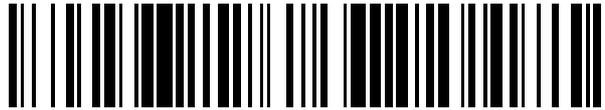


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 655**

51 Int. Cl.:

A61K 6/06	(2006.01)
A61K 6/087	(2006.01)
A61K 6/083	(2006.01)
A61K 6/00	(2006.01)
A61K 6/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2015 PCT/JP2015/002914**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15190099**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2015 E 15807534 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3156033**

54 Título: **Adhesivo dental**

30 Prioridad:

10.06.2014 JP 2014119595

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

04.06.2020

73 Titular/es:

**KURARAY NORITAKE DENTAL INC. (100.0%)
1621, Sakazu, Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**NOJIRI, YAMATO y
TAKEI, MITSURU**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 764 655 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

Adhesivo dental

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un adhesivo dental que contiene un compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico. Específicamente, la presente invención se refiere a un adhesivo dental utilizado para la unión entre tejidos duros dentales (estructuras dentales) y materiales de restauración dental tales como resinas dentales compuestas, compómeros dentales y cementos dentales de resina.

Técnica antecedente

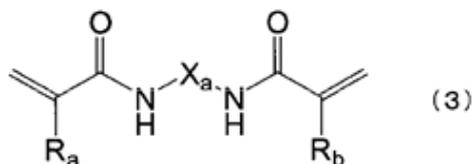
15 Para la restauración de estructuras dentales (esmalte, dentina y cemento) dañadas, por ejemplo, por caries dental, habitualmente se usan materiales de relleno restauradores, como el relleno de resinas compuestas y compómeros de relleno o materiales de restauración de coronas, como aleaciones metálicas, porcelanas y materiales de resina. En general, sin embargo, los materiales de relleno restauradores y los materiales de restauración de coronas (ambos materiales pueden denominarse colectivamente "materiales restauradores dentales" en la presente descripción) por sí mismos no tienen propiedades adhesivas a las estructuras de los dientes. Esta es la razón por la cual la unión entre las estructuras dentales y los materiales de restauración dental emplea de manera convencional varios sistemas adhesivos que implican el uso de adhesivos. Un ejemplo de sistemas adhesivos empleados convencionalmente es un sistema adhesivo del denominado tipo de grabado ácido, en el que la superficie de una estructura dental se somete a un tratamiento de grabado usando un agente de grabado ácido, tal como una solución acuosa de ácido fosfórico y después un material de unión, que es un adhesivo, se aplica a la estructura dental para unir la estructura dental y un material de restauración dental.

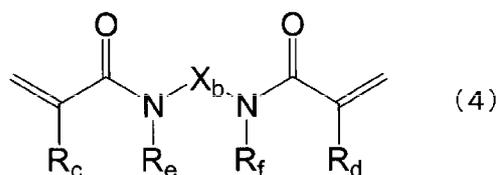
También se han conocido sistemas adhesivos del denominado tipo de autograbado, que no implican el uso de ningún agente de grabado ácido. Los sistemas adhesivos de autograbado que se habían usado predominantemente en el pasado son sistemas de adhesivo de dos etapas en los que una imprimación de autograbado que contiene un monómero ácido, un monómero hidrófilo y agua se aplica a la superficie de la estructura de un diente y después se aplica un material de unión que contiene un monómero reticulable y un iniciador de polimerización directamente a la imprimación sin enjuagar con agua. En los últimos años, sin embargo, se han utilizado ampliamente sistemas adhesivos de una etapa que usan un adhesivo dental de una parte (material de unión de una parte) que tiene funciones tanto de imprimación de autograbado como de material de unión.

En general, dicho material de unión de una parte contiene componentes de monómero tales como un monómero ácido, un monómero hidrófilo y un monómero reticulable y normalmente se usan compuestos de (met)acrilato como dichos componentes de monómero.

40 Se requiere que los materiales de unión de una parte tengan una elevada adherencia a las estructuras de los dientes (en particular, el esmalte y la dentina) y una buena estabilidad de almacenamiento y se requiere una mejora adicional de estas propiedades. Para cumplir con estos requisitos, se ha informado que el uso de un compuesto de (met)acrilamida, que es un componente de monómero menos susceptible a la hidrólisis que un compuesto de (met)acrilato, proporciona una composición dental con estabilidad de almacenamiento mejorada y alta adherencia a la dentina y el esmalte (véase, por ejemplo, bibliografía de patentes 1 y 2).

La bibliografía de patentes 1 propone una composición adhesiva dental de una parte que contiene: un monómero ácido; un compuesto bifuncional (met)acrilamida representado por la fórmula general (3) que tiene dos grupos (met)acrilamida, siendo los dos grupos amida secundarios; un compuesto de (met)acrilamida representado por la fórmula general (4) que tiene dos grupos de (met)acrilamida, siendo los dos grupos amida terciarios; agua y un agente de curado (en adelante, en la presente descripción, un compuesto de (met)acrilamida que tiene dos grupos de (met)acrilamida, siendo ambos grupos amida secundarios, y un compuesto de (met)acrilamida que tiene dos grupos (met)acrilamida, siendo ambos grupos amida terciarios se pueden denominar compuestos de (met)acrilamida simétricos, por razones de conveniencia).

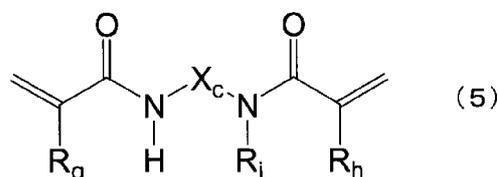




en donde R_a , R_b , R_c y R_d son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R_e y R_f son cada uno independientemente un grupo distinto de un átomo de hidrógeno, tal como un grupo alquilo o un grupo arilo y X_a y X_b son cada uno independientemente un grupo orgánico divalente que opcionalmente tiene un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno.

Sin embargo, la mayoría de los compuestos de (met)acrilamida bifuncionales representados por la fórmula general (3) tienen las siguientes desventajas. Estos compuestos son de naturaleza sólida y tienen poca compatibilidad con otros monómeros. Por lo tanto, en una composición dental que contiene este compuesto sólido, se produce la deposición o separación de fase de los monómeros, o se produce la separación de fase de los componentes cuando se realiza el soplado de aire para su uso, dando como resultado una baja estabilidad de almacenamiento y una pobre adherencia a las estructuras de los dientes. Algunos de los compuestos de (met)acrilamida bifuncionales representados por la fórmula general (3) son de naturaleza oleosa y tienen buena compatibilidad con otros monómeros, pero una composición dental que contiene este compuesto oleoso tiene la desventaja de una baja adherencia a las estructuras de los dientes. Asimismo, los compuestos de (met)acrilamida representados por la fórmula general (4) también son de naturaleza oleosa y tienen buena compatibilidad con otros monómeros, pero una composición dental que contiene este compuesto oleoso tiene la desventaja de una baja adherencia a las estructuras de los dientes.

La bibliografía de patente 2 propone una composición dental que contiene: un monómero ácido; un compuesto de (met)acrilamida bifuncional asimétrico representado por la fórmula general (5) que tiene dos grupos (met)acrilamida, uno de los cuales es un grupo amida secundario y el otro es un grupo amida terciario (en adelante, en la presente descripción, un compuesto de (met)acrilamida que tiene dos grupos (met)acrilamida, uno de los cuales es un grupo amida secundario y el otro es un grupo amida terciario, puede denominarse compuesto de (met)acrilamida asimétrico, por razones de conveniencia).



donde R_g y R_h son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R_i es un grupo alquilo distinto de un átomo de hidrógeno y X_c es un grupo orgánico divalente que opcionalmente tiene un átomo de oxígeno y un átomo de nitrógeno.

La composición descrita en la bibliografía de patente 2 mencionada anteriormente tiene buena estabilidad de almacenamiento porque sus componentes son altamente compatibles entre sí y, por lo tanto, difíciles de separar entre sí. Esta composición además tiene una buena fuerza de unión inicial tanto a la dentina como al esmalte. Sin embargo, se ha encontrado que esta composición tiene la desventaja de una baja durabilidad del enlace. Estudios posteriores de los presentes inventores han revelado que esta composición todavía tiene margen de mejora.

La bibliografía de patente 3 propone un componente adhesivo que contiene un éster de ácido (met)acrílico que contiene un grupo carboxamida y es adecuado para el tratamiento de materiales que contienen colágeno tales como huesos y dientes.

La composición descrita en la bibliografía de patente 3 mencionada anteriormente se propone como un agente de tratamiento alternativo a los agentes de grabado ácido, pero el efecto de grabado de esta composición en las estructuras de los dientes no es lo suficientemente fuerte y, por lo tanto, tiene la desventaja de una baja adherencia tanto al esmalte como a la dentina.

Listado de citas

Bibliografía de patentes

Bibliografía de patente 1: JP 2002-212019 A

Bibliografía de patente 2: JP 2013-209341 A

Bibliografía de patente 3: El documento JP 03 (1991) -204846 A US-A-5300537 divulga composiciones adhesivas

dentales que comprenden ésteres de ácido metacrílico. Las composiciones no contienen un monómero polimerizable que contiene un grupo ácido.

Sumario de la invención

5

Problema técnico

Es un objeto de la presente invención proporcionar un adhesivo dental que tenga una excelente fuerza de unión inicial y durabilidad de unión tanto al esmalte como a la dentina. Es otro objeto de la presente invención proporcionar un adhesivo dental que tenga buena estabilidad de almacenamiento debido a la baja probabilidad de separación de los componentes.

