

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 021**

51 Int. Cl.:

A61K 6/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2013** **E 13159634 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018** **EP 2777687**

54 Título: **Formulación de imprimación dental**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.04.2019

73 Titular/es:

IVOCLAR VIVADENT AG (100.0%)
Bendererstrasse 2
9494 Schaan, LI

72 Inventor/es:

CATEL, DR. DELPHINE;
BOCK, DR. THORSTEN y
SALZ, DR. ULRICH

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 710 021 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

Formulación de imprimación dental.

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de imprimación dentales, que son adecuadas, en particular, para el tratamiento de superficies cerámicas.

10 En la tecnología dental se distingue entre materiales de restauración cerámicos y metálicos, subdividiéndose adicionalmente los materiales cerámicos en cerámicas silicáticas, tales como, por ejemplo, feldespato, cuarzo, cerámicas basadas en leucita y vitrocerámicas, así como cerámicas basadas en disilicato de litio, ("silicatos"), y cerámicas no silicáticas, tales como, por ejemplo, óxido de circonio estabilizado con itrio, óxido de aluminio, óxido de aluminio infiltrado con vidrio (por ejemplo, In-CERAM Alumina, empresa Vita, Alemania), ("cerámicas de óxido"). En el caso de los metales se distingue entre metales no nobles, tales como, por ejemplo, cromo, níquel, molibdeno, titanio y sus aleaciones, ("NEM"), y metales nobles, tales como, por ejemplo, oro, platino, paladio, plata y sus aleaciones, ("EM").

15 En la fabricación de restauraciones dentales es necesario frecuentemente unir estos materiales de forma duradera entre sí o con la sustancia natural del diente. Para ello se utilizan generalmente cementos y materiales compuestos polimerizables. La unión se produce según el estado de la técnica en un procedimiento de dos etapas. En la primera etapa se crea rugosidad en la superficie de los materiales de restauración mediante procedimientos químicos en húmedo o mecánico-abrasivos. La rugosidad sirve para crear una estructura superficial microrretentiva, así como para aumentar el área superficial. El experto sabe que ambos aspectos son importantes para proporcionar una unión duradera y sólida.

20 El procedimiento habitual en tecnología dental para la erosión química en húmedo ("grabado") de silicatos utiliza preferentemente soluciones de ácido fluorhídrico acuoso. A pesar de los efectos positivos con respecto a su eficacia de unión, el ácido fluorhídrico (HF) es desventajoso como agente de grabado por distintos motivos. Por una parte, en aplicaciones odontológicas, la utilización de HF está asociada a un riesgo potencial por motivos de toxicidad (G. Alex, *Functional Esthetics & Restorative Dentistry*, Serie 2, Número 1, 38-49; Vohra et al., *Clinical Toxicology* (2008) 46, 79-84).

25 Aparte de su desventajosa toxicidad, las soluciones de HF pueden dañar estructuralmente la cerámica si se dejan actuar demasiado tiempo ("sobregabado"), lo que empeora tanto las propiedades mecánicas de la cerámica como también la unión al cemento de fijación (Barghi et al., *Journal of Esthetic Restorative Dentistry* (2006) 18, 47-52; Amaral et al., *Brazilian Dental Journal* (2011) 22, 245-248; Nagayassu et al., *Brazilian Dental Journal* (2006) 17, 290-295). Los autores de los artículos mencionados llegan a la conclusión de que la concentración de HF y su periodo de actuación deben adaptarse cuidadosamente a la cerámica de silicato que se desea grabar para lograr una superficie retentiva sin, a este respecto, dañar estructuralmente la cerámica o debilitar la unión.

30 Para evitar estas desventajas se han realizado en el pasado intentos de reemplazar el ácido fluorhídrico por sustancias alternativas menos tóxicas. Tylka et al., *The Journal of Prosthetic Dentistry* (1994) 72, 121-127, proponen la utilización de soluciones de fluorofosfato ácidas para aplicación intraoral. Della Bona et al., *Int J Prosthodont* (2002) 15, 159-167, comparan entre sí bifluoruro de amonio (ABF), ácido fluorhídrico y soluciones de fluorofosfato ácidas. El HF proporcionó los patrones de grabado más claros y se pudo demostrar que el HF da como resultado una adhesión significativamente mejor que los otros materiales (Della Bona, *Int J Prosthodont* (2002) 15, 248-253). Cömlekoglu et al., *Journal of Adhesive Dentistry* (2009), 11, 447-453, descubrieron que el tratamiento de superficies de cerámica con solución acuosa de tetrafluoruro de titanio (TiF₄) produce la formación de capas de TiO₂ superficiales, que se indica que garantizan unos buenos valores de adhesión. Los autores indican, no obstante, que la adhesión de las capas de TiO₂ a la cerámica puede alterarse debido al envejecimiento. Los procedimientos exentos de HF mencionados no han sido satisfactorios hasta la fecha.

35 En todos los procedimientos de grabado es común que para la preparación de una fijación adhesiva se pongan en contacto las piezas de trabajo de cerámica de silicato con la solución de grabado y la solución se retire mediante enjuague con agua después de un determinado periodo de actuación. A continuación, la superficie del silicato debe secarse con aire comprimido antes de poder llevarse a cabo otras etapas de operación. Dado que en la reacción entre silicato y solución de grabado se transforman preferentemente los componentes amorfos de los silicatos en hexafluorosilicato soluble, y los componentes cristalinos permanecen, se produce una estructura superficial rugosa (microrretentiva) promotora de la adhesión.

40 El procedimiento mecánico-abrasivo más común es el tratamiento con chorro de arena, en el que las partículas abrasivas aceleradas con aire comprimido se dirigen contra la superficie que se va a tratar. Por medio de la alta energía cinética de las partículas se obtiene una estructura microrretentiva. En caso de que el tratamiento con chorro de arena pueda producir efectos perjudiciales en el paciente (por ejemplo, intraoralmente) o no se disponga de los instrumentos adecuados, puede crearse rugosidad, por ejemplo, también por medio de instrumentos giratorios. Por motivos ópticos, el tratamiento con chorro de arena solo es adecuado en una medida

limitada para zonas visibles de las restauraciones dentales.

En la segunda etapa la superficie de la restauración en la que se ha creado rugosidad se provee de funcionalidades polimerizables ("imprimación") por medio de un adhesivo ("imprimador"). El imprimador contiene monómeros que, por una parte, pueden unirse mediante grupos reactivos a la superficie de la restauración y, por otra parte, disponen de grupos polimerizables que posibilitan la copolimerización con otros monómeros. Por ejemplo, los silanos pueden reaccionar con superficies de silicato produciendo la formación de enlaces Si-O-Si covalentes, mientras que los fosfatos forman con óxido de circonio (oxofosfatos) de circonio. Los grupos polimerizables pueden copolimerizarse posteriormente con el material compuesto o el cemento utilizado para la fijación de la restauración mediante procedimientos adecuados. De esta forma se logra una unión duradera caracterizada por enlaces covalentes o iónicos entre la restauración y el material compuesto.

Hasta la fecha, los imprimadores conocidos para la fijación adhesiva de materiales de restauración dental no son capaces de grabar silicatos, y son adecuados exclusivamente para la funcionalización de superficies. No obstante, una unión adhesiva producida únicamente mediante silanización es claramente más débil que la lograda mediante una combinación de grabado con HF y silanización (Queiroz et al., Gen Dent. (2012), 60(2), 9-85). Para una unión clínicamente relevante a silicatos, por lo tanto, según el estado de la técnica actual, es obligatorio llevar a cabo previamente una creación de rugosidad en la superficie y la silinización posterior de la superficie en la que se ha creado rugosidad en etapas de operación separadas. Los imprimadores típicos del tipo anterior se describen en los documentos siguientes.

El documento EP 0 224 319 A1 describe una composición de imprimación para mejorar la adhesión a diferentes materiales cerámicos que contiene un silano hidrolizable para dar silanol organofuncional.

Un objeto del documento JP 2601254 B2 es un imprimador dental para cerámicas y metal que contiene la combinación de un silano organofuncional con monoésteres de ácido fosfórico con funcionalidad (met)acrilato especiales.

El documento JP 2593850 B2 describe una composición dental adhesiva que, entre otros ingredientes, contiene un silano organofuncional y un compuesto de fósforo orgánico ácido con un enlace doble polimerizable de forma radicalaria. Se indica que la composición posibilita la unión tanto en metales como también en cerámica.

En el documento DE 10 2005 002 750 A1 se divulga un imprimador para aleaciones de metales nobles dentales que contiene disulfuros especiales sustituidos con grupos polimerizables.

El documento EP 2 229 930 A1 divulga una composición adhesiva dental que es adecuada para diferentes metales y cerámicas. Las composiciones contienen, además de un alcoxisilano, un monómero de éster de ácido fosfórico, un monómero que contiene azufre y disolventes.

Russell et al. (Int J Prosthodont 1994; 7: 7-12) describen el tratamiento de superficies de cerámicas con una combinación de gel de grabado Dicor Etching Gel y agente de acoplamiento Dicor Coupling Agent; el primero contiene hidrogenodifluoruro de amonio, el segundo un alcoxisilano polimerizable.

En el estado de la técnica no se describen imprimadores que sean adecuados para grabar e imprimir simultáneamente superficies de restauración silicáticas.

El grabado y la imprimación por separado de una restauración de cerámica silicática antes de la cementación adhesiva requieren numerosas etapas de operación por parte del operario, a saber: aplicar y dejar actuar un gel de grabado sobre la cerámica de silicato, retirar el gel de grabado mediante enjuague, secar la superficie, aplicar y dejar actuar un imprimador y finalmente retirar por soplado el imprimador con un soplador de aire. Por lo tanto, se trata de un procedimiento que requiere mucho tiempo y mucho trabajo.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar un imprimador dental que no presente las desventajas mencionadas anteriormente. En particular el imprimador debe poder aplicarse sin un grabado previo o la creación previa de rugosidad directamente sobre la superficie que se va a tratar y garantizar una unión segura en condiciones orales. El imprimador debe presentar una toxicidad reducida y una elevada estabilidad.

