a 6% en peso, preferiblemente alrededor de 5% en peso. Esto corresponde a valores de x e y de aproximadamente 87,5 y 12,5, respectivamente. El silicato de titanio se produce por condensación desde una forma de vapor por hidrólisis por llama y puede

25 adquirirse de Corning Glass Works como Corning H₂ 7971 ULE.

30 El silicato de titanio está comercialmente disponible en forma de objetos de formas grandes o como vidrio de desecho (grandes trozos) producido en el procedi-

miento de cortar el objeto voluminoso a un tamaño final. Para empleo en las composiciones de restauración dental de este invento, es necesario triturar el vidrio de desecho de silicato de titanio al tamaño de partícula medio deseado. Esto se consigue fácilmente por cualquier medio de trituración convencional, tal como por ejemplo un molino de bolas.

5
10 El coeficiente de expansión térmica de silicato de titanio es esencialmente cero en el intervalo de temperatura de 0 a 60°C, preferiblemente 0 a 100°C.

15 El silicato de titanio también se caracteriza por una dureza Knoop de aproximadamente 459 kg/mm² a una carga de 200 gramos que es mayor que la del vidrio de borosilicato, una densidad de aproximadamente 2,2 g/cm³, un índice de refracción de aproximadamente 1,48 y una conductividad térmica de aproximadamente 0,00313 calorías cm/cm². seg °C. Esta densidad es menor que la del cuarzo o la sílice y por consiguiente, se requiere menos peso de la carga para obtener una fracción de carga de volumen dado.

20 Preferiblemente, el silicato de titanio tiene una distribución de tamaño de partícula que varía desde por menos de una micra hasta no más de aproximadamente 10 micras. Preferiblemente, el silicato de titanio se tritura a un tamaño de partícula medio de aproximadamente 1,1 micras a 3,5 micras, más preferiblemente, entre 1,1 y 1,5 micras, como se determina por una medida de distribución de tamaño de partículas sedigráfica.

25
30 La carga de silicato de titanio está presente como al menos la proporción principal de la cantidad total de carga y preferiblemente, constituye desde aproximadamen-

te 65 a 100% de la cantidad total de carga y más preferiblemente, al menos alrededor de 70 a 100% de la carga total. Generalmente, la carga constituye desde aproximadamente 50% en peso hasta aproximadamente 90% en peso de la composición total, y preferiblemente alrededor de 65 a 85% en peso de la composición compleja total.

Cualquiera de las otras cargas convencionales pueden estar presentes en cantidades menores basadas en el peso total de carga. Representativo de dichos materiales adecuados son sílice, perlas de vidrio, óxido de aluminio, de pirólisis sílice, cuarzo de pirólisis o cristalino y similares. El tamaño de partícula de los materiales adicionales varía generalmente desde menor que una micra hasta aproximadamente 125 micras estando el tamaño de partículas medio en el intervalo de aproximadamente 1 a 20 micras y preferiblemente, desde aproximadamente 2 a aproximadamente 5 micras. Una carga mixta que contiene alrededor de 60-80 partes en peso de silicato de titanio y aproximadamente 40-20 partes en peso de sílice amorfa imparte una resistencia a la compresión especialmente elevada a la composición resultante. También, aunque las composiciones para restauración dental, cargadas con silicato de titanio de este invento poseen mayor opacidad a los rayos X que las composiciones que utilizan cargas de silicio convencionales, puede desearse incorporar cantidades menores de vidrio opaco a los rayos X u otros elementos que absorben rayos X a la carga de silicato de titanio.

Pueden usarse satisfactoriamente en este invento cualquiera de los sistemas aglutinantes de resina orgánicos y polimerizables líquidos convencionalmente disponibles

incluyendo monómeros polimerizables, diluyentes reactivos, catalizadores, aceleradores, absorbentes de UV, pigmentos y similares. Los monómeros polimerizables preferidos son los basados en BIS-GMA y otros di-, tri- y tetra-metaacrilatos y particularmente el sistema aglutinante, que está descrito por Bowen en la patente de EE.UU. Nº 3.066.112 antes mencionada. Otros sistemas monómeros polimerizables adecuados están descritos, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. números 3.179.623; 3.539.533; 3.730.947; 3.751.399; 3.766.132; 3.774.305; 3.835.090; 3.839.065; 3.845.009; 3.853.962; 3.860.556; 3.862.920; 3.882.609; 3.911.581; 3.923.740 y 3.928.280.