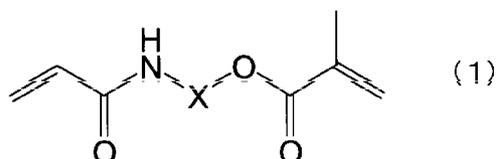
10

Solución al problema

15 La presente invención que ha resuelto los problemas descritos anteriormente es un adhesivo dental que contiene:

un compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a);
un monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) y
un monómero polimerizable soluble en agua (c), en donde
20 el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) está representado por la siguiente fórmula general (1):

20



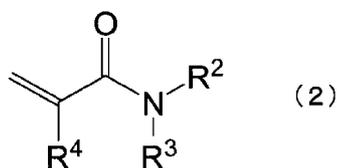
25 en donde X es un grupo alifático C₁ a C₆ lineal o ramificado, opcionalmente sustituido, o un grupo aromático opcionalmente sustituido, el grupo alifático está opcionalmente interrumpido por al menos un grupo de enlace seleccionado entre el grupo que consiste en -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -NR¹-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-, -CO-O-NR¹-, -O-CO-NR¹- y -NR¹-CO-NR¹- y R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alifático C₁ a C₆, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido.

30

Preferentemente, el adhesivo dental contiene el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) representado por la fórmula (1) anterior en la que X es un grupo alifático C₁ a C₄, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido. Preferentemente, el adhesivo dental contiene el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) representado por la fórmula (1) anterior en la que X es un grupo alifático C₂ a C₄, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido y R¹ es un átomo de hidrógeno. El adhesivo dental puede contener además un monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d). En el adhesivo dental, el monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) es preferentemente un monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo fosfato. En el adhesivo dental, el monómero polimerizable soluble en agua (c) contiene preferentemente al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto de (met)acrilamida monofuncional (c-1), (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de 2,3-dihidroxi-propilo y diacetona (met)acrilamida, el compuesto monofuncional (met)acrilamida (c-1) está representado por la siguiente fórmula general (2):

35

40



45 en donde R² y R³ son cada uno independientemente un grupo alquilo C₁ a C₃, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido y R⁴ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Asimismo, en el adhesivo dental, la relación en peso entre el monómero polimerizable soluble en agua (c) y el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) es preferentemente de 10 : 1 a 1 : 10.

50 Efectos ventajosos de la invención

El adhesivo dental de la presente invención exhibe una excelente fuerza de unión inicial y durabilidad de la unión tanto a la dentina como al esmalte. El adhesivo dental de la presente invención tiene buena estabilidad de almacenamiento debido a la alta compatibilidad de los componentes y, por lo tanto, a la baja probabilidad de separación de los mismos.

55

Descripción de las realizaciones

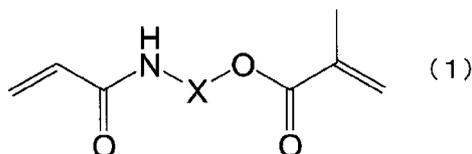
El adhesivo dental de la presente invención contiene, como componentes esenciales, un compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) representado por la fórmula general anterior (1), un monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) y un monómero polimerizable soluble en agua (c). Tal como se usa en la presente descripción, "(met)acrilato" se refiere colectivamente a acrilato y metacrilato. Lo mismo se aplica a expresiones similares.

La presente invención se caracteriza porque se usa un compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) representado por la fórmula general (1) anterior que tiene dos grupos polimerizables, uno de los cuales es un grupo éster de ácido metacrílico y el otro es un grupo acrilamida como un grupo amida secundario (en adelante, en la presente descripción, un compuesto que tiene dos grupos polimerizables unidos a un grupo representado por X, uno de los cuales es un grupo éster de ácido metacrílico y el otro es un grupo acrilamida como un grupo amida secundario, se denomina un "compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico" por conveniencia).

No se sabe exactamente por qué un adhesivo dental de la presente invención que contiene un compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) exhibe una alta fuerza de unión inicial y durabilidad de la unión. Las razones para esto son probablemente las siguientes. El compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) de la presente invención tiene una alta hidrofilia derivada de protones de amida y, por lo tanto, penetra fácilmente en la capa de colágeno de la dentina. Además, dos grupos polimerizables en la molécula de este compuesto (a), es decir, un grupo acrilamida y un grupo éster de ácido metacrílico tienen velocidades de curado relativamente similares y equilibradas y, por lo tanto, el compuesto (a) exhibe curabilidad suficiente y el material de unión penetrante forma una capa sólida. En general, cuando un éster de ácido acrílico y un éster de ácido metacrílico tienen el mismo esqueleto, el éster de ácido acrílico que no tiene grupo metilo y, por lo tanto, no presenta impedimentos estéricos, es más reactivo que el éster de ácido metacrílico. Lo mismo se aplica a una acrilamida y una metacrilamida. Asimismo, Los estudios de los inventores actuales han revelado que cuando una metacrilamida y un éster de ácido metacrílico tienen el mismo esqueleto, la velocidad de curado del éster de ácido metacrílico tiende a ser mayor que la de la metacrilamida. Por lo tanto, cuando dos grupos polimerizables en la molécula son un éster de ácido metacrílico y una metacrilamida, la velocidad de curado del lado del éster tiende a ser mayor que la del lado de la amida y, por lo tanto, sus velocidades de curado tienden a ser menos equilibradas. Probablemente, en el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) de la presente invención, las velocidades de curado entre el lado del éster y el lado de la amida están bien equilibradas porque un éster que se cree que tiene una velocidad de curado más alta se combina con un grupo metacrílico menos reactivo y una amida que se cree que tiene una velocidad de curado más baja se combina con un grupo acrílico más reactivo. Es decir, el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) se puede considerar como un compuesto que tiene una alta hidrofilia derivada de protones de amida y una alta curabilidad de polimerización derivada de dos grupos polimerizables que tienen velocidades de curado bien equilibradas.

Por las razones descritas anteriormente, un adhesivo dental que contiene el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) no solo tiene una alta fuerza de unión inicial a la dentina y el esmalte, sino también una alta durabilidad de la misma. Además, el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) de la presente invención contiene tanto un grupo acrilamida como un grupo éster de ácido metacrílico en la molécula y, por lo tanto, tiene una mejor compatibilidad con otros monómeros polimerizables. Como resultado, la composición resultante tiene una mayor homogeneidad y se puede resolver el problema de una disminución en la estabilidad de almacenamiento causada por la separación de los componentes durante el almacenamiento.

Se describe el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) utilizado en la presente invención. Este compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico está representado por la siguiente fórmula general (1) (en adelante en el presente documento, un compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico representado por la siguiente fórmula general (1) se denomina un "compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a)"):



En esta fórmula (1), X es un grupo alifático o grupo aromático C₁ a C₆, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido y al menos un grupo de enlace seleccionado entre el grupo que consiste en -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -NR¹-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-, -CO-O-NR¹-, -O-CO-NR¹- y -NR¹-CO-NR¹- puede introducirse en este grupo alifático. Es decir, el grupo alifático está opcionalmente interrumpido por al menos uno de los grupos de enlace mencionados anteriormente. R¹ es un átomo de hidrógeno o un, grupo alifático C₁ a C₆, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido.

X es un resto para ajustar la hidrofilia del compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a). El grupo alifático C₁ a C₆ opcionalmente sustituido representado por X puede ser un grupo alifático saturado (tal como un grupo

alquileo o un grupo cicloalquileo (por ejemplo, grupo 1,4-ciclohexileno)) o un grupo alifático insaturado (tal como un grupo alqueniлено o un grupo alquinileno). En vista de la disponibilidad, facilidad de producción y estabilidad química, es preferible que el grupo alifático sea un grupo alifático saturado (grupo alquileo). En vista de la adherencia a las estructuras de los dientes y la curabilidad de la polimerización, X es preferentemente un grupo alifático C₁ a C₄ lineal o ramificado, opcionalmente sustituido y, más preferentemente, un grupo alifático C₂ a C₄ lineal o ramificado, opcionalmente sustituido.

Los ejemplos del grupo alquileo C₁ a C₆ incluyen grupos metileno, metilmetileno, etileno, 1-metiletileno, 2-metiletileno, trimetileno, 1-etiletileno, 2-etiletileno, 1,2-dimetiletileno, 2,2-dimetiletileno, 1-metiltrimetileno, 2-metiltrimetileno, 3-metiltrimetileno, tetrametileno, 1-butiletileno, 2-butiletileno, 1-etil-1-metiletileno, 1-etil-2-metiletileno, 1,1,2-trimetiletileno, 1,2,2-trimetiletileno, 1-etiltrimetileno, 2-etiltrimetileno, 3-etiltrimetileno, 1,1-dimetiltrimetileno, 1,2-dimetiltrimetileno, 1,3-dimetiltrimetileno, 2,3-dimetilmetileno, 3,3-dimetiltrimetileno, 1-metiltetrametileno, 2-metiltetrametileno, 3-metiltetrametileno, 4-metiltetrametileno, pentametileno, 1-butiletileno, 2-butiletileno, 1-metil-1-propiletileno, 1-metil-2-propiletileno, 2-metil-2-propiletileno, 1,1-dietiletileno, 1,2-dietiletileno, 2,2-dietiletileno, 1-etil-1,2-dimetiletileno, 1-etil-2,2-dimetiletileno, 2-etil-1,1-dimetiletileno, 2-etil-1,2-dimetiletileno, 1,1,2,2-tetrametiletileno, 1-propiltrimetileno, 2-propiltrimetileno, 3-propiltrimetileno, 1-etil-1-metiltrimetileno, 1-etil-2-metiltrimetileno, 1-etil-3-metiltrimetileno, 2-etil-1-metiltrimetileno, 2-etil-2-metiltrimetileno, 2-etil-3-metiltrimetileno, 3-etil-1-metiltrimetileno, 3-etil-2-metiltrimetileno, 3-etil-3-metiltrimetileno, 1,1,2-trimetiltrimetileno, 1,1,3-trimetiltrimetileno, 1,2,2-trimetiltrimetileno, 1,2,3-trimetiltrimetileno, 1,3,3-trimetiltrimetileno, 2,2,3-trimetiltrimetileno, 2,3,3-trimetiltrimetileno, 1-etiltetrametileno, 2-etiltetrametileno, 3-etiltetrametileno, 4-etiltetrametileno, 1,1-dimetiltetrametileno, 1,2-dimetiltetrametileno, 1,3-dimetiltetrametileno, 1,4-dimetiltetrametileno, 2,2-dimetiltetrametileno, 2,3-dimetiltetrametileno, 2,4-dimetiltetrametileno, 3,3-dimetiltetrametileno, 3,4-dimetiltetrametileno, 4,4-dimetiltetrametileno, 1-metilpentametileno, 2-metilpentametileno, 3-metilpentametileno, 4-metilpentametileno, 5-metilpentametileno y hexametileno. El grupo alquileo C₁ a C₆ es preferentemente un grupo metileno, metilmetileno, etileno, 1-metiletileno, 2-metiletileno, trimetileno, 1-etiletileno, 2-etiletileno, 1,2-dimetiletileno, 2,2-dimetiletileno, 1-metiltrimetileno, 2-metiltrimetileno, 3-metiltrimetileno o tetrametileno y, más preferentemente, un grupo metilmetileno, etileno, 1-metiletileno, 2-metiletileno, trimetileno, 1-etiletileno, 2-etiletileno, 1,2-dimetiletileno, 2,2-dimetiletileno, 1-metiltrimetileno, 2-metiltrimetileno, 3-metiltrimetileno o tetrametileno.

