

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 814 253**

51 Int. Cl.:

**A61L 27/26** (2006.01)

**A61L 27/48** (2006.01)

**A61L 24/00** (2006.01)

**A61L 24/04** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2016 PCT/EP2016/077420**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2017 WO17081244**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2016 E 16801160 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3373991**

54 Título: **Material para prótesis de alta resistencia al impacto, transparente, con bajo contenido de MMA residual**

30 Prioridad:

**12.11.2015 DE 102015119539**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.03.2021**

73 Titular/es:

**KULZER GMBH (100.0%)  
Leipziger Strasse 2  
63450 Hanau, DE**

72 Inventor/es:

**HOHMANN, ALFRED y  
BUSCH, SUSANNE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 814 253 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Material para prótesis de alta resistencia al impacto, transparente, con bajo contenido de MMA residual

5 Es objeto de la invención un material de base para prótesis bicomponente autopolimizable, un kit que contiene el material y un procedimiento para su preparación, que comprende al menos un componente monomérico líquido (A) y al menos un componente en polvo (B), donde el material de base para prótesis contiene en los componentes (A), además de metacrilato de metilo, al menos un acriloloxi-carbamato sustituido con N-alqueno o N-alquilo, que tiene una masa molar menor que o igual a 250 g/mol, opcionalmente al menos un (met)acrilato de uretano al menos difuncional, al menos un monómero di, tri, tetra o multifuncional que no es un (met)acrilato de uretano, y opcionalmente partículas poliméricas con un tamaño de partícula primaria inferior a 800 nm, y el componente en polvo (B) comprende partículas poliméricas con al menos tres fracciones diferentes de tamaños de partícula y tanto (A) como (B) contienen al menos un iniciador o al menos un componente de un sistema de iniciador para la autopolimización.

15 Los materiales de base para prótesis autopolimerizables, también conocidos como materiales de base para prótesis de endurecimiento en frío presentan, frente a los sistemas de endurecimiento en caliente, la ventaja de un procesamiento más fácil y rápido. Sin embargo, los materiales de base para prótesis autopolimerizables presentan un contenido de metacrilato de metilo (MMA) residual más alto en los primeros días después de su preparación. La norma para materiales de base para prótesis de endurecimiento en frío permite hasta 4,5% en peso de contenido de MMA residual 48 horas después de la preparación. A pesar de esta limitación, siempre hay pacientes que reaccionan alérgicamente a sus prótesis.

20 Además, no existe hasta la fecha en el mercado ningún material de base para prótesis de endurecimiento en frío con elevadas propiedades de impacto, que cumpla los requisitos de una resistencia acrecentada al impacto según la norma DIN EN ISO 20795-1 y posea además, simultáneamente, una elevada transparencia y, por lo tanto, se pueda utilizar también para férulas de mordida.

25 PalaXpress Ultra posee una resistencia acrecentada a la rotura, pero por debajo de los valores de la norma. Este material tiene un contenido de MMA residual de 2,9% en peso y presenta solamente una transparencia mediana, inferior a 85%. Ivoclar ofrece, por ejemplo, el sistema SR Ivocap System, que tiene propiedades de alto impacto y presentaría un contenido de MMA residual de 2,2% en peso de contenido de MMA residual. Sin embargo, en este caso se trata de un polimerizado en caliente. La norma correspondiente prescribe un contenido máximo de 3% en peso de contenido de MMA residual para polimerizados en caliente. Una desventaja de este sistema es la necesidad de asumir un elevado precio de adquisición para el sistema Ivobase, sin el cual no se pueden procesar adecuadamente los Ivocaps. Además, existen materiales para prótesis de endurecimiento en frío con transparencia muy elevada, tales como, por ejemplo, PalaXpress. Tiene un contenido de MMA residual de 3,3% en peso, pero no posee una resistencia acrecentada a la rotura.

35 Los documentos EP1702633, WO2010051793 y EP2529762 describen materiales de base para prótesis bicomponentes autopolimerizables.

40 Existe la necesidad de una materia prima para prótesis que tolere, sin daños para el material, cargas breves tales como las cargas mecánicas breves y elevadas antes mencionadas, y posea al mismo tiempo las ventajas de un material sintético autopolimizable. A estas materias primas para prótesis se las denomina materias primas de alto impacto de endurecimiento en frío. Los requisitos para estas materias primas están descritos en la norma DIN ISO 20795-1. Desde hace años se encuentran en el mercado materiales de alto impacto, pero pertenecen exclusivamente al grupo de las materias primas para prótesis de endurecimiento en caliente.

45 Era misión de la invención proporcionar un material, en particular un material adecuado en el campo médico, preferiblemente un material de base para prótesis de polimerización en frío, que cumpliera y preferiblemente excediera las especificaciones de la norma DIN ISO 20795-1 en cuanto a tenacidad a la rotura. Además, el material debería presentar una transparencia claramente mejorada. Otra misión consistía en obtener un contenido de MMA residual en el material polimerizado muy bajo para un polimerizado en frío. Además, la misión consistía en que el material pudiera prepararse sin costosos aparatos adicionales, y en particular debería ser posible también un procesamiento sin aparatos adicionales especiales. Se debe poder procesar el material con técnicas y aparatos de tecnología dental típicos. Otra misión consistía en proporcionar una materia prima con alta tenacidad a la rotura, en particular una materia prima para prótesis con transparencia muy elevada.

50 Sorprendentemente, se ha hallado que con el material de base para prótesis bicomponente de la invención, que se puede obtener mezclando y polimerizando en las condiciones de una polimerización en frío o autopolimización el componente (A) y el componente (B), se puede obtener un material que reúne en un solo material una transparencia muy elevada, alta tenacidad a la rotura y bajo contenido de MMA residual (contenido de metacrilato de metilo residual) y, no obstante, puede procesarse fácilmente de manera análoga a un material sintético de endurecimiento en frío.

55 Es objeto de la invención el material de base para prótesis polimerizado, con un contenido de MMA residual conforme a la norma ISO 20795-1:2013 de 2,2% en peso como máximo, una tenacidad a la rotura, expresada como

factor máximo de la intensidad de esfuerzo, mayor que o igual a 2 MPa/m<sup>2</sup> y un trabajo total de rotura mayor que o igual a 1200 J/m<sup>2</sup>, que además posee una transparencia muy elevada, superior a 90%. Debido a su elevada transparencia, el material también es adecuado, por ejemplo, para férulas de mordida y plantillas de taladrado para trabajos de implante.

- 5 Es objeto de la invención un material de base para prótesis bicomponente autopolimerizable, en particular que se puede obtener mezclando al menos un componente monomérico líquido (A) y polimerizando en condiciones de autopolimerización, y al menos un componente en polvo (B), donde el material de base para prótesis comprende al menos un componente monomérico líquido (A) y al menos un componente en polvo (B), donde el componente (A) comprende
- 10 (i) al menos un metacrilato de metilo y, opcionalmente, al menos un éster de ácido (2-alkil)-acrílico que no es metacrilato de metilo,
- (ii) al menos un acrililoixi-carbamato sustituido con N-alkilo o N-alkenilo, que tiene una masa molar menor que o igual a 250 g/mol,
- (iii) opcionalmente al menos un (met)acrilato de uretano al menos difuncional,
- 15 (iv) al menos un monómero di, tri, tetra o multifuncional que no es un (met)acrilato de uretano,
- (v) opcionalmente partículas poliméricas con un tamaño de partícula primaria inferior a 800 nm, en particular partículas de núcleo-cubierta, en particular con un tamaño de partícula primaria de 500 nm a 10 nm,
- (vi) al menos un iniciador o al menos un componente de un sistema de iniciador para la autopolimerización, y el componente (B) comprende
- 20 (i) al menos un componente en polvo de partículas poliméricas que comprende al menos tres fracciones diferentes de tamaños de partícula de partículas poliméricas, en particular el tamaño medio de partícula de cada fracción de las al menos tres fracciones de tamaños de partícula se diferencia en al menos 5 micrómetros del tamaño medio de partícula de las otras dos fracciones, y preferiblemente los tamaños medios de partícula de todas las fracciones se sitúan en el intervalo de 10 a 120 micrómetros, en particular de 30 a 65 micrómetros,
- 25 preferiblemente las tres fracciones se seleccionan
- 1) de partículas poliméricas de un tamaño medio de partícula de
- a) de 25 a menos de 40 µm, en particular de 30 a menos de 40 µm, preferiblemente 35 µm con más/menos 2,5 µm
- b) de 40 a menos de 55 µm, en particular de 40 a 50 µm, preferiblemente 45 µm con más/menos 2,5 µm
- 30 c) de 55 a 100 µm, en particular de 55 a 80 µm, preferiblemente de 55 a 65 µm, más preferiblemente 60 µm con más/menos 2,5 µm o, preferiblemente,
- 2) de partículas poliméricas de un tamaño medio de partícula
- a) de 35 µm con más/menos 2,5 µm
- b) de 45 µm con más/menos 2,5 µm
- 35 c) de 60 µm con más/menos 2,5 µm, siendo la proporción en peso de a) frente a b) y frente a c) de 12 a 18 frente a 1 y frente a de 1 a 5, preferiblemente de 14 a 17 frente a 1 y frente a de 2 a 4, de manera particularmente preferible de 15 a 16 frente a 1 y frente a 3, con una amplitud de fluctuación de +/- 0,5, así como
- (ii) al menos un iniciador o al menos un componente de un sistema de iniciador para la autopolimerización.
- 40 Conforme a la invención, para reducir el contenido de monómero residual de MMA es posible, por un lado, reemplazar el MMA por otros componentes y, opcionalmente, también aumentar el grado de polimerización mediante una gestión adecuada de la temperatura. La evolución de la temperatura durante la polimerización se ve influida de manera decisiva por el sistema de iniciador, el sistema de monómero y las perlas de polímero utilizadas. Estos componentes deben estar mutuamente coordinados de manera adecuada. Ciertamente, una intensa evolución de temperatura en el marco de la polimerización conduce por regla general a un mayor grado de polimerización y a una elevada resistencia a la flexión, pero a expensas de la precisión del ajuste, ya que la contracción es muy grande y se produce a expensas de la tenacidad a la rotura. Además, pueden aparecer burbujas de aire en el producto. Por otro lado, si la temperatura es demasiado baja durante la polimerización, ello puede afectar negativamente a la transparencia y a la solidez. Además, los tiempos habituales de polimerización no son suficientes para alcanzar la
- 45 dureza final del material y el contenido de MMA residual requerido según la norma antes citada. Las propiedades
- 50