Este objetivo se logra según la invención mediante una formulación de imprimación que contienen los componentes siguientes:

(1) por lo menos un monómero de alcoxisilano de la fórmula general (I)



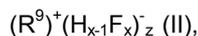
en la que

ES 2 710 021 T3

R¹ representa un resto orgánico, que presenta por lo menos un grupo polimerizable,
 R² representa H o un resto alquilo C₁ a C₈, preferentemente alquilo C₁ a C₄ y
 n es 1, 2 o 3,

5 pudiendo ser los restos R¹ y R² en cada caso iguales o diferentes;

(2) por lo menos una sal de poli(flúoruro de hidrógeno) de la fórmula general (II)



10 en la que

15 R⁹ representa un catión metálico de la serie de metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición o un ion amonio de la fórmula (R⁵)(R⁶)(R⁷)(R⁸)N⁺, en la que R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ en cada caso independientemente uno de otro representan H o restos alquilo C₁ a C₂₆, alqueno C₃ a C₂₆ o arilo C₆-C₂₆, preferentemente restos alquilo C₁ a C₁₂, alqueno C₃ a C₁₂ o arilo C₆-C₁₂, pudiendo ser R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ iguales o diferentes, y en la que dos de estos restos pueden estar unidos entre sí para formar conjuntamente con el átomo de nitrógeno un heterociclo, y en la que tres de los restos y el átomo de nitrógeno pueden formar conjuntamente un ion piridinio,

20 x es un número entero de 2 a 5, preferentemente de 2 a 4, en particular 3,

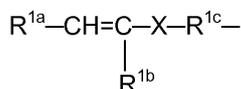
z corresponde a la valencia del resto catiónico R⁹,

25 (3) un disolvente orgánico y

(4) agua.

30 Son alcoxisilanos de la fórmula (I) preferidos aquellos compuestos en los que las variables tienen los significados siguientes:

R¹ = un resto con la fórmula siguiente:



35 en la que

R^{1a} = H o fenilo, siendo preferentemente H;

40 R^{1b} = H o metilo, siendo preferentemente metilo;

R^{1c} = no está presente o es alquilo C₁-C₁₆, siendo preferentemente alquilo C₁-C₃;

45 X = no está presente o es -CO-O- o -CO-NH-, siendo preferentemente -CO-O- o -CO-NH-, en la que X no está presente si R^{1c} no está presente;

R² = H o alquilo C₁ a C₂ y

n = 1 o 2,

50 pudiendo ser los restos R¹ y R² en cada caso iguales o diferentes y en la que preferentemente varios restos R¹ o R² son iguales.

55 Son poli(flúoruros de hidrógeno) de la fórmula (II) preferidos aquellos compuestos en los que las variables tienen los significados siguientes:

x = un número entero de 2 a 4, preferentemente 3,

z = 1,

60 R⁹ = un ion amonio de la fórmula (R⁵)(R⁶)(R⁷)(R⁸)N⁺, en la que R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ significan, independientemente uno de otro, H, n- o i-alquilo C₁-C₄, en la que R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son preferentemente iguales, prefiriéndose R⁵ = R⁶ = R⁷ = R⁸ = butilo, en particular n-butilo.

Los significados preferidos mencionados anteriormente de las variables pueden elegirse independientemente uno de otro, siendo composiciones particularmente preferidas aquellas que contienen los compuestos preferidos de las fórmulas (I) y (II).

5 Las composiciones de imprimación según la invención se caracterizan por su capacidad para grabar y simultáneamente funcionalizar con grupos polimerizables las superficies de cerámicas de silicato. Poseen propiedades autograbantes y reúnen, por lo tanto, las funciones de agente de grabado convencional e imprimador en una composición. Esto significa una considerable simplificación del trabajo para el usuario, dado que se eliminan el grabado y la funcionalización de la superficie por separado y se reemplazan por una etapa de
10 operación conjunta. Además, las composiciones de imprimación según la invención se caracterizan por una toxicidad reducida y son adecuadas, por lo tanto, también para su utilización intraoral. Además, las composiciones de imprimación según la invención presentan una estabilidad elevada. No se produce ningún tipo de enturbiamiento debido a la policondensación de los silanos.

15 Las superficies tratadas con las composiciones de imprimación según la invención se incorporan a una unión adhesiva estable, comparable a la producida mediante procedimientos convenciones de grabado e imprimación por separado, con materiales dentales polimerizables endurecibles de forma radicalaria, en particular con materiales compuestos dentales y cementos polimerizables de forma radicalaria. La eficacia de la unión no se reduce significativamente por cargas térmicas alternas, lo que es un criterio esencial para una fuerza de
20 adhesión que se pueda utilizar en odontología. Los materiales compuestos dentales son mezclas de materiales de carga inorgánicos con monómeros orgánicos polimerizables. Los cementos polimerizables se diferencian de los materiales compuestos en que contienen menos materiales de carga o no contienen ninguno.

Los imprimadores están presentes preferentemente en forma de soluciones homogéneas. Son adecuados, en particular, para aplicaciones odontológicas que requieren una unión duradera de mezclas polimerizables con restauraciones prefabricadas a base de cerámica de silicato. Las composiciones según la invención posibilitan, a diferencia de las del estado de la técnica, el grabado químico en húmedo y la funcionalización de superficies silicáticas en una etapa de operación. Para ello deben tener lugar paralelamente dos reacciones, que habitualmente se llevan a cabo una tras otra. No podía esperarse que esto se produjera de forma automática.
30 Más bien puede suponerse que mediante el grabado de la superficie, es decir, la eliminación química de regiones superficiales, grupos funcionales ya introducidos se desprenden de nuevo, o si no que grupos funcionales unidos a la superficie impiden el acceso del agente de grabado a la superficie y, por lo tanto, el proceso de grabado.

El monómero de alcoxisilano de la fórmula (I), presenta además del grupo alcoxi hidrolizable $-OR^2$ por lo menos un resto R^1 , que contiene por lo menos un grupo polimerizable, preferentemente exactamente uno. Normalmente se trata de un grupo polimerizable de forma radicalaria. Preferentemente el alcoxisilano posee uno o dos restos R^1 . Preferentemente R^1 contiene un enlace doble etilénicamente insaturado. Por ejemplo, R^1 puede contener un grupo (met)acrilóilo, (met)acrilóiloxi ($H_2C=C(R^{15})-CO-O-$ con $R^{15} = CH_3$ o H), un grupo (met)acrilóilamino ($H_2C=C(R^{16})-CO-NH-$ con $R^{16} = CH_3$ o H), un grupo vinilo, arilo o estirilo, pudiendo estar los grupos mencionados
40 no sustituidos o sustituidos con sustituyentes adecuados. Se prefieren los grupos no sustituidos. Los restos R^1 preferidos comprenden (met)acrilóiloxialquilo, preferentemente (met)acrilóiloxi-alquilo C_2-C_{16} , de forma particularmente preferida (met)acrilóiloxipropilo; (met)acrilóilaminoalquilo, preferentemente (met)acrilóilaminoalquilo C_2-C_{16} , de forma particularmente preferida (met)acrilóilaminopropilo; vinilo; alilo y estirilo.

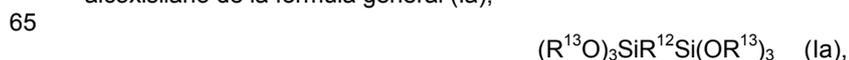
45 Los sustituyentes adecuados son grupos arilo, alquilarilo, heteroalquilo, heteroarilo, heteroalquilarilo, uretano, halógeno, isocianato, ureido y/o imidazolinilo, al igual que restos arilo, alquilarilo, heteroalquilo, heteroarilo y/o heteroalquilarilo que están sustituidos con grupos uretano, halógeno, isocianato, ureido, imidazolinilo, grupos acrilóiloxi y/o metacrilóiloxi, en particular con grupos uretano, halógeno, isocianato, ureido y/o imidazolinilo.

50 El resto alquilo R^2 del grupo alcoxi en la fórmula (I) presenta de 1 a 8 átomos de C y está ramificado o preferentemente es de cadena lineal. Preferentemente, R^2 es un resto metilo, etilo n- o i- C_3-C_8 , de forma particularmente preferida metilo o etilo.

Algunos monómeros de alcoxisilano (I) particularmente adecuados para la presente invención son 3-metacrilóiloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS), 3-metacrilóiloxipropiltrióxosilano (MPTES), di(3-metacrilóiloxipropil)dimetoxisilano (DPDMS) y 3-metacrilóilamidopropiltrimetoxisilano (MAPTMS). Los silanos más preferidos son 3-metacrilóiloxipropiltrimetoxisilano y 3-metacrilóilamidopropiltrimetoxisilano.

60 El monómero de alcoxisilano (I) está presente normalmente en las composiciones de imprimación según la invención en una cantidad del 0,05 al 25,0% en peso, preferentemente del 0,2 al 10,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 5,0% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

Además del alcoxisilano de la fórmula (I) el imprimador según la invención puede contener adicionalmente otro alcoxisilano de la fórmula general (Ia),



en la que

R^{12} representa alquileno C_1-C_{12} , heteroalquileno C_1-C_{12} , por ejemplo oligoetilenglicol, o arileno C_6-C_{12} , por ejemplo fenileno

R^{13} representa independientemente en cada caso H o alquilo C_1-C_8 ,

pudiendo ser los restos R^{13} en cada caso iguales o diferentes.

Son alcoxisilanos de la fórmula (Ia) preferidos aquellos compuestos en los que las variables tienen los significados siguientes:

R^{12} = alquileno C_1 a C_6 , preferentemente alquileno C_2-C_6 , que puede contener uno o varios átomos de O, preferentemente uno, uno o varios átomos de azufre, preferentemente uno, o preferentemente uno o varios grupos NH, preferentemente uno, o fenileno,

R^{13} = H, alquilo C_1-C_8 , preferentemente n- o i-alquilo C_1-C_8 , de forma particularmente preferida metilo o etilo, pudiendo ser los restos R^{13} diferentes o preferentemente iguales.

Se prefieren restos sin heteroátomos.

El bis(alcoxisilano) de la fórmula (Ia), presenta además del grupo que actúa de puente $-R^{12}-$ en cada átomo de Si tres grupos hidrolizables $-OR^{13}$. Los bis(alcoxisilanos) (Ia) se utilizan siempre como mezclas con los monómeros de alcoxisilano (I). El resto alquilo R^{13} del grupo alcoxi de la fórmula (Ia) presenta 1 a 8 átomos de C y es preferentemente un resto n- o i- C_1-C_8 , de forma particularmente preferida metilo o etilo.