Los ejemplos del grupo aromático opcionalmente sustituido representado por X incluyen un grupo arilo y un grupo heterocíclico aromático. Un grupo arilo es más preferido que un grupo heterocíclico aromático como el grupo aromático mencionado anteriormente. El anillo hetero del grupo heterocíclico aromático habitualmente está insaturado. El anillo heteroaromático es preferentemente un anillo de cinco o seis miembros. Por ejemplo, se prefiere un grupo fenilo como el grupo arilo. Los ejemplos del grupo heterocíclico aromático incluyen grupos furano, tiofeno, pirrol, oxazol, isoxazol, tiazol, isotiazol, imidazol, pirazol, furazano, triazol, pirano, piridina, piridazina, pirimidina, pirazina y 1,3,5-triazina. Entre los grupos aromáticos mencionados anteriormente, se prefiere en particular un grupo fenilo.

El grupo alifático como R¹ puede ser un grupo alifático saturado (grupo alquilo) o un grupo alifático insaturado (grupo alqueniлено o alquinileno). En vista de la disponibilidad, facilidad de producción y estabilidad química, el grupo alifático es preferentemente un grupo alifático saturado (grupo alquilo). Los ejemplos del grupo alquilo C₁ a C₆ lineal o ramificado como R¹ incluyen grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, *terc*-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, neopentilo, *terc*-pentilo 1-etilpropilo, hexilo, isohexilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo y 2-etilbutilo. El grupo alquilo es preferentemente, un metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, *terc*-butilo o similar.

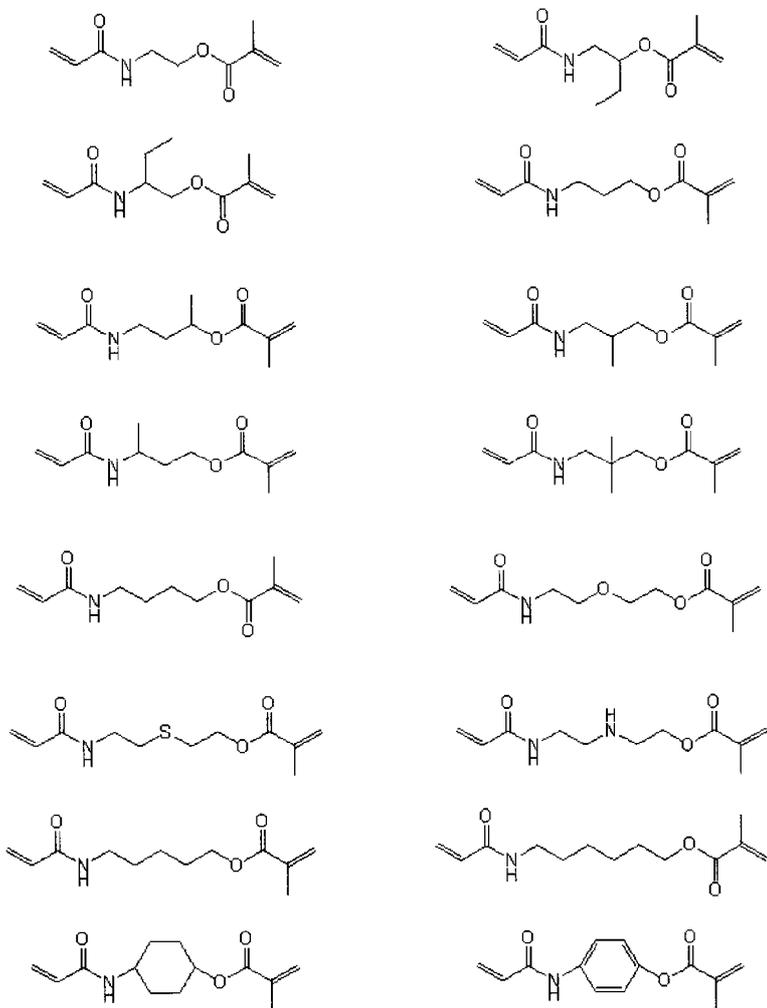
R¹ es más preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄ lineal o ramificado, opcionalmente sustituido e incluso más preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₃ lineal o ramificado, opcionalmente sustituido.

Cuando el grupo alifático como X está interrumpido por el grupo o los grupos de enlace mencionados anteriormente, el número de grupos de enlace no está particularmente limitado. El número de grupos de enlace puede ser aproximadamente de 1 a 10, preferentemente 1, 2 o 3 y más preferentemente 1 o 2. En la fórmula anterior (1), es preferible que el grupo alifático como X no esté interrumpido por dos o más grupos de enlace contiguos. Es decir, es preferible que los grupos de enlace no sean adyacentes entre sí. El grupo de enlace es más preferentemente al menos un grupo de enlace seleccionado entre el grupo que consiste en -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -NH-, -CO-NH-, -NH-CO-, -CO-O-NH-, -O-CO-NH- y -NH-CO-NH- y particularmente preferentemente al menos un grupo de enlace seleccionado entre el grupo que consiste en -O-, -S-, -CO-, -NH-, -CO-NH- y -NH-CO-.

El sustituyente en la fórmula (1) anterior no está particularmente limitado. Por ejemplo, el sustituyente es preferentemente un átomo de halógeno (flúor, cloro, bromo o yodo), un grupo carboxi, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo amino mono o disustituido por un grupo o grupos alquilo C₁ a C₆, un grupo acilo, un grupo aciloxi, un grupo amida, un grupo alcóxicarbonilo C₁ a C₆, un grupo alcoxi C₁ a C₆, un grupo alquiltio C₁ a C₆, un grupo alquilo C₁ a C₆ o similar y, más preferentemente, un átomo de halógeno (átomo de flúor, cloro, bromo o yodo), un grupo alquilo C₁ a C₆ o similar. El grupo alcóxicarbonilo C₁ a C₆, el grupo alcoxi C₁ a C₆, el grupo alquiltio C₁ a C₆ y el grupo alquilo C₁ a C₆ mencionados anteriormente pueden estar sustituidos con 1, 2 o 3 átomos de halógeno. Los ejemplos específicos del grupo alquilo mencionado anteriormente son los mismos que los de R¹ y se prefiere un grupo alquilo

C₁ a C₄ lineal o ramificado. El número de sustituyentes no está particularmente limitado. El número de sustituyentes puede ser de aproximadamente 1 a 8 y, preferentemente, de 1, 2 o 3.

5 Los ejemplos específicos del compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) no están particularmente limitados e incluyen los siguientes.



10

15 Entre estas, como X se prefiere un compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico que tiene un grupo alifático C₂ a C₄ lineal o ramificado, en vista de la adherencia a las estructuras dentales y la curabilidad de la polimerización. Son más preferidas N-metacrililoiloxietil acrilamida, N-metacrililoiloxipropil acrilamida, N-metacrililoilobutil acrilamida, N-(1-etil-(2-metacrililoiloxi)etil) acrilamida o N-(2-(2-metacrililoiloxietoxi)etil)acrilamida. La N-metacrililoiloxietil acrilamida o la N-metacrililoiloxipropil acrilamida son las más preferidas debido a su alta hidrofilia responsable de la penetración en la capa de colágeno de la dentina.

20

Uno de los compuestos mencionados anteriormente puede estar contenido solo como el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) o una combinación de dos o más de los mismos puede estar contenido como el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a). El contenido del compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) no está particularmente limitado, siempre que se pueda obtener el efecto de la presente invención. El contenido del compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) está preferentemente en el intervalo del 1 al 60 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 2 al 45 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo del 3 al 30 % en peso y, de manera particularmente preferida, en el intervalo del 5 al 25 % en peso con respecto al peso total del adhesivo dental (en adelante, el "peso total del adhesivo dental" se refiere al peso total del adhesivo dental, incluido un iniciador de polimerización, un disolvente, un acelerador de polimerización, un inhibidor de polimerización, una carga y otros).

25

30

A continuación, se describe el monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) usado en la presente invención. En la presente invención, el monómero polimerizable (met)acrílico se refiere a un compuesto de (met)acrilato y/o un compuesto de (met)acrilamida.