mecánicas también se ven influenciadas por la elección de las perlas de polímero correctas que, además de la composición química, difieren en el tamaño medio de partícula y en el grado de reticulación de las perlas. Idealmente, el componente en polvo comprende perlas grandes, que proporcionan al material de prótesis buenas propiedades mecánicas, perlas intermedias que confieren al sistema su solidez frente a alteraciones de color y una fracción de perlas pequeñas que pueden introducirse en los intersticios de las otras y aumentar la densidad de empaquetamiento. Las perlas grandes conducen fácilmente a una coloración blanca y, por lo tanto, solo pueden utilizarse hasta cierta proporción. En el caso de las perlas medianas, la influencia sobre el sistema está determinada por su comportamiento de hinchamiento. Las perlas muy pequeñas se hinchan habitualmente de manera muy rápida e incrementan en muy gran medida la viscosidad del material para prótesis ya mezclado, por lo que aumenta el riesgo de que deje de estar garantizada la fluencia correcta en el molde para prótesis. Por lo tanto, el diámetro ideal de las perlas también tiene límite inferior.

Se puede lograr una elevada transparencia seleccionando de manera óptima los componentes de la fórmula en cuanto a sus índices de refracción. Para cumplir las misiones mencionadas en lo que antecede, se han investigado todos los componentes en cuanto a su efecto específico sobre el sistema de reacción y se han combinado entre sí de manera que, al mezclar los componentes en polvo con el sistema de monómero seleccionado, el tiempo de procesamiento sea lo suficientemente largo como para poder llenar también, sin burbujas, cubetas dobles. Al mismo tiempo, la evolución de temperatura es tan grande que los tiempos de polimerización habituales son suficientes y, a pesar de la alta resistencia a la flexión, se logran elevados valores de impacto, la transparencia es muy buena y se obtiene un contenido de MMA residual bajo, mejor que el promedio.

El empaquetamiento óptimo de esferas para conseguir los valores mecánicos se puede lograr mediante el empleo de un sistema trimodal de perlas definido, en el cual las partículas poliméricas, en particular perlas, más pequeñas tienen un diámetro medio de aproximadamente 35 micrómetros, las partículas poliméricas medianas tienen un diámetro medio de aproximadamente 45 micrómetros y las partículas poliméricas más grandes tienen un diámetro medio de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, las proporciones de las tres perlas o, lo que es lo mismo, de las fracciones de tamaños de partícula de partículas poliméricas, se establecen de manera definida concertadamente entre sí. El empaquetamiento óptimo de esferas en el material para prótesis también se puede mejorar aún más mediante el empleo de partículas poliméricas con partículas primarias de escala nanométrica, que preferiblemente están presentes en el componente monomérico líquido, para poder ajustar una distribución homogénea óptima. Preferiblemente, al menos una fracción de tamaños de partícula comprende partículas de núcleo-cubierta (en inglés, "core-shell particles"), con el fin de obtener una seguridad aún mayor frente a la rotura de la prótesis polimerizada. La matriz monomérica basada en MMA está modificada preferiblemente mediante 5% en peso como mínimo, preferiblemente 10% en peso, de un acriloloxi-etilcarbamato alifático de cadena corta.

Sorprendentemente, gracias al reemplazo por carbamato de 10% en peso del MMA se ha podido lograr una disminución del contenido de MMA residual de al menos 30% en peso. Con un tiempo de polimerización de 30 minutos en el autoclave a 2 bares y una temperatura del agua de 55 °C, el producto conforme a la invención presenta un contenido de MMA residual de solamente 2,0% en peso, 48 horas después de su preparación. El valor medido desciende a 1,8% en peso al cabo de 4 días. La reducción del contenido de MMA a 1,8% en peso se puede acelerar realizando la polimerización durante 60 minutos. En este caso, el valor de 1,8% en peso se puede alcanzar ya 48 horas después de la preparación. Al ser estos valores incluso ampliamente inferiores a la norma para materiales de endurecimiento en caliente, el material conforme a la invención deja, por primera vez, de presentar el inconveniente de los polimerizados en frío convencionales que tienen un contenido de MMA residual claramente superior. Debido, entre otras cosas, al corto tiempo de polimerización y a las condiciones de polimerización suaves, los polimerizados en frío conocidos presentan un contenido de MMA residual superior.

El material de base para prótesis conforme a la invención presenta un contenido de MMA residual que es al menos 30% en peso menor que el de polimerizados en frío clásicos, y posee valores de tenacidad a la rotura de 1200 J/m<sup>2</sup> como mínimo y una resistencia a la flexión de 70 MPa como mínimo, así como estabilidad frente a la rotura que supera ampliamente a la de los polimerizados en frío clásicos. Al mismo tiempo, la transparencia se sitúa preferiblemente en 95%, como mínimo.

Sorprendentemente, se ha encontrado que se puede reducir adicionalmente conforme a las condiciones de la norma, de manera clara, el contenido de monómero residual de metacrilato de metilo en el material polimerizado, si se emplea en la composición un contenido de al menos un (ii) acriloloxi-carbamato sustituido con N-alquilo o N-alquenilo, que tiene una masa molar menor que o igual a 250 g/mol, o una mezcla de carbamatos, y la cantidad de carbamato reemplaza como mínimo a una cantidad aproximadamente igual de metacrilato de metilo. Como acriloloxi-carbamato sustituido con N-alquilo o N-alquenilo se emplea preferiblemente en este caso un acriloloxi-alquilen-carbamato sustituido con N-alquilo o N-alquenilo (N-alquil-acriloloxi-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-carbamato, n = 1, 2, 3, 4, 5, 6), de manera particularmente preferible un acriloloxi-metilen-carbamato, acriloloxi-etilen-carbamato o acriloloxi-propilen-carbamato sustituido con N-alquilo o N-alquenilo. Se prefiere particularmente un N-alquil-acriloloxi-etilen-carbamato. Más preferiblemente, el acriloloxi-carbamato sustituido con N-alquilo se selecciona de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, i-butilo, terc.-butilo, pentilo o hexilo y sus isómeros estructurales. Son carbamatos preferidos: acriloloxi-etil-carbamato de iso-butilo, acriloloxi-etil-carbamato de terc.-butilo, acriloloxi-etil-carbamato de n-propilo, acriloloxi-propil-carbamato de n-propilo, pudiendo utilizarse conforme a la invención acriloloxi-etil-carbamato de n-butilo (BAEC). Es también objeto de la invención el uso de partículas de núcleo-cubierta modificadas

con al menos una fase elástica y al menos un acrililoxi-carbamato sustituido con N-alquilo o N-alquenilo, que tiene una masa molar menor que o igual a 250 g/mol, preferiblemente un mono-carbamato.

5 Se emplea preferiblemente un componente monomérico con un contenido de MMA entre 60 a 95% en peso, preferiblemente de 60 a 90% en peso, de manera particularmente preferida de 60 a 85% en peso o incluso de 70 a 90% en peso, y una fracción de 5 a 20% en peso de un acrililoxi-carbamato alifático que tiene una masa molar inferior a 250 g/mol. Se prefiere además una mezcla de partículas poliméricas con al menos tres fracciones diferentes de tamaños de partícula de partículas poliméricas, o perlas, a base de PMMA, que difieren entre sí en su diámetro medio en al menos 5  $\mu\text{m}$ .

10 De acuerdo con una alternativa particularmente preferida, el material de base para prótesis comprende los componentes (A) y (B), donde el material de base para prótesis comprende en su composición global, en porcentaje en peso para sumar 100% en peso:

(i) de 20 a 50% en peso de metacrilato de metilo (MMA),

(ii) de 1 a 30% en peso de al menos un acrililoxi-carbamato sustituido con N-alquilo o N-alquenilo, que tiene una masa molar menor que o igual a 250 g/mol,

15 (iii) de 0,5 a 10% en peso de al menos un (met)acrilato de uretano difuncional, tal como oligómero o también dendrímero,

(iv) de 0,05 a 10% en peso de al menos un monómero di, tri, tetra o multifuncional que no es un (met)acrilato de uretano,

20 (v) de 0,1 a 10% en peso de partículas poliméricas que están presentes como partículas de núcleo-cubierta modificadas con una fase elástica, con un tamaño de partícula primaria inferior a 800 nm,

(vi) de 0,05 a 2% en peso de al menos un iniciador o al menos un componente de un sistema de iniciador para la autopolimerización, y

25 (vii) de 48,3 a 78,3% en peso, en particular de 55 a 65% en peso, de al menos un componente en polvo (B) que contiene partículas poliméricas que comprende al menos tres fracciones diferentes de tamaños de partícula de partículas poliméricas, donde los datos en% en peso se refieren a la composición global, y donde las tres fracciones se seleccionan de partículas poliméricas de un tamaño medio de partícula

a) de 25 a menos de 40  $\mu\text{m}$ , que están presentes a razón de 50 a 90% en peso,

30 b) de 40 a menos de 55  $\mu\text{m}$ , que están presentes a razón de 0,1 a 20% en peso, y c) de 55 a 100  $\mu\text{m}$ , que están presentes a razón de 0,5 a 30% en peso, donde los datos de a), b) y c) en % en peso se refieren a la composición global del componente (B).

35 Es asimismo objeto de la invención el material de base para prótesis polimerizado que presenta un contenido de monómero residual de MMA menor que o igual a 3% en peso, determinado conforme a la norma ISO 20795-1:2013, en particular presenta un contenido de monómero residual de MMA menor que o igual a 2,5% en peso, preferiblemente menor que o igual a 2,4, 2,3, 2,2, 2,1, 2,05, 2,0 o 1,9% en peso, en particular con una amplitud de fluctuación de +/- 0,05% en peso.