Cada una de estas patentes enseña sistemas monómeros polimerizables adecuados, junto con catalizadores y aceleradores adecuados y otros cuadyuvantes y aditivos convencionalmente empleados en composiciones complejas para restauración dental. Las descripciones de estas anterioridades deben considerarse por tanto incorporadas en la presente memoria como anterioridad. Se hace también referencia a la patente de Temin y otros, patente de EE.UU. Nº 3.991.008, para la descripción de un sistema catalizador redox que puede emplearse en el presente invento.

Además de los componentes anteriores de las composiciones complejas, se prefiere también utilizar un agente de unión para mejorar la adhesión de las partículas de carga inorgánica inerte con la matriz aglutinante. Para este fin, es convencional en la técnica emplear compuestos de órgano-silano etilénicamente insaturados tales como γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, triclorosilano de vinilo, trietoxisilano de vinilo, trimetoxisilano de vini-

lo, triacetoxisilano de vinilo y similares. Puede añadirse el agente de unión o agente clave al material de carga antes de mezclar la carga y la matriz polimerizable líquida o puede añadirse a la matriz líquida antes de la incorporación en ella de las partículas de carga.

Generalmente, la carga y el aglutinante se combinan en proporciones de alrededor de 1:1 a alrededor de 6:1, preferiblemente alrededor de 2:1 a alrededor de 5:1.

El catalizador y activador opcional se emplean cada uno generalmente en cantidades de 0,1 a 1,0% en peso basados en el peso de monómero o monómeros activos presentes. Sin embargo, pueden emplearse cantidades superiores o inferiores dependiendo de los monómeros y tipos de catalizadores o activador.

En cuanto a las composiciones complejas para restauración dental convencionales, las composiciones de este invento pueden proporcionarse convenientemente al dentista en el sistema llamado de dos envases, tal como se ha descrito en la patente de EE.UU. Nº 3.926.906. De acuerdo con el sistema de envasado descrito en esta patente, cada envase contienen los monómeros no polimerizados y cualquier diluyente reactivo y carga inorgánica, preferiblemente en la proporción presente en el producto final. Un envase contiene el iniciador o catalizador y el otro envase contiene el reductor o acelerador. Combinando porciones aproximadamente iguales de los dos envases, el catalizador y acelerador de cada uno reaccionan generando radicales libres, originando con ello la polimerización del sistema de resina polimerizable.

Cada una de estas patentes enseña monómeros po-

limerizables adecuados, diluyentes reactivos, catalizadores, aceleradores y otros coadyuvantes y aditivos convencionalmente empleados en composiciones complejas para restauración dental, para dichas aplicaciones y cargas dentales, cementos dentales y similares. Por consiguiente, las descripciones de estas anterioridades deben considerarse incorporadas en la presente memoria como anterioridad.

El empleo de la carga de silicato de titanio en partículas de acuerdo con este invento tiene las ventajas siguientes sobre las cargas típicas empleadas convencionalmente, tales como, cuarzo o los diversos tipos de sílice. Estas ventajas incluyen, por ejemplo, las excelentes propiedades estéticas de las composiciones y su capacidad para ser pigmentados en tonos igualados de diente deseables. Las composiciones tienen una translucidez similar al diente humano en apariencia y son más atractivas a los ojos. Las cargas de silicato de titanio no requieren ningún procedimiento de limpieza laborioso, mientras que otras cargas requieren generalmente un lavado con ácido para eliminar los cationes perjudiciales. El coeficiente de expansión térmica de las composiciones de este invento se aproximará mucho al de la estructura del diente, aunque proporcionando altas resistencias a la compresión, alcanzándose valores que se aproximan a la estructura de los dientes sanos. También, las composiciones de este invento que utilizan cargas de silicato de titanio tienen un bajo coeficiente de conductividad térmica, reduciendo con ello de modo similar la sensibilidad térmica y el daño pupal debido a la transferencia de calor durante la restauración. También, las cargas de silicato de titanio tienen una elevada dureza

-Knoop y una densidad relativamente baja requiriendo con ello un menor peso de carga para obtener una fracción de carga de volumen dado.