35

El monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) se desmineraliza y penetra en la estructura del diente y, por lo tanto, se une a la estructura del diente. El monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) es un monómero polimerizable que tiene al menos uno de los grupos ácidos, tales como un grupo de ácido fosfórico, un grupo de ácido fosfónico, un grupo de ácido pirofosfórico, un grupo de ácido carboxílico y un grupo de ácido sulfónico y que tiene al menos uno de un grupo acrilóilo, un grupo metacrilóilo, un grupo de acrilamida y un grupo de metacrilamida. En vista de la adherencia al esmalte, el monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) es preferentemente un monómero monofuncional que tiene al menos uno de los grupos ácidos mencionados anteriormente y que tiene uno cualquiera de un grupo acrilóilo, un grupo metacrilóilo, un grupo de acrilamida y un grupo de metacrilamida, como un grupo polimerizable. Los ejemplos específicos de los mismos son los siguientes.

Los ejemplos del monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo de ácido fosfórico incluyen: dihidrógeno fosfato de 2-(met)acrilóiloxiethyl, dihidrógeno fosfato de 3-(met)acrilóiloxiethyl, dihidrógeno fosfato de 4-(met)acrilóiloxiethyl, dihidrógeno fosfato de 5-(met)acrilóiloxiethyl, dihidrógeno fosfato de 6-(met)acrilóiloxiethyl, dihidrógeno fosfato de 7-(met)acrilóiloxiethyl, dihidrógeno fosfato de 8-(met)acrilóiloxiethyl, dihidrógeno fosfato de 9-(met)acrilóiloxiethyl, dihidrógeno fosfato de 10-(met)acrilóiloxiethyl, dihidrógeno fosfato de 11-(met)acrilóiloxiethyl, dihidrógeno fosfato de 12-(met)acrilóiloxiethyl, dihidrógeno fosfato de 16-(met)acrilóiloxiethyl, dihidrógeno fosfato de 20-(met)acrilóiloxiethyl, hidrógeno fosfato de bis[2-(met)acrilóiloxiethyl], hidrógeno fosfato de bis[4-(met)acrilóiloxiethyl], hidrógeno fosfato de bis[6-(met)acrilóiloxiethyl], hidrógeno fosfato de bis[8-(met)acrilóiloxiethyl], hidrógeno fosfato de bis[9-(met)acrilóiloxiethyl], hidrógeno fosfato de bis[10-(met)acrilóiloxiethyl], dihidrógeno fosfato de 1,3-di(met)acrilóiloxiethyl, hidrógeno fosfato de 2-(met)acrilóiloxiethyl, hidrógeno fosfato de 2-(met)acrilóiloxiethyl-2-bromoethyl, hidrógeno fosfato de 2-(met)acrilóiloxiethyl-(4-metoxifenilo) e hidrógeno fosfato de 2-(met)acrilóiloxiethyl-(4-metoxifenilo) y sus cloruros ácidos, sales de metal alcalino, sales de amonio y sales de amina.

Los ejemplos del monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo de ácido fosfónico incluyen: 2-(met)acrilóiloxiethylfosfonato, 5-(met)acrilóiloxiethyl-3-fosfonopropionato, 6-(met)acrilóiloxiethyl-3-fosfonopropionato, 10-(met)acrilóiloxiethyl-3-fosfonopropionato, 6-(met)acrilóiloxiethylfosfonoacetato y 10-(met)acrilóiloxiethylfosfonoacetato y sus cloruros ácidos, sales de metal alcalino, sales de amonio y sales de amina.

Los ejemplos del monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo de ácido pirofosfórico incluyen: bis[2-(met)acrilóiloxiethyl]pirofosfato, bis[4-(met)acrilóiloxiethyl]pirofosfato, bis[6-(met)acrilóiloxiethyl]pirofosfato, bis[8-(met)acrilóiloxiethyl]pirofosfato y bis[10-(met)acrilóiloxiethyl]pirofosfato y sus cloruros ácidos, sales de metal alcalino, sales de amonio y sales de amina.

Los ejemplos del monómero polimerizable (met)acrílico que contiene grupos ácido carboxílico incluyen: ácido (met)acrílico, ácido 4-(met)acrilóiloxiethylcarbonilftálico, ácido 4-(met)acrilóiloxiethyltrimelítico, ácido 4-(met)acrilóiloxiethylbutiloxycarbonilftálico, ácido 4-(met)acrilóiloxiethylhexiloxycarbonilftálico, ácido 4-(met)acrilóiloxiethyloctiloxycarbonilftálico, ácido 4-(met)acrilóiloxiethyldeciloxycarbonilftálico y sus anhídridos de ácido; y ácido 5-(met)acrilóiloxiethylaminopentilcarboxílico, ácido 6-(met)acrilóiloxiethyl-1,1-hexanodicarboxílico, ácido 8-(met)acrilóiloxiethyl-1,1-octanodicarboxílico, ácido 10-(met)acrilóiloxiethyl-1,1-decanodicarboxílico, ácido 11-(met)acrilóiloxiethyl-1,1-undecanodicarboxílico y sus cloruros de ácido, sales de metal alcalino, sales de amonio y sales de amina.

Los ejemplos del monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo de ácido sulfónico incluyen ácido 2-(met)acrilamida-2-metilpropanosulfónico, (met)acrilato de 2-sulfoethyl y sus cloruros ácidos, sales de metal alcalino, sales de amonio y sales de amina.

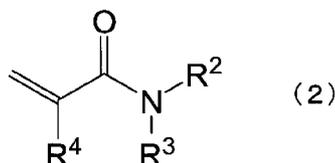
Entre estos monómeros polimerizables (met)acrílicos que contienen un grupo ácido (b), se prefieren los monómeros polimerizables (met)acrílicos que contienen un grupo de ácido fosfórico o pirofosfórico, ya que dichos monómeros proporcionan una mejor fuerza de unión a las estructuras de los dientes. En particular se prefieren los monómeros polimerizables (met)acrílicos que contienen un grupo de ácido fosfórico. Entre los monómeros polimerizables (met)acrílicos que contienen un grupo de ácido fosfórico, es más preferible un monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo de ácido fosfórico que tiene como cadena principal de la molécula un grupo alquilo o alquileo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y lo más preferible es un monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo de ácido fosfórico divalente que tiene como cadena principal de la molécula un grupo alquileo que tiene de 8 a 12 átomos de carbono, tal como dihidrógeno fosfato de 10-metacrilóiloxiethyl.

Uno de los monómeros mencionados anteriormente puede estar contenido solo como el monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) o una combinación de dos o más de los mismos puede estar contenida como el monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b). El contenido del monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) no está particularmente limitado, siempre que se pueda obtener el efecto de la presente invención. Sin embargo, para obtener una mayor fuerza de unión, el contenido del monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) está preferentemente en el intervalo del 1 al 50 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 1 al 30 % en peso y lo más preferible, en el intervalo del 3 al 20 % en peso, con respecto al peso total del adhesivo dental.

A continuación, se describe el monómero polimerizable soluble en agua (c) usado en la presente invención.

En el contexto de la presente invención, el monómero polimerizable soluble en agua (c) se refiere a un monómero polimerizable, distinto del compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) y el monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b), que tiene una solubilidad del 5 % en peso o más en agua a 25 °C. El monómero polimerizable soluble en agua (c) tiene preferentemente una solubilidad del 10 % en peso o más y, más preferentemente, una solubilidad del 15 % en peso o más en agua a 25 °C. El monómero polimerizable soluble en agua (c) promueve la penetración del compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a), el monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d) y el iniciador de la polimerización en una estructura dental. El monómero (c) en sí mismo también penetra en la estructura del diente y se une y adhiere a un componente orgánico (colágeno) en la estructura del diente.

Como el monómero polimerizable soluble en agua (c) tiene solubilidad en agua, tiene un grupo hidrófilo tal como un grupo hidroxilo, un grupo oximetileno, un grupo oxietileno, un grupo oxipropileno o un grupo amida. Los ejemplos del monómero polimerizable soluble en agua (c) incluyen: compuestos de (met)acrilato solubles en agua tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 1,3-dihidroxipropilo, (met)acrilato de 2,3-dihidroxipropilo, (met)acrilcloruro de 2-trimetilamonioetilo y di(met)acrilato de polietilenglicol (que tiene 9 o más grupos oxietileno); N-metilol (met)acrilamida; N-hidroxietil (met)acrilamida; N,N-(dihidroxietil) (met)acrilamida; N-metoximetil (met)acrilamida; N-etoximetil (met)acrilamida; diacetona de (met)acrilamida; 4-(met)acrilolmorfolina; N-trihidroximetil-N-metil (met)acrilamida y un compuesto monofuncional (met)acrilamida (c-1) representado por la siguiente fórmula general (2).



En la fórmula (2), R^2 y R^3 son cada uno independientemente un grupo alquilo C_1 a C_3 lineal o ramificado, opcionalmente sustituido y R^4 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

El mismo sustituyente en la fórmula (1) se puede usar como R^2 o R^3 . Los ejemplos de del grupo alquilo C_1 a C_3 mencionado anteriormente como R^2 o R^3 incluir un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo y un grupo isopropilo.

Entre estos monómeros polimerizables solubles en agua (c), en vista de la adherencia a las estructuras de los dientes, se prefieren (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2,3-dihidroxipropilo, diacetona (met)acrilamida y un compuesto monofuncional (met)acrilamida (c-1) y es más preferible un compuesto monofuncional (met)acrilamida (c-1). Uno de los monómeros mencionados anteriormente puede estar contenido solo como el monómero polimerizable soluble en agua (c) o una combinación de dos o más de los mismos puede estar contenido como el monómero polimerizable soluble en agua (c).