Es objeto de la invención, además, el material de base para prótesis polimerizado que presenta una transparencia mayor que o igual a 95% (medida mediante el colorímetro SF 600 (Datacolor) en probetas para color de 3 mm de grueso preparadas en moldes metálicos), en particular mayor que o igual a 97%.

40 Según otra alternativa, es objeto de la invención el material de base para prótesis polimerizado que tiene una tenacidad a la rotura como factor máximo de la intensidad de esfuerzo  $K_{\text{max}} \geq 2,4 \text{ Mpa m}^{1/2}$ , en particular mayor que o igual a 2,45  $\text{Mpa m}^{1/2}$ , preferiblemente mayor que o igual a 2,5  $\text{Mpa m}^{1/2}$ , y una tenacidad a la rotura como trabajo total de rotura  $W_f (\text{J/m}^2) \geq 1000 \text{ J/m}^2$ , en particular mayor que o igual a 1100  $\text{J/m}^2$ , preferiblemente mayor que o igual a 1200  $\text{J/m}^2$ , más preferiblemente mayor que o igual a 1250  $\text{J/m}^2$ . Además, la resistencia a la flexión es, de manera particularmente preferible, mayor que 65 MPa, de manera particularmente preferible mayor que 70 MPa. Se prefiere además que la transparencia de las prótesis ya polimerizadas, sin pigmentar, se sitúe en el intervalo de mayor que o igual a 90%, en particular mayor que o igual a 95% (medida en una placa de 3 mm de grueso).

50 Conforme a la invención, las misiones se logran mediante el empleo sinérgico del carbamato con un peso molecular menor que o igual a 250 g/mol, el empleo de al menos una o varias fracciones de partículas de núcleo-cubierta con un núcleo elástico y al menos tres fracciones diferentes de tamaños de partícula de las partículas poliméricas en el componente en polvo. La elevada transparencia del material de base para prótesis ha podido garantizarse mediante la elección de partículas de núcleo-cubierta específicas con un índice de refracción similar al de la materia prima para prótesis polimerizada. Por lo tanto, las partículas poliméricas con un tamaño de partícula inferior a 800 nm están presentes preferiblemente en forma de partículas de núcleo-cubierta modificadas con una fase elástica, y preferiblemente presentan un índice de refracción de aproximadamente 1,49 (l. R.  $\sim 1,4900$ ).

Conforme a la invención, las partículas de núcleo-cubierta particularmente preferidas se presentan agregadas. Las misiones se pueden lograr mediante el empleo de partículas de núcleo-cubierta agregadas (agregados con forma irregular,  $d_{50} \sim 50 - 300 \mu\text{m}$ ), cuyo tamaño de partícula primaria mide aproximadamente 200 - 400 nm. Las partículas de núcleo-cubierta se presentan agregadas presumiblemente debido a interacciones superficiales en el sólido. Se mezcla y se dispersa con el líquido el aditivo, y forma una suspensión estable, en la que solo se produce una ligera sedimentación en el transcurso de algunas semanas. Al ser suspendidos en MMA, los agregados se disgregan de manera relativamente rápida para dar las partículas primarias.

Mediante el empleo de partículas de núcleo-cubierta como aditivo de alto impacto en combinación con al menos un carbamato con un peso molecular inferior a 250 g/mol, preferiblemente acriloxietil-carbamato de n-butilo, se pueden preparar materiales de base para prótesis que cumplen los requisitos de la norma ISO 20795-1 en lo referente a las propiedades de alto impacto. Además, se puede proporcionar un material de prótesis cuya resistencia a la flexión y módulo E se sitúan en el mismo orden de magnitud que en las materias primas que no son de alto impacto, y al mismo tiempo es muy transparente y estable frente a alteraciones de color. Las prótesis conformes a la invención muestran poca o ninguna coloración blanca debida al contacto con materiales que contienen agua, por ejemplo geles para duplicación o yesos, durante y después del proceso de polimerización.

Es también objeto de la invención un material de base para prótesis que en cada caso comprende, de manera independiente, el componente (A) que contiene (v) partículas poliméricas que están presentes como partículas de núcleo-cubierta modificadas con una fase elástica, donde la fase elástica está presente como núcleo dentro de una cubierta externa más dura (partículas de núcleo-cubierta), y en particular la fase elástica comprende polímeros de estireno-acrilato de butilo, y/o de manera independiente el componente (B) comprende al menos una fracción de partículas poliméricas que están presentes como partículas de núcleo-cubierta modificadas con una fase elástica, donde la fase elástica está presente como núcleo dentro de una cubierta externa más dura (partículas de núcleo-cubierta) y, en particular, la fase elástica comprende polímeros de estireno-acrilato de butilo. Las partículas de núcleo-cubierta comprenden por regla general agregados de forma irregular ( $d_{50} \sim 50 - 300 \mu\text{m}$ ), que se disuelven en el componente monomérico dando las partículas primarias. El tamaño de partícula primaria mide aproximadamente 200 - 400 nm. Las partículas de núcleo-cubierta se presentan agregadas presumiblemente debido a interacciones superficiales en el sólido.

Además, la materia prima para prótesis conforme la invención puede mezclarse y procesarse con métodos e instrumentos de tecnología dental habituales. Para el procesamiento se pueden utilizar técnicas y agentes auxiliares convencionales, habituales para el técnico dental. Se pueden omitir masas de inclusión, yesos, cubetas, aparatos, etc., especiales (como, por ejemplo, en el sistema Ivoclar).

Para diferenciar los materiales para prótesis de los materiales dentales habituales, se remarca que los materiales para prótesis incluyen cantidades sustanciales de componentes poliméricos en polvo, tales como PMMA (poli(met)acrilato de metilo) y/o poli(met)acrilato de etilo, en particular en una proporción mayor que o igual a 50% en peso de la composición global. Los materiales habituales para prótesis se ofrecen por regla general en un kit con un componente en polvo y un componente líquido. Los materiales dentales para preparar empastes se basan esencialmente en materiales de carga inorgánicos (vidrios dentales) que preferiblemente están presentes en una proporción superior a 60% en peso dentro de las composiciones polimerizables, y principalmente monómeros de alto peso molecular, que frecuentemente están basados en BisGMA ((di)metacrilato de bisfenol A).

El al menos un (met)acrilato de uretano difuncional o polifuncional puede seleccionarse de un dimetacrilato de uretano, preferiblemente un bis(metacriloxi-2-etoxicarbonilamino)alquileo, dendrímero de uretano sustituido con acriloxi, oligómero de acrilato de diuretano, dendrímeros de (met)acrilato de uretano, polímero de metacrilato de uretano de aproximadamente 300 g/mol (dendrímero, Laromer UA9049, al 50% en mezcla de monómeros de acrilato (41,7% en peso de HEMA-TMDI / 8% en peso de TEGDMA, CAS 109-16-0), oligómeros de dimetacrilato de uretano con funcionalidad alquilo, oligómeros de dimetacrilato de uretano funcionalizados aromáticamente, acrilatos de uretano insaturados alifáticos, poliéteres sustituidos con bis(metacriloxi-2-etoxicarbonilamino), oligómeros de diacrilato de uretano aromáticos, oligómeros de diacrilato de uretano alifáticos, acrilatos de uretano monofuncionales, diacrilatos de uretano alifáticos, resinas de uretano alifáticas hexafuncionales, triacrilato de uretano alifático, UDMA, oligómero de acrilato de uretano alifático, acrilatos de uretano alifáticos insaturados. Están disponibles (met)acrilatos de uretano apropiados bajo los siguientes nombres comerciales: Ebecryl 230 (diacrilato de uretano alifático), Actilane 9290, Craynor 9200 (oligómero de diacrilato de uretano), Ebecryl 210 (oligómeros de diacrilato de uretano aromáticos), Ebecryl 270 (oligómero de diacrilato de uretano alifático), Actilane 165, Actilane 250, Genomer 1122 (acrilato de uretano monofuncional), Photomer 6210 (n.º CAS 52404-33-8, diacrilato de uretano alifático), Photomer 6623 (resina de uretano alifática hexafuncional), Photomer 6891 (triacrilato de uretano alifático), UDMA, Roskydal LS 2258 (oligómero de acrilato de uretano alifático), Roskydal XP 2513 (acrilato de uretano alifático insaturado). En este caso se prefiere particularmente que el componente (v), las partículas de núcleo-cubierta modificadas con al menos una fase elástica, esté presente a razón de 0,001 a 20% en peso, en particular hasta 10% en peso, preferiblemente hasta 5% en peso, referido a la composición global del componente (A) y (ii) al menos un carbamato con una masa molar inferior a 250 g/mol, en particular ningún diuretano, esté presente a razón de 0,001 a 30% en peso, preferiblemente hasta 10% en peso, más preferiblemente hasta 5% en peso, referido a la composición global del componente (A) (es decir, referido a 100% en peso del componente (A)). A las partículas de núcleo-cubierta también se las denomina modificadores de alto impacto.

A pesar del modificador de alto impacto añadido (partículas de núcleo-cubierta) y el carbamato, el material de base para prótesis conforme a la invención supera la prueba solar conforme a la norma ISO 20795-1.

5 Los materiales de base para prótesis particularmente preferidos presentan preferiblemente partículas de núcleo-cubierta en las que la distribución de la fase elástica de las partículas de núcleo-cubierta modificadas se selecciona de las posibilidades a) hasta d): a) fase elástica como núcleo (por ejemplo, a base de acrilato de butilo) dentro de cubierta externa dura (por ejemplo, a base de PMMA) (partículas de núcleo-cubierta); b) varias fases elásticas como núcleos en una matriz dura, c) partículas de núcleo-cubierta de a), distribuidas en una matriz dura y d) núcleo duro con fase elástica como cubierta externa. Las partículas de núcleo-cubierta conformes a la invención pueden tener  
10 asimismo la siguiente estructura de múltiples capas, e) un núcleo situado en el interior con varias capas como cubiertas y una cubierta externa, donde en particular (i) al menos una de las cubiertas, preferiblemente la cubierta externa, es dura y las restantes cubiertas y el núcleo consisten, de manera independiente, en fases elásticas. Como alternativa, las fases elásticas y las fases duras pueden estar distribuidas de otra manera en las cubiertas y el núcleo.

