



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(10) ES	(11) NUMERO	(12) A1
	486.277	
(22) FECHA DE PRESENTACION	23-11-79	

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

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 28 50 916.2	24-11-78	República Federal Alemana

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

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PASTA SINTETICA PARA PROTESIS Y REPARACIONES DENTALES, A BASE DE METACRILATOS.

(71) SOLICITANTE (ES)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Michael Walkowiak, Dr. Wolfgang Podszun, Dr. Bernhard Leusner, Dr. Carlhans Süling, Dr. Hans-Hermann Schulz.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Ya se conoce en general el empleo de los materiales sintéticos como materiales para prótesis, coronas, puentes, dientes artificiales y rellenos dentales. Los materiales orgánicos para los rellenos dentales se emplean generalmente en forma de preparados de polímero y aglutinante polimerizable. Estas mezclas tienen, debido a su consistencia y pegajosidad, desventajas técnicas de aplicación y clínicas.

Los materiales orgánicos hasta ahora usuales son introducidos por empastado en la cavidad debido a su consistencia. Frecuentemente se extraen las masas introducidas por empastado, después de la introducción por empastado en la cavidad, de la pared de la cavidad por adherirse al instrumento de empastado. Este fenómeno, por regla general, no se puede detectar por el dentista y conduce, por lo tanto, a unos empastes incompletos no-parietales con las correspondientes desventajas conocidas.

En forma especialmente desventajosa repercute la incrementada pegajosidad de los materiales de relleno, hasta ahora conocidos, en las cavidades con múltiples superficies. Así, según se conoce por la técnica de relleno de amalgama, solo es posible rellenar impecablemente la cavidad cuando el material de relleno se introduce en porciones. En esta técnica de relleno se prensan primero pequeñas porciones parietalmente en los ángulos de las cavidades y solo a continuación se rellena la cavidad. Un modo de trabajo correspondiente no es posible con los materiales sintéticos hasta ahora conocidos.

Para compensar la alta merma por polimerización en los materiales de relleno hasta ahora usuales era necesario dejar que el material endureciera en porciones en la cavidad, una técnica que es muy lenta.

Otra desventaja de los materiales de relleno orgánicos hasta ahora conocido, era la mala adhesión con la pared de las cavidades. La adhesión no se pudo incrementar esencialmente mediante el empleo de una técnica de mordiente con ácido o la aplicación de puas de retención.

5

Mientras en el caso de rellenos de una sola superficie en la zona del frente del diente se logra la forma de la superficie mediante la aplicación de tiras de molde, presenta dificultades la formación de superficies oclusales con materiales que tengan una consistencia pegajosa. Así, con los materiales hasta ahora conocidos solo era posible una conformación en forma basta de las zonas de las superficies de masticación. Después del endurecimiento era, por lo tanto, generalmente necesario una conformación mediante instrumentos rotativos abrasivos y pulientes. Como es sabido, por regla general, no se pueden evitar aquí daños en las zonas de esmalte adyacentes. Las consecuencias de esto son distorsiones en el relieve de la superficie masticadora y, en algunos casos, perturbaciones oclusales.

10

15

20

25

30

Se ha intentado lograr la forma de superficie deseable mediante la producción de una consistencia "tallable". Sin embargo, esta propiedad "tallable" solo se presenta cuando ya se ha logrado un cierto grado de polimerización. Si el material de relleno se elabora en este estado, la superficie del relleno se puede agrietar o rajar, no pudiéndose excluir por lo tanto daños en el relleno. Estas grietas, producidas por el "tallado" pueden ser aberturas para los microorganismos y para los colorantes con la repercusiones conocidas. Además el trabajar materiales ya parcialmente polimerizados puede conducir a una interferencia en la polimerización.

Objeto de la invención son, por lo tanto, materiales dentales a base de materiales sintéticos orgánicos en forma pastosa en los cuales como mínimo una fase se compone de materiales sintéticos reticulados, finamente particulados, que contienen como mínimo un 50 % de ésteres del ácido metacrílico copolimerizado, y la segunda fase se compone de aglutinantes polimerizables, que contienen como mínimo un 50 % de ésteres del ácido metacrílico.

Sorprendentemente se ha descubierto que estas pastas, ante todo aquellas en las que los materiales sintéticos reticulados, finamente particulados, son perlas de polímero con un tamaño de partícula medio de 10 - 100 μ , son excelentemente adecuadas como material para el relleno dental.

Los materiales de la presente invención se pueden presentar en una consistencia que permite procesarlos tal y como es usual en la técnica de relleno de amalgama, es decir, que se pueden a) prensar y b) modelar.

Ref. a) Con los materiales según la presente invención se logra, debido a su consistencia no pegajosa, sólida, prensable, rellenar cavidades de una sola superficie y de varias superficies parietalmente en varias porciones. Debido a la propiedad especial del material no se forman capas cuando el relleno se efectúa en porciones, es decir, que las porciones individuales se unen homogéneamente unas con otras.

Después de la introducción en cada caso de una porción en la cavidad y prensarla o bien adaptarla ésta, sin variar su forma, se mantiene en el lugar, es decir, que tampoco se pueden deformar elásticamente. Los rellenos de las cavidades se pueden realizar además, debido a la especial consistencia, con así llamadas pistolas de amalgama, sin que el material

da relleno se separe de la pared de la cavidad o se quede adherido a la abertura de la pistola.

Ref.b)

Los materiales de la presente invención muestran una consistencia conformable por instrumentos ya directamente después del proceso de mezcla. Esta consistencia permite que, después del relleno de la cavidad, mediante instrumentos adecuados, por ejemplo, de material sintético o de metal, tal y como se emplean en la técnica de relleno de amalgama, se pueda moldear la forma de la superficie de masticación oclusal individual.

Los materiales dentales pastosos según la presente invención, a base de materiales sintéticos orgánicos, se transforman por endurecimiento en cuerpos sólidos que tienen la especial ventaja de podersa pulir bien.

Para la obtención de los materiales dentales según la presente invención se mezclan 40 - 80, preferentemente 50 - 75 partes en peso de material sintético reticulado, finamente particulado, 20 - 60, preferentemente 25 hasta 50 partes en peso de aglutinante polimerizable y 0,01 hasta 5 partes en peso de aditivos iniciadores hasta formar una pasta. Para facilitar la preparación de la pasta se pueden agregar inhibidores, agentes protectores contra la luz y/o hasta 5 partes en peso de ácido silícico amorfo. Para determinadas indicaciones puede ser conveniente agregar adicionalmente colorantes.

Como material sintético reticulado, finamente particulado, para los preparados pastosos según la presente invención son adecuados los polímeros reticulados sólidos, desmezados, convenientemente pulverulentos, que contienen como mínimo un 50 % de ésteres del ácido metacrílico copolimerizado, preferentemente metacrilato de metilo. El polímero reticu-

lado, finamente particulado, se puede presentar como polímero astillado, polímero de emulsión o, con especial preferencia, como polímero perlado, debiendo ascender el tamaño de partícula medio del polímero perlado preferentemente entre 10 y 100 μ . Como reticulantes son adecuados los compuestos de polivinilo copolimerizables con metacrilato de metilo, tales como por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol y divinilbenzeno, debiendo ascender la proporción en reticulador a un 2 hasta 35 % en peso de la mezcla de monómeros. Además del reticulador pueden estar copolimerizados ulteriores monómeros en el material de relleno orgánico, para, por ejemplo, influenciar el comportamiento de esponjamiento del material de relleno o modificar las propiedades mecánicas del material sintético dental endurecido.

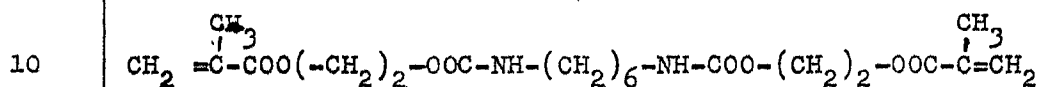
Bien adecuados para la preparación de las pastas son también los polímeros perlados con un diámetro medio de 10 hasta 200 μ de uno o varios metacrilatos y/o dimetacrilatos polimerizados con una viscosidad de 0,5 hasta 500 Pa.s y, preferentemente, hasta un 20 % en peso de uno o varios otros monómeros de vinilo.

Como ésteres del ácido metacrílico son adecuados aquellos de los alcoholes monovalentes y polivalentes, en caso dado, en mezcla con otros monómeros de vinilo, bajo la condición de que el contenido en ésteres del ácido metacrílico debiera ser como mínimo de un 50 %.

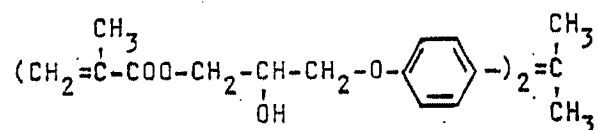
Como ésteres adecuados del ácido metacrílico sean mencionados, por ejemplo, los ésteres alifáticos y cicloalifáticos, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de ciclohexilo.

Especialmente bien adecuados son, además, los éste-

res de alcoholes polivalentes con un peso molécul ar de 190 - 10 000, especialmente los ésteres de alcoholes di- y trivalentes con un peso molécul ar en la zona de 190 hasta 800, tales como, por ejemplo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de neopentilglicol o trimetacrilato de trimetilolpropano, además, el uretano y los ureidopolimetacrilatos, que se obtienen por reacción de metacrilatos de hidroxialquilo ó bien metacrilatos de aminoalquilo con poliisocianatos, por ejemplo, el compuesto de fórmula



Pastas muy buenas se obtienen si como aglutinante se emplean, como mínimo en parte, compuestos del tipo Bis-GMA de fórmula



15 Masas de relleno dentales con buena consistencia y un alto nivel de resistencia mecánica se obtienen especialmente cuando como aglutinantes se emplean mezclas de distintos ésteres de ácido metacrílico, por ejemplo, mezclas de 20 - 70 partes en peso de Bis-GMA y 80 - 30 partes en peso de dimetacrilato de trietilenglicol.

20 Como aditivos iniciadores se pueden emplear los sistemas iniciadores usuales, es decir, sistemas suministradores de radicales, aniones o cationes que inicien una polimerización radical, aniónica o catiónica. En el caso de sistemas suminis-

tradores de radicales son especialmente adecuados los peróxidos o los compuestos azoicos alifáticos, por ejemplo, peróxido benzófico, peróxido laurofílico, dinitrilo de ácido azoisobutílico, que, generalmente, se emplean en cantidades de un 0,1 hasta 5 % en peso. Mientras el endurecimiento a temperatura más elevada se realiza solo por los peróxidos u otros iniciadores radicales, se necesita para endurecer a temperatura ambiente una adición de aceleradores, preferentemente de aminas aromáticas.

10 Aceleradores adecuados son las toluidinas N-N-sustituidas y las xilidinas, tales como N,N-dimetil-p-toluidina o N,N-Bis(2-hidroxietyl)-xilidina. Un buen endurecimiento se logra con una adición de amina de un 0,5 - 3 %. Una forma ventajosa de presentación para un sistema activado por peróxido/acelerador es la forma de 2 pastas, donde una pasta contiene el
15 iniciador radical y la otra el acelerador y el endurecimiento se inicia mediante mezcla de ambas partes.

También es un método muy bueno el endurecimiento empleando luz ultravioleta o luz visible bajo sensibilización adecuada. Fotoiniciadores adecuados son, por ejemplo, la benzofenona y sus derivados, la benzoina y sus derivados tales como
20 benzoinéter, antraquinonas y disulfuros aromáticos.

Ejemplo 1Preparación de un polímero perlado de metacrilato de metilo,
y dimetacrilato de etilenglicolPolimerización

- 5 Recipiente de reacción: autoclave de 6 litros de capacidad
con agitador de doble ancla
- Solución I : 2500 cc de agua destilada
- (solución dispersante : 500 cc de solución acuosa al 7,5 %
10 del copolímero de 1 parte en peso
de ácido metacrílico y 1 parte en
peso de metacrilato de metilo con el
pH = 6 y la viscosidad: 3650 cp
- Solución II : 690 g de metacrilato de metilo
60 g de dimetacrilato de etilenglicol
15 3,75 g de peróxido benzóilico
3,75 g de peróxido lauroílico.

20 Se presenta la solución I y se agita durante 5 minutos. Con el agitador parado se vierte, en una sola vez, la solución II y el autoclave se enjuaga con nitrógeno. A continuación se impulsan 5 bar de nitrógeno, se ajusta la velocidad del agitador a 400 rpm y se calienta a 80°C. Al iniciarse la reacción exotérmica se enfría tanto de manera que la temperatura se mantenga por debajo de 90°C. Se sigue agitando durante 2 horas a 80°C.

Elaboración

El preparado se extrae y se diluye con agua destilada a 10 litros. Después de agregar 180 g de ácido acético glacial se calienta durante 15 minutos a 90 - 100°C. El polímero perlado precipitado se separa por succión después de enfriar, se lava agitando 3 veces, cada una en 5 litros de agua destilada, y se seca a 60°C.

Rendimiento: 645 g

Diámetro medio de las perlas: 25 μ .

Ejemplo 2Preparación de un polímero perlado de metacrilato de metilo, divinilbenceno y etilvinilbenceno

Solución I	2250 cc de agua destilada
(solución dispersante)	750 cc de la solución al 7,5 % del copolímero según el ejemplo 1
Solución II	685 g de metacrilato de metilo
	106,5 g de divinilbenceno (al 60 % en etilvinilbenceno)
	3,75 g de peróxido benzofílico
	3,75 g de peróxido laurofílico

La polimerización y elaboración como en el ejemplo 1.

Rendimiento: 640 g,

Tamaño de partícula medio: aprox. 40 μ

Ejemplo 3Materiales dentales pastosos, según la invenciónA) Pasta de peróxido

- 320 g de polímero perlado según el ejemplo 1
5 112 g de Bis-GMA
(Nupol 46-4005 de la firma Freeman Chemical)
68 g de dimetacrilato de trietilenglicol
3,6 g de peróxido benzofónico

10 Los distintos componentes se introducen en una amasadora y se amasan intensamente durante 60 minutos aplicándose durante los últimos 10 minutos un vacío de aproximadamente 20 Torr. De esta manera se obtiene una masa moldeable de consistencia especialmente firme.

B) Pasta de amina

15 Polímero perlado, Bis-GMA y dimetacrilato de trietilenglicol se emplean en las mismas cantidades como para la pasta de peróxido (A) y se elabora. En lugar del peróxido se emplean, sin embargo, 3,6 g de N,N-Bis-(2-hidroxipropil)-3,5-dimetilanilina.

20 C) Masa pastosa para rellenar dientes

Partes iguales (por ejemplo, en cada caso 200 mg) de la pasta de amina y de peróxido se mezclan intensamente duran-

te 30 segundos. La mezcla obtenida es excelentemente adecuada como material para relleno de dientes. Endurece en pocos minutos con un encogimiento de polimerización reducido.

Ejemplo 4

5 Material dental pastoso, según la presente invención

Según el modo de trabajo del ejemplo 3 se prepara da, en cada caso,

330 g de polímero perlado según el ejemplo 2,

134 g de Bis-GMA,

10 66 g de dimetacrilato de trietilenglicol y

4 g de peróxido benzofínico ó bien 3 g de N,N-Bis-(2-hidroxi-
propil)-3,5-dimetilanilina,

una pasta de amina y una pasta de peróxido.

15 Este material se mezcla como el material del ejemplo 3. Se obtiene asimismo una mezcla que es excelentemente adecuada como material de relleno dental.

Ejemplo 5

Material dental pastoso, según la presente invención

20 Según el modo de trabajo indicado en el ejemplo 3 se prepara una mezcla pastosa de

300 g de polímero perlado según el ejemplo 1

112 g de Bis-GMA

68 g de dimetacrilato de trietilenglicol y
0,9 g de peróxido benzoílico.

5 Este material es adecuado para la fabricación de
dientes artificiales, se puede endurecer a temperatura más
elevada bajo conformación. Condiciones de endurecimiento ade-
cuadas son 130°C/10 minutos.

Ejemplo 6

Material dental pastoso, según la presente invención

10 Según el modo de trabajo indicado en el ejemplo 3 se
prepara una mezcla pastosa de

260 g de polímero perlado según el ejemplo 1
80 g de dimetacrilato de trietilenglicol
120 g de Bis-GMA y
4 g de benzoinisopropiléter.

15 Este material es excelentemente adecuado como mate-
rial de relleno dental. Endurece bajo irradiación con luz ul-
travioleta (lámpara Uviolite de la firma Espe) en el transcur-
so de 40 segundos en espesores de capa de 2,5 mm.

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son
susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren
su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de una pasta sintética para prótesis y reparaciones dentales, a base de metacrilatos, caracterizado porque, en una primera etapa, ésteres del ácido metacrílico o mezclas de como mínimo un 50 % en peso de ésteres del ácido metacrílico y ulteriores monómeros de vinilo, donde como mínimo un 2 % de los ésteres del ácido metacrílico y/o de los ulteriores monómeros de vinilo contienen 2 o más enlaces dobles, se hacen reaccionar bajo 10 agitación, según el procedimiento de polimerización en suspensión, a perlas de polímeros y, en una segunda etapa, el producto de la primera etapa se mezcla con aglutinantes polimerizables que contienen como mínimo un 50 % en peso de ésteres del ácido metacrílico de alcoholes mono- ó polivalentes, e 15 iniciadores del endurecimiento, mediante amasamiento hasta obtener una pasta, debiéndose mantener una proporción de 50 - 75 partes en peso del producto de la primera etapa, 25 - 50 partes en peso de aglutinante polimerizable y 0,1 - 5 partes en peso de iniciadores del endurecimiento.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque en la primera etapa la velocidad de agitación durante la polimerización en suspensión se selecciona de manera que se formen perlas de polímero con un tamaño de partícula medio de 10-100 μ .

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en la segunda etapa se emplea como aglutinante polimerizable como mínimo un 50 % en peso de éster del

ácido metacrílico con 2 o más enlaces dobles.

4.- Procedimiento para la obtención de pasta sintética para prótesis y reparaciones dentales, a base de metacrilatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 ENE. 1930

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

S. S. Firmado J. Suarez Diaz