Entre los compuestos monofuncionales (met)acrilamida (c-1), en vista de la estabilidad de almacenamiento, son más preferibles la N,N-dimetilacrilamida y la N,N-dietilacrilamida y la más preferible es la N,N-dietilacrilamida.

En la presente invención, el contenido del monómero polimerizable soluble en agua (c) no está particularmente limitado, siempre que se pueda obtener el efecto de la presente invención. Sin embargo, para obtener una mayor fuerza de unión, el contenido del monómero polimerizable soluble en agua (c) está preferentemente en el intervalo del 5 al 60 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 7 al 50 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo del 10 al 45 % en peso y lo más preferente en el intervalo del 13 al 40 % en peso, con respecto al peso total del adhesivo dental.

En la presente invención, la relación en peso ((c):(a)) entre el monómero polimerizable soluble en agua (c) y el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) es preferentemente de 10:1 a 1:10, más preferentemente de 7:1 a 1:7, incluso más preferentemente de 5:1 a 1:5 y particularmente preferible de 3:1 a 1:3. Cuando el contenido del monómero polimerizable soluble en agua (c) es demasiado alto y hace que la relación en peso sea superior a 10:1, la adhesividad a la dentina puede verse reducida. Por otro lado, cuando el contenido del compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) es demasiado alto y hace que la relación en peso sea inferior a 1:10, la fuerza de unión al esmalte puede reducirse. En el caso en el que el monómero polimerizable soluble en agua (c) contiene el compuesto de (met)acrilamida monofuncional (c-1) representado por la fórmula (2) anterior, la relación en peso ((c-1):(a)) es preferentemente de 10:1 a 1:10, más preferentemente de 7:1 a 1:7 e incluso más preferentemente de 4:1 a 1:4.

El monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d) es un compuesto hidrófobo que no tiene grupo ácido y que tiene al menos dos grupos polimerizables por molécula. Tal como se usa en el presente documento, el término

"hidrofobicidad" se refiere a una solubilidad de menos del 5 % en peso en agua a 25 ° C. Los ejemplos del monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d) incluyen monómeros polimerizables bifuncionales basados en compuestos aromáticos, monómeros polimerizables bifuncionales basados en compuestos alifáticos y monómeros polimerizables trifuncionales o de mayor funcionalidad.

5 Los ejemplos del monómero polimerizable bifuncional basado en compuestos aromáticos incluyen 2,2-bis((met)acrililoixifenil)propano, 2,2-bis[4-(3-(met)acrililoixi-2-hidroxipropoxi)fenil]propano, 2,2-bis(4-(met)acrililoixietoxifenil)propano, 2,2-bis(4-(met)acrililoixipolietoxifenil)propano, 2,2-bis(4-(met)acrililoixidietoxifenil)propano, 2,2-bis(4-(met)acrililoixitrietoxifenil)propano, 2,2-bis(4-(met)acrililoixitetraetoxifenil)propano, 2,2-bis(4-(met)acrililoixipentaetoxifenil)propano, 2,2-bis(4-(met)acrililoixidipropoxifenil)propano, 2-(4-(met)acrililoixidietoxifenil)-2-(4-(met)acrililoixietoxifenil)propano, 2-(4-(met)acrililoixidietoxifenil)-2-(4-(met)acrililoixitrietoxifenil)propano, 2-(4-(met)acrililoixidipropoxifenil)-2-(4-(met)acrililoixitrietoxifenil)propano, 2,2-bis(4-(met)acrililoixipropoxifenil)propano y 2,2-bis(4-(met)acrililoixiisopropoxifenil)propano. Entre estas, se prefiere el 2,2-bis[4-(3-(met)acrililoixi-2-hidroxipropoxi)fenil]propano (comúnmente conocido como "Bis-GMA").

20 Los ejemplos del monómero polifuncional bifuncional a base de compuesto alifático incluyen di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de butilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,5-pentanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanediol y bis (2-carbamoiloxietil) di(met)acrilato de 2,2,4-trimetilhexametileno. Entre estas, se prefiere el bis(2-carbamoiloxietil) dimetacrilato de 2,2,4-trimetilhexametileno (comúnmente conocido como "UDMA").

25 Los ejemplos del monómero polimerizable trifuncional o superior incluyen tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiletano, tri(met)acrilato de trimetilolmetano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de N,N-(2,2,4-trimetilhexametilen)-bis[2-(aminocarboxi)propan-1,3-diol] y 1,7-diacrililoixi-2,2,6,6-tetra(met)acrililoiximetil-4-oxiheptano. Entre estas, se prefiere el tetrametacrilato de N,N-(2,2,4-trimetilhexametilen)-bis[2-(aminocarboxi)propan-1,3-diol].

30 Entre los monómeros polimerizables reticulables hidrófobos (d) mencionados anteriormente, son más preferibles Bis-GMA y UDMA son e incluso es más preferible Bis-GMA.

35 Uno de los monómeros mencionados anteriormente puede estar contenido solo como el monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d) o una combinación de dos o más de los mismos puede estar contenido como el monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d). El contenido del monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d) no está particularmente limitado, siempre que se pueda obtener el efecto de la presente invención. Sin embargo, con el fin de proporcionar no solo una alta penetrabilidad en la estructura del diente y, por lo tanto, una excelente resistencia de unión, sino también una fuerza suficiente a la composición, el contenido del monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d) está preferentemente en el intervalo del 5 al 60 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 10 al 50 % en peso, incluso más preferentemente en el intervalo del 12 al 40 % en peso y particularmente preferentemente en el intervalo del 15 al 30 % en peso, con respecto al peso total del adhesivo dental.

45 El adhesivo dental de la presente invención puede contener un monómero polimerizable distinto de los monómeros polimerizables mencionados anteriormente, siempre que el efecto de la presente invención no se vea afectado. El adhesivo dental de la presente invención puede contener, como monómero polimerizable, un compuesto simétrico de (met)acrilamida, un compuesto asimétrico bifuncional de (met)acrilamida o similar. Sin embargo, es preferible que el adhesivo dental no contenga dicho compuesto (esté sustancialmente libre de dicho compuesto). En la presente descripción, la frase "estar sustancialmente libre de un componente" significa que el adhesivo dental de la presente invención no contiene dicho componente o solo contiene trazas del componente en la medida en que el efecto del adhesivo dental de la presente invención no se ve afectado. El compuesto simétrico de (met)acrilamida es, por ejemplo, un compuesto representado por la fórmula anterior (3) o (4) (en estas fórmulas, lo que representan los símbolos es lo que se describió anteriormente). Ejemplos específicos del compuesto simétrico de (met)acrilamida incluyen etilen bisacrilamida y N,N-dietil-1,3-propilen-bisacrilamida. El compuesto asimétrico bifuncional de (met)acrilamida es, por ejemplo, un compuesto representado por la fórmula anterior (5) (en esta fórmula, lo que representan los símbolos es lo que se describió anteriormente). Los ejemplos específicos del compuesto asimétrico de (met)acrilamida bifuncional incluyen N-etil-1,2-bis(acrilamida)etano.

60 Dependiendo de la realización específica empleada, el adhesivo dental de la presente invención contiene preferentemente un disolvente. Los ejemplos del disolvente incluyen agua, un disolvente orgánico y un disolvente mixto de los mismos.

65 El adhesivo dental de la presente invención que contiene agua promoverá la acción desmineralizante del monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) en una estructura dental. El agua utilizada debe estar sustancialmente libre de impurezas que afecten negativamente las propiedades adhesivas. El agua es preferentemente agua destilada o agua de intercambio iónico. Tener un contenido de agua demasiado bajo podría conducir a una falla en proporcionar un efecto promotor suficiente sobre la acción desmineralizante, mientras que tener

un contenido de agua demasiado alto podría reducir la resistencia de la unión. Así pues, el contenido de agua está preferentemente en el intervalo del 1 al 50 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 5 al 30 % en peso y lo más preferible, en el intervalo del 10 al 20 % en peso, con respecto al peso total del adhesivo dental.

5 El adhesivo dental de la presente invención que contiene un disolvente orgánico producirá una mejora adicional en términos de propiedades adhesivas, propiedades de recubrimiento y penetración en las estructuras de los dientes y el disolvente orgánico contenido evitará que los componentes de la composición se separen unos de otros. El disolvente orgánico usado habitualmente tiene un punto de ebullición de 150 °C o inferior a presión normal y tiene una solubilidad del 5 % en peso o más en agua a 25 °C. El disolvente orgánico tiene más preferentemente una solubilidad del 30 %
10 en peso o más en agua a 25 °C y lo más preferentemente es libremente soluble en agua a 25 °C, según se desee.

Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-metil-2-propanol, acetona, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dietil éter, diisopropil éter, hexano, tolueno, cloroformo, acetato de etilo y acetato de butilo. Entre estas, se prefiere un disolvente orgánico soluble en agua como disolvente orgánico en vista
15 tanto de la seguridad para los organismos vivos como de la facilidad de eliminación utilizando la volatilidad. Para ser específicos, se prefieren etanol, 2-propanol, 2-metil-2-propanol, acetona y tetrahidrofurano. Son más preferibles etanol 2-propanol, 2-metil-2-propanol y tetrahidrofurano. El contenido del disolvente orgánico no está particularmente limitado. Algunas realizaciones no tienen necesidad de contener el disolvente orgánico. En realizaciones que usan el disolvente orgánico, el contenido del disolvente orgánico está preferentemente en el intervalo del 1 al 70 % en peso,
20 más preferentemente en el intervalo del 5 al 50 % en peso y lo más preferentemente en el intervalo del 10 al 30 % en peso, con respecto al peso total del adhesivo dental.