15 Además, las partículas de núcleo-cubierta preferidas presentan un índice de refracción similar al de la materia prima para prótesis ya polimerizada. Preferiblemente, el índice de refracción de las partículas de núcleo-cubierta se sitúa en torno a 1,49, con una amplitud de fluctuación de más/menos 0,02, en particular +/- 0,01. Conforme a la invención, las partículas de núcleo-cubierta particularmente preferidas se presentan agregadas. En este caso los agregados de las partículas de núcleo-cubierta, que pueden tener una forma aleatoria, se presentan como agregado de forma irregular, con un diámetro medio  $d_{50} \sim 50 - 300 \mu\text{m}$ . El tamaño preferido de las partículas primarias es inferior a 500  
20 nm, en particular hasta 100 nm, preferiblemente de 200 a 400 nm. Del mismo modo, como partículas de núcleo-cubierta se pueden emplear partículas de núcleo-cubierta con un tamaño de partícula primaria de menor que o igual a 200 nm a 2 nm, y entre 150 a 10 nm.

25 Preferiblemente, las partículas de núcleo-cubierta presentan un índice de refracción de 1,48 a 1,60, en particular de 1,49 a 1,55. De manera particularmente preferible, el índice de refracción de las partículas de núcleo-cubierta se sitúa dentro del rango de índice de refracción del PMMA y, por lo tanto, el índice de refracción se sitúa preferiblemente en 1,48 a 1,50.

Se prefieren igualmente partículas de núcleo-cubierta cuya densidad se sitúa en 0,9 a 1,5 g/ml, en particular de 0,95 a 1,4 g/ml. Preferiblemente, la densidad aparente se sitúa al mismo tiempo en 0,1 a 0,6 g/ml, preferiblemente en 0,1 a 0,6 g/ml.

30 Se entiende por cubierta externa dura, matriz dura o núcleo duro un material que preferiblemente presenta una elasticidad menor que el material de la fase elástica. Los núcleos duros inorgánicos preferidos no muestran la influencia de una fuerza, sustancialmente ninguna deformación, mientras que los materiales duros orgánicos experimentan, bajo la acción de una fuerza, una deformación significativamente menor que la fase elástica. Los materiales duros en calidad de cubierta externa dura, matriz dura y/o núcleo duro estabilizan la fase elástica en su  
35 forma. Una fase elástica está formada por al menos un material elástico que experimenta, bajo la acción de una fuerza, una deformación reversible. Ventajosamente, la deformación de la fase elástica es completamente reversible cuando no actúa la fuerza.

Los componentes B) preferidos comprenden preferiblemente al menos un componente en polvo que comprende a) partículas poliméricas que comprenden polímeros en forma de polvos de polímero que comprenden  
40 poli(met)acrilatos de alquilo, que están opcionalmente reticulados y presentes como homopolímeros o copolímeros, donde los polímeros están basados en al menos uno de los monómeros que comprende un grupo (met)acrilato, seleccionado de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de isodecilo, monometacrilato de polipropilenglicol, metacrilato de tetrahidrofurilo, monometacrilato de polipropilenglicol, acrilato de metilo, acrilato de etilo,  
45 acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de isobornilo, acrilato de isodecilo, monoacrilato de polipropilenglicol, acrilato de tetrahidrofurilo, monoacrilato de polipropilenglicol, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, una mezcla que contiene al menos uno de estos (met)acrilatos y/o copolímeros que comprenden uno o al menos dos de los  
50 antedichos monómeros, partículas de poliamida, fibras de poliamida. Además, las partículas poliméricas también pueden comprender mezclas de monómeros dentales tales como, por ejemplo, MMA y adicionalmente al menos un agente reticulante. De acuerdo con una variante de realización preferida de la invención, una fracción de tamaños de partícula de partículas poliméricas del componente en polvo (B) comprende, de manera independiente en cada caso, partículas o perlas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA). De manera particularmente preferible, el componente en polvo comprende perlas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) como partículas poliméricas y/o polímeros escindidos,  
55 en particular con tamaños de partícula de 10 - 100  $\mu\text{m}$ , y/o basadas en copolímeros que comprenden comonómeros integrados por polimerización estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno, viniltoluenos sustituidos tales como cloruros de vinilbencilo, halogenuros de vinilo tales como cloruro de vinilo, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, compuestos de vinilo heterocíclicos tales como 2-vinilpiridina, acetato de vinilo y propionato de vinilo, butadieno, isobutileno, 2-clorobutadieno, 2-metilbutadieno, vinilpiridina, ciclopenteno, ésteres de ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de butilo y metacrilato de hidroxietilo, y  
60 además acrilonitrilo, ácido maleico y derivados de ácido maleico tales como, por ejemplo, anhídrido maleico, ácido

fumárico y derivados de ácido fumárico tales como ésteres de ácido fumárico, ácido acrílico, ácido metacrílico y (met)acrilatos de arilo, tales como metacrilato de bencilo o metacrilato de fenilo, así como opcionalmente mezclas de estos comonómeros y opcionalmente, de manera adicional, b) materiales de carga inorgánicos que comprenden ácidos silícicos pirógenos o precipitados, vidrios dentales tales como vidrios de aluminosilicato o vidrios de fluoroaluminosilicato, aluminosilicato de bario, silicato de estroncio, borosilicato de estroncio, silicato de litio, aluminosilicato de litio, silicatos laminares, zeolitas, cargas esféricas amorfas a base de óxidos u óxidos mixtos, en particular óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>, fibras de vidrio y/o fibras de carbono, así como mezclas que comprenden los componentes en polvo a) y b).

Los materiales de carga inorgánicos b) se emplean por regla general a razón de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0,0001 a 3% en peso, referido a la composición global del material sintético para prótesis o a la suma de los componentes (A) y (B). En el componente (B) se sitúan por regla general en el intervalo de 0 a 20% en peso, preferiblemente de 0,001 a 10% en peso, referido a la composición global del componente (B) de 100% en peso.

También están incluidas en la invención partículas poliméricas que se basan en al menos un monómero de (met)acrilato con solamente un grupo de (met)acrilato, o que se basan en la mezcla de al menos dos de estos monómeros de (met)acrilato.

Las partículas de núcleo-cubierta conformes a la invención comprenden como fase elástica, preferiblemente, al menos un poli(acrilato de n-butilo) (PBA), de manera particularmente preferible polímeros de estireno-acrilato de butilo. También son adecuados otros copolímeros de butadieno-estireno, copolímero de nitrilo-butadieno, caucho de silicona-(copolímero de injerto), polímero de poliuretano, poliuretano basado en poliolefina (poliuretano basado en polibutadieno), que preferiblemente pueden estar presentes en el MMA. El tamaño de partícula de las partículas de núcleo-cubierta puede ser menor que o igual a 500 nm, por ejemplo entre 50 nm a 500 nm, en particular menor que o igual a de 400 nm a 100 nm o, como alternativa, menor que de 100 nm a 2 nm, y asimismo la fase elástica puede estar basada en poliuretanos modificados con polidimetilsiloxano y/o fases elásticas funcionalizadas con epoxi.

Conforme a la invención, las partículas de núcleo-cubierta comprenden como cubierta dura, núcleo duro y/o matriz dura al menos un polímero de (met)acrilato, preferiblemente un polímero de (met)acrilato de alquilo, tal como PMMA; poliestireno, un núcleo funcionalizado con epoxi, así como homo- o co-condensados de los antedichos polímeros.

Las partículas de núcleo-cubierta preferidas comprenden agregados con d<sub>50</sub> < 400 μm y tamaños de partícula primaria con d<sub>50</sub> inferior a 500 nm. Más preferiblemente, las partículas primarias de las partículas de núcleo-cubierta pueden ser mayores que o iguales a 100 nm, en particular como valor d<sub>50</sub>.

Asimismo, las partículas de núcleo-cubierta adecuadas comprenden un núcleo elástico que comprende polímeros de acrilato con cubierta externa dura, en particular con un tamaño de partícula menor que 1 micrómetro. Además, las partículas de núcleo-cubierta pueden tener preferiblemente grupos reactivos frente a monómeros polimerizables, y preferiblemente la cubierta externa está funcionalizada con grupos (met)acrilato.

Es objeto de la invención, además, un material de base para prótesis que comprende un componente monomérico líquido (A) que comprende al menos un monómero, en particular una mezcla de monómeros que comprende metacrilato de metilo y opcionalmente al menos un éster de ácido (2-alquil)-acrílico, en particular el componente (A) comprende metacrilato de metilo. En una alternativa, el componente (A) puede comprender al menos uno de los siguientes monómeros o una mezcla que comprenda al menos dos de los monómeros mencionados: metacrilato de metilo y de manera opcional además metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de isodecilo, monometacrilato de polipropilenglicol, metacrilato de tetrahidrofurilo, monometacrilato de polipropilenglicol, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de isobornilo, acrilato de isodecilo, monoacrilato de polipropilenglicol, acrilato de tetrahidrofurilo, monoacrilato de polipropilenglicol, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de bencilo, furfurilo o fenilo, una mezcla que contenga al menos uno de estos (met)acrilatos y/o copolímeros que comprendan uno o al menos dos de los antedichos monómeros.