5 Este invento se describirá ahora por los ejemplos ilustrativos y no limitativos siguientes.

EJEMPLO 1

10 Una muestra de silicato de titanio vendida por Corning Glass Works, Corning, Nueva York como "No 7971 ULE" se molió en un molino de bolas a un tamaño medio de partícula de 3,2 micras. Este producto de silicato de titanio está descrito por Corning Glass Works como un vidrio de sílice amorfa sintético con un coeficiente de expansión térmica que es esencialmente cero en un intervalo de temperatura de 0 a 60°C. Se preparó una segunda muestra del mismo vidrio de desecho de silicato de titanio moliendo adicionalmente en un molino de bolas hasta un tamaño medio de partículas de 1,3 micras. En ambos casos, las medidas del tamaño de partícula se obtuvieron por medidas de sedigrafía.

15

20

25 Las composiciones para restauración dental se prepararon combinando 75% en peso de la carga de silicato de titanio con un aglutinante en fase líquida que tenía una mezcla en peso 1:1 de BIS-GMA y hexametildimetacrilato. La fase de aglutinante líquido contenía adicionalmente 5% en peso, basado en los monómeros totales, de γ -metacriloxipropiltrimetoxi-silano, un agente de unión, y 1% en peso basado en los monómeros totales de acetiltiourea, la porción reductora de iniciador redox.

30

A porciones de cada una de las pastas resultantes se añadió hidróxido de cumeno en una cantidad equivalente a 2% en peso de los monómeros. La mezcla se removió bien con espátula y a continuación se colocó en un molde cilíndrico. Se evaluaron entonces la resistencia a la compresión de las composiciones curadas mostrándose los resultados en la Tabla siguiente.

TABLA
EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULAS DE
SILICATO DE TITANIO SOBRE LAS RESISTENCIAS A
LA COMPRESION

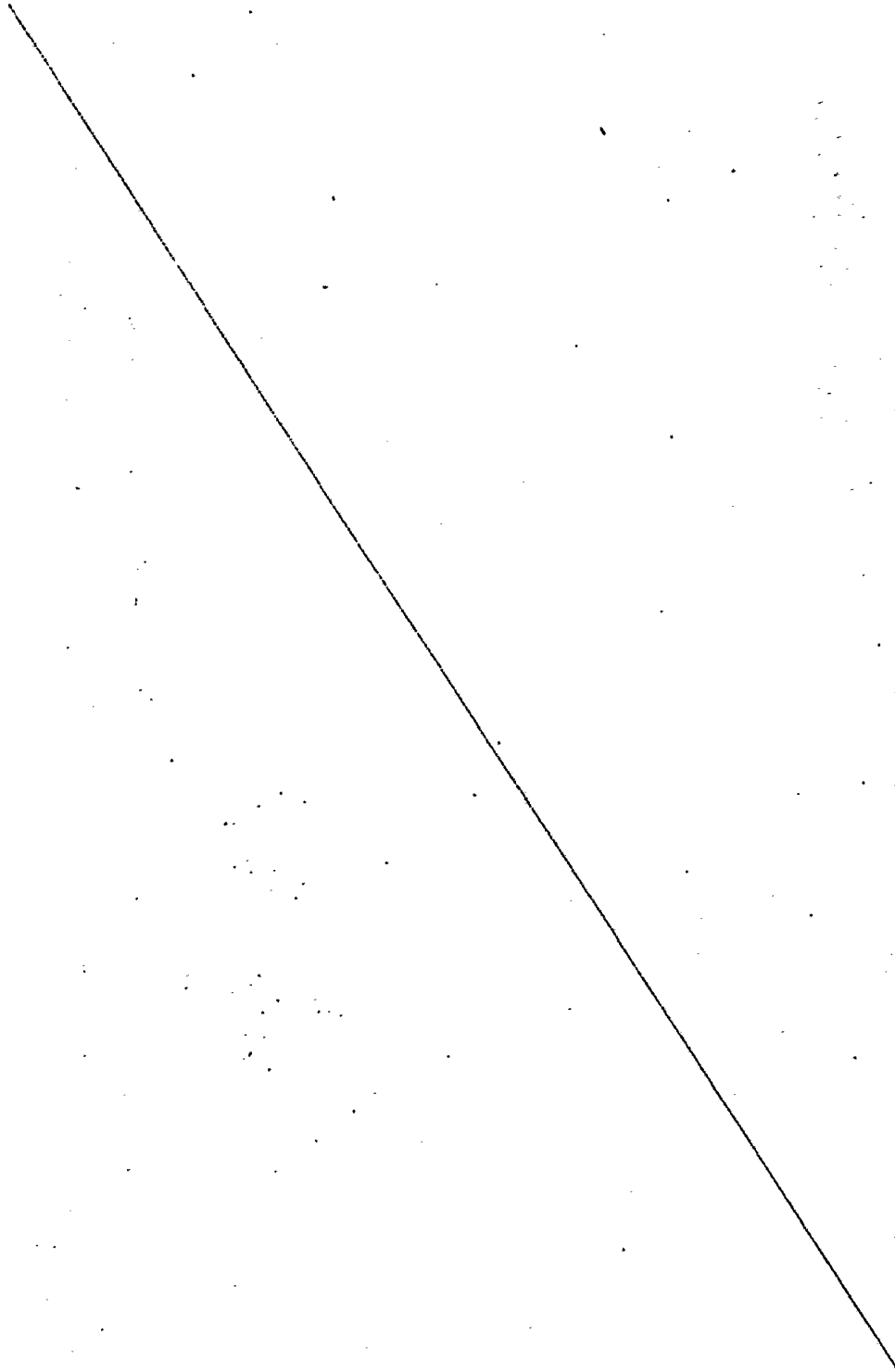
<u>Muestra</u>	<u>Tamaño medio de silicato de titanio (micra)</u>	<u>Resistencia a la compresión (kg/cm²)</u>
1	3,2	2737 ±
2	1,3	3318 ± 665