En vista de la curabilidad, el adhesivo dental de la presente invención contiene preferentemente un iniciador de polimerización. El iniciador de polimerización usado en la presente invención puede ser un iniciador de polimerización comúnmente conocido. En particular, un iniciador de polimerización para fotopolimerización o polimerización química se usa solo o dos o más iniciadores de polimerización para fotopolimerización o polimerización química se usan en combinación apropiada.
25

Los ejemplos del iniciador de fotopolimerización incluyen óxidos de (bis)acilfosfina, óxidos de acilfosfina solubles en agua, tioantonas, sales de tioantonas de amonio cuaternario, cetales, α -dicetonas, cumarinas, antraquinonas, compuestos de benzoin alquil éter y compuestos de α -aminocetona.
30

Entre los óxidos de (bis)acilfosfina que se pueden usar como iniciadores de fotopolimerización, los ejemplos del óxido de acilfosfina incluyen óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina, óxido de 2,6-diclorobenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoilmetoxifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina, óxido de 2,3,5,6-tetrametilbenzoildifenilfosfina y di-(2,6-dimetilfenil)fosfonato de benzoílo. Los ejemplos del óxido de bisacilfosfina incluyen óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)fenilfosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-2,5-dimetilfenilfosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-4-propilfenilfosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-1-naftilfosfina, óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)fenilfosfina, óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-2,5-dimetilfenilfosfina, óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y óxido de (2,5,6-trimetilbenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina.
35
40

El óxido de acilfosfina soluble en agua utilizado como iniciador de fotopolimerización tiene preferentemente un ion de metal alcalino, un ion de metal alcalinotérreo, un ion piridinio o un ion amonio en la molécula de óxido de acilfosfina. Por ejemplo, el óxido de acilfosfina soluble en agua se puede sintetizar mediante un método descrito en el documento EP 0009348 B1 o el documento JP 57-197289 A.
45

Los ejemplos específicos del óxido de acilfosfina soluble en agua incluyen monometil acetilfosfonato de sodio, monometil (1-oxopropil)fosfonato de sodio, monometil benzoilfosfonato de sodio, monometil (1-oxobutil)fosfonato de sodio, monometil (2-metil-1-oxopropil)fosfonato de sodio, acetilfosfonato de sodio, acetilfosfonato de sodio, acetilmetilfosfonato de sodio, sal sódica de 4-(hidroximetoxifosfinil)-4-oxobutanoato de metilo, sal monosódica de metil-4-oxo-fosfonobutanoato, sal sódica de acetilfenilfosfinato, (1-oxopropil)pentilfosfinato de sodio, sal sódica de metil-4-(hidroxipentilfosfinil)-4-oxobutanoato, acetilpentilfosfinato de sodio, acetiletilfosfinato de sodio, metil(1,1-dimetil)metilfosfinato de sodio, (1,1-dimetoxietil)metilfosfinato de sodio, (1,1-dietoxietil)metilfosfinato de sodio, sal de litio de metil-4-(hidroximetilfosfinil)-4-oxobutanoato, sal de dilitio del ácido 4-(hidroximetilfosfinil)-4-oxobutanoico, sal sódica de metil(2-metil-1,3-dioxolan-2-il)fosfinato, sal sódica de metil(2-metil-1,3-tiazolidin-2-il)fosfonato, sal sódica de (2-metilperhidro-1,3-diazin-2-il)fosfonito, sal sódica de acetilfosfinato, sal sódica de (1,1-dietoxietil) fosfonito, sal sódica de (1,1-dietoxietil)metilfosfonito, sal sódica de metil(2-metiloxatolán-2-il)fosfinato, sal sódica de metil(2,4,5-trimetil-1,3-dioxolan-2-il)fosfinato, sal sódica de metil(1,1-propoxietil)fosfinato, sal sódica de (1-metoxivinil)metilfosfinato, sal sódica de (1-etiltiovinil)metilfosfinato, sal sódica de metil(2-metilperhidro-1,3-diazin-2-il)fosfinato, sal sódica de metil(2-metilperhidro-1,3-tiazin-2-il)fosfinato, sal sódica de metil(2-metil-1,3-diazolidin-2-il)fosfinato, sal sódica de metil(2-metil-1,3-tiazolidin-2-il)fosfinato, sal sódica de (2,2-diciano-1-metiletil)fosfinato, sal sódica de acetil metilfosfinato oxima, sal sódica de acetilmetilfosfinato-O-benciloxima, sal sódica de 1-[(N-etoxiimino)etil] metilfosfinato, sal sódica de metil(1-feniliminoetil)fosfinato, sal sódica de metil(1-fenilhidrazonoetil)fosfinato, sal sódica de [1-(2,4-dinitrofenilhidrazono)etil]metilfosfinato, sal sódica de semicarbazona de acetilmetilfosfinato, sal sódica de (1-ciano-1-hidroxietil) metilfosfinato, sal sódica de (dimetoximetil) metilfosfinato, sal sódica formilmetilfosfinato, sal sódica de (1,1-
50
55
60
65

dimetoxipropil)metilfosfinato, sal sódica de metil(1-oxopropil)fosfinato, sal dodecilguanidina de (1,1-dimetoxipropil)metilfosfinato, sal isopropilamina de (1,1-dimetoxipropil)metilfosfinato, sal sódica de tiosemicarbazona de acetilmetilfosfinato, 1,3,5-tributil-4-metilamino-1,2,4-triazolio(1,1-dimetoxietil)-metilfosfinato, 1-butil-4-butilaminometilamino-3,5-dipropil-1,2,4-triazolio(1,1-dimetoxietil)-metilfosfinato, sal sódica de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfina, sal de potasio de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfina y sal de amonio de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfina. Los ejemplos del óxido de acilfosfina soluble en agua incluyen además compuestos tal como se especifica en el documento JP 2000-159621 A.

Entre estos óxidos de (bis) acilfosfina y óxidos de acilfosfina solubles en agua, se prefieren en particular óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoilmetoxifenilfosfina, óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina y sal sódica de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfina.

Los ejemplos de las tioxantonas y las sales de amonio cuaternario de las tioxantonas que se pueden usar como iniciadores de fotopolimerización incluyen tioxantona, 2-clorotioxanten-9-ona, cloruro de 2-hidroxi-3-(9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-N,N,N-trimetil-propanaminio, cloruro de 2-hidroxi-3-(1-metil-9-oxo-9H-tioxanten-4-iloxi)-N,N,N-trimetilpropanaminio, cloruro de 2-hidroxi-3-(9-oxo-9H-tioxanten-2-iloxi)-N,N,N-trimetil-propanaminio, cloruro de 2-hidroxi-3-(3,4-dimetil-9-oxo-9H-tioxanten-2-iloxi)-N,N,N-trimetil-1-propanaminio, cloruro de 2-hidroxi-3-(3,4-dimetil-9H-tioxanten-2-iloxi)-N,N,N-trimetil-1-propanaminio y cloruro de 2-hidroxi-3-(1,3,4-trimetil-9-oxo-9H-tioxanten-2-iloxi)-N,N,N-trimetil-1-propanamio.

Un tioxantona particularmente preferida entre las tioxantonas mencionadas anteriormente es 2-clorotioxanten-9-ona y una sal de amonio cuaternario particularmente preferida de una tioxantona entre las sales de tioxantonas de amonio cuaternario mencionadas anteriormente es cloruro de 2-hidroxi-3-(3,4-dimetil-9H-tioxanten-2-iloxi)-N,N,N-trimetil-1-propanaminio.

Los ejemplos de los cetales que se pueden usar como iniciador de fotopolimerización incluyen bencil dimetil cetil y bencil dietil cetil.

Los ejemplos de las α -dicetonas que se pueden usar como iniciadores de fotopolimerización incluyen diacetilo, dibencilo, alcanforquinona, 2,3-pentadiona, 2,3-octadiona, 9,10-fenantrenoquinona, 4,4'-oxibencilo y acenaftenoquinona. Entre estas, se prefiere en particular alcanforquinona, ya que muestra la máxima absorción a una longitud de onda en la región visible.

Los ejemplos de los compuestos de cumarina que se pueden usar como iniciador de fotopolimerización incluyen compuestos divulgados en el documento JP 9-3109 A y el documento JP 10-245525 A, tales como 3,3'-carbonilbis(7-dietilamino)cumarina, 3-(4-metoxibenzoil)cumarina, 3-tenoilcumarina, 3-benzoil-5,7-dimetoxicumarina, 3-benzoil-7-metoxicumarina, 3-benzoil-6-metoxicumarina, 3-benzoil-8-metoxicumarina, 3-benzoilcumarina, 7-metoxi-3-(p-nitrobenzoil)cumarina, 3-(p-nitrobenzoil)cumarina, 3,5-carbonilbis(7-metoxicumarina), 3-benzoil-6-bromocumarina, 3,3'-carbonilbiscumarina, 3-benzoil-7-dimetilaminocumarina, 3-benzoilbenzo[f]cumarina, 3-carboxicumarina, 3-carboxi-7-metoxicumarina, 3-etoxicarbonil-6-metoxicumarina, 3-etoxicarbonil-8-metoxicumarina, 3-acetilbenzo[f]cumarina, 7-metoxi-3-(p-nitrobenzoil)cumarina, 3-(p-nitrobenzoil)cumarina, 3-benzoil-6-nitrocumarina, 3-benzoil-7-dietilaminocumarina, 7-dimetilamino-3-(4-metoxibenzoil)cumarina, 7-dietilamino-3-(4-metoxibenzoil)cumarina, 7-dietilamino-3-(4-dietilamino)cumarina, 7-metoxi-3-(4-metoxibenzoil)cumarina, 3-(4-nitrobenzoil)benzo[f]cumarina, 3-(4-etoxicinnamoil)-7-metoxicumarina, 3-(4-dimetilaminocinnamoil)cumarina, 3-(4-difenilaminocinnamoil)cumarina, 3-[(3-dimetilbenzotiazol-2-ilideno)acetil]cumarina, 3-[(1-metilnafto[1,2-d]tiazol-2-ilideno)acetil]cumarina, 3,3'-carbonilbis(6-metoxicumarina), 3,3'-carbonilbis(7-acetoxicumarina), 3,3'-carbonilbis(7-dimetilaminocumarina), 3-(2-benzotiazol)-7-(dietilamino)cumarina, 3-(2-benzotiazol)-7-(dibutilamino)cumarina, 3-(2-benzoimidazol)-7-(dietilamino)cumarina, 3-(2-benzotiazol)-7-(dioctilamino)cumarina, 3-acetil-7-(dietilamino)cumarina, 3,3'-carbonilbis(7-dibutilaminocumarina), 3,3'-carbonil-7-dietilaminocumarin-7'-bis(butoxietil)aminocumarina, 10-[3-[4-(dietilamino)fenil]-1-oxo-2-propenil]-2,3,6,7-tetrahidro-1,1,7,7-tetrametil-1H,5H,11H-[1]benzopirano[6,7,8-il]quinolizin-11-ona y 10-(2-benzotiazol)-2,3,6,7-tetrahidro-1,1,7,7-tetrametil-1H,5H,11H-[1]benzopirano[6,7,8-il]quinolizin-11-ona.