Además, el componente (A) comprende al menos un (iv) monómero di, tri, tetra o multifuncional que no es un (met)acrilato de uretano, tal como preferiblemente triacrilato de tris(2-hidroxietil)-isocianurato (Sartomer 368). Como alternativa, se puede emplear como (iv) monómero di, tri, tetra o multifuncional que no es un (met)acrilato de uretano, uno de los monómeros siguientes o una mezcla que comprenda al menos dos de los monómeros mencionados: dimetacrilato de 1,4-butanodiol (1,4-BDMA) o tetraacrilato de pentaeritritol, monómero de bis-GMA (metacrilato de bisfenil-A-glicidilo), dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA) y dimetacrilato de dietilenglicol (DEGMA), di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de decanodiol, di(met)acrilato de dodecanodiol, di(met)acrilato de hexildecanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol y di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilatos de polietilenglicol, di(met)acrilatos de bisfenol A etoxilados/propropoxilados, una mezcla que contenga al menos uno de estos (met)acrilatos y/o copolímeros que comprendan uno o al menos dos de los antedichos monómeros. Se señalarán como metacrilatos de alquilo adecuados para el componente líquido (A) metacrilatos de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo, bencilo y furfurilo, o sus mezclas. De estos, se prefiere particularmente el metacrilato de metilo.

Preferiblemente, el componente monomérico líquido (A) comprende

(i) de 60 a 90% en peso, preferiblemente de 60 a 85% en peso, de metacrilato de metilo y opcionalmente al menos un éster de ácido (2-alkil)-acrílico que no es MMA,

5 (ii) de 5 a 20% en peso de al menos un acriloloxi-carbamato sustituido con N-alkilo o N-alkenilo, que tiene una masa molar menor que o igual a 250 g/mol,

(iii) de 0,5 a 10% en peso de al menos un (met)acrilato de uretano al menos difuncional,

(iv) de 0,05 a 10% en peso de al menos un monómero di, tri, tetra o multifuncional que no es un (met)acrilato de uretano,

10 (v) de 0,1 a 10% en peso de partículas poliméricas que están presentes en forma de partículas de núcleo-cubierta modificadas con una fase elástica, con un tamaño de partícula primaria inferior a 800 nm,

(vi) de 0,05 a 2% en peso de al menos un iniciador o al menos un componente de un sistema de iniciador para la autopolimerización, donde los datos precedentes en % en peso se refieren a la composición global del componente (A).

Por regla general, las partículas de núcleo-cubierta se suspenden en los monómeros.

15 Conforme a la invención, la composición global del componente en polvo (B) se compone de la siguiente manera:

(i) de 90 a 99,95% en peso de al menos un componente en polvo de partículas poliméricas que comprende al menos tres fracciones diferentes de tamaños de partícula de partículas poliméricas, donde las tres fracciones se seleccionan de partículas poliméricas de un tamaño medio de partícula a) de 25 a menos de 40  $\mu\text{m}$ , que están presentes a razón de 50 a 90% en peso, b) de 40 a menos de 55  $\mu\text{m}$ , que están presentes a razón de 0,1 a 20% en peso, y c) de 55 a 100  $\mu\text{m}$ , que están presentes a razón de 0,5 a 30% en peso, y

20 (ii) de 0,05 a 10% en peso de al menos un iniciador o al menos un componente de un sistema de iniciador para la autopolimerización, donde los datos precedentes en % en peso se refieren a la composición global del componente (B).

25 La composición global (A) al 100% en peso y la composición global (B) al 100% en peso se pueden mezclar en una proporción en peso de (A) frente a (B) de 1 frente a 20 a 20 frente a 1, preferiblemente en una proporción en peso de (A) frente a (B) de 1 : 10 a 10 : 1, preferiblemente de 5 frente a 15 a 9 frente a 8, preferiblemente de 5 a 8 frente a de 8 a 12, preferiblemente en una proporción en peso de (A) frente a (B) de 7 frente a 10, en particular con una amplitud de fluctuación de más/menos 1, preferiblemente 0,5.

30 La fracción de metacrilato de metilo líquido a temperatura ambiente en el material de base para prótesis conforme a la invención, ya mezclado pero aún no polimerizado, que comprende en particular los componentes (A) y (B), se sitúa en particular en el intervalo de 20% en peso a 50% en peso, preferiblemente de 30 a 40% en peso.

35 Es objeto de la invención, además, un material de base para prótesis que contiene preferiblemente en el componente (A), en (B), o en (A) y (B), adicionalmente al menos una o varias sustancias de los grupos de materiales de carga, pigmentos, estabilizadores, reguladores, aditivos antimicrobianos, absorbentes de UV, agentes tixotrópicos, catalizadores y agentes reticulantes. Dichos aditivos, así como pigmentos, estabilizadores y reguladores, se utilizan en cantidades bastante pequeñas, por ejemplo en conjunto a razón de 0,01 a 3,0% en peso, en particular de 0,01 a 1,0% en peso, referidas a la masa total del material. Son estabilizadores adecuados, por ejemplo, monometil éter de hidroquinona o 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol (BHT).

40 Es asimismo objeto de la invención un material de base para prótesis que opcionalmente comprende adicionalmente al menos un iniciador o al menos un sistema de iniciador para la autopolimerización que, dependiendo de las condiciones de reacción o del sistema de polimerización, puede estar presente en el componente líquido (A), en el componente en polvo (B) o en (A) y (B).

45 Los siguientes iniciadores y/o sistemas de iniciador para la autopolimerización o la polimerización en frío comprenden a) al menos un iniciador, en particular al menos un compuesto de peróxido y/o azocompuesto, en particular LPO: peróxido de dilauroilo, BPO: peróxido de dibenzoilo, t-BPEH: per-2-etilhexanoato de terc.-butilo, AIBN: 2,2'-azobis(isobutironitrilo), DTBP: peróxido de di-terc.-butilo, y opcionalmente b) al menos un activador, en particular al menos una amina aromática tal como N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dihidroxietil-p-toluidina y/o éster dietílico de ácido p-dibencilaminobenzoico o c) al menos un sistema de iniciador seleccionado de sistemas redox, en particular una combinación seleccionada de peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo y canforquinona con a) aminas seleccionadas de N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dihidroxietil-p-toluidina y éster dietílico de ácido p-dimetilaminobenzoico o un sistema redox que comprende un peróxido y un agente reductor seleccionado de ácido ascórbico, derivado de ácido ascórbico, ácido barbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico, ácido sulfínico, derivado de ácido sulfínico, se prefiere particularmente un sistema redox que comprende (i) ácido barbitúrico o ácido

- tiobarbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico o de ácido tiobarbitúrico y (ii) al menos una sal de cobre o complejo de cobre y (iii) al menos un compuesto con un átomo de halógeno iónico, se prefiere particularmente un sistema redox que comprende ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico, acetilacetato de cobre, derivado de triazina, derivado de toluidina y/o cloruro de bencil-dibutilamonio. De manera particularmente preferible, la polimerización en el material de base para prótesis bicomponente se inicia a través de un derivado de ácido barbitúrico.
- 5 También es objeto de la invención un procedimiento para preparar un material de base para prótesis polimerizado, así como un material de base para prótesis que se puede obtener mediante el procedimiento, en el cual
- se mezclan los componentes A) al menos un componente monomérico líquido y B) al menos un componente en polvo, y posteriormente se polimerizan o se endurecen. En este caso se prefiere particularmente que se mezclen el componente monomérico (A) y el componente en polvo (B) en una proporción en peso de 1 : 10 a 10 : 1, en particular en una proporción en peso de 8 a 12 de componente en polvo frente a 4 a 8 de componente monomérico. Se prefiere 7 frente a 10 de componente (A) con respecto a (B), pudiendo ser la amplitud de fluctuación +/- 1, preferiblemente +/- 0,5.
- 10
- Es igualmente objeto de la invención un procedimiento en el cual se mezclan el componente monomérico (A) y el componente en polvo (B) y, en particular, se trasfiere como material de base para prótesis polimerizable a un molde negativo, tal como un molde para colada, de al menos un cuerpo moldeado para prótesis dental tal como diente, férula de mordida, pieza en bruto para fresado o pieza redondeada para fresado, prótesis dental, parte de prótesis, plantilla para taladrado, implante, protector bucal, prótesis articuladas, corona, telescopio, carilla, puente dental, diente protésico, parte de implante, pilar, superestructura, aparato e instrumento de ortodoncia, parte de pezuña o casco y, en particular, se polimeriza el material bajo presión elevada, en particular mayor que o igual a 2 bares, por ejemplo de 2,5 a 10 bares, preferiblemente de 2 a 4 bares. Preferiblemente, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 35 °C a 60 °C, preferiblemente de 45 °C a 60 °C, preferiblemente a aproximadamente 55 °C durante de 20 a 180 minutos, preferiblemente a aproximadamente 55 °C durante 30 minutos. En este caso, la polimerización se lleva a cabo preferiblemente a una presión ligeramente elevada entre 1 y 5 bares, en particular a 2 bares.
- 15
- 20 La mezcla de los componentes A) y B) se puede realizar, conforme a la invención, mediante medidas simples conocidas por el técnico dental, por ejemplo mediante una espátula.
- Según otra alternativa, es objeto de la invención un kit que comprende un material de base para prótesis autopolimerizable, donde el kit comprende componentes (A) y (B) separados, caracterizado por que el componente (A) comprende
- 30 (i) de 60 a 85% en peso de metacrilato de metilo,
- (ii) de 5 a 20% en peso de al menos un acriloloxi-carbamato sustituido con N-alquil o N-alquenilo, que tiene una masa molar menor que o igual a 250 g/mol,
- (iii) de 0,5 a 10% en peso de al menos un (met)acrilato de uretano al menos difuncional,
- (iv) de 0,05 a 10% en peso de al menos un monómero di, tri, tetra o multifuncional que no es un (met)acrilato de uretano,
- 35 (v) de 0,1 a 10% en peso de partículas poliméricas que están presentes como partículas de núcleo-cubierta modificadas con una fase elástica, con un tamaño de partícula primaria inferior a 800 nm,
- (vi) de 0,05 a 2% en peso de al menos un iniciador o al menos un componente de un sistema de iniciador para la autopolimerización, donde los datos precedentes en % en peso se refieren a la composición global del componente (A), y
- 40 como componente (B) comprende
- (i) de 90 a 99,95% en peso de al menos un componente en polvo de partículas poliméricas que comprende al menos tres fracciones diferentes de tamaños de partícula de partículas poliméricas, donde las tres fracciones se seleccionan de partículas poliméricas de un tamaño medio de partícula
- 45 a) de 25 a menos de 40 µm, que están presentes a razón de 20 a 90% en peso, preferiblemente de 50 a 90% en peso,
- b) de 40 a menos de 55 µm, que están presentes a razón de 0,1 a 50% en peso, preferiblemente de 0,1 a 20% en peso, y
- c) de 55 a 100 µm, que están presentes a razón de 0,5 a 50% en peso, preferiblemente de 0,5 a 30% en peso,
- 50 y
- (ii) de 0,05 a 10% en peso de al menos un iniciador o al menos un componente de un sistema de iniciador para la

autopolimerización, donde los datos precedentes en % en peso se refieren a la composición global del componente (B).

También es objeto de la invención un material de base para prótesis polimerizado o el empleo del material de base para prótesis para producir los siguientes productos en forma de un cuerpo moldeado protésico, en el campo dental humano, tal como un cuerpo moldeado para prótesis dental, por ejemplo diente, férula de mordida, pieza en bruto para fresado o pieza redondeada para fresado, prótesis dental, parte de prótesis, plantilla para taladrado, implante, protector bucal, prótesis articuladas, corona, telescopio, carilla, puente dental, diente protésico, parte de implante, pilar, superestructura, aparato e instrumento de ortodoncia, cuerpo moldeado protésico en forma de huesos o partes de estos, cuerpo moldeado protésico en el campo veterinario, por ejemplo parte de pezuña o casco, en particular para materiales de reparación de pezuñas o cascos, o para la protésica médica.

A un material de base para prótesis conforme a la invención se le considera autopolimerizable o polimerizable en frío si se cumplen los criterios según la norma ISO 20795-1 (apartado 3.1). Se consideran materiales sintéticos de polimerización en frío las composiciones que polimerizan por debajo de 65 °C. Los materiales de base para prótesis de polimerización en frío conformes a la invención pueden autoendurecerse o autopolimerizarse preferiblemente en un intervalo de temperatura, después de mezclar los dos componentes (A) y (B), de 50 °C a 65 °C, preferiblemente de 50 a 60 °C, más preferiblemente de 50 °C a 55 °C. La polimerización tiene lugar preferiblemente durante 5 a 180 minutos, preferiblemente durante 30 a 60 minutos, de manera particularmente preferible durante 30 minutos. Según la norma antes citada, a las composiciones polimerizables que se autoendurecen o autopolimerizan a partir de 65 °C se las denomina composiciones de endurecimiento en caliente.

El componente en polvo del material de base para prótesis bicomponente contiene por regla general, como componente en polvo, una partícula polimérica, en particular a base de metacrilato, y/o un polímero en perlas a base de metacrilato. A menudo, a los polímeros en perlas se les denomina en este campo polvos.

En una configuración preferida, en las perlas del primer (co)polímero y/o en las perlas del segundo (co)polímero se han integrado por polimerización al menos parcialmente agentes reticulantes. En consecuencia, los primeros y segundos polímeros en perlas comprenden también polímeros en perlas reticulados y parcialmente reticulados.

Para la reticulación se recurre regularmente a comonómeros multifuncionales o también a oligómeros multifuncionales. Además de (met)acrilatos di, tri y polifuncionales, también son adecuados para ello agentes reticulantes de injerto que tienen al menos dos enlaces C-C dobles reactivos distintos, por ejemplo metacrilatos de alquilo y acrilatos de alquilo, así como agentes reticulantes aromáticos tales como 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno. Entre los (met)acrilatos difuncionales se mencionarán, en particular, los (met)acrilatos de propanodiol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol y eicosanodiol, así como, además, los di(met)acrilatos de etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dodecaetilenglicol, tetradecaetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y tetradecapropilenglicol, y también di(met)acrilato de glicerol, 2,2-bis[(gamma-metacriloxi-beta-oxipropoxi)-fenilpropano], di(met)acrilato de neopentilglicol, 2,2-di-metacriloxipolietoxifenil)propano con 2 a 10 grupos etoxi por molécula y 1,2-bis(3-metacriloxi-2-hidroxi)propano)butano. De manera ilustrativa se destacarán como (met)acrilatos multifuncionales, por ejemplo, di, tri y/o tetra(met)acrilatos, tales como dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de etilenglicol y compuestos di o trivinílicos tales como divinilbenceno. El contenido de tales moléculas reticulantes se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,1% en peso a 10% en peso, en particular en el intervalo de 0,5% en peso a 5% en peso, en la mezcla de partida para el polímero en perlas.

Dependiendo de las condiciones de reacción o del sistema de polimerización, el sistema de iniciador radicalico necesario para la polimerización está contenido en el componente líquido (A) y/o en el componente en polvo (B). Los detalles al respecto son conocidos para el experto en la materia. Por ejemplo, en mezclas de base para polimerizados en frío, la mayoría de las veces el sistema de iniciador está presente en ambos componentes, el componente líquido y el componente en polvo y, en consecuencia, se combina al mezclar estos componentes. Así pues, por regla general está presente un componente iniciador (c) en el componente en polvo (B), en particular en forma de (i) ácido barbitúrico o ácido tiobarbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico o de ácido tiobarbitúrico. En el componente líquido (A) se puede encontrar otra parte del sistema de iniciador (c), por lo general un coiniciador. Los componentes preferidos del sistema de iniciador comprenden (ii) al menos una sal de cobre o complejo de cobre y (iii) al menos un compuesto dotado de un átomo de halógeno iónico, de manera particularmente preferible un sistema redox que comprende ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico, acetilacetato de cobre, derivado de triazina, derivado de toluidina y/o cloruro de bencildibutilamonio. Son adecuados como sistemas de iniciador radicalicos los sistemas redox mencionados. En una forma de realización conveniente, un sistema redox semejante contiene ácido barbitúrico o ácido tiobarbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico o de ácido tiobarbitúrico (por ejemplo, de 25 a 80% en peso), al menos una sal de cobre o un complejo de cobre (por ejemplo, de 0,1 a 8% en peso) y al menos un compuesto con un átomo de halógeno presente de manera ionógena (por ejemplo, de 0,05 a 7% en peso). Como componentes apropiados del antedicho sistema redox se mencionarán, a modo de ejemplo, ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico, acetilacetato de cobre, cloruro de cobre-II, derivado de triazina, derivado de toluidina y/o cloruro de bencildibutilamonio.

Preferiblemente, el al menos un iniciador o el al menos un componente del sistema de iniciador para la autopolimerización comprende al menos un sistema de iniciador seleccionado de sistemas redox, que comprende un

5 agente oxidante y un agente reductor seleccionado de ácido barbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico, ácido sulfínico, derivado de ácido sulfínico o mezclas que comprenden al menos dos de los agentes reductores antes mencionados, de manera particularmente preferible es un sistema redox que comprende (i) al menos un ácido barbitúrico o ácido tiobarbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico o de ácido tiobarbitúrico o mezclas que  
 10 comprenden al menos dos de los agentes reductores antes mencionados, preferiblemente en el componente en polvo, y (ii) al menos una sal de cobre, tal como cloruro de cobre-II, o complejo de cobre y (iii) al menos un compuesto dotado de un átomo halógeno iónico, en particular (ii) y (iii) están presentes en el componente monomérico líquido, se prefiere particularmente un sistema redox que comprende ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico, acetilacetato de cobre y derivado de triazina, derivado de toluidina y/o cloruro de bencildibutilamonio. El derivado de toluidina se emplea como coiniador para el ácido barbitúrico. Opcionalmente, el sistema (iv) puede comprender al menos un peróxido. En este caso, los componentes (ii) y (iii) se encuentran preferiblemente en el componente monomérico líquido A, y los componentes (i) y opcionalmente (iv) se encuentran preferiblemente en los componentes en polvo.

15 El endurecimiento de las composiciones se efectúa preferiblemente mediante polimerización radicalica inducida de manera redox, a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada y bajo una ligera presión, para evitar la formación de burbujas. Es un sistema de iniciador particularmente preferido una combinación de ácidos barbitúricos junto con iones de cobre y cloruro. A diferencia de los sistemas de peróxido-amina, este sistema se caracteriza por una elevada estabilidad frente a alteraciones de color y escasa toxicidad.

20 Además, al componente en polvo (B) y/o al componente líquido (A) se les puede dotar, de manera conocida, de sustancias aditivas adicionales de los grupos de los estabilizadores, absorbentes de UV, agentes tixotrópicos y materiales de carga.

Se explicará con más detalle la invención por medio de los siguientes ejemplos, sin limitar la invención a estos ejemplos de realización.

#### Ejemplos de realización:

25 Preparación de una mezcla en polvo: a partir de tres perlas con base de PMMA, junto con ácido barbitúrico, se prepara por mezcla un sistema en polvo trimodal. La preparación del líquido se efectuó por mezcla a partir de los componentes indicados a continuación.

30 Se determinaron con arreglo a la norma DIN EN ISO 20795-1 los siguientes valores de medida. El contenido de MMA residual se determinó asimismo con arreglo a esta norma, en correspondencia con el apartado 8.8. El apartado 5.2.10 define que, para materiales con elevada resistencia al impacto, el factor máximo de la intensidad de esfuerzo debe ser al menos a 1,9 MPa m<sup>1/2</sup>. La determinación se realiza conforme al apartado 8.6. El apartado 5.2.11 define que el trabajo total de rotura debe ser al menos 900 J/m<sup>2</sup>. La medida de la tenacidad a la rotura se realizó en correspondencia con la norma EN ISO 20795-1:2013, conforme al apartado 8.6. La denominación del aparato era: Zwick/Roell Z010, tipo de máquina TMT1-FR010TN.A50. En los ejemplos, se utilizó como fracción con el mayor diámetro de partícula una perla de núcleo-cubierta, tal como la 6681F, aunque también se pueden emplear perlas normales. Ejemplos 1-3: Todos los materiales sintéticos se prepararon con la proporción 10:7 y mediante procedimientos de colada. El Ejemplo 4 se preparó con la proporción 10:5. La determinación se realizó conforme al apartado 8.6. Las probetas se polimerizaron durante 30 minutos a 55 °C y 2 bares de presión.

#### Ejemplo 1

Líquido	% en peso
MMA	83,435
Aliquat 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-((hexil)oxi)-fenol	0,15
Sol. de cloruro de cobre(II)	0,07
Estabilizador para UV	0,25
N,N-Bis(2-(hidroxietil)-p-toluidina	0,1
Aciloxietil-carbamato de n-butilo	10
Oligómero de acrilato de uretano alifático difuncional	3
Triacrilato de tris(2-hidroxietil)-isocianurato	1
Partícula de núcleo-cubierta de estireno-acrilato de butilo (de 200 a 400 nm)	2

## ES 2 814 253 T3

Polvo	% en peso
Perla 1 d <sub>50</sub> : 35 µm	77,56
Perla 2 d <sub>50</sub> : 45 µm	5
Perla 3 d <sub>50</sub> : 60 µm	15
Ácido barbitúrico	2,44

De acuerdo con el modo de procesamiento habitual en el caso de materiales de base para prótesis, se preparan con una proporción 10:7 de polvo frente a líquido probetas conforme a la norma DIN EN ISO 20795-1 (de 39 mm x 8 mm x 4 mm) al objeto de determinar las propiedades físicas. Se determinaron los siguientes valores de medida:

	Ej. 1
Mecánica 10:7 - Resistencia a la flexión [Mpa]	70,8
Mecánica 10:7 I - Módulo E [Mpa]	2171
Mecánica 10:7: Tenacidad a la rotura como factor máximo de la intensidad de esfuerzo Kmax [Mpa m <sup>1/2</sup> ]	2,54
Mecánica 10:7 I - Tenacidad a la rotura como trabajo total de rotura Wf [J/m <sup>2</sup> ]	1298
Temperatura máxima 10:7 [°C]	72 °C*
* medida en una polimerización iniciada a temperatura ambiente	

- 5 Las probetas para color preparadas en moldes metálicos presentan una transparencia de 96%. El contenido de MMA residual 48 horas después de la preparación (comprobación según la norma) es 2,0% en peso para un tiempo de polimerización de 30 minutos, y 1,8% en peso para 60 minutos. En el caso de un tiempo de polimerización de 30 minutos, el contenido de monómero residual de MMA es 1,8% en peso 4 días después de la preparación.

Ejemplo 2: De manera análoga al Ejemplo 1 se preparan probetas con arreglo a la composición indicada en la tabla.

Líquido	% en peso
MMA	88,43
Aliquat 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-((hexil)oxi)-fenol	0,15
Sol. de cloruro de cobre(II)	0,07
Estabilizador para UV	0,25
N,N-Bis(2-(hidroxietil)-p-toluidina	0,1
Aciloxietil-carbamato de n-butilo	5
Oligómero de acrilato de uretano alifático difuncional	3
Triacrilato de tris(2-hidroxietil)-isocianurato	1
Partícula de núcleo-cubierta de estireno-acrilato de butilo	2
Total	100

## ES 2 814 253 T3

Polvo	% en peso
Perla 1 d <sub>50</sub> : 45 µm	67,56
Perla 2 d <sub>50</sub> : 45 µm	15
Perla 3 d <sub>50</sub> : 60 µm	15
Ácido barbitúrico	2,44

Se determinaron los siguientes valores de medida conforme a la antedicha norma (DIN EN ISO 20795-1):

Mecánica 10:7 - Resistencia a la flexión [Mpa]	68,1
Mecánica 10:7 I - Módulo E [Mpa]	2307
Mecánica 10:7: Tenacidad a la rotura como factor máximo de la intensidad de esfuerzo Kmax [Mpa m <sup>1/2</sup> ]	2,37
Mecánica 10:7 I - Tenacidad a la rotura como trabajo total de rotura Wf [J/m <sup>2</sup> ]	952,7
Temperatura máxima 10:7 [°C]	110,5*
* medida en una polimerización iniciada a temperatura ambiente	

Las muestras presentan una baja transparencia, ya que aún son visibles las perlas de PMMA. El tiempo de procesamiento es claramente demasiado corto. Aunque se pueden lograr propiedades de alto impacto, la segregación inadecuada de las perlas conduce a un perfil de temperatura desfavorable, pudiendo aumentar demasiado las temperaturas de polimerización y, por lo tanto, provocar menoscabos en el procesamiento y la transparencia.

5

Ejemplo 3: Se preparan de manera análoga al Ejemplo 1 probetas con arreglo a la composición indicada en la tabla.

Líquido	% en peso
MMA	88,43
Aliquat 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-((hexil)oxi)-fenol	0,15
Sol. de cloruro de cobre(II)	0,07
Estabilizador para UV	0,25
N,N-Bis(2-(hidroxietil)-p-toluidina	0,1
Aciloxietil-carbamato de n-butilo	20
Oligómero de acrilato de uretano alifático difuncional	3
Triacrilato de tris(2-hidroxietil)-isocianurato	1
Partícula de núcleo-cubierta de estireno-acrilato de butilo	2
Total	100
Polvo	% en peso
Perla 1 d <sub>50</sub> : 45 µm	67,56
Perla 2 d <sub>50</sub> : 45 µm	15
Perla 3 d <sub>50</sub> : 60 µm	15
Ácido barbitúrico	2,44

## ES 2 814 253 T3

Se determinaron los siguientes valores de medida:

Mecánica 10:7 - Resistencia a la flexión [Mpa]	61,0
Mecánica 10:7 I - Módulo E [Mpa]	2159
Mecánica 10:7: Tenacidad a la rotura como factor máximo de la intensidad de esfuerzo Kmax [Mpa m <sup>1/2</sup> ]	1,92
Mecánica 10:7 I - Tenacidad a la rotura como trabajo total de rotura Wf [J/m <sup>2</sup> ]	653,8
Temperatura máxima 10:7 [°C]	66,7 °C*
* medida en una polimerización iniciada a temperatura ambiente	

Las muestras tienen un contenido de MMA residual de 0,9% en peso. Sin embargo, no se alcanzan las propiedades de alto impacto conforme a la norma debido a proporciones no ideales en la matriz monomérica y la mezcla de perlas.

- 5 Ejemplo 4: Se mezclaron en proporción 10:7 el componente en polvo y el componente líquido, de forma que resultó la siguiente composición.

(Proporción 10:7)	% en peso
MMA	aprox. 34
Aliquat 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-((hexil)oxi)-fenol	< 1
Sol. de cloruro de cobre(II)	< 1
Estabilizador para UV	< 1
N,N-Bis(2-(hidroxietil)-p-toluidina	< 1
Aciloxietil-carbamato de n-butilo	4,2
Oligómero de acrilato de uretano alifático difuncional	< 2
Triacrilato de tris(2-hidroxietil)-isocianurato	< 1
Partícula de núcleo-cubierta de estireno-acrilato de butilo	< 1
Perla 1 d <sub>50</sub> : 35 µm	aprox. 46
Perla 2 d <sub>50</sub> : 45 µm	3
Perla 3 d <sub>50</sub> : 60 µm	9
Ácido barbitúrico	< 2
hasta 100% en peso	

Ejemplo 5: Después se mezclaron en proporción 10:5 el componente en polvo y el componente líquido, de forma que resultó la siguiente composición.

(Proporción 10:5)	% en peso
MMA	aprox. 28
Aliquat 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-((hexil)oxi)-fenol	0,5

(Proporción 10:5)	% en peso
Sol. de cloruro de cobre(II)	< 1
Estabilizador para UV	< 1
N,N-Bis(2-(hidroxietil)-p-toluidina	< 1
Acriloxietil-carbamato de n-butilo	3,3
Oligómero de acrilato de uretano alifático difuncional	< 1
Triacrilato de tris(2-hidroxietil)-isocianurato	< 1
Partícula de núcleo-cubierta de estireno-acrilato de butilo	< 1
Perla 1 d <sub>50</sub> : 35 µm	52
Perla 2 d <sub>50</sub> : 45 µm	3,3
Perla 3 d <sub>50</sub> : 60 µm	10
Ácido barbitúrico	1,6
	hasta 100% en peso

El material de base para prótesis polimerizado presenta un trabajo total de rotura de 1126,89 J/m<sup>2</sup> y un factor máximo de la intensidad de esfuerzo de 2,53 MPa m<sup>1/2</sup>. El módulo E vale 2273 kJ/mol. Para producir prótesis con ajuste óptimo, se inyecta (en un molde de yeso) mediante el aparato de inyección Palajet la pasta mezclada en la proporción 10:5 de polvo con respecto a líquido. También con este método de aplicación se logran valores de alto impacto.

5

Los materiales de base para prótesis preparados a partir de la mezcla monomérica conforme a la invención presentan una tenacidad a la rotura claramente mejorada en comparación con todos los ejemplos comparativos, una elevada transparencia y el contenido de monómero residual de MMA más bajo.

10

Probetas para color: Se mezclan enérgicamente las siguientes mezclas de polvo y monómero en la proporción de 10 g de polvo para 7 ml de líquido, y después de la fase de hinchamiento (aproximadamente 5 minutos a 23 °C) se vierten en un molde metálico probetas de dimensiones 30 x 30 x 3 mm y se polimerizan durante 30 minutos a 55 °C y una presión de 2 bares en el aparato Palamat Elite. Las mediciones de transparencia se realizaron con el colorímetro Datacolor FS600.

15

Probetas para resistencia mecánica: Se mezclan enérgicamente las siguientes mezclas de polvo y monómero en la proporción de 10 g de polvo para 7 ml de líquido, y después de la fase de hinchamiento (aproximadamente 5 minutos a 23 °C) se vierten probetas de dimensiones 100 x 100 x 5 mm y se polimerizan durante 30 minutos a 55 °C y 2 bares de presión en el aparato Palamat Elite. A continuación se cortan las planchas de prueba con arreglo a la geometría especificada en la norma ISO 20795-1 y se pulen. Las probetas para ensayos mecánicos y colorimétricos se preparan en moldes de acero.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Material de base para prótesis bicomponente autopolimerizable, que comprende
  - A) al menos un componente monomérico líquido,
  - B) al menos un componente en polvo,
- 5    caracterizado por que
 

el componente (A) comprende

  - (i) al menos (met)acrilato de metilo,
  - (ii) al menos un acrililoixi-carbamato sustituido con N-alquilo o N-alquenilo, que tiene una masa molar menor que o igual a 250 g/mol,
  - 10   (iii) opcionalmente al menos un (met)acrilato de uretano al menos difuncional,
  - (iv) al menos un monómero di, tri, tetra o multifuncional que no es un (met)acrilato de uretano,
  - (v) opcionalmente partículas poliméricas con un tamaño de partícula primaria inferior a 800 nm,
  - (vi) al menos un iniciador o al menos un componente de un sistema de iniciador para la autopolimerización,

y el componente (B) comprende

  - 15   (i) al menos un componente en polvo de partículas poliméricas que comprende al menos tres fracciones diferentes de tamaños de partícula de partículas poliméricas, así como
  - (ii) al menos un iniciador o al menos un componente de un sistema de iniciador para la autopolimerización.
2. Material de base para prótesis según la reivindicación 1, caracterizado por que en cada caso, de manera independiente, el componente (A) comprende
  - 20   (v) partículas poliméricas que están presentes como partículas de núcleo-cubierta modificadas con una fase elástica y/o, de manera independiente, el componente (B) comprende al menos una fracción (i) de partículas poliméricas que están presentes como partículas de núcleo-cubierta modificadas con una fase elástica.
3. Material de base para prótesis según la reivindicación 1, caracterizado por que (i) el tamaño medio de partícula de cada fracción de las al menos tres fracciones de tamaños de partícula se diferencia en al menos 5 micrómetros de los tamaños medios de partícula de las otras dos fracciones, y en particular los tamaños medios de partícula de todas las fracciones se sitúan en el intervalo de 10 a 120 micrómetros.
- 25   4. Material de base para prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el componente (B) comprende como componente en polvo partículas poliméricas con tres fracciones, que se seleccionan
  - 1) de partículas poliméricas de un tamaño medio de partícula
    - 30    a) de 25 a menos de 40  $\mu\text{m}$ ,
    - b) de 40 a menos de 55  $\mu\text{m}$ ,
    - c) de 55 a 100  $\mu\text{m}$ , o
  - 2) de partículas poliméricas de un tamaño medio de partícula
    - a) de 35  $\mu\text{m}$  con más/menos 2,5  $\mu\text{m}$
    - 35    b) de 45  $\mu\text{m}$  con más/menos 2,5  $\mu\text{m}$
    - c) de 60  $\mu\text{m}$  con más/menos 2,5  $\mu\text{m}$ ,

siendo la proporción en peso de a) frente a b) y frente a c) de 12 a 18 : 1 : de 1 a 5.
5. Material de base para prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que (ii) el acrililoixi-carbamato sustituido con N-alquilo o N-alquenilo es un acrililoixi-alquilen-carbamato sustituido con N-alquilo o N-alquenilo.
- 40   6. Material de base para prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que (ii) el acrililoixi-carbamato sustituido con N-alquilo es acrililoixi-etil-carbamato de n-butilo (BAEC).

7. Material de base para prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el al menos un iniciador o el al menos un componente del sistema de iniciador para la autopolimerización comprende al menos un sistema de iniciador seleccionado de sistemas redox, que comprende agente oxidante y un agente reductor seleccionado de ácido ascórbico, derivado de ácido ascórbico, ácido barbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico, ácido sulfínico, derivado de ácido sulfínico, se prefiere particularmente un sistema redox que comprende (i) ácido barbitúrico o ácido tiobarbitúrico o un derivado de ácido barbitúrico o de ácido tiobarbitúrico y (ii) al menos una sal de cobre o complejo de cobre y (iii) al menos un compuesto con un átomo de halógeno iónico, se prefiere particularmente un sistema redox que comprende ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico, acetilacetato de cobre y un derivado de triazina, derivado de toluidina y/o cloruro de bencildibutilamonio.
- 5
8. Material de base para prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el material de base para prótesis que comprende el componente (A) y el (B) comprende
- 10
- (i) de 20 a 50% en peso de metacrilato de metilo y
- opcionalmente al menos un éster de ácido (2-alkil)-acrílico que no es metacrilato de metilo,
- (ii) de 1 a 30% en peso de al menos un acrilato sustituido con N-alkilo o N-alkenilo, que tiene una
- 15
- masa molar menor que o igual a 250 g/mol,
- (iii) de 0,5 a 10% en peso de al menos un (met)acrilato de uretano al menos difuncional,
- (iv) de 0,05 a 10% en peso de al menos un monómero di, tri, tetra o multifuncional que no es un (met)acrilato de uretano,
- (v) de 0,1 a 10% en peso de partículas poliméricas que están presentes como partículas de núcleo-cubierta
- 20
- modificadas con una fase elástica, con un tamaño de partícula primaria inferior a 800 nm,
- (vi) de 0,05 a 2% en peso de al menos un iniciador o al menos un componente de un sistema de iniciador para la autopolimerización, y
- (vii) de 48,3 a 78,3% en peso, en particular de 55 a 65% en peso, de al menos un componente en polvo de
- 25
- partículas poliméricas que comprende al menos tres fracciones diferentes de tamaños de partícula de partículas poliméricas, donde los datos precedentes en % en peso se refieren a la composición global de (A) y (B), donde las tres fracciones se seleccionan de partículas poliméricas de un tamaño medio de partícula
- a) de 25 a menos de 40  $\mu\text{m}$ , que están presentes a razón de 50 a 90% en peso,
- b) de 40 a menos de 55  $\mu\text{m}$ , que están presentes a razón de 0,1 a 20% en peso, y
- c) de 55 a 100  $\mu\text{m}$ , que están presentes a razón de 0,5 a 30% en peso, donde los datos de a), b) y c) en % en
- 30
- peso se refieren al componente en polvo (B).
9. Procedimiento para preparar un material de base para prótesis polimerizado, en el cual se mezclan los componentes
- A) al menos un componente monomérico líquido, y
- B) al menos un componente en polvo, del material de base para prótesis según una de las reivindicaciones 1 a 8, y
- 35
- posteriormente se polimerizan.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que se mezclan el componente monomérico A) y el componente en polvo B) en la proporción en peso de 1 : 10 a 10 : 1, en particular en la proporción en peso de 8 a 12 del componente en polvo para de 4 a 8 del componente monomérico.
11. Material de base para prótesis polimerizado, que se puede obtener mediante un procedimiento según una de las
- 40
- reivindicaciones 9 o 10.
12. Material de base para prótesis polimerizado según la reivindicación 11, caracterizado por que presenta un contenido de monómero residual de metacrilato de metilo menor que o igual a 3% en peso, determinado conforme a la norma ISO 20795-1:2013, en particular presenta un contenido de monómero residual de metacrilato de metilo menor que o igual a 2,5% en peso, preferiblemente menor que o igual a 2,4, 2,3, 2,2, 2,1, 2,05% en peso, en particular con una amplitud de fluctuación de +/- 0,05% en peso.
- 45
13. Material de base para prótesis polimerizado según la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que el material de base para prótesis presenta una transparencia mayor que o igual a 95% (medida en probetas para color de 3 mm de grueso preparadas en moldes metálicos).
14. Uso del material de base para prótesis según una de las reivindicaciones precedentes en el campo dental humano para preparar prótesis dentales, partes de prótesis, para confeccionar férulas de mordida, plantillas de
- 50

- 5 taladrado para implantología, protectores bucales, para preparar una pieza en bruto para fresado, prótesis articulada, corona, telescopio, carilla, puente dental, diente protésico, parte de implante, pilar, superestructura, aparato e instrumento de ortodoncia, cuerpos moldeados protésicos en forma de huesos o partes de los mismos, cuerpos moldeados protésicos en el campo veterinario, para preparar una parte de pezuña o casco, o materiales para reparar pezuñas o cascos, para preparar cemento óseo, para preparar cemento óseo para cementar prótesis articuladas artificiales, coronas, telescopios, carillas, puentes dentales, dientes protésicos, implantes, partes de implante, pilares, superestructuras.
- 15 15. Kit que comprende un material de base para prótesis autopolimerizable, donde el kit comprende componentes (A) y (B) separados, caracterizado por que el componente A comprende
- 10 (i) de 60 a 85% en peso de metacrilato de metilo,
- (ii) de 5 a 20% en peso de al menos un acriloloxi-carbamato sustituido con N-alquil o N-alquenilo, que tiene una masa molar menor que o igual a 250 g/mol,
- (iii) de 0,5 a 10% en peso de al menos un (met)acrilato de uretano al menos difuncional,
- 15 (iv) de 0,05 a 10% en peso de al menos un monómero di, tri, tetra o multifuncional que no es un (met)acrilato de uretano,
- (v) de 0,1 a 10% en peso de partículas poliméricas que están presentes como partículas de núcleo-cubierta modificadas con una fase elástica, con un tamaño de partícula primaria inferior a 800 nm;
- 20 (vi) de 0,05 a 2% en peso de al menos un iniciador o al menos un componente de un sistema de iniciador para la autopolimerización, donde los datos precedentes en % en peso se refieren a la composición global del componente (A), y
- como componente (B) comprende
- (i) de 90 a 99,95% en peso de al menos un componente en polvo de partículas poliméricas que comprende al menos tres fracciones diferentes de tamaños de partícula de partículas poliméricas, donde las tres fracciones se seleccionan de partículas poliméricas de un tamaño medio de partícula
- 25 a) de 25 a menos de 40  $\mu\text{m}$ , que están presentes a razón de 50 a 90% en peso,
- b) de 40 a menos de 55  $\mu\text{m}$ , que están presentes a razón de 0,1 a 20% en peso, y
- c) de 55 a 100  $\mu\text{m}$ , que están presentes a razón de 0,5 a 30% en peso, y
- 30 (ii) de 0,05 a 10% en peso de al menos un iniciador o al menos un componente de un sistema de iniciador para la autopolimerización, donde los datos precedentes en % en peso se refieren a la composición global del componente (B).