

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 500**

51 Int. Cl.:

A61K 6/00 (2006.01)

A61K 6/083 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07002662 .0**

96 Fecha de presentación: **07.02.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1955688**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2008**

54 Título: **Composición autoadhesiva para restauración dental**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.05.2012

73 Titular/es:
**DENTSPLY DETREY GMBH
DE-TREY-STRASSE 1
78467 KONSTANZ, DE**

72 Inventor/es:
**Klee, Joachim;
Lehmann, Uwe y
Glaner, Anja**

74 Agente/Representante:
Álvarez López, Fernando

ES 2 381 500 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

Composición autoadhesiva para restauración dental

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición autoadhesiva para restauración dental que proporciona gran resistencia mecánica durante toda la vida útil de la restauración dental después del endurecimiento. La composición para restauración dental puede ser un composite dental autoadhesivo, un sellador autoadhesivo que contiene una carga o un cemento autoadhesivo. La composición para restauración dental de la presente invención puede ser una composición de una sola parte con gran estabilidad de almacenamiento antes del endurecimiento y gran fuerza adhesiva a la dentina y resistencia mecánica a largo plazo después del endurecimiento. La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de la composición para restauración dental, en particular un composite dental autoadhesivo.

15

Antecedentes de la invención

Los adhesivos dentales que contienen una carga son conocidos. El documento EP-A 0 335 645 desvela una composición adhesiva que comprende una mezcla de monómeros que contiene un monómero vinílico con un grupo ácido en la molécula y un monómero vinílico copolimerizable con dicho monómero vinílico, una carga y un sistema iniciador de autoendurecimiento. La composición adhesiva del documento EP-A 0 335 645 se maneja y almacena como un sistema de dos envases. Es decir, los componentes líquidos y los componentes en polvo se rellenan independientemente en dos envases diferentes y en la etapa de endurecimiento y unión se extraen de los envases las cantidades necesarias de los componentes líquidos y en polvo y se amasan entre sí. La fuerza de adhesión a la dentina obtenida es inferior a 1,9 MPa.

20

Los materiales dentales a base de amidas polifuncionales se conocen del documento US 6.953.832, que contiene amidas polimerizables específicas y, opcionalmente, monómeros polimerizables fuertemente ácidos como pentametacrililoóxidihidrogenofosfato de dipentaeritrol. Se sugieren composiciones que contienen cargas. Sin embargo, el documento US 6.953.832 no desvela un composite autoadhesivo.

25

El documento WO 2005/063778 A1 desvela el mismo tipo de monómeros que la presente solicitud. Se sabe que estos monómeros son estables a la hidrólisis. En este documento, la composición se dirige a adhesivos autograbantes y aunque puede haber presente una carga, no se desvela la proporción de dicha carga. Dado que esta composición se dirige a un adhesivo dental, no hay indicios de la adición de una gran cantidad de carga (para mejorar la resistencia mecánica con el tiempo), que reduciría las propiedades adhesivas.

30

El documento EP 0 621 028 A1 desvela una composición adecuada para uso como material o cemento de restauración dental. Dicha composición comprende monómeros ácidos que se hidrolizan y una carga en una cantidad de entre el 20 y el 85 %. La composición se almacena dentro de dos compartimentos y se mezcla antes de su uso.

35

Los composites dentales se usan para sustituir al material dental natural. Por consiguiente, se requiere que los materiales de composites dentales proporcionen una gran resistencia mecánica durante toda la vida útil de la restauración dental después del endurecimiento. Con el fin de proporcionar resistencia mecánica y para reducir la contracción de polimerización del composite, los composites dentales contienen una gran cantidad de carga. Debido a la gran cantidad de carga, normalmente la viscosidad del composite no endurecido es alta y la adhesión a la dentina del composite endurecido es baja.

40

Debido a la alta viscosidad, normalmente un composite dental con gran cantidad de carga no puede proporcionarse como una composición de dos envases porque sería problemático el mezclado homogéneo fiable de los envases antes de la aplicación del composite.

45

Además, un aumento de las propiedades adhesivas del composite mediante la incorporación de monómeros adhesivos ácidos en el composite deteriora la durabilidad de un composite de envase único antes del endurecimiento debido a la hidrólisis de los monómeros polimerizables por los componentes que contienen grupos ácidos. Es más, después del endurecimiento, los grupos ácidos permanecerán en la masa del composite endurecido, de modo que la acidez está presente a lo largo de toda la vida útil de la restauración de composite endurecido, lo que representa un potencial permanente para la activación de los grupos hidrolizables.

50

Con el fin de evitar la formación de un hueco marginal al proporcionar una unión adhesiva entre el composite endurecido y el diente, normalmente los composites se aplican a una superficie dental tratada con un agente de unión como un adhesivo dental. La aplicación de un adhesivo dental representa una etapa adicional que requiere un tiempo adicional y supone una fuente de problemas debido a la superficie de contacto adicional entre el adhesivo y el composite.

55

60

Resumen de la invención

Por consiguiente, el problema de la presente invención es proporcionar una composición autoadhesiva para restauración dental, como un composite dental autoadhesivo, un sellador autoadhesivo que contiene una carga o un cemento autoadhesivo, con excelente estabilidad de almacenamiento y resistencia mecánica a largo plazo, en que la composición autoadhesiva para restauración dental pueda aplicarse directamente sobre la superficie dental como una composición de envase único sin la aplicación previa de un agente de unión.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición autoadhesiva para restauración dental, en particular un composite dental autoadhesivo que comprende

(i) del 10 al 40 % en peso, respecto al peso total de la composición, de una mezcla de monómeros polimerizables estables a la hidrólisis de la fórmula siguiente (I):



en la que

R es un grupo orgánico de valencia m+n con uno a veinte átomos de carbono y, opcionalmente, uno a cinco átomos seleccionados del grupo formado por átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre;

A representa independientemente una fracción de la fórmula siguiente (II):



30 en la que

L es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈, un grupo arilo C₆₋₁₄ o un grupo de la fórmula siguiente (III)

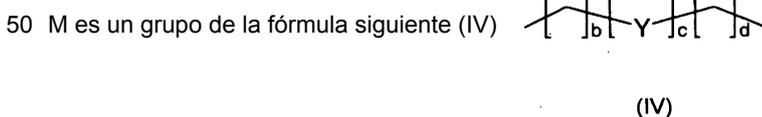


en la que

R' es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄;

X es O, S, NH o NR'', en que R'' es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄;

a es 0 o 1;



en la que

Y es O, S, NH o NR''', en que R''' es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄;

b es un número entero de 0 a 3;

c es 0 ó 1;

d es un número entero de 0 a 3;

a condición de que cuando b es 0, Y no puede ser O;

x es 0 ó 1;

y es 0 ó 1;

a condición de que x e y no pueden ser los dos 1; a condición de que x no puede ser 1 cuando L o un grupo de la fórmula (III) es un átomo de hidrógeno; a condición de que cuando x es 0, a también es 0 y a condición de que cuando y es 0, b es mayor que 0 o c es 0;

B representa independientemente un grupo ácido;

10 m es un número entero de 1 a 5;

n es un número entero de 0 a 3;

m+n es al menos 2;

15

(ii) del 60 al 90 % en peso, respecto al peso total de la composición, de una carga; y

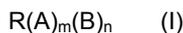
(iii) un sistema iniciador;

20 en que la porción de monómeros de la fórmula (I) en que n es mayor que 0 es al menos del 1 % en peso, respecto al peso total de la mezcla.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición autoadhesiva para restauración dental, en particular un composite dental, que comprende la etapa de mezclado de

25

(i) el 10 al 40 % en peso, respecto al peso total de la composición, de una mezcla de monómeros polimerizables estables a la hidrólisis de la fórmula siguiente (I):



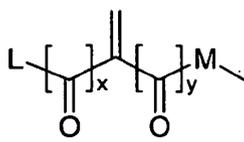
30

en la que

R es un grupo orgánico de valencia m+n con uno a veinte átomos de carbono y, opcionalmente, uno a cinco átomos seleccionados del grupo formado por átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre;

35

A representa independientemente una fracción de la fórmula siguiente (II):



40

(II)

en la que

45

L es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈, un grupo arilo C₆₋₁₄ o un grupo de la fórmula siguiente (III)

50



en la que

55

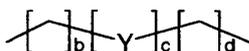
R' es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄;

X es O, S, NH o NR'', en que R'' es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄;

60 a es 0 o 1;

M es un grupo de la fórmula siguiente (IV)

65



(IV)

en la que

5 Y es O, S, NH o NR^m, en que R^m es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄;

b es un número entero de 0 a 3;

c es 0 ó 1;

10

d es un número entero de 0 a 3;

a condición de que cuando b es 0, Y no puede ser O;

15 x es 0 ó 1;

y es 0 ó 1;

20 a condición de que x e y no pueden ser los dos 1; a condición de que x no puede ser 1 cuando L o un grupo de la fórmula (III) es un átomo de hidrógeno; a condición de que cuando x es 0, a también es 0 y a condición de que cuando y es 0, b es mayor que 0 o c es 0;

B representa independientemente un grupo ácido;

25 m es un número entero de 1 a 5;

n es un número entero de 0 a 3;

m+n es al menos 2;

30

(ii) el 60 al 90 % en peso, respecto al peso total de la composición, de una carga; y

(iii) un sistema iniciador;

35 en que la porción de monómeros de la fórmula (I) en que n es mayor que 0 es al menos del 1 % en peso, respecto al peso total de la mezcla.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

40 La composición autoadhesiva para restauración dental, como un composite dental, de acuerdo con la invención contiene una mezcla de monómeros polimerizables estables a la hidrólisis. La mezcla contiene al menos un monómero polimerizable ácido. Preferentemente, la mezcla contiene al menos un monómero polimerizable reticulante y un monómero polimerizable ácido. Los monómeros polimerizables son estables a la hidrólisis. Específicamente, los monómeros polimerizables no contienen grupos tales como grupos éster en la cadena principal
45 que se hidrolicen en medios acuosos a pH 3 y temperatura ambiente en el plazo de un mes.

Los monómeros polimerizables son compuestos de la fórmula (I). El monómero de la fórmula (I) comprende una fracción R, hasta cinco sustituyentes polimerizables A y, opcionalmente, hasta tres grupos ácidos B. Por consiguiente, m es un número entero de 1 a 5 y n es un número entero de 0 a 3. La suma de m y n es al menos 2.

50 Por consiguiente, en caso de un único sustituyente polimerizable A, el monómero polimerizable comprende un grupo ácido.

La fracción A es un grupo orgánico con uno a veinte átomos de carbono y, opcionalmente, de uno a cinco átomos seleccionados del grupo formado por átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre. En una realización preferida, R es un
55 grupo orgánico con uno a seis átomos de carbono. El grupo orgánico tiene una valencia de al menos dos y corresponde al número total de sustituyentes A y B. Por consiguiente, R puede ser divalente (n=2), trivalente (n=3), tetravalente (n=4), pentavalente (n=5) o hexavalente (n=6). Preferentemente, R es divalente o trivalente, con la máxima preferencia, divalente. A puede ser un grupo hidrocarburo que puede ser alifático y/o aromático. El grupo hidrocarburo puede estar sustituido por uno a seis grupos alquilo C₁₋₄, a condición de que el número total de átomos

60 de carbono de R no sea superior a 20. Algunos ejemplos específicos de los grupos alquilo son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo o *terc*-butilo. En una realización preferida, el grupo hidrocarburo puede contener de uno a cinco átomos de oxígeno en el grupo hidrocarburo en forma de enlaces éter alifáticos o aromáticos, grupos ceto, grupos ácido carboxílico o grupos hidroxilo. Los grupos éster no se prefieren en la fracción R por razones de estabilidad a la hidrólisis del monómero polimerizable. En el caso de un grupo alifático, R puede ser un grupo alquileo de cadena lineal o de cadena ramificada o un grupo cicloalquileo. En el caso de un grupo aromático, R
65 puede ser un grupo arileno o un grupo heteroarileno. Específicamente, R puede ser un grupo alquileo C₁ a C₂₀

divalente sustituido o sin sustituir, un grupo arileno C₆₋₁₄ sustituido o sin sustituir, un grupo cicloalquileo C₃ a C₂₀ sustituido o sin sustituir o un grupo arilenoalquileoarileno C₇ a C₂₀ sustituido o sin sustituir. Preferentemente, R representa una cadena de hidrocarburo alifático saturado C₂₋₂₀ que puede contener de dos a cuatro átomos de oxígeno y que puede estar sustituida con uno a seis grupos alquilo C₁₋₄ o R puede ser un grupo arilenoalquileoarileno C₇ a C₂₀ sustituido o sin sustituir que puede estar sustituido por uno a seis grupos alquilo C₁₋₄.

El monómero polimerizable de la fórmula (I) contiene al menos uno y hasta cinco sustituyentes polimerizables A. En caso de que haya más de un A presente, cada A representa independientemente una fracción de la fórmula (II). Por consiguiente, en una realización todos los A son idénticos. En otra realización, los sustituyentes polimerizables A son diferentes entre sí.

En la fórmula (II) A contiene un doble enlace polimerizable. Puede haber un grupo carbonilo adyacente al doble enlace. Por consiguiente, x puede ser 0 ó 1 e y puede ser 0 ó 1. En un sustituyente A no puede haber dos grupos carbonilo adyacentes al mismo doble enlace polimerizable. Por consiguiente, x e y no pueden ser los dos 1.

El sustituyente A contiene además fracciones L y M. L es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈, un grupo arilo C₆₋₁₄ o un grupo de la fórmula (III). Algunos ejemplos específicos de los grupos alquilo C₁₋₆ son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo o *terc*-butilo. Algunos ejemplos de los grupos cicloalquilo C₃₋₈ son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Algunos ejemplos específicos de los grupos arilo C₆₋₁₄ son fenilo o naftilo. El grupo alquilo C₁₋₆, el grupo cicloalquilo C₃₋₁₄ y el grupo arilo C₆₋₁₄ pueden estar sustituidos opcionalmente por uno o más miembros del grupo seleccionado entre un grupo alquilo C₁₋₄, un grupo alcoxi C₁₋₄ y un grupo fenilo. Algunos ejemplos de grupos alquilo C₁₋₄ pueden incluir grupos alquilo lineales o ramificados con uno a cuatro átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo. Algunos ejemplos de grupos alcoxi C₁₋₄ pueden incluir grupos alcoxi lineales o ramificados con uno a cuatro átomos de carbono, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi y *terc*-butoxi.

Cuando L es un grupo de la fórmula (III), R' es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄. Algunos ejemplos específicos de los grupos alquilo C₁₋₆ son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo o *terc*-butilo. Algunos ejemplos de los grupos cicloalquilo C₃₋₈ son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Algunos ejemplos específicos de los grupos arilo C₆₋₁₄ son fenilo o naftilo. El grupo alquilo C₁₋₆, el grupo cicloalquilo C₃₋₁₄ y el grupo arilo C₆₋₁₄ pueden estar sustituidos opcionalmente por uno o más miembros del grupo seleccionado entre un grupo alquilo C₁₋₄, un grupo alcoxi C₁₋₄ y un grupo fenilo. Algunos ejemplos de grupos alquilo C₁₋₄ pueden incluir grupos alquilo lineales o ramificados con uno a cuatro átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo. Algunos ejemplos de grupos alcoxi C₁₋₄ pueden incluir grupos alcoxi lineales o ramificados con uno a cuatro átomos de carbono, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi y *terc*-butoxi.

Cuando L es un grupo de la fórmula (III), X es O, S, NH o NR'', en que R'' es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄. Algunos ejemplos específicos de los grupos alquilo C₁₋₆ son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo o *terc*-butilo. Algunos ejemplos de los grupos cicloalquilo C₃₋₈ son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Algunos ejemplos específicos de los grupos arilo C₆₋₁₄ son fenilo o naftilo. El grupo alquilo C₁₋₆, el grupo cicloalquilo C₃₋₁₄ y el grupo arilo C₆₋₁₄ pueden estar sustituidos opcionalmente por uno o más miembros del grupo seleccionado entre un grupo alquilo C₁₋₄, un grupo alcoxi C₁₋₄ y un grupo fenilo. Algunos ejemplos de grupos alquilo C₁₋₄ pueden incluir grupos alquilo lineales o ramificados con uno a cuatro átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo. Algunos ejemplos de grupos alcoxi C₁₋₄ pueden incluir grupos alcoxi lineales o ramificados con uno a cuatro átomos de carbono, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi y *terc*-butoxi.

Cuando L es un grupo de la fórmula (III), a es 0 ó 1.

En un grupo de la fórmula (II), M es un grupo de la fórmula (IV). Cuando b, c y d en la fórmula (IV) son 0, M representa un enlace sencillo.

Cuando M no es un enlace sencillo, Y en la fórmula (IV) es O, S, NH o NR''', en que R''' es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄. Algunos ejemplos específicos de los grupos alquilo C₁₋₆ son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo o *terc*-butilo. Algunos ejemplos de los grupos cicloalquilo C₃₋₈ son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Algunos ejemplos específicos de los grupos arilo C₆₋₁₄ son fenilo o naftilo. El grupo alquilo C₁₋₆, el grupo cicloalquilo C₃₋₁₄ y el grupo arilo C₆₋₁₄ pueden estar sustituidos opcionalmente por uno o más miembros del grupo seleccionado entre un grupo alquilo C₁₋₄, un grupo alcoxi C₁₋₄ y un grupo fenilo. Algunos ejemplos de grupos alquilo C₁₋₄ pueden incluir grupos alquilo lineales o ramificados con uno a cuatro átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo. Algunos ejemplos de grupos alcoxi C₁₋₄ pueden incluir grupos alcoxi lineales o ramificados con uno a cuatro átomos de carbono, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi y *terc*-butoxi.

Cuando M no es un enlace sencillo, b es un número entero de 0 a 3; c es 0 ó 1; d es un número entero de 0 a 3.

En la fórmula (IV), cuando b es 0 e y es 1, Y no puede ser un átomo de oxígeno. De otro modo, el doble enlace polimerizable del sustituyente A estaría unido mediante un enlace éster hidrolizable. Además, no puede haber un grupo aldehído adyacente al doble enlace polimerizable. Por consiguiente, x no puede ser 1 cuando L o un grupo de la fórmula (III) es un átomo de hidrógeno. Aún más, no puede haber un heteroátomo como oxígeno, azufre o nitrógeno adyacente al doble enlace polimerizable. Por consiguiente, cuando x es 0, a también es 0, y cuando y es 0, b es mayor que 0 o c es 0.

Un compuesto de la fórmula (I) puede contener hasta tres sustituyentes B , que pueden ser iguales o distintos y representan independientemente un grupo ácido. Preferentemente, los grupos ácidos se seleccionan entre un grupo ácido sulfónico, un grupo éster de ácido fosfórico, un grupo ácido fosfónico y un grupo ácido carboxílico.

La mezcla de los monómeros polimerizables estables a la hidrólisis de la fórmula (I) está contenida en la composición autoadhesiva para restauración dental en una cantidad del 10 al 40 % en peso, respecto al peso total de la composición. Con mayor preferencia, en una cantidad del 15 al 35 % en peso.

Un grupo preferido de monómeros de la fórmula (I) son aquellos en los que n es 0 y en los que A es una fracción de la fórmula (II), en la que L es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-6} , un grupo cicloalquilo C_{3-8} o un grupo arilo C_{6-14} y x es 0. Con mayor preferencia, en este grupo A es una fracción de la fórmula (II), en la que y es 1 y en la que M es una fracción de la fórmula (IV), en la que Y es NH o NR'' , en que R'' es un grupo alquilo C_{1-6} , un grupo cicloalquilo C_{3-8} o un grupo arilo C_{6-14} , b es 0, c es 1 y d es un número entero de 0 a 3.

Otro grupo preferido de monómeros de la fórmula (I) son aquellos en los que n es 0 y en los que A es una fracción de la fórmula (II) en la que x es 1. Con mayor preferencia, L es un grupo de la fórmula (III), en la que R' es un grupo alquilo C_{1-6} , un grupo cicloalquilo C_{3-8} o un grupo arilo C_{6-14} , X es O , S , NH o NR'' , en que R'' es grupo alquilo C_{1-6} , un grupo cicloalquilo C_{3-8} o un grupo arilo C_{6-14} y a es 1.

Otro grupo preferido de monómeros de la fórmula (I) son aquellos en los que n es mayor que 0 y en los que A es una fracción de la fórmula (II) en la que L es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_{1-6} , un grupo cicloalquilo C_{3-8} o un grupo arilo C_{6-14} y x es 0. Con mayor preferencia, A es una fracción de la fórmula (II) en la que y es 0, L es un átomo de hidrógeno y M es un grupo de la fórmula (IV), en la que Y es O , b y c son 1 y d es un número entero de 0 a 3.

Otro grupo preferido de monómeros de la fórmula (I) son aquellos en los que A es una fracción de la fórmula (II) en la que y es 0, L es un átomo de hidrógeno y M es un grupo de la fórmula (IV), en la que Y es NH o NR'' , en que R'' es un grupo alquilo C_{1-6} , un grupo cicloalquilo C_{3-8} o un grupo arilo C_{6-14} , b es 0, c es 1 y d es un número entero de 0 a 3.

La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con la presente invención contiene una carga. La carga puede ser una carga inorgánica u orgánica o combinaciones de estas. Una carga particulada inorgánica adecuada puede incluir sílice fundida, cuarzo, sílice cristalina, sílice amorfa, esferas de vidrio sódico-cálcico, varillas de vidrio, óxidos cerámicos, vidrio de silicato particulado, vidrios opacos a la radiación (vidrios de bario y estroncio) y minerales sintéticos. También es posible emplear materiales finamente divididos e hidroxiapatito en polvo, aunque se prefieren los materiales que reaccionan con agentes de acoplamiento de silano. Las sílices coloidales o submicrónicas recubiertas con un polímero también están disponibles como cargas. Preferentemente, la carga es una carga inorgánica y preferentemente contiene un vidrio de aluminoborosilicato de bario, un vidrio de fluorofósforosilicato de estroncio, aluminio y sodio, La_2O_3 , ZrO_2 , $BiPO_4$, $CaWO_4$, $BaWO_4$, SrF_2 y/o Bi_2O_3 . Las cargas orgánicas adecuadas incluyen granulados de polímero como partículas de politetrafluoroetileno. Para ajustar la composición a los distintos tonos de los dientes pueden incluirse pequeñas cantidades de pigmentos. En general, las partículas de la carga tendrán un diámetro inferior a aproximadamente $5 \mu m$ y preferentemente inferior a $3 \mu m$, preferentemente en el intervalo de $0,1$ a $1 \mu m$. La opacidad a la radiación de la composición endurecida de la invención es al menos de 3 mm/mm de Al , preferentemente al menos de 5 a 7 mm/mm de Al y con la máxima preferencia al menos de 7 mm/mm de Al .

Preferentemente, la carga está contenida en el material para restauración dental en una cantidad del 60 al 90 % en peso, con mayor preferencia del 70 al 85 % en peso.

La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con la presente invención contiene un sistema iniciador de la polimerización. El sistema de polimerización no está particularmente limitado y puede ser preferentemente un fotoiniciador. Específicamente puede mencionarse camforquinona.

La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con la presente invención puede comprender un disolvente orgánico soluble en agua y/o agua. El disolvente orgánico soluble en agua puede seleccionarse entre alcoholes como etanol, propanol, butanol, y/o cetonas como acetona y metiletilcetona. Se prefiere en particular acetona, etanol y/o *tert*-butanol. Preferentemente, la cantidad total de disolvente y agua en la composición de restauración está en el intervalo del 0,5 al 20 % en peso.

Preferentemente, el peso molecular del compuesto de la fórmula (I) está en el intervalo de 100 a 1.000, con mayor

preferencia hasta 500.

La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con la presente invención puede contener además un diluyente reactivo. Algunos ejemplos específicos de diluyentes reactivos se seleccionan entre ácido 5 (met)acrílico y ácido itacónico.

La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene una resistencia a la flexión de al menos 90 MPa, una resistencia a la compresión de al menos 300 MPa y una adhesión a la dentina de al menos 3 MPa.

10

Preferentemente, la composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con la invención es una composición de una sola parte. Una composición de una sola parte significa que la composición de restauración de la presente invención está contenida en un solo recipiente que puede almacenarse y permite la aplicación de la composición de restauración sin ninguna mezcla y sin ningún equipamiento especial antes de la aplicación.

15

Los monómeros polimerizables estables a la hidrólisis de la fórmula (I) pueden prepararse según los procedimientos desvelados en los documentos WO02/13768, WO03/013444, WO03/035013, WO2004/078100, WO2005/063778, EP 05 022 930.1 y EP 06 021 540.7.

20 Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de una pasta de una sola parte fotoendurecible para una restauración autoadhesiva (SAR)

Puede prepararse el composite autoadhesivo siguiente:

25

Componentes	g	% en peso
<i>N,N'</i> -bisacrilamido- <i>N,N'</i> -dietil-1,3-propano	33,24	11,70
3,(4),8,(9)-bis(acrilamidometil)tricyclo-5.2.1.0 ^{2,6} -decano	16,75	5,90
30 trialilétermonofosfato de pentaeritrol	2,85	1,00
ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico	1,74	0,61
<i>terc</i> -butilhidroquinona	0,016	0,006
camforquinona	0,23	0,08
óxido de acilfosfina (L-TPO Lucirin)	0,58	0,20
35 4-dimetilaminobenzonitrilo	0,27	0,09
agua	28,4	10,00
vidrio de aluminofluorosilicato de estroncio	200,0	70,41
Total	284	100

40 El composite autoadhesivo muestra una resistencia a la flexión de al menos 90 MPa, una resistencia a la compresión de al menos 300 MPa y una adhesión a la dentina de al menos 3 MPa.

REIVINDICACIONES

1. Composición autoadhesiva para restauración dental que comprende

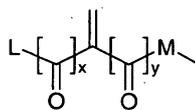
5 (i) del 10 al 40 % en peso, respecto al peso total de la composición, de una mezcla de monómeros polimerizables estables a la hidrólisis de la fórmula siguiente (I):



10 en la que

R es un grupo orgánico de valencia m+n con uno a veinte átomos de carbono y, opcionalmente, uno a cinco átomos seleccionados del grupo formado por átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre;

15 A representa independientemente una fracción de la fórmula siguiente (II):



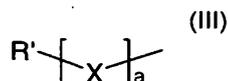
20

(II)

en la que

25

L es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈, un grupo arilo C₆₋₁₄ o un grupo de la fórmula siguiente (III)



30

(III)

en la que

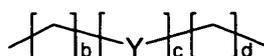
35

R' es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄;

X es O, S, NH o NR'', en que R'' es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄;

40 a es 0 o 1;

M es un grupo de la fórmula siguiente (IV)



45

(IV)

50 en la que

Y es O, S, NH o NR''', en que R''' es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄;

b es un número entero de 0 a 3;

55

c es 0 ó 1;

d es un número entero de 0 a 3;

60 a condición de que cuando b es 0, Y no puede ser O;

x es 0 ó 1;

y es 0 ó 1;

65

a condición de que x e y no pueden ser los dos 1; a condición de que x no puede ser 1 cuando L o un grupo de la

fórmula (III) es un átomo de hidrógeno; a condición de que cuando x es 0, a también es 0 y a condición de que cuando y es 0, b es mayor que 0 o c es 0;

B representa independientemente un grupo ácido;

5

m es un número entero de 1 a 5;

n es un número entero de 0 a 3;

10 m+n es al menos 2;

(ii) del 60 al 90 % en peso, respecto al peso total de la composición, de una carga; y

(iii) un sistema iniciador;

15

en que la porción de monómeros de la fórmula (I) en que n es mayor que 0 es al menos del 1 % en peso, respecto al peso total de la mezcla.

20 2. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con la reivindicación 1, en la que B se selecciona entre un grupo ácido sulfónico, un grupo éster de ácido fosfórico, un grupo ácido fosfónico y un grupo ácido carboxílico.

25 3. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en la que R es un grupo orgánico de valencia m+n con uno a seis átomos de carbono.

25

4. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que contiene monómeros de la fórmula (I), en la que n es 0 y en la que A es una fracción de la fórmula (II), en la que L es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄ y x es 0.

30

5. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con la reivindicación 4, en la que A es una fracción de la fórmula (II), en la que y es 1 y en la que M es una fracción de la fórmula (IV), en la que Y es NH o NR^m, en que R^m es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄, b es 0, c es 1 y d es un número entero de 0 a 3.

35

6. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que contiene monómeros de la fórmula (I), en la que n es 0 y en la que A es una fracción de la fórmula (II), en la que x es 1.

40 7. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con la reivindicación 6, en la que L es un grupo de la fórmula (III), en la que R' es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄, X es O, S, NH o NR^m, en que R^m es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄ y a es 1.

45 8. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que contiene monómeros de la fórmula (I), en la que n es mayor que 0 y en la que A es una fracción de la fórmula (II), en la que L es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄ y x es 0.

50 9. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con la reivindicación 8, en la que A es una fracción de la fórmula (II), en la que y es 0, L es un átomo de hidrógeno y M es un grupo de la fórmula (IV), en la que Y es O, b y c son 1 y d es un número entero de 0 a 3.

55 10. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con la reivindicación 8, en la que A es una fracción de la fórmula (II), en la que y es 0, L es un átomo de hidrógeno y M es un grupo de la fórmula (IV), en la que Y es NH o NR^m, en que R^m es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄, b es 0, c es 1 y d es un número entero de 0 a 3.

60 11. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene una carga, en la que la carga es una carga inorgánica y preferentemente contiene un vidrio de aluminoborosilicato, un vidrio de fluorofósforosilicato de estroncio, aluminio y sodio, La₂O₃, ZrO₂, BiPO₄, CaWO₄, BaWO₄, SrF₂ y/o Bi₂O₃.

65 12. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que contiene agua.

13. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones

precedentes, en que el peso molecular del compuesto de la fórmula (I) está en el intervalo de 100 a 1.000.

14. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que contiene además un diluyente reactivo.

5

15. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con la reivindicación 14, en que el diluyente reactivo se selecciona entre ácido (met)acrílico y ácido itacónico.

16. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene una resistencia a la flexión de al menos 90 MPa, una resistencia a la compresión de al menos 300 MPa y una adhesión a la dentina de al menos 3 MPa.

17. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que es una composición de una sola parte.

15

18. La composición autoadhesiva para restauración dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que es un composite dental autoadhesivo, un sellador autoadhesivo que contiene una carga o un cemento autoadhesivo.

19. Un procedimiento para la preparación de una composición autoadhesiva para restauración dental según se define por una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que comprende la etapa de mezclado de

(i) el 10 al 40 % en peso, respecto al peso total de la composición, de una mezcla de monómeros polimerizables estables a la hidrólisis de la fórmula siguiente (I):

25

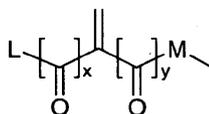


en la que

R es un grupo orgánico de valencia m+n con uno a veinte átomos de carbono y, opcionalmente, uno a cinco átomos seleccionados del grupo formado por átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre;

A representa independientemente una fracción de la fórmula siguiente (II):

35



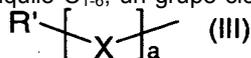
40

(II)

en la que

L es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈, un grupo arilo C₆₋₁₄ o un grupo de la fórmula siguiente (III)

45



en la que

50

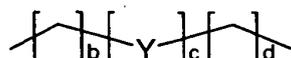
R' es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄;

X es O, S, NH o NR'', en que R'' es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄;

55 a es 0 o 1;

M es un grupo de la fórmula siguiente (IV)

60



(IV)

65 en la que

ES 2 381 500 T3

Y es O, S, NH o NR^m, en que R^m es un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo cicloalquilo C₃₋₈ o un grupo arilo C₆₋₁₄;

b es un número entero de 0 a 3;

5 c es 0 ó 1;

d es un número entero de 0 a 3;

a condición de que cuando b es 0, Y no puede ser O;

10

x es 0 ó 1;

y es 0 ó 1;

15 a condición de que x e y no pueden ser los dos 1; a condición de que x no puede ser 1 cuando L o un grupo de la fórmula (III) es un átomo de hidrógeno; a condición de que cuando x es 0, a también es 0 y a condición de que cuando y es 0, b es mayor que 0 o c es 0;

B representa independientemente un grupo ácido;

20

m es un número entero de 1 a 5;

n es un número entero de 0 a 3;

25 m+n es al menos 2;

(ii) el 60 al 90 % en peso, respecto al peso total de la composición, de una carga; y

(iii) un sistema iniciador;

30

en que la porción de monómeros de la fórmula (I) en que n es mayor que 0 es al menos del 1 % en peso, respecto al peso total de la mezcla.