Entre los compuestos de cumarina mencionados anteriormente, se prefieren 3,3'-carbonilbis(7-dietilaminocumarina) y 3,3'-carbonilbis(7-dibutilaminocumarina).

Los ejemplos de antraquinonas que se pueden usar como iniciadores de fotopolimerización incluyen antraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-cloroantraquinona, 1-bromoantraquinona, 1,2-benzantraquinona, 1-metilntraquinona, 2-etilantraquinona y 1-hidroxiantraquinona.

Los ejemplos de los benzoin alquil éteres que se pueden usar como iniciadores de fotopolimerización incluyen benzoin metil éter, benzoin etil éter, benzoin isopropil éter y benzoin isobutil éter.

Los ejemplos de las α -aminocetonas que se pueden usar como iniciadores de fotopolimerización incluyen 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona.

Es preferible usar, entre estos iniciadores de fotopolimerización, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en óxidos de (bis)acilfosfina, sales de los mismos, α -dicetonas y compuestos de cumarina. El uso de un iniciador de fotopolimerización de este tipo permite obtener un adhesivo dental que tiene una excelente fotocurabilidad en las regiones visible y casi ultravioleta y, por lo tanto, exhibe fotocurabilidad suficientemente alta independientemente de la fuente de luz que se usa, entre una lámpara halógena, un diodo emisor de luz (LED) y una lámpara de xenón.

Entre los iniciadores de polimerización usados en la presente invención, preferentemente se usa un peróxido orgánico. El peróxido orgánico utilizado como iniciador de la polimerización química no está particularmente limitado y puede ser un peróxido orgánico comúnmente conocido. Los ejemplos habituales del peróxido orgánico incluyen peróxidos de cetona, hidroperóxidos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, peroxicetales, peroxiésteres y peroxidicarbonatos.

Los ejemplos de los peróxidos de cetona que se pueden usar como iniciador de la polimerización química incluyen el peróxido de metil etil cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de metilciclohexanona y peróxido de ciclohexanona.

Los ejemplos de los hidroperóxidos que se pueden usar como iniciador de la polimerización química incluyen 2,5-dimetilhexan-2,5-dihidroperóxido, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

Los ejemplos de los peróxidos de diacilo que se pueden usar como iniciador de la polimerización química incluyen el peróxido de acetilo, peróxido de isobutirilo, peróxido de benzoílo, peróxido de decanoílo, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoílo, peróxido de 2,4-diclorobenzoílo y peróxido de lauroílo.

Los ejemplos de los peróxidos de dialquilo que se pueden usar como iniciador de la polimerización química incluyen el peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno y 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-3-hexina.

Los ejemplos de los peroxicetales que se pueden usar como iniciador de polimerización química incluyen 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano, 2,2-bis(t-butilperoxi)butano, 2,2-bis(t-butilperoxi)octano y 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato de n-butilo.

Los ejemplos de los peroxiésteres que se pueden usar como iniciador de la polimerización química incluyen peroxineodecanoato de α -cumilo, peroxneodecanoato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de 2,2,4-trimetilpentilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, peroxiisofalato de di-t-butilo, peroxihexahidrotrefalato de di-t-butilo, peroxi-3,3,5-trimetilhexanoato de t-butilo, peroxiacetato de t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo y ácido peroximaleico de t-butilo.

Los ejemplos de los peroxidicarbonatos que se pueden usar como iniciadores de la polimerización química incluyen di-3-metoxi peroxidicarbonato, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo, peroxidicarbonato de bis(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-n-propilo, peroxidicarbonato de di-2-etoxietilo y peroxidicarbonato de dialilo.

Entre estos peróxidos orgánicos, se usan preferentemente los peróxidos de diacilo en vista del equilibrio general de seguridad, estabilidad de almacenamiento y potencial de formación de radicales. Entre los peróxidos de diacilo, se usa de manera particularmente preferente el peróxido de benzoílo.

Uno de los iniciadores de polimerización mencionados anteriormente se puede usar solo o dos o más de los mismos se pueden usar en combinación. El contenido del iniciador de polimerización usado en la presente invención no está particularmente limitado. En vista de la curabilidad, etc. de la composición resultante, el contenido del iniciador de polimerización está preferentemente en el intervalo del 0,01 al 10 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,05 al 7 % en peso y lo más preferentemente en el intervalo del 0,1 al 5 % en peso, con respecto al peso total del adhesivo dental. Cuando el contenido del iniciador de polimerización supera el 10 % en peso, si el iniciador de polimerización tiene un bajo rendimiento de polimerización, puede no obtenerse suficiente fuerza de unión e incluso puede producirse la deposición de los componentes de la composición.

En una realización preferida, el iniciador de polimerización se utiliza en combinación con un acelerador de polimerización. Los ejemplos del acelerador de polimerización que se pueden usar en la presente invención incluyen aminas, ácidos sulfínicos, sulfinatos, compuestos de borato, derivados del ácido barbitúrico, compuestos de triazina, compuestos de cobre, compuestos de estaño, compuestos de vanadio, compuestos halógenos, aldehídos, compuestos de tiol, sulfitos, sulfitos de hidrógeno y compuestos de tiourea.

Las aminas que se pueden usar como acelerador de la polimerización incluyen aminas alifáticas y aminas aromáticas. Los ejemplos de la amina alifática incluyen: aminas alifáticas primarias tales como n-butilamina, n-hexilamina y n-octilamina; aminas alifáticas secundarias tales como diisopropilamina, di butilamina y N-metil etanol amina; aminas alifáticas terciarias tales como N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, N-n-butildietanolamina, N-laurildietanolamina, 2-(dimetilamino)etil metacrilato, dimetacrilato de N-metildietanolamina, dimetacrilato de N-

etildietanolamina, monometacrilato de trietanolamina, dimetacrilato de trietanolamina, trimetacrilato de trietanolamina, trietanolamina, trimetilamina, trietilamina y tributilamina. Entre estas, se usan preferentemente las aminas alifáticas terciarias en vista de la curabilidad y estabilidad de almacenamiento de la composición y, en particular, se usan más preferentemente N-metildietanolamina y trietanolamina.

Los ejemplos de amina aromática incluyen N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,5-dimetilanilina, N,N-di(2-hidroxietyl)-p-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,4-dimetilanilina, N,N-bis(2-hidroxietyl)-4-etilanilina, N,N-bis(2-hidroxietyl)-4-isopropilanilina, N,N-bis(2-hidroxietyl)-4-t-butilanilina, N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,5-di-isopropilanilina, N,N-bis(2-hidroxietyl)-3,5-di-t-butilanilina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dimetil-m-toluidina, N,N-dietil-p-toluidina, N,N-dimetil-3,5-dimetilanilina, N,N-dimetil-3,4-dimetilanilina, N,N-dimetil-4-etilanilina, N,N-dimetil-4-isopropilanilina, N,N-dimetil-4-t-butilanilina, N,N-dimetil-3,5-di-t-butilanilina, 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de etilo, 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de metilo, 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de propilo, 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de n-butoxietyl, 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de 2-[(met)acriloxi]etyl, 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de fenona y 4-dimetilaminobenzoato de butilo. Entre estas, al menos una seleccionada entre el grupo que consiste en N,N-di(2-hidroxietyl)-p-toluidina, 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de etilo, 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de n-butoxietyl y 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona se usa preferentemente en vista de su capacidad para impartir alta curabilidad a la composición.

Los ejemplos de los ácidos sulfínicos y sulfínatos que se pueden usar como acelerador de la polimerización incluyen ácido p-toluenosulfínico, p-toluenosulfinato de sodio, p-toluenosulfinato de potasio, p-toluenosulfinato de litio, p-toluenosulfinato de calcio, ácido bencenosulfínico, bencenosulfinato de sodio, bencenosulfinato de potasio, bencenosulfinato de litio, bencenosulfinato de calcio, ácido 2,4,6-trimetilbencenosulfínico, 2,4,6-trimetilbencenosulfinato de sodio, 2,4,6-trimetilbencenosulfinato de potasio, 2,4,6-trimetilbencenosulfinato de litio, 2,4,6-trimetilbencenosulfinato de calcio, ácido 2,4,6-trietilbencenosulfínico, 2,4,6-trietilbencenosulfinato de sodio, 2,4,6-trietilbencenosulfinato de potasio, 2,4,6-trietilbencenosulfinato de litio, 2,4,6-trietilbencenosulfinato de calcio, ácido 2,4,6-trisopropilbencenosulfínico, 2,4,6-trisopropilbencenosulfinato de sodio, 2,4,6-trisopropilbencenosulfinato de potasio, 2,4,6-trisopropilbencenosulfonato de litio y 2,4,6-trisopropilbencenosulfinato de calcio. En particular se prefieren bencenosulfinato de sodio, p-toluenosulfinato de sodio y 2,4,6-trisopropilbencenosulfinato de sodio.

El compuesto de borato usado como el acelerador de polimerización es preferentemente un compuesto de aril borato. Los ejemplos específicos de compuestos de aril borato que son adecuados para su uso como acelerador de polimerización incluyen compuestos de borato que tienen un grupo arilo por molécula, tales como trialquilfenil boro, trialquil(p-clorofenil)boro, trialquil(p-fluorofenil)boro, trialquil[(3,5-bistrifluorometil)fenil]boro, trialquil[3,5-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-metoxi-2-propil)fenil]boro, trialquil(p-nitrofenil)boro, trialquil(m-nitrofenil)boro, trialquil(p-butilfenil)boro, trialquil(m-butilfenil)boro, trialquil(p-butiloxifenil)boro, trialquil(m-butiloxifenil)boro, trialquil(p-octiloxifenil)boro y trialquil(m-octiloxifenil)boro (al menos uno de cada uno de sus grupos alquilo se selecciona entre el grupo que consiste en, por ejemplo, un grupo n-butilo, un grupo n-octilo y un grupo n-dodecilo) y sus sales de sodio, sales de litio, sales de potasio, sales de magnesio, sales de tetrabutilamonio, sales de tetrametilamonio, sales de tetraetilamonio, sales de metilpiridinio, sales de etilpiridinio, sales de butilpiridinio, sales de metilquinolinio, sales de etilquinolinio y sales de butilquinolinio.

Los ejemplos del compuesto de borato incluyen aquellos que tienen dos grupos arilo por molécula, tales como dialquildifenilboro, dialquildi(p-clorofenil)boro, dialquildi(p-fluorofenil)boro, dialquildi[(3,5-bis-trifluorometil)fenil]boro, dialquildi[3,5-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-metoxi-2-propil)fenil]boro, dialquildi(p-nitrofenil)boro, dialquildi(m-nitrofenil)boro, dialquildi(p-butilfenil)boro, dialquildi(m-butilfenil)boro, dialquildi(p-butiloxifenil)boro, dialquildi(m-butiloxifenil)boro, dialquildi-di(m-butiloxifenil)boro, dialquildi(p-octiloxifenil)boro y dialquildi(m-octiloxifenil)boro (al menos uno de cada uno de sus grupos alquilo se selecciona del grupo que consiste en, por ejemplo, un grupo n-butilo, un grupo n-octilo y un grupo n-dodecilo) y sus sales de sodio, sales de litio, sales de potasio, sales de magnesio, sales de tetrabutilamonio, sales de tetrametilamonio, sales de tetraetilamonio, sales de metilpiridinio, sales de etilpiridinio, sales de butilpiridinio, sales de metilquinolinio, sales de etilquinolinio y sales de butilquinolinio.

Los ejemplos del compuesto de borato incluyen además aquellos que tienen tres grupos arilo por molécula, tales como monoalquiltrifenilboro, monoalquiltri(p-clorofenil)boro, monoalquiltri(p-fluorofenil)boro, monoalquiltri(3,5-bis-trifluorometil)fenilboro, monoalquiltri[3,5-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-metoxi-2-propil)fenil]boro, monoalquil-tri(p-nitrofenil)boro, monoalquiltri(m-nitrofenil)boro, monoalquiltri(p-butilfenil)boro, monoalquiltri(m-butilfenil)boro, monoalquiltri(p-butiloxifenil)boro, monoalquiltri(m-butiloxifenil)boro, monoalquiltri(p-octiloxifenil) boro y monoalquiltri(m-octiloxifenil)boro (al menos uno de cada uno de sus grupos alquilo se selecciona entre, por ejemplo, un grupo n-butilo, un grupo n-octilo y un grupo n-dodecilo) y sus sales de sodio, sales de litio, sales de potasio, sales de magnesio, sales de tetrabutilamonio, sales de tetrametilamonio, sales de tetraetilamonio, sales de metilpiridinio, sales de etilpiridinio, sales de butilpiridinio, sales de metilquinolinio, sales de etilquinolinio y sales de butilquinolinio.

Los ejemplos del compuesto de borato incluyen además aquellos que tienen cuatro grupos arilo por molécula, tales como el tetrafenilboro, tetraquis(p-clorofenil)boro, tetraquis(p-fluorofenil)boro, tetraquis[(3,5-bistrifluorometil)fenil]boro, tetraquis[3,5-bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-metoxi-2-propil)fenil]boro, tetraquis(p-nitrofenil)boro, tetraquis(m-nitrofenil)boro, tetraquis(p-butilfenil)boro, tetraquis(m-butilfenil)boro, tetraquis(p-butiloxifenil)boro, tetraquis(m-butiloxifenil)boro, tetraquis(p-octiloxifenil)boro, tetraquis(m-octiloxifenil)boro, tetraquis(p-fluorofenil)trifenilboro, [(3,5-bistrifluorometil)fenil]trifenilboro, (p-nitrofenil)trifenilboro, (m-butiloxifenil)trifenilboro, (p-butiloxifenil)trifenilboro, (m-

octiloxifenil)trifenilboro y (p-octiloxifenil)trifenilboro y sus sales de sodio, sales de litio, sales de potasio, sales de magnesio, sales de tetrabutilamonio, sales de tetrametilamonio, sales de tetraetilamonio, sales de metilpiridinio, sales de etilpiridinio, sales de butilpiridinio, sales de metilquinolinio, sales de etilquinolinio y sales de butilquinolinio.

- 5 En vista de la estabilidad de almacenamiento, es más preferible usar los compuestos de borato que tienen tres o cuatro grupos arilo por molécula entre los compuestos de aril borato mencionados anteriormente. Uno de estos compuestos de aril borato se puede usar solo o se puede usar una mezcla de dos o más de los mismos.

10 Los ejemplos de los derivados del ácido barbitúrico que se pueden usar como acelerador de la polimerización incluyen: ácido barbitúrico, ácido 1,3-dimetilbarbitúrico, ácido 1,3-difenilbarbitúrico, ácido 1,5-dimetilbarbitúrico, ácido 5-butilbarbitúrico, ácido 5-etil-barbitúrico, ácido 5-isopropilbarbitúrico, ácido 5-ciclohexilbarbitúrico, ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico, ácido 1,3-dimetil-5-etil-barbitúrico, ácido 1,3-dimetil-5-n-butilbarbitúrico, ácido 1,3-dimetil-5-isobutilbarbitúrico, ácido 1,3-dimetilbarbitúrico, ácido 1,3-dimetil-5-ciclopentilbarbitúrico, ácido 1,3-dimetil-5-ciclohexilbarbitúrico, ácido 1,3-dimetil-5-fenilbarbitúrico, ácido 1-ciclohexil-1-etilbarbitúrico, ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico, ácido 5-metilbarbitúrico, ácido 5-propilbarbitúrico, ácido 1,5-dietilbarbitúrico, ácido 1-etil-5-metilbarbitúrico, ácido 1-etil-5-isobutilbarbitúrico, ácido 1,3-dietil-5-butilbarbitúrico, ácido 1-ciclohexil-5-metilbarbitúrico, ácido 1-ciclohexil-5-etilbarbitúrico, Ácido 1-ciclohexil-5-octilbarbitúrico, Ácido 1-ciclohexil-5-hexilbarbitúrico, ácido 5-butil-1-ciclohexilbarbitúrico, ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico y ácidos tiobarbitúricos y sales de los ácidos barbitúricos (se prefieren en particular las sales de metales alcalinos y las sales de metales alcalinotérreos). Los ejemplos de las sales de los ácidos barbitúricos incluyen el 5-butilbarbiturato de sodio, 1,3,5-trimetilbarbiturato de sodio y 1-ciclohexil-5-etilbarbiturato de sodio.

15 Los ejemplos de derivados de ácido barbitúrico particularmente preferidos incluyen ácido 5-butilbarbitúrico, ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico, ácido 1-ciclohexil-5-etilbarbitúrico, ácido 1-bencil-5-fenilbarbitúrico y sales de sodio de estos ácidos barbitúricos.

20 Los ejemplos de los compuestos de triazina que se pueden usar como acelerador de la polimerización incluyen 2,4,6-tris(triclorometil)-s-triazina, 2,4,6-tris(tribromometil)-s-triazina, 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-metil-4,6-bis(tribromometil)-s-triazina, 2-fenil-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-p-metoxifenil-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-(p-metiltiofenil)-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-(p-clorofenil)-4,6-bis (triclorometil)-s-triazina, 2-(2,4-diclorofenil)-4,6-bis triclorometil)-s-triazina, 2-(p-bromofenil)-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-(p-tolil)-4,6-bis (triclorometil)-s-triazina, 2-n-propil-4,6-bis (triclorometil)-s-triazina, 2-(α,α,β -tricloroetil)-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-estiril-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-[2-(p-metoxifenil)etenil]-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-[2-(o-metoxifenil)etenil]-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-[2-(p-butoxifenil)etenil]-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-[2-(3,4-dimetoxifenil)etenil]-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-[2-(3,4,5-trimetoxifenil)etenil]-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-(1-naftil)-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-(4-bifenilil)-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-[2-(N,N-bis(2-hidroxietyl)amino)etoxi]-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-[2-(N-hidroxietyl-N-etilamino)etoxi]-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-[2-(N-hidroxietyl-N-metilamino)etoxi]-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina y 2-[2-(N,N-dialilamino)etoxi]-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina.

30 Entre los compuestos de triazina mencionados anteriormente como ejemplos, la 2,4,6-tris(triclorometil)-s-triazina es particularmente preferible en términos