Se preparó una composición similar a la de la muestra 2, excepto que se sustituyó 25% de la carga de silicato de titanio por el mismo peso de sílice de tamaño de partícula medio de 2,3 micras. La composición con la carga mixta dió un valor de resistencia a la compresión de 3360 ± 252 kg/cm².

Ejemplo Comparativo 1

Empleando la fase de resina idéntica al Ejemplo 1, se preparó una composición utilizando 76% en peso de una sílice amorfa. Se ensayaron cilindros de la composición curada para determinar el coeficiente de expansión térmica empleando un analizador termomecánico. El coeficiente de

expansión térmica en el intervalo de 0-60°C era 39,4 ppm para la composición que contenía la carga de sílice amorfa. En contraste, el coeficiente de expansión térmica para la composición del Ejemplo 1 era 30,4 ppm.



REIVINDICACIONES

1
5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para preparar una composición compleja mejorada para restauración dental, que tiene un aspecto atractivo con un índice de refracción y una translucidez comparables al esmalte dental natural, procedimiento que comprende las operaciones de mezclar a fondo una carga inorgánica inerte finamente dividida y un sistema aglutinante de resina polimerizable líquida, estando constituida al
15 menos la parte principal de dicha carga inorgánica inerte finamente dividida por silicato de titanio, siendo la relación de carga a aglutinante de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 6:1 en peso; y someter la mezcla después a una
20 reacción de polimerización hasta alcanzar un estado curado.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la carga de silicato de titanio tiene un tamaño de partícula media en el intervalo de menos de aproximadamente 1 micra a aproximadamente 10 micras.

25 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la carga de silicato de titanio tiene un tamaño de partícula medio en el intervalo de aproximadamente 1,1 micras a aproximadamente 3,5 micras.

30 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la carga inorgánica inerte finamente dividida com-

1 prende al menos 65% en peso de silicato de titanio.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la carga inorgánica inerte finamente dividida consiste únicamente en silicato de titanio.

5 6ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION COMPLEJA MEJORADA PARA RESTAURACION DENTAL".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

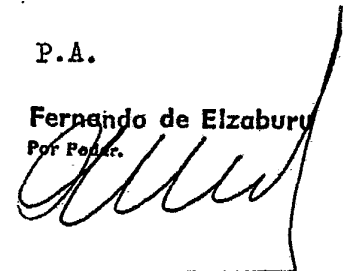
10 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

02 JUN. 1980

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.



15

20

25

C C F

30050 30