Algunos bis(alcoxisilanos) (Ia) particularmente adecuados para la presente invención son bis(trietoxisilil)etano, bis(trietoxisilil)benzoceno y N,N-bis[3-(trimetoxisilil)-propil]amina. El bis(alcoxisilano) más preferido es el bis(trietoxisilil)etano.

El bis(alcoxisilano) (Ia) está presente preferentemente, dado el caso, en la formulación de imprimación según la invención en una cantidad del 0,005 al 2,50% en peso, preferentemente del 0,02 al 1,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,05 al 0,5% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

La sal que contiene poli(flúoruro de hidrógeno) de la fórmula general (II) se caracteriza por una buena solubilidad en la mezcla de disolventes utilizada. Se prefieren aquellos compuestos que son solubles en las concentraciones mencionadas más adelante en el disolvente utilizado. R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son parte de un ion amonio y preferentemente son iguales o independientemente uno de otro H, n- o i-alcano o -alqueno con una longitud de cadena de C_1 a C_{26} , preferentemente C_{3-12} . R^5 , R^6 , R^7 y R^8 pueden también estar unidos entre sí como parte de un compuesto de amonio cíclico. Los restos R^5 , R^6 , R^7 y R^8 preferidos son H, n- o i-alcano C_1 a C_4 , siendo R^5 , R^6 , R^7 y R^8 iguales. De forma particularmente preferida $R^5 = R^6 = R^7 = R^8 =$ butilo, en particular n-butilo. El anión de poli(flúoruro de hidrógeno) contenido en la fórmula (II) se caracteriza por $x = 2 - 5$, preferentemente $2 - 4$, prefiriéndose particularmente $x = 3$.

Los grupos R^5 a R^8 pueden estar sustituidos o preferentemente no sustituidos. Los sustituyentes preferidos son halógeno, en particular cloro y bromo, así como grupos aromáticos y heteroaromáticos, preferentemente fenilo y piridinilo. Los grupos R^5 a R^8 son, dado el caso, preferentemente sustituidos con 1 a 12, de forma particularmente preferida 1 a 6 y en particular 1 a 4 átomos de halógeno o 1 a 4 unidades aromáticas o heteroaromáticas.

En otra forma de realización (R^9) es un catión metálico. A este respecto se trata de cationes metálicos biológicamente compatibles, preferentemente de sodio o potasio.

La sal que contiene poli(flúoruro de hidrógeno) (II) está presente normalmente en las composiciones de imprimación según la invención en una cantidad del 1 al 25,0% en peso, preferentemente del 2,0 al 15,0% en peso y de forma particularmente preferida del 5,0 al 10,0% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

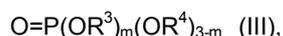
El componente (3) de la composición de imprimación según la invención es un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes constituida por disolventes fisiológicamente aceptables. Algunos disolventes adecuados son, por ejemplo, alcoholes, cetonas y ésteres, prefiriéndose metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, t-butanol, acetato de etilo, acetona, metilacetona y sus mezclas. Se prefiere particularmente el etanol.

Normalmente las composiciones de imprimación contienen del 25 al 98,5% en peso, preferentemente del 35 al 75% en peso y de forma particularmente preferida del 45 al 55% de disolvente orgánico; en cada caso con respecto al peso total de la composición.

El componente (4) es el agua necesaria para mejorar la acción de grabado de la sal de poli(fluoruro de hidrógeno). Normalmente la formulación de imprimación contiene del 25 al 98,5% en peso, preferentemente del 35 al 75% en peso y de forma particularmente preferida del 40 al 75% de agua; en cada caso con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones de imprimación según la invención son adecuadas en particular para el tratamiento de la superficie de restauraciones dentales con superficies de cerámica de silicato. La imprimación y el grabado simultáneos de cerámicas de silicato con las composiciones de imprimación autograbantes según la invención precisan solo cuatro etapas de operación: (1) aplicar el imprimador sobre la superficie, (2) dejar actuar al imprimador, (3) retirar el imprimador autograbante mediante enjuague con agua o un disolvente adecuado y (4) secar la superficie. La utilización de un imprimador autograbante reduce claramente, en consecuencia, el número de etapas de operación necesarias para la preparación de cerámicas silicáticas y posibilita, de esta forma, un proceso más rápido y menos proclive a errores. Las composiciones de imprimación según la invención no contienen preferentemente HF libre, es decir, el procedimiento se realiza sin la adición ni la formación in situ de ácido fluorhídrico libre. Esto aumenta, en caso de contacto accidental, la seguridad operativa con respecto a la aparición de efectos tóxicos o destructores de tejidos.

Además del silano de la fórmula (I) y de la sal de poli(fluoruro de hidrógeno) (II) las composiciones de imprimación según la invención pueden contener como componente (5) adicionalmente un monómero de éster de ácido pirofosfórico o de ácido fosfórico de la fórmula (III):



en la que

R^3 representa un resto orgánico, que presenta por lo menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado,

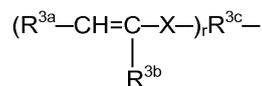
R^4 representa H, SiR_3 , $P(=O)(OR^{14})_2$ o alquilo C_1 a C_{16} , preferentemente H, en el que R^{14} representa H, SiR'_3 o alquilo C_4 a C_{16} , preferentemente H, y en el que R y R' son en cada caso independientemente uno de otro alquilo C_1 a C_4 y en particular metilo, y

m es 1 o 2,

pudiendo ser los restos R^3 y R^4 en cada caso iguales o diferentes;

Son compuestos de la fórmula (III) preferidos aquellos compuestos en los que las variables tienen los significados siguientes:

R^3 = un resto con la fórmula siguiente:



en la que

R^{3a} = H o fenilo, siendo preferentemente H;

R^{3b} = H o metilo, siendo preferentemente metilo;

R^{3c} = no está presente o es alquilo C_1 - C_{16} , siendo preferentemente alquilo C_2 - C_3 ;

X = no está presente o es -CO-O- o -CO-NH-, siendo preferentemente -CO-O- o -CO-NH-, en la que X no está presente si R^{3c} no está presente;

r = 1 o 2;

R^4 = metilo, etilo, preferentemente H;

m = 1,

siendo los restos R^4 diferentes o preferentemente iguales.

Mediante la adición del compuesto (III) se mejora la adherencia del imprimador a cerámicas de óxido y metales

no nobles. De esta forma se amplía el espectro de aplicación de la composición de imprimación según la invención a dichos materiales. Esto posibilita la utilización de la composición para mejorar la eficacia de la unión entre un material dental endurecible de forma radicalaria y una pluralidad de otros materiales de restauraciones dentales. Con ello puede reducirse en la aplicación clínica, en comparación con imprimadores específicos del sustrato, el riesgo de confusión y el riesgo de fracaso clínico. Una ventaja particular de dichos imprimadores de uso universal es que pueden utilizarse en restauraciones que contienen diferentes materiales. Este es por ejemplo generalmente el caso en la reparación de revestimientos cerámicos fracturados, en los que están presentes diversos sustratos directamente adyacentes en un espacio reducido.

El monómero de éster de ácido fosfórico de la fórmula general (III) presenta por lo menos un resto R^3 , que contiene por lo menos un grupo polimerizable, preferentemente uno o dos. Normalmente se trata de uno o varios grupos polimerizables de forma radicalaria. Preferentemente el éster de ácido fosfórico posee exactamente un resto R^3 . Los pirofosfatos ($R^4=P(=O)(OR^{14})_2$) se hidrolizan en presencia de agua con el transcurso del tiempo dando fosfatos de la fórmula (III).

Preferentemente, R^3 de la fórmula (III) contiene por lo menos un enlace doble etilénicamente insaturado. Por ejemplo, R^3 puede contener por lo menos un grupo (met)acrililoiloxi, un grupo (met)acriloilamino, un grupo vinilo, alilo o estirilo o una combinación de los mismos. Los restos R^3 preferidos comprenden (met)acrililoiloxialquilo, preferentemente (met)acrililoiloxi-alquilo C_2-C_{16} , de forma particularmente preferida (met)acrililoiloxi-alquilo C_4-C_{14} , de forma muy particularmente preferida (met)acrililoiloxi-alquilo C_6-C_{10} ; di(met)acrililoiloxialquilo, preferentemente di(met)acrililoiloxi-alquilo C_2-C_{16} , de forma particularmente preferida di(met)acrililoiloxi-alquilo C_2-C_{10} , de forma muy particularmente preferida di(met)acrililoiloxiisopropilo; (met)acriloilaminoalquilo, preferentemente (met)acriloilamino-alquilo C_2-C_{16} , de forma particularmente preferida (met)acriloilamino-alquilo C_4-C_{14} , de forma muy particularmente preferida (met)acriloilamino-alquilo C_6-C_{10} .

El resto R^4 se selecciona preferentemente de entre H, sililo, preferentemente $SiMe_3$, y alquilo C_1 a C_{16} , pudiendo estar el resto alquilo ramificado o ser preferentemente de cadena lineal, preferentemente R^4 es H, metilo, etilo o un resto n- o i- C_3-C_{16} . En una forma de realización particularmente preferida R^4 es igual a H, representando el dihidrogenofosfato (monoéster de ácido fosfórico) el monómero de éster de ácido fosfórico más preferido.

Algunos monómeros de éster de ácido fosfórico (III) particularmente adecuados para la presente invención son 10-fosfato de 1-metacrililoiloxidecano (MDP), 6-fosfato de 1-metacrililoilohexano (MHP), 10-fosfato de 1-metacriloilamidodecano (MADP), 6-fosfato de 1-acriloilamidohexano (AAHP), 2-fosfato de 1,3-dimetacrililoiloxipropano (DMPP) y 2-fosfato de 1,3-dimetacriloilamidopropano (DMAPP). El monómero de éster de ácido fosfórico más preferido es el 10-fosfato de 1-metacrililoiloxidecano.

El monómero de éster de ácido fosfórico (III) se utiliza dado el caso preferentemente en una cantidad del 0,05 al 25,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,2 al 10,0% en peso y de forma muy particularmente preferida del 0,5 al 5,0% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

En lugar del monómero de éster de ácido pirofosfórico o de ácido fosfórico de la fórmula (III), o preferentemente adicionalmente al mismo, la composición de imprimación según la invención puede contener uno o varios monómeros de ácido fosfónico o de ácido polifosfónico de la fórmula general (IIIa):



en la que

R^{11} representa un resto orgánico, que presenta por lo menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado,

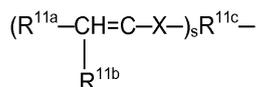
R^{10} representa un resto seleccionado de entre H, SiR''_3 o alquilo C_1 a C_{16} , siendo R'' alquilo C_1 a C_4 , preferentemente metilo,

n es 1, 2, 3 o 4, preferentemente 1 o 2 y en particular 1,

pudiendo ser los restos R^{10} en cada caso iguales o diferentes.

Son compuestos de la fórmula (IIIa) preferidos aquellos compuestos en los que las variables tienen los significados siguientes:

R^{11} = un resto de la fórmula general



en la que

5 R^{11a} = H o fenilo, siendo preferentemente H;

R^{11b} = H o metilo, siendo preferentemente metilo;

R^{11c} = no está presente o es alquilo C_1-C_{16} , siendo preferentemente alquilo C_2-C_3 ;

10 X = no está presente o es -CO-O- o -CO-NH-, siendo preferentemente -CO-O- o -CO-NH-, en la que X no está presente si R^{11c} no está presente;

s = 1 o 2;

15 R^{10} = metilo, etilo, preferentemente H;

m' = 1 o 2, preferentemente 1,

20 p = 1,

siendo los restos R^{10} diferentes o preferentemente iguales.

25 El monómero de ácido fosfónico de la fórmula general (IIIa) presenta por lo menos un resto R^{11} , que contiene por lo menos un grupo polimerizable, preferentemente uno o dos. Normalmente se trata de uno o varios grupos polimerizables de forma radicalaria. Preferentemente el ácido fosfónico (IIIa) posee exactamente un resto R^{11} .

30 Preferentemente, R^{11} de la fórmula (IIIa) contiene por lo menos un enlace doble etilénicamente insaturado. Por ejemplo, R^3 puede contener por lo menos un grupo (met)acrililoiloxi, un grupo (met)acriloilamino, un grupo vinilo, alilo o estirilo o una combinación de los mismos. Los restos R^3 preferidos comprenden (met)acrililoiloalquilo, preferentemente (met)acrililoiloxi-alquilo C_2-C_{16} , de forma particularmente preferida (met)acrililoiloxi-alquilo C_4-C_{14} , de forma muy particularmente preferida (met)acrililoiloxi-alquilo C_6-C_{10} ; di(met)acrililoiloalquilo, preferentemente di(met)acrililoiloxi-alquilo C_2-C_{16} , de forma particularmente preferida di(met)acrililoiloxi-alquilo C_2-C_{10} , de forma particularmente preferida di(met)acrililoiloisopropilo; (met)acriloilaminoalquilo, preferentemente (met)acriloilamino-alquilo C_2-C_{16} , de forma particularmente preferida (met)acriloilamino-alquilo C_4-C_{14} , de forma muy particularmente preferida (met)acriloilamino-alquilo C_6-C_{10} .

35 El resto R^{10} se selecciona preferentemente de entre H, sililo, preferentemente $SiMe_3$, y alquilo C_1 a C_{16} , pudiendo estar el resto alquilo ramificado o ser preferentemente de cadena lineal, preferentemente R^{10} es H, metilo, etilo o un resto n- o i- C_3-C_{16} . En una forma de realización particularmente preferida R^{10} es igual a H, siendo el dihidrogenofosfonato (diácido fosfónico) el monómero de ácido fosfónico más preferido.

40 Algunos monómeros de ácido fosfónico (IIIa) particularmente adecuados para la presente invención son 10-fosfonato de 1-metacrililoioxidecano, ácido 9-metacrililoioxinonilfosfónico, fosfonato del éster etílico del ácido 2-[4-(dihidroxifosforil)-2-oxabutil]-acrílico. El monómero de ácido fosfónico más preferido es el ácido 9-metacrililoioxinonilfosfónico.

45 El monómero de ácido fosfónico (IIIa) se utiliza, dado el caso, preferentemente en una cantidad del 0,05 al 25,0% en peso, de forma particularmente preferida del 0,2 al 10,0% en peso y de forma muy particularmente preferida del 0,5 al 5,0% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición.

50 Las fórmulas mostradas anteriormente comprenden solo los compuestos que son compatibles con el principio de equivalencia química. Según la invención, a este respecto, son compuestos preferidos aquellos en los que todas las variables tienen uno de los significados preferidos y, en particular, uno de los significados particularmente preferidos. También son preferidas aquellas composiciones que contienen una combinación de componentes preferidos o particularmente preferidos, pudiendo contener la composición de imprimación según la invención en cada caso uno de los componentes mencionados o una mezcla de varias sustancias del tipo correspondiente.

55 Además, las composiciones de imprimación según la invención pueden contener coadyuvantes adicionales (6), por ejemplo humectantes, detergentes, tales como, por ejemplo, tensioactivos no iónicos, aniónicos y/o catiónicos, preferentemente tensioactivos no iónicos y catiónicos, desespumantes, estabilizantes y otros coadyuvantes, tales como, por ejemplo, aditivos antimicrobianos, perfumes, colorantes y conservantes. Las composiciones de imprimación según la invención pueden contener espesantes poliméricos, por ejemplo compuestos de polivinilo

solubles de forma adecuada, polimetacrilatos, poliácridatos, poliéteres, poliaminas, polisilicatos y polisacáridos, así como agentes tixotrópicos y modificadores de la reología.

5 Se prefieren particularmente las composiciones que como coadyuvantes contienen espesantes, uno o varios colorantes, uno o varios estabilizantes radicalarios y/o un tensioactivo.

Algunos coadyuvantes preferidos son espesantes no iónicos y colorantes en proporciones de, en cada caso, el 0,001 - 5% en peso, encontrándose la proporción total de coadyuvante (6) en la formulación en el intervalo del 0,001 al 10% en peso.

10 Según una forma de realización preferida la composición de imprimación de la presente invención contiene:

15 (1) del 0,05 al 25,0% en peso, preferentemente del 0,2 al 10,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 5,0% en peso de monómero de alcoxisilano (I) y dado el caso del 0,005 al 2,5% en peso, preferentemente del 0,02 al 1,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,05 al 0,5% en peso del alcoxisilano (Ia);

20 (2) del 1,0 al 25,0% en peso, preferentemente del 2,0 al 15,0% en peso y de forma particularmente preferida del 5,0 al 10,0% en peso de sal de poli(fluoruro de hidrógeno) (II);

(3) del 25 al 98,5% en peso, de forma preferida del 35 al 75% en peso y de forma particularmente preferida del 45 al 55% en peso de disolvente orgánico;

25 (4) del 25 al 98,5% en peso, preferentemente del 35 al 75% en peso, de modo particularmente preferente del 40 al 75% en peso de agua;

30 (5) dado el caso del 0,05 al 25,0% en peso, preferentemente del 0,2 al 10,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 5,0% en peso de monómero de éster de ácido fosfórico (III) y dado el caso del 0,05 al 25,0% en peso, preferentemente del 0,2 al 1,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 5,0% en monómero de ácido fosfónico (IIIa);

(6) dado el caso del 0,001 al 10%, preferentemente del 0,1 al 7,5%, de forma particularmente preferida del 1,0 al 5% de coadyuvante;

35 en cada caso con respecto al peso total de la composición.

Son muy particularmente preferidas según la invención las composiciones de imprimación A, B y C, que contienen los componentes siguientes:

40 (A) una combinación de (I) 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, (II) dihidrogenotri fluoruro de tetrabutilamonio y (III) 10-fosfato de 1-metacriloiloxidecano;

45 (B) una combinación de (I) (3-trimetoxisililpropil)amida de ácido metacrílico; (II) hidrogenofluoruro de tetrabutilamonio y (III) 10-fosfato de 1-metacriloilamidodecano;

(C) una combinación de (I) 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, (II) hidrogenodifluoruro de amonio y (III) 10-fosfato de 1-metacriloiloxidecano.

50 Preferentemente estos componentes se utilizan en las cantidades mencionadas anteriormente y, si se desea, con los aditivos opcionales mencionados.

55 La invención se refiere también a la utilización de la composición adhesiva en odontología y tecnología dental, en particular a su utilización para unir de forma adhesiva materiales dentales metálicos o cerámicos, en particular materiales dentales de cerámica de silicato con materiales dentales endurecibles de forma radicalaria, preferentemente cementos, materiales compuestos y materiales de fijación basados en materiales compuestos (cementos compuestos), pero también derivados de ácido metacrílico y mezclas de derivados de ácido metacrílico exentos de materiales de carga.

60 Las composiciones según la invención son adecuadas en particular para su utilización como imprimador autograbante para cerámicas silicáticas, tales como, por ejemplo, feldespato, cuarzo, cerámicas basadas en leucita o en disilicato de litio u otras cerámicas que contienen vidrio. Las composiciones que contienen un monómero de éster de ácido fosfórico (III) y/o de ácido fosfónico (IIIa) son adecuadas también para la imprimación de cerámicas no silicáticas, tales como, por ejemplo, óxido de circonio estabilizado con itrio, óxido de aluminio y metales no nobles, tales como, por ejemplo titanio, aleaciones que contienen titanio, aleaciones dentales que contienen cromo, que contienen níquel o que contienen cobalto. Las restauraciones dentales constituidas por los materiales mencionados pueden fijarse con seguridad al diente natural después del

tratamiento de superficie con la formulación de imprimación según la invención utilizando materiales de fijación endurecibles de forma radicalaria. Se logra una buena unión, también después de una carga térmica alterna, lo que indica una elevada durabilidad de la unión en condiciones orales.

5 La invención se refiere también a la utilización de la composición de imprimación según la invención en odontología y tecnología dental, en particular la utilización como adhesivo para la unión adhesiva de materiales dentales cerámicos con materiales abrasivos endurecibles de forma radicalaria, preferentemente cementos, materiales compuestos y materiales de fijación basados en materiales compuestos. Las composiciones según la invención son adecuadas para su utilización intraoral por el odontólogo (utilización terapéutica) y la utilización
10 extraoral (utilización no terapéutica).

15 Para el tratamiento con las composiciones de imprimación según la invención se limpian cerámicas silicáticas después de su fabricación. Por ejemplo, pueden eliminarse residuos de producción (por ejemplo, residuos del molde de fundición o de agente abrasivo) mediante los procedimientos habituales en la tecnología dental (chorros de vapor, baño de ultrasonidos o chorro de agua). A continuación las cerámicas se secan, por ejemplo se liberan con un soplador de aire del agua adherida superficialmente. A continuación la formulación de imprimación se aplica con un dispositivo de aplicación adecuado (por ejemplo, un pincel, una cánula de cepillo) sobre la totalidad de la superficie de adhesión y sin agitación adicional se deja durante preferentemente 15 a 300 s sobre la cerámica. A continuación se retira el exceso de imprimador mediante enjuague con un chorro de agua y se seca la cerámica, por ejemplo se sopla hasta sequedad con un soplador de aire. Además, el procedimiento de cementación (aplicación de cemento, adaptación de la cerámica a la cavidad/al muñón dental, endurecimiento previo del cemento, eliminación del exceso, endurecimiento final del cemento) se realiza según el procedimiento habitual en odontología adecuado para la restauración.

25 Para el recubrimiento de cerámicas de cerámica de óxido y restauraciones de metales no nobles con las composiciones de imprimación según la invención se limpian las restauraciones de cerámica de óxido y de metales no nobles después de su producción. Por ejemplo, pueden eliminarse residuos de producción (por ejemplo, residuos del molde de fundición o de agente abrasivo) mediante los procedimientos habituales en la tecnología dental (chorros de vapor, baño de ultrasonidos o chorro de agua). A continuación las cerámicas se secan, por ejemplo se liberan con un soplador de aire del agua adherida superficialmente. A continuación se crea rugosidad en la superficie de la restauración según el procedimiento de tratamiento con chorro de arena especificado por el fabricante del material de restauración. Son habituales, a este respecto, indicaciones sobre el tamaño de grano del agente de tratamiento con chorro y sobre la presión del chorro. El proceso de tratamiento con chorro viene seguido habitualmente de otra etapa de limpieza para eliminar los residuos del agente de
30 tratamiento con chorro, por ejemplo en un baño de ultrasonidos. A continuación la restauración se seca, por ejemplo se libera del agua adherida a la superficie mediante una corriente de aire. A continuación la composición de imprimación se aplica con un dispositivo de aplicación adecuado (por ejemplo, un pincel, una cánula de cepillo) sobre la totalidad de la superficie de adhesión y sin agitación adicional se deja durante preferentemente 30 a 300 s sobre la cerámica o la superficie metálica. A continuación se retira el exceso de imprimador mediante enjuague con un chorro de agua y se seca la restauración, por ejemplo se sopla hasta sequedad con un soplador de aire. Además, el procedimiento de cementación (aplicación de cemento, adaptación de la cerámica a la cavidad/sobre el muñón dental, endurecimiento previo del cemento, eliminación del exceso, endurecimiento final del cemento) se realiza según el procedimiento habitual en medicina dental adecuado para la restauración.

45 Las cerámicas de silicato, cerámicas de óxido y restauraciones metálicas tratadas con la composición de imprimación según la invención son también objeto de la invención.

La invención se explicará a continuación en detalle por medio de ejemplos.

50 **Ejemplos de realización**

Ejemplo 1

Producción de agentes adhesivos (imprimadores)

55 Los imprimadores A a G indicados en la tabla 1 siguiente se produjeron combinando los componentes y agitando los mismos hasta homogeneidad.

Tabla 1: Composición del imprimador

60

Componente	Imprimador [% en peso]						
	A	B	C	D	E	F	G
Componente (1)							
3-metacriloxipropiltrimetoxisilano ¹	1,0	1,0	1,0	10,0		3,0	3,0
(3-Trimetoxisililpropil)amida de ácido metacrílico ²					1,0		

Componente	Imprimador [% en peso]						
	A	B	C	D	E	F	G
Bis(trietoxisilil)etano ⁵							0,3
Componente (5)							
10-Fosfato de 1-metacriloloxidecano ⁵		1,0	1,0			3,0	3,0
10-Fosfato de 1-metacrilolamidodecano ⁴					1,0		
Componente (2)							
Hidrogenodifluoruro de tetra-n-butilamonio ⁵	10						
Hidrogenodifluoruro de amonio ⁶		10					
Dihidrogenotrifluoruro de tetra-n-butilamonio ⁵			10	20	10	10	10
(3) Etanol	45	44	44	35	44	41	40,7
(4) Agua	44	44	44	35	44	42	42
(6) Aditivos auxiliares							
Espesante (Methocel 90HG) ⁸						1,0	1,0
Componente	Imprimador [% en peso]						
	A	B	C	D	E	F	G
Colorante (Fast Green FCF) ⁶							0,06
Colorante (Coomassie Violet) ⁶						0,06	
¹ comercialmente disponible de la empresa Sigma Aldrich ² se produjo según el ejemplo 1 del documento EP 2 229 930 A1 ³ se produjo según el documento US 4.612.384 con un rendimiento del 75% y una pureza del 95% (determinada mediante HPLC) ⁴ se produjo según el documento EP 1 674 066 con un rendimiento del 69% y una pureza del 93% (determinada mediante HPLC) ⁵ comercialmente disponible de la empresa ABCR, Karlsruhe, Alemania ⁶ comercialmente disponible de la empresa Sigma-Aldrich, Buchs, Suiza ⁷ comercialmente disponible de la empresa TCI Europe, Zwijndrecht, Bélgica ⁸ polisacárido; comercialmente disponible de la empresa Sigma-Aldrich, Buchs, Suiza							

Ejemplo 2

Determinación de valores de adhesión sobre diferentes materiales de restauraciones dentales

5 Para la determinación de los valores de adhesión se utilizó una disposición de prueba tal como se describe en la literatura (M. Kern, V.P. Thompson, J. Prost. Dent. 1995 73(3): 240-249; M. Kern, V.P. Thompson, "Eine einfache Versuchsanordnung zur universellen Prüfung des Klebeverbundes im axialen Zugtest", Dtsch Zahnärztl Z 1993, 48: 769-772).

Materiales

15 Las composiciones de imprimación A - F según la invención se compararon con los imprimadores de cerámica o de metal comercialmente disponibles siguientes:

MBP: Monobond Plus (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) a base de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, dihidrogenofosfato de 10-metilacriloloxidecilo y éster 2-etoxicarbonilalílico del ácido lipoico

20 MBS: Monobond-S Primer de Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein (a base de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano)

CP: Clearfil Ceramic Primer (empresa Kuraray Europe GmbH, Alemania) a base de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y dihidrogenofosfato de 10-metilacriloloxidecilo

25 ZP: Z-Prime (empresa BISCO, Estados Unidos) a base de dihidrogenofosfato de 10-metilacriloloxidecilo

30 Las composiciones de imprimación según la invención para su utilización como agente adhesivo se analizaron sobre los materiales de restauración siguientes:

E.max: Cerámica de disilicato de litio E.max CAD (empresa Ivoclar Vivadent AG, LI),

EMpress: Cerámica de leucita Empress (empresa Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein),

ZirCAD: Cerámica de circonio ZirCAD (empresa Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein),

Al-Cube: Cerámica de óxido de aluminio Al-Cube (empresa Vita, Alemania)

35 Titan: Titanio puro (Tritan, empresa Dentaurum, Alemania).

Preparación de la superficie del cuerpo de ensayo

Los cuerpos de ensayo con forma de cubo se lijaron bajo refrigeración con agua con papel de lija SiC de tamaños de grano P120 y P400 y a continuación se pulieron con P1000.

Grabado de cerámica de silicato con HF para mediciones comparativas

Para las mediciones de referencia con tratamiento previo con HF se puso en contacto una vitrocerámica de disilicato de litio (E.max CAD, empresa Ivoclar Vivadent, Liechtenstein) pulida y limpiada por ultrasonidos sin agitación durante 20 s con gel de ácido fluorhídrico (Ceramic Etch, empresa Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein), se enjuagó con agua destilada y la superficie se sopló hasta sequedad con aire comprimido exento de aceite. Paralelamente se puso en contacto una cerámica de silicato reforzada con leucita (Empress, empresa Ivoclar Vivadent, Liechtenstein) sin agitación durante 60 s con gel de ácido fluorhídrico (Ceramic Etch, empresa Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein), se enjuagó con agua destilada y la superficie se sopló hasta sequedad con aire comprimido exento de aceite. Las muestras se almacenaron hasta su utilización de forma protegida del polvo.

Tratamiento con chorro de arena de las muestras de cerámica de óxido y metálicas

Se creó rugosidad en las superficies de cerámica de óxido de titanio (ZirCAD, empresa Ivoclar Vivadent, Liechtenstein) y óxido de aluminio (Al-Cube, empresa Vita, Alemania), así como de titanio puro (Tritan, empresa Dentaurum, Alemania) con un agente de tratamiento con chorro de óxido de aluminio de 50 μm (Korox 50) a 2,5 x 10⁵ Pa (2,5 bar) de presión a una distancia de aproximadamente 1-2 cm durante 15 s. A continuación las muestras dispuestas sobre el borde (es decir, la superficie de adhesión dispuesta verticalmente sin contacto con la pared o el suelo) se limpiaron durante 10 min en i-propanol en un baño de ultrasonidos. Después de eliminar el i-propanol las muestras se secaron con aire comprimido hasta sequedad y se almacenaron hasta su utilización de forma protegida del polvo.

Aplicación de formulaciones de imprimación no según la invención sobre superficies grabadas o tratadas con un chorro de arena

Para mediciones de referencia con adhesivos comercialmente disponibles los cuerpos de ensayo grabados o tratados con un chorro de arena se trataron con el producto según las instrucciones de uso correspondientes.

Aplicación de las composiciones de imprimación según la invención sobre superficies pulidas o tratadas con un chorro de arena

Para el ensayo de las composiciones de imprimación según la invención se pusieron en contacto con una de las composiciones de imprimación A - G según la invención cerámicas de silicato lijadas planas y pulidas mediante el proceso de preparación descrito anteriormente, o cerámicas de óxido y metales tratados con un chorro de arena. Para ello las muestras se recubrieron totalmente una vez con un micropincel de cepillo impregnado con la composición de imprimación y se dejó actuar el líquido durante 60 s. A continuación se enjuagó el líquido remanente con agua del grifo y a continuación se sopló hasta sequedad la superficie con aire comprimido exento de aceite.

Medición de la resistencia a la tracción de la unión adhesiva

Sobre la superficie imprimada, tal como se describe en Dtsch Zahnärztl Z (1993) 48, 769-772, se aplicó una funda de plexiglás rellena con material compuesto fotopolimerizado (Multicore Flow, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein). Para ello se dispuso en el extremo que se va adherir de la funda una gota de cemento dental (Multilink Automix, Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) y se prensó por medio de un aparato de presión sobre el cuerpo de ensayo de cerámica. A continuación el cemento se endureció mediante 2 x 20 s de irradiación con una lámpara de polimerización (tipo BluePhase G2, empresa Ivoclar Vivadent, Liechtenstein) y las muestras se almacenaron durante 24 h a 37 °C en agua. A continuación se determinó la resistencia a la tracción de la unión adhesiva con el portamuestras descrito en la literatura mencionada en una máquina de ensayo universal (tipo Z010, Zwick-Roell, Ulm, Alemania).

Para la simulación de una carga constante se sometieron los cuerpos de ensayo también a una carga térmica alterna. Para ello los cuerpos de ensayo, antes de la medición de la resistencia a la tracción de la unión adhesiva, se transfirieron 10.000 veces de agua fría a 5 °C a agua caliente a 55 °C y viceversa y en cada caso se dejaron en el agua durante 60 s.

Resultados

Los resultados se resumen en la Tabla 2. Como muestran los valores de adhesión de la tabla 2, las composiciones de imprimación A, B, C, D, E, F y G según la invención se caracterizan por una unión muy buena a las superficies de los sustratos analizados en cada caso y disponen (cuando se analizó) de una resistencia a

cargas térmicas buena, comparable a la de los productos disponibles comercialmente. Sobre cerámica de silicato se lograron valores de adhesión sin grabado previo con HF que son comparables con los de formulaciones comerciales después del grabado con HF o incluso mejores. Además de esta ventaja, con las formulaciones que contienen fosfato C, E y F se logró una unión a cerámica de óxido comparable a la de los imprimadores comerciales MBP y CP. Con la formulación C se logró además un buen efecto adhesivo sobre metales.

5

Tabla 2

Adhesivo	Resistencia a la tracción [MPa]	Resistencia a la tracción después de una carga térmica alterna [MPa]
Cerámica de disilicato de litio (e.max CAD; Ivoclar Vivadent)		
MBP *	53,7 ± 7,8	44,4 ± 7,0
MBS *	50,6 ± 15,4	46,3 ± 8,9
CP **	6,1 ± 2,5	32,6 ± 10,1
A	53,0 ± 30,1	Sin determinar
B	41,3 ± 4,5	Sin determinar
C	48,7 ± 5,9	49,1 ± 7,2
D	49,8 ± 5,1	45,9 ± 9,5
E	45,7 ± 8,1	Sin determinar
F	46,1 ± 13,0	Sin determinar
G	47,5 ± 14,0	Sin determinar
Cerámica de silicato reforzada con leucita (Empress, Ivoclar Vivadent)		
MBP *	25,9 ± 8,4	32,2 ± 13,6
MBS *	31,1 ± 11,4	Sin determinar
C	43,9 ± 3,2	53,9 ± 3,8
Cerámica de óxido de circonio (ZirCAD, Ivoclar Vivadent)		
MBP ***	49,3 ± 5,2	47,1 ± 6,2
CP ***	40,5 ± 5,8	Sin determinar
ZP ***	38,0 ± 13,4	Sin determinar
C	43,3 ± 4,9	53,9 ± 3,8
E	34,1 ± 7,1	Sin determinar
F	39,4 ± 6,0	Sin determinar
Cerámica de óxido de aluminio (Al-Cube, empresa VITA)		
MBP ***	33,5 ± 13,2	11,5 ± 10,9
C	25,7 ± 4,6	10,8 ± 5,8
Titan (Tritan, titanio al 99,5%, Dentaureum)		
MBP ***	19,6 ± 5,3	5,7 ± 3,4
C	17,9 ± 10,6	10,4 ± 8,2
* Ejemplo comparativo, muestra grabada previamente con HF		
** Ejemplo comparativo, con cemento de fijación Panavia F2.0 (empresa Kuraray Europe, Alemania)		
*** Ejemplo comparativo		

10 **Ejemplo 3**Análisis de la liberación de HF mediante espectroscopia de RMN de ¹⁹F

15 La estabilidad de las sales de poli(fluoruro de hidrógeno) frente a la descomposición hidrolítica y la liberación de HF se analizó por espectroscopia de RMN de ¹⁹F en soluciones homogéneas en H₂O/etanol (50/50%) + d₆-etanol. Los análisis espectroscópicos se llevaron a cabo en soluciones de las sales NBu₄HF₂ y NBu₄H₂F₃. Además se analizaron las composiciones de imprimación A (que contenía NBu₄HF₂, monómero de alcoxisilano MPTMS) y C (que contenía NBu₄H₂F₃, monómero de alcoxisilano MPTMS y monómero de éster de ácido fosfórico MDP). Las muestras se almacenaron (como se indica en la tabla 3) parcialmente antes de la medición para poder excluir con seguridad la liberación gradual de HF debida a una hidrólisis lenta. Sobre el imprimador C se realizó el análisis espectroscópico antes, durante y después de un almacenamiento en condiciones de estrés de 8 semanas a 50 °C para lograr un envejecimiento acelerado.

25 La ausencia de ácido fluorhídrico HF libre en las composiciones de imprimación se demostró por espectroscopia de RMN de ¹⁹F mediante la ausencia de la señal del singlete correspondiente a -162,9 a -165,8 ppm. Esta señal tampoco es detectable después de un almacenamiento en condiciones de estrés de 8 semanas a 50 °C, de forma que la ausencia de HF puede considerarse una propiedad estable de las composiciones de imprimación

según la invención. Los espectros de RMN confirman, por lo tanto, la estabilidad de las composiciones de imprimación según la invención que contienen sales de poli(fluoruro de hidrógeno) frente a la descomposición hidrolítica y a la liberación de HF.

5 La figura 1 muestra espectros de RMN de ^{19}F de diferentes compuestos de fluoruro (fluoruro de hidrógeno, HF; fluoruro de tetrabutilamonio, TBAF, bifluoruro de amonio, ABF; hidrogenodifluoruro de tetrabutilamonio TBABF, dihidrogenotrifluoruro de tetrabutilamonio, TBADT). Medición como soluciones homogéneas en H_2O /etanol (50/50%) + d_6 -etanol.

10 La figura 2 muestra los espectros de RMN de ^{19}F de la composición de imprimación C durante almacenamiento a $50\text{ }^\circ\text{C}$ a lo largo de 8 semanas. Medición como soluciones homogéneas en H_2O /etanol (50/50%) + d_6 -etanol.

Tabla 3

15

Imprimador	Fuente de fluoruro	Edad de la muestra en la medición	Monómero [% en peso]	Disolvente [% en peso]	$\delta(^{19}\text{F})$ ppm (%)
-	HF (0,65%, 0,325 M)	recién producido	-	H_2O /EtOH (50/50%)	-165,8 (singlete)
-	NBu_4HF_2 (10%, 0,356 M)	recién producido	-	H_2O /EtOH (45/45%)	-147,6 (ancho)
-	NBu_4HF_2 (9,1%, 0,325 M)	1 semana a temperatura ambiente	-	H_2O /EtOH	-149,9 (ancho) -129,6 (multi)
-	$\text{NBu}_4\text{H}_2\text{F}_3$ (19,5%, 0,65 M)	recién producido	-	H_2O /EtOH (40/40%)	-156,6 (ancho) -129,9 (multi)
-	$\text{NBu}_4\text{H}_2\text{F}_3$ (10%, 0,325 M)	recién producido	-	H_2O /EtOH (45/45%)	-155,2 (ancho) -130,0 (multi)
-	$\text{NBu}_4\text{H}_2\text{F}_3$ (5%, 0,167 M)	recién producido	-	H_2O /EtOH (47,5/47,5%)	-154,5 (ancho) -130,0 (multi)
-	$\text{NBu}_4\text{H}_2\text{F}_3$ (20%, 0,65 M)	4 semanas a temperatura ambiente	MPTMS (10%)	H_2O /EtOH (35/35%)	-130,4 (ancho) -117,1 (multi)
A	NBu_4HF_2 (10%, 0,356 M)	recién producido	MPTMS (1%)	H_2O /EtOH (44,5/44,5%)	-145,6 (ancho) -129,6 (multi) -116,7 (multi)
C	$\text{NBu}_4\text{H}_2\text{F}_3$ (10%, 0,325 M)	recién producido	MPTMS (1%) MDP (1%)	H_2O /EtOH (44,5/44,5%)	-145,6 (ancho) -129,6 (multi) -116,7 (multi)
C	$\text{NBu}_4\text{H}_2\text{F}_3$ (10%, 0,325 M)	8 semanas a $50\text{ }^\circ\text{C}$	MPTMS (1%) MDP (1%)	H_2O /EtOH (44,5/44,5%)	-145,6 (ancho) -129,6 (multi) -116,7 (multi)

Ejemplo 4

Microscopía electrónica de barrido (MEB) de cerámicas de silicato erosionadas químicamente en húmedo

20 La capacidad de las sales de poli(fluoruro de hidrógeno) para erosionar químicamente en húmedo cerámicas de silicato se demostró por análisis MEB (véanse las figuras 3-5). Las fotografías confirmaron la formación deseada de sitios de retención micromecánicos sobre la cerámica en los periodos de actuación habituales en medicina dental de 1 minuto sin agitación. Sorprendentemente la formación de sitios de retención micromecánicos con soluciones de sal de poli(fluoruro de hidrógeno) fue incluso más pronunciada que con una solución de HF equimolar en el mismo disolvente (H_2O /etanol, 0,325 M), lo que es una ventaja adicional de las formulaciones de imprimación según la invención.

25

30 La figura 3 muestra la erosión química en húmedo lograda sobre cerámica de disilicato de litio (E.max, Ivoclar Vivadent AG) mediante ácido fluorhídrico, HF (0,325 M; H_2O /etanol 50/50% en volumen) después de 1 minuto de contacto sin agitación y enjuague con agua.

35 La figura 4 muestra la erosión química en húmedo lograda sobre cerámica de disilicato de litio (E.max, Ivoclar Vivadent AG) mediante bifluoruro de amonio, NH_5F_2 , ABF (0,325 M; H_2O /etanol 50/50% en volumen) después de 1 minuto de contacto sin agitación y enjuague con agua.

La figura 5 muestra la erosión química en húmedo lograda sobre cerámica de disilicato de litio (E.max, Ivoclar

Vivadent AG) mediante dihidrogenotrifluoruro de tetrabutilamonio, $\text{NBu}_4\text{H}_2\text{F}_3$, TBADT (0,325 M; H_2O /etanol 50/50% en volumen) después de 1 minuto de contacto sin agitación y enjuague con agua.

5 Con la composición de imprimación C se analizó el efecto de un periodo de acción duplicado sobre cerámicas de disilicato de litio por análisis MEB (figuras 6 y 7). El patrón de grabado después de 1 minuto de periodo de contacto no se diferencia del de después de un periodo de contacto de 2 minutos. No se pudieron observar deposiciones de cristalitas blancuzcos de disilicato de litio liberados características de cerámicas de disilicato de litio sobregabadas en la superficie de la cerámica ni se pudieron observar cristalitas incorporados a la fase amorfa en las fotografías MEB. Dichos cristalitas unidos de forma suelta forman en la unión adhesiva entre
10 cerámica y material de fijación puntos de rotura controlada y pueden debilitar considerablemente la adhesión con su presencia. Por lo tanto, es ventajoso para el usuario poder evitar con seguridad el sobregabado de una cerámica. La reducida tendencia de las composiciones de imprimación a sobregabar la cerámica en caso de contacto prolongado de forma no intencionada representa también una ventaja considerable de la composición de imprimación según la invención frente al grabado clásico con HF.

15 La figura 6 muestra la erosión química en húmedo lograda sobre cerámica de disilicato de litio (E.max, Ivoclar Vivadent AG) mediante la formulación de imprimación C (que contiene dihidrogenotrifluoruro de tetrabutilamonio, $\text{NBu}_4\text{H}_2\text{F}_3$, TBADT; 0,325 M; H_2O /etanol 50/50% en volumen) después de 1 minuto de contacto sin agitación y enjuague con agua.

20 La figura 7 muestra la erosión química en húmedo lograda sobre cerámica de disilicato de litio (E.max, Ivoclar Vivadent AG) mediante la formulación de imprimación C (que contiene dihidrogenotrifluoruro de tetrabutilamonio, $\text{NBu}_4\text{H}_2\text{F}_3$, TBADT; 0,325 M; H_2O /etanol 50/50% en volumen) después de 2 minuto de contacto sin agitación y enjuague con agua.

25

REIVINDICACIONES

1. Composición de imprimación dental que contiene

5 (1) por lo menos un monómero de alcoxisilano de la fórmula general (I)



en la que

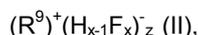
10 R^1 representa un resto orgánico, que presenta por lo menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado,

15 R^2 representa un resto alquilorgánico C_1 a C_8 y

n es 1, 2 o 3,

pudiendo ser los restos R^1 y R^2 en cada caso iguales o diferentes;

20 (2) por lo menos una sal de poli(fluoruro de hidrógeno) de la fórmula general (II)



en la que

25 R^9 representa un catión metálico de la serie de los metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición o un ion amonio de la fórmula $(R^5)(R^6)(R^7)(R^8)N^+$, en la que R^5 , R^6 , R^7 y R^8 en cada caso independientemente uno de otro representan H o restos alquilo C_1 a C_{26} , alqueno C_3 a C_{26} o arilo C_6 - C_{26} , en la que R^5 , R^6 , R^7 y R^8 pueden ser iguales o diferentes, y en la que dos de estos restos pueden estar unidos entre sí para formar conjuntamente con el átomo de nitrógeno un heterociclo, y en la que tres de los restos y el átomo de nitrógeno pueden formar conjuntamente un ion piridinio,

x es un número entero de 2 a 5, preferentemente de 2 a 4, en particular 3,

35 z corresponde a la valencia del resto catiónico R^9 ,

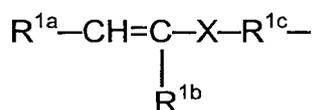
(3) un disolvente orgánico y

(4) agua.

40 2. Composición según la reivindicación 1, en la que por lo menos una o todas las variables tienen uno de los significados siguientes:

Fórmula (I):

45 R^1 = un resto con la fórmula siguiente:



50 en la que

R^{1a} = H o fenilo, siendo preferentemente H;

55 R^{1b} = H o metilo, siendo preferentemente metilo;

R^{1c} = no está presente o es alquilo C_1 - C_{16} , siendo preferentemente alquilo C_1 - C_3 ;

X = no está presente o es $-CO-O-$ o $-CO-NH-$, siendo preferentemente $-CO-O-$ o $-CO-NH-$, en la que X no está presente si R^{1c} no está presente;

60 R^2 = H o alquilo C_1 a C_2 y

n = 1 o 2,

en la que los restos R¹ y R² pueden ser en cada caso iguales o diferentes y preferentemente son iguales;

5 Fórmula (II)

x = un número entero de 2 a 4, preferentemente 3,

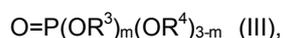
z = 1,

10 R⁹ = un ion amonio de la fórmula (R⁵)(R⁶)(R⁷)(R⁸)N⁺, en la que R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ independientemente uno de otro significan H, n- o i-alquilo C₁-C₄, en la que R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son preferentemente iguales, prefiriéndose R⁵ = R⁶ = R⁷ = R⁸ = butilo.

15 3. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 2, que contiene como disolvente un alcohol, una cetona, un éster, metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, t-butanol, acetato de etilo, acetona, metiletilcetona o una mezcla de los mismos.

20 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, que no contiene ácido fluorhídrico (HF) libre.

5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, que adicionalmente contiene por lo menos un monómero de éster de ácido pirofosfórico o de ácido fosfórico de la fórmula (III):



25 en la que

R³ representa un resto orgánico, que presenta por lo menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado,

30 R⁴ representa H, SiR₃, P(=O)(OR¹⁴)₂ o alquilo C₁ a C₁₆, en el que R¹⁴ representa H, SiR'₃ o alquilo C₁ a C₁₆ y en los que R y R' son en cada caso independientemente uno de otro alquilo C₁ a C₄ y

35 m es 1 o 2,

en la que los restos R³ y R⁴ pueden ser en cada caso iguales o diferentes, y/o

contiene por lo menos un monómero de ácido fosfónico o de ácido polifosfónico de la fórmula general (IIIa):



en la que

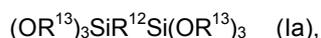
45 R¹¹ representa un resto orgánico, que presenta por lo menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado,

R¹⁰ representa un resto seleccionado de entre H, SiR''₃ o alquilo C₁ a C₁₆, en la que R'' es alquilo C₁ a C₄,

50 n es 1, 2, 3 o 4.

6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene adicionalmente por lo menos un coadyuvante que está seleccionado de entre humectantes, detergentes, tensioactivos no iónicos, aniónicos y/o catiónicos, desespumantes, estabilizantes, aditivos antimicrobianos, perfumes, colorantes, conservantes, espesantes poliméricos, agentes tixotrópicos y modificadores de la reología.

55 7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, que adicionalmente contiene un alcoxisilano de la fórmula general (Ia),



60 en la que

R¹² representa alquileno C₁-C₁₂, heteroalquileno C₁-C₁₂ o arileno C₆-C₁₂,

65 R¹³ representa independientemente en cada caso H o alquilo C₁ a C₈,

pudiendo ser los restos R¹³ en cada caso iguales o diferentes.

8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene

- 5 (1) del 0,05 al 25,0% en peso, preferentemente del 0,2 al 10,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 5,0% en peso de monómero de alcoxisilano (I);
- (2) del 1,0 al 25,0% en peso, preferentemente del 2,0 al 15,0% en peso y de forma particularmente preferida del 5,0 al 10,0% en peso de sal de poli(fluoruro de hidrógeno) (II);
- 10 (3) del 25 al 98,5% en peso, de forma preferida del 35 al 75% en peso y de forma particularmente preferida del 45 al 55% en peso de disolvente orgánico;
- (4) del 25 al 98,5% en peso, preferentemente del 35 al 75% en peso y de forma particularmente preferida del 40 al 75% en peso de agua;
- 15

en cada caso con respecto al peso total de la composición.

9. Composición según la reivindicación 8, que adicionalmente contiene

- 20 - del 0,005 al 2,5% en peso, preferentemente del 0,02 al 1,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,05 al 0,5% en peso del alcoxisilano (Ia) y/o
- 25 - del 0,05 al 25,0% en peso, preferentemente del 0,2 al 10,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 5,0% en peso de monómero de éster de ácido fosfórico (III) y/o
- del 0,05 al 25,0% en peso, preferentemente del 0,2 al 10,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,5 al 5,0% en peso de monómero de ácido fosfónico (IIIa) y/o
- 30 - del 0,001 al 10%, preferentemente del 0,1 al 7,5%, de forma particularmente preferida del 1,0 al 5% de coadyuvante,

en cada caso con respecto al peso total de la composición.

35 10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9 para su utilización en odontología.

11. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 9 para el tratamiento de superficie de restauraciones dentales metálicas o cerámicas o materiales dentales metálicos o cerámicos.

40 12. Utilización según la reivindicación 11 para el tratamiento de superficie de una restauración dental o un material dental a base de cerámica de silicato.

13. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 9 como agente adhesivo.

45 14. Restauración dental, caracterizada por que por lo menos una parte de su superficie está tratada con una composición según una de las reivindicaciones 1 a 9.

15. Restauración dental según la reivindicación 14, que posee una superficie de cerámica silicática, feldespato, cuarzo, cerámica basada en leucita o disilicato de litio.

50

Fig. 1

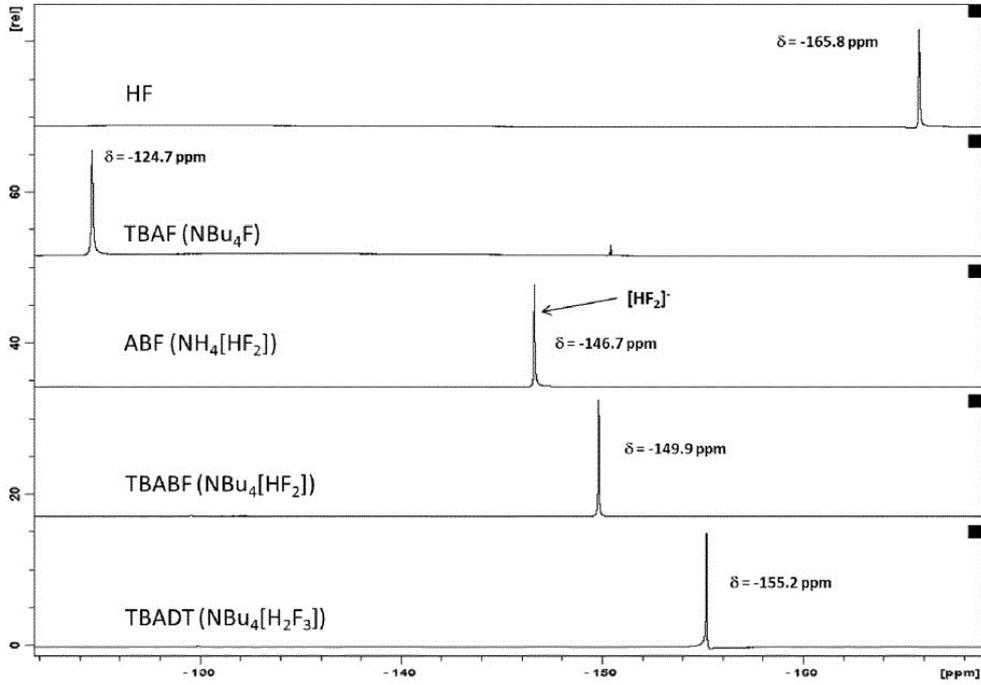


Fig. 2

Formulación de imprimación C - RMN de ^{19}F

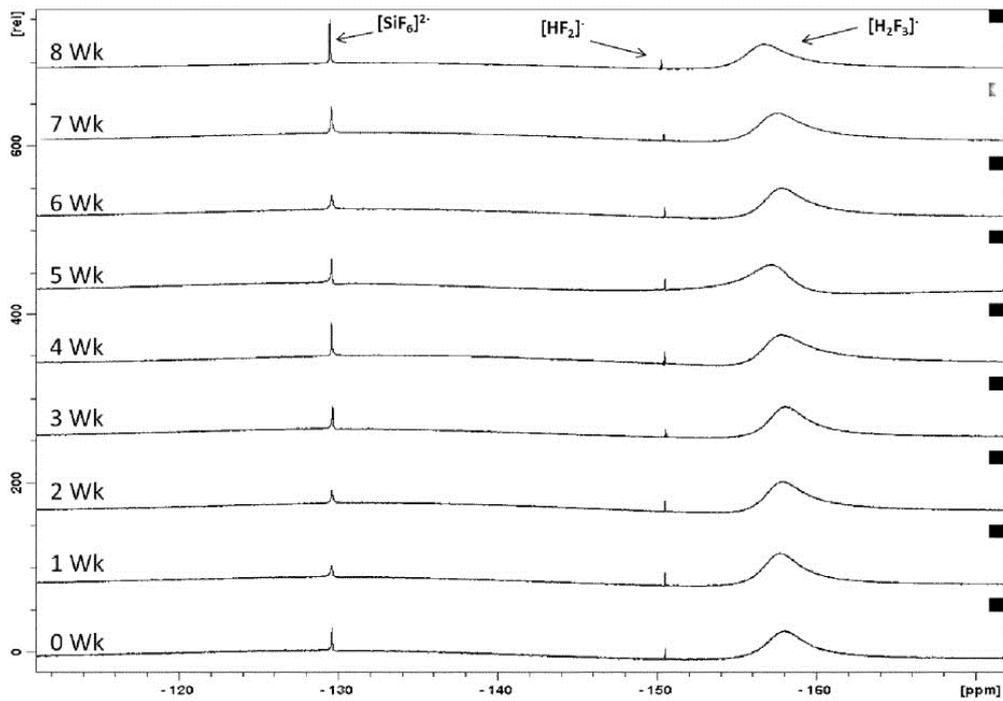


Fig. 3

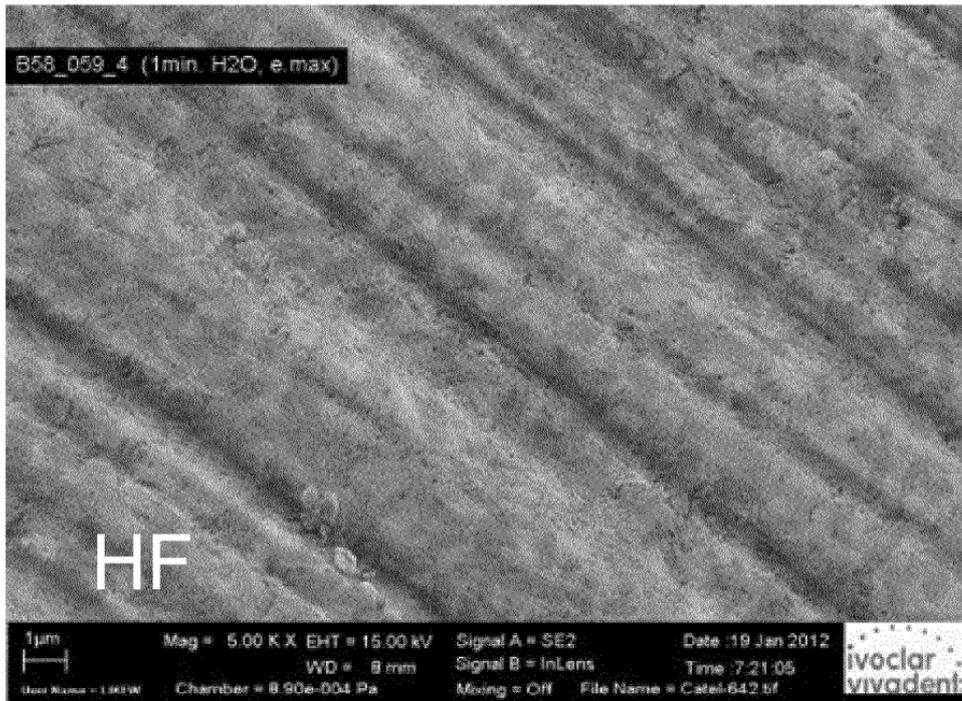


Fig. 4

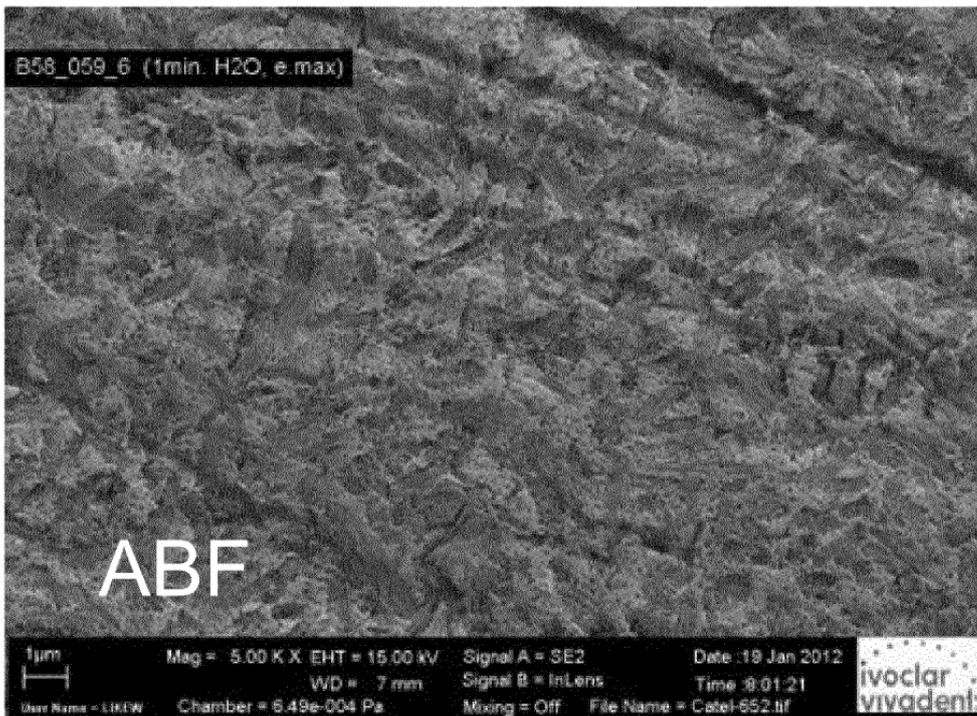


Fig. 5



Fig. 6

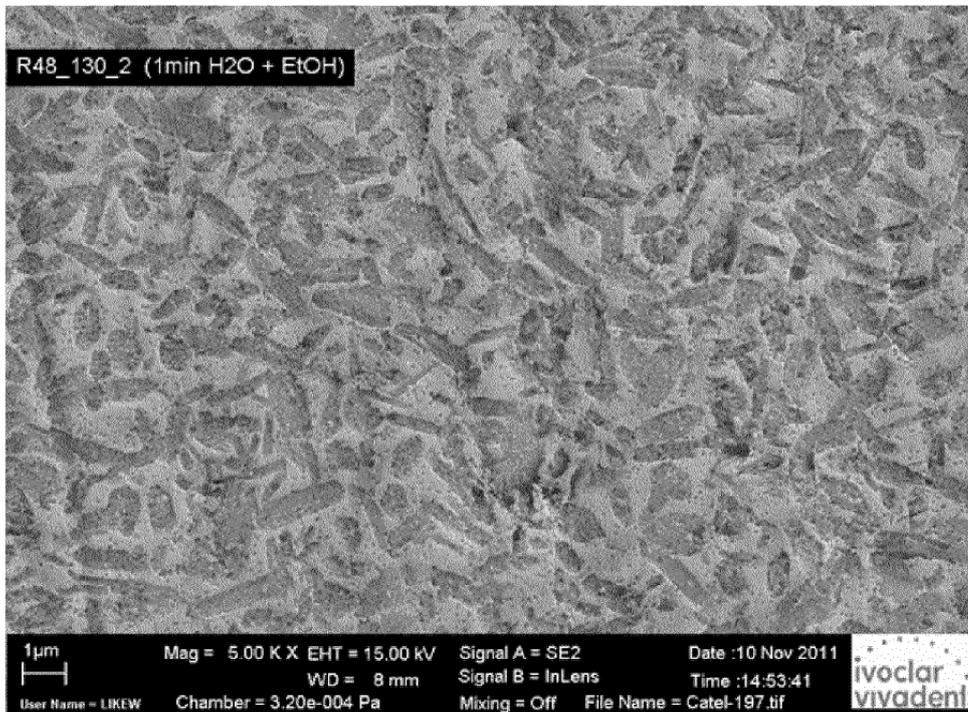


Fig. 7

