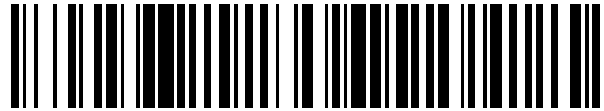


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 560**

51 Int. Cl.:

A61K 6/083 (2006.01)

A61K 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2006 E 06014620 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 1878419**

54 Título: **Composición adhesiva dental de grabado total**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.05.2014

73 Titular/es:

**DENTSPLY DETREY GMBH (100.0%)
DE-TREY-STRASSE 1
78467 KONSTANZ, DE**

72 Inventor/es:

**KLEE, JOACHIM E.;
LEHMANN, UWE y
BERGER, FRANZISKA**

74 Agente/Representante:

ÁLVAREZ LÓPEZ, Fernando

ES 2 461 560 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 adhesiva dental de grabado total

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un adhesivo dental. En particular, la presente invención se refiere a un adhesivo dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total para sellantes, *brackets* de ortodoncia, resinas de composite anteriores, resinas de composite posteriores, amalgama de plata dental pegada, cementación de resina con pernos, resina de composite de todo metal o de porcelana-metal y restauraciones cerámicas, ferulización, cimentaciones del núcleo y tratamiento conservativo de una dentición erosionada.

Antecedentes de la invención

15 El concepto de adhesión total por grabado del esmalte y la dentina es conocido. La técnica de grabado total se refiere al grabado simultáneo del esmalte y la dentina mediante el uso de un gel de ácido fosfórico con objeto de eliminar una capa de barrillo dental para crear microporosidades accesibles para una subsiguiente aplicación de una composición de adhesivo dental. El ácido es completamente eliminado mediante un subsiguiente lavado mediante pulverización con chorro de agua y aire. Las aberturas tubulares se sellan mediante la capa de agente protector de la adhesión con marcadores de resina que se adhieren a las paredes tubulares y a la superficie de la dentina impregnada con resina.

Sin embargo, la técnica de grabado total es problemática porque el excesivo secado de la superficie dental grabada (especialmente de la dentina) puede dar lugar a unas propiedades de pegado inferiores. Con objeto de evitar una etapa individual de grabado y los problemas asociados con la subsiguiente eliminación del ácido y el secado, se propusieron las composiciones de autograbado. La composición de autograbado tiene típicamente un pH ácido de menos de 2 y es capaz de atravesar la capa de barrillo dental. Sin embargo, la técnica de autograbado da lugar a problemas adicionales incluso cuando se usa un activador de autocurado para la curación. El cemento dental es frecuentemente inactivado en la interfase con el adhesivo dental, por lo que la unión y la curación no pueden producirse de forma eficaz.

El problema de la presente invención es proporcionar una composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total en la que se evitan los problemas asociados con un secado excesivo, y en la que se proporciona una adhesión mejorada en términos de resistencia del pegado al cizallamiento al esmalte y la dentina a un nivel de al menos 15 MPa, y mediante lo cual la adhesión al esmalte y la adhesión a la dentina en términos de resistencia del pegado al cizallamiento son de una magnitud similar.

Desvelación de la invención

40 La presente invención proporciona una composición adhesiva dental con un pH de al menos 5, que comprende una disolución acuosa que contiene

(a) un monómero polimerizable N-sustituido de alquilo acrílico o de amida ácida acrílica;

45 (b) un ácido carboxílico polimerizable soluble en agua; y

(c) un disolvente orgánico soluble en agua.

La presente invención se basa en el reconocimiento de que puede proporcionarse una unión extremadamente fuerte basándose en una disolución acuosa capaz de ajustar la humedad de la superficie dental, con la condición de que la composición contenga componentes que sean eficientemente humectantes de la superficie dental a un pH de al menos 5 para formar una película polimerizable. Dada la presencia de agua en la composición, se debería evitar la presencia de enlaces éster en la composición que pudieran hidrolizarse durante su almacenamiento.

55 Desvelación de las formas de realización preferidas

La Figura 1 muestra la adhesión entre una composición de acuerdo con el Ejemplo 1 y un composite de fotocurado (Spectrum TPH) en comparación con XP Bond y Prime&Bond NT de la técnica de grabado total, polimerizado con una unidad de curación Spectrumm 800, mediante lo cual las condiciones de almacenamiento previas a la medición

de la resistencia del pegado al cizallamiento durante el almacenamiento eran almacenamiento durante 24 h a 37 °C y termociclado a entre 5 y 55 °C durante 1.800 veces.

La Figura 2 muestra la adhesión entre una composición de acuerdo con el Ejemplo 1 y un cemento de composite de autocurado (Calibra) en una técnica de grabado total mientras se realiza la fotocuración de la capa adhesiva y el autocurado del cemento de composite después de 24 h / 37 °C, en comparación con XP Bond y Prime&Bond NT en la técnica de grabado total.

La Figura 3 muestra la adhesión entre una mezcla que comprende una composición de acuerdo con el Ejemplo 1 y un activador de autocurado comercial (Prime&Bond Self-cure Activator), y un cemento de composite de autocurado (Calibra) en una técnica de grabado total mientras se realiza el autocurado de la capa adhesiva y el autocurado del cemento de composite después de 24 h / 37 °C, en comparación con XP Bond y Prime&Bond NT en la técnica de grabado total.

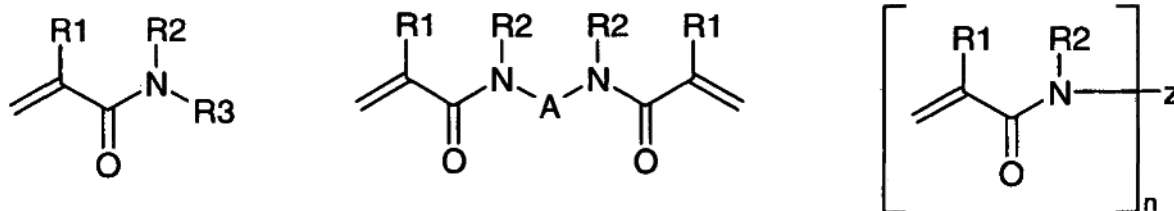
La composición adhesiva dental de acuerdo con la invención comprende una disolución acuosa. La disolución acuosa proporciona humedad a la estructura dental en el caso de un excesivo secado de la superficie dental en la técnica de grabado total.

La disolución acuosa contiene un medio acuoso, componentes polimerizables y opcionalmente un iniciador, un estabilizante y/o un inhibidor. La composición adhesiva dental tiene un pH de al menos 5, preferiblemente en el intervalo de desde 5 hasta 9.

El medio acuoso comprende agua y opcionalmente uno o más disolventes orgánicos miscibles con agua. Preferiblemente, el agua está presente en una cantidad de desde el 5 hasta el 45 % en peso basado en la composición adhesiva dental. Más preferiblemente, el agua está presente en una cantidad de desde el 20 hasta el 40 % en peso basado en la composición adhesiva dental. Si el contenido en agua está por debajo del 5 % en peso, entonces el adhesivo dental podría no ser eficaz para humedecer la superficie dental cuando la superficie se ha secado excesivamente.

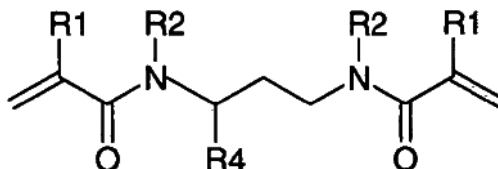
El disolvente orgánico soluble en agua puede seleccionarse de entre alcoholes y cetonas. Específicamente, el disolvente orgánico soluble en agua puede seleccionarse de entre etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, t-butanol, acetona y metil etil cetona. El t-butanol es particularmente preferido. El disolvente orgánico soluble en agua puede estar presente en una cantidad de desde el 5 hasta el 45 % en peso basado en la composición adhesiva dental. Más preferiblemente, el disolvente orgánico soluble en agua puede estar presente en una cantidad de desde el 8 hasta el 30 % en peso.

Los componentes polimerizables comprenden un monómero polimerizable N-sustituido de alquilo acrílico o de amida ácida acrílica que puede seleccionarse preferiblemente de entre los compuestos caracterizados por una de las siguientes fórmulas:



en las que R₁ y R₂ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₈; A representa un residuo orgánico divalente sustituido o no sustituido con entre 1 y 11 átomos de carbono, mediante lo que dicho residuo orgánico puede contener entre 1 y 3 átomos de oxígeno y/o nitrógeno; Z representa un grupo hidrocarbonado saturado al menos trivalente sustituido o no sustituido de C₁ a C₈, un grupo hidrocarbonado saturado al menos trivalente sustituido o no sustituido cíclico de C₃ a C₈, y n es al menos 3.

Preferiblemente, el monómero polimerizable puede ser una mono, bis o poli(met) acrilamida caracterizada por la siguiente fórmula:



en la que R₁, R₂ y R₄ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₈.
 5 Preferiblemente, puede usarse 1,3-bisacrilamido propano (BAP) o 1,3-bisacrilamido pentano (BAPEN).

El monómero polimerizable N-sustituido de alquilo acrílico o de amida ácida acrílica soluble en agua puede estar presente en una cantidad del 20 al 60 % en peso, más preferiblemente del 30 al 50 % en peso, basado en la composición adhesiva.

10

Preferiblemente, el monómero polimerizable N-sustituido de alquilo acrílico o de amida ácida acrílica tiene un peso molecular como mucho de 400, más preferiblemente como mucho de 300.

Los componentes polimerizables también comprenden un ácido carboxílico polimerizable soluble en agua que puede seleccionarse de entre el grupo de ácidos mono o policarboxílicos. Específicamente, los ácidos mono o policarboxílicos se eligen de entre el grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico y mezclas de los mismos. El ácido orgánico soluble en agua puede estar presente en una cantidad de desde el 3 hasta el 20 % en peso, más preferiblemente desde el 5 hasta el 15 % en peso, basado en la composición adhesiva.

20

Preferiblemente, el ácido carboxílico polimerizable soluble en agua tiene un peso molecular como mucho de 400, más preferiblemente como mucho de 300.

Preferiblemente, el monómero polimerizable N-sustituido de alquilo acrílico o de amida ácida acrílica soluble en agua y el ácido carboxílico polimerizable soluble en agua están contenidos en una proporción de desde el 7:1 hasta el 1:1, preferiblemente desde el 5:1 hasta el 1:1 en peso.

25

La composición adhesiva dental de acuerdo con la presente invención puede comprender adicionalmente un iniciador, un inhibidor y/o un estabilizante de la polimerización. El iniciador de la polimerización puede ser un iniciador térmico, un iniciador redox o un fotoiniciador. El fotoiniciador puede ser quinina de alcanfor / amina y/o un óxido de acilfosfina. El inhibidor y/o el estabilizante pueden seleccionarse de entre hidroquinona, monometil éter de hidroquinona, diterc-butil cresol, terc-butil hidroquinona.

30

En una forma de realización específica, la composición adhesiva dental puede comprender adicionalmente un agente de nanorelleno con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 1 a 100 nm, preferiblemente de 1 a 10 nm.

35

En una forma de realización específica, la composición adhesiva dental puede comprender adicionalmente un compuesto que contiene un fluoruro.

40

En una forma de realización preferida, la composición adhesiva dental consiste esencialmente en una disolución acuosa que contiene

(a) un monómero polimerizable N-sustituido de alquilo acrílico o de amida ácida acrílica;

45

(b) un ácido carboxílico polimerizable soluble en agua; y

(c) un disolvente orgánico soluble en agua.

y opcionalmente un agente de relleno, un compuesto que contiene un fluoruro, un iniciador, un estabilizante y/o un inhibidor.

50

Preferiblemente, la composición adhesiva dental proporciona adhesión en términos de resistencia del pegado al cizallamiento a la dentina y el esmalte a un nivel de al menos 15 MPa, mediante lo que la adhesión a la dentina en términos de resistencia del pegado al cizallamiento es de al menos el 50 %, más preferiblemente de al menos el 70 % de la adhesión al esmalte en términos de resistencia del pegado al cizallamiento.

5

La invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes ejemplos limitantes.

Ejemplos

10 Ejemplo 1

Se preparó la siguiente composición adhesiva dental. La composición tenía un pH de 5,5.

Componentes / % en peso	Ejemplo 1
Agua	28,800
1,3- Bisacrilamido propano	23,047
1,3- Bisacrilamido pentano	23,048
Ácido acrílico	9,000
t-Butanol	12,713
Terc-butil hidroquinona	0,051
Quinona de alcanfor	0,714
Óxido de acilfosfina (L-TPO Lucirin)	1,796
4-Dimetilamino benzonitrilo	0,830
TOTAL	100

15 La mezcla es una disolución transparente con una baja viscosidad, adecuada para su uso en el procedimiento de grabado total. La composición proporciona unas excelentes propiedades humectantes de la superficie dental incluso cuando se ha secado en exceso. Debido a la ausencia de enlaces éster, la estabilidad durante el almacenamiento de la composición es excelente.

20 Ejemplo 2: restauración directa

La composición de acuerdo con el Ejemplo 1 se aplicó a una superficie dental y se curó con luz. La superficie dental era esmalte, dentina o encía secada excesivamente. Antes de la aplicación de la composición adhesiva, la superficie dental se grabó con un gel de ácido fosfórico convencional.

25

Se aplicó un composite de fotocurado disponible comercialmente (Spectrum TPH, tono 2, Dentsply) a la superficie fotocurada del adhesivo.

30 Se midió la resistencia del pegado al cizallamiento. Los resultados se compararon con la resistencia del pegado al cizallamiento disponible mediante el uso de una composición adhesiva disponible comercialmente XP Bond, Prime & Bond NT. Los resultados se muestran en la Fig. 1

Ejemplo 3: restauración indirecta

35 La composición de acuerdo con el Ejemplo 1 se aplicó a una superficie dental y se curó con luz. La superficie dental era esmalte o dentina. Antes de la aplicación de la composición adhesiva, la superficie dental se grabó con un gel de ácido fosfórico convencional.

40 Se aplicó un composite de autocurado disponible comercialmente (Calibra) a la superficie fotocurada del adhesivo.

Se midió la resistencia del pegado al cizallamiento. Los resultados se compararon con la resistencia del pegado al cizallamiento disponible mediante el uso de la composición adhesiva disponible comercialmente XP Bond, Prime & Bond NT. Los resultados se muestran en la Fig. 2.

5 Se aplicó una mezcla de la composición del Ejemplo 1 y activador de autocurado Prime&Bond a la superficie dental y se autocuró. La superficie dental era esmalte o dentina. Antes de la aplicación de la composición adhesiva, la superficie dental se grabó con un gel de ácido fosfórico convencional.

Se aplicó un composite de autocurado disponible comercialmente (Calibra) a la superficie autocurada del adhesivo.

10

Se midió la resistencia del pegado al cizallamiento. Los resultados se compararon con la resistencia del pegado al cizallamiento disponible mediante el uso de las composiciones adhesivas disponible comercialmente XP Bond, Prime & Bond NT. Los resultados se muestran en la Fig. 3.

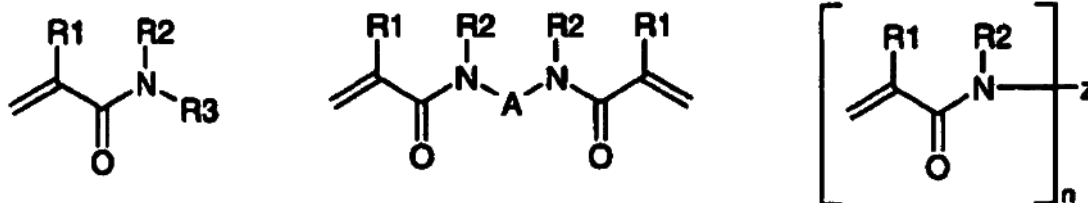
REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva dental con un pH de al menos 5 para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total que comprende una disolución acuosa que contiene

- 5 (a) un monómero polimerizable N-sustituido de alquilo acrílico o de amida ácida acrílica;
- (b) un ácido carboxílico polimerizable soluble en agua; y
- 10 (c) un disolvente orgánico soluble en agua.

2. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el monómero polimerizable N-sustituido de alquilo acrílico o de amida ácida acrílica está caracterizado por una de las siguientes fórmulas

15



en la que

20 R₁ y R₂ representan independientemente

un átomo de hidrógeno o

un grupo alquilo C₁ a C₈;

25

A representa

un residuo orgánico divalente sustituido o no sustituido con entre 1 y 11 átomos de carbono, mediante lo que dicho residuo orgánico puede contener entre 1 y 3 átomos de oxígeno y/o nitrógeno,

30

Z representa

un grupo hidrocarbonado saturado al menos trivalente sustituido o no sustituido de C₁ a C₈, un grupo hidrocarbonado saturado al menos trivalente sustituido o no sustituido cíclico de C₃ a C₈, y

35

n es al menos 3.

3. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de unión adhesiva con grabado total de la reivindicación 1 ó 2, en la que el ácido carboxílico polimerizable soluble en agua se elige de entre el grupo de ácidos mono o policarboxílicos.

40

4. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de unión adhesiva con grabado total de la reivindicación 3, en la que los de ácidos mono o policarboxílicos se eligen de entre el grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido cítrico, ácido itacónico, ácido fórmico y mezclas de los mismos.

45

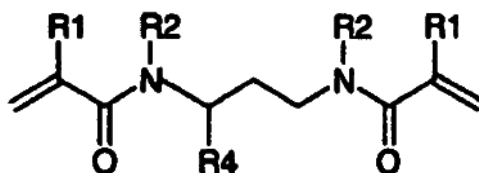
5. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de unión adhesiva con grabado total de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el disolvente orgánico soluble en agua se elige de entre alcoholes y cetonas.

50

6. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el disolvente orgánico soluble en agua se elige de entre etanol, n-

propanol, i-propanol, n-butanol, t-butanol, acetona y metil etil cetona.

7. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el monómero polimerizable N-sustituido de alquilo acrílico o de amida ácida acrílica soluble en agua está presente en una cantidad del 20 al 60 % en peso.
8. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el ácido orgánico soluble en agua está presente en una cantidad de desde el 3 hasta el 20 % en peso.
9. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el disolvente orgánico soluble en agua está presente en una cantidad de desde el 5 hasta el 45 % en peso.
10. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que agua está presente en una cantidad de desde el 5 hasta el 45 % en peso.
11. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que los componentes (a) y (b) están contenidos en una proporción de desde el 7:1 hasta el 1:1 en peso.
12. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho monómero polimerizable es una mono, bis o poli(met) acrilamida caracterizada por la siguiente fórmula:



en la que

30 R¹, R² y R⁴ representan independientemente un

átomo de hidrógeno o

35 un grupo alquilo C₁ a C₈.

13. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho monómero polimerizable N-sustituido de alquilo acrílico o de amida ácida acrílica tiene un peso molecular como mucho de 400.
14. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho ácido carboxílico polimerizable soluble en agua tiene un peso molecular como mucho de 400.
15. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de unión adhesiva con grabado total de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente un iniciador, un inhibidor y/o un estabilizante de la polimerización.
16. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho iniciador de la polimerización es un iniciador térmico, un iniciador redox o un fotoiniciador.
17. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de

acuerdo con la reivindicación 14, en la que dicho fotoiniciador es óxido de acilfosfina y/o quinina de alcanfor / amina.

18. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente un agente de 5 nanorelleno.

19. La composición adhesiva dental para su uso en una técnica de pegado adhesivo con grabado total de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente un compuesto de fluoruro.

10

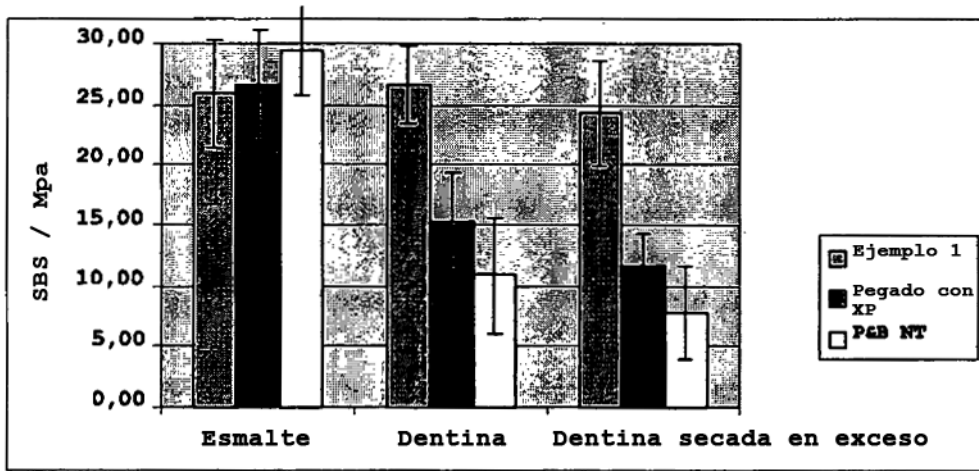


Fig.1

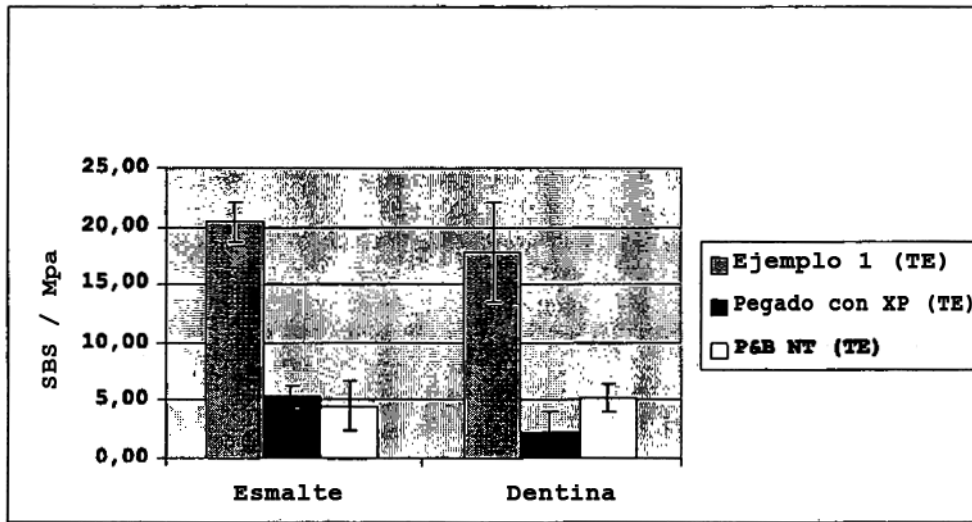


Fig. 2

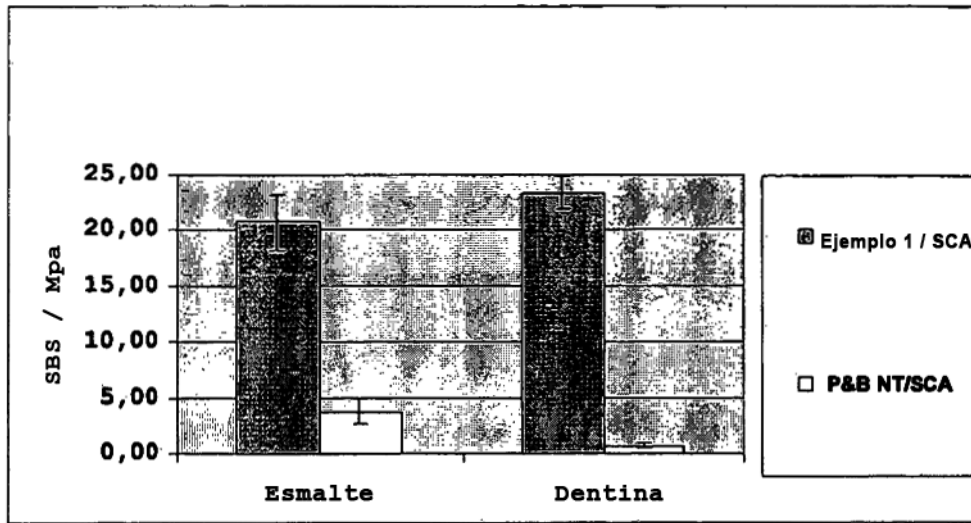


Fig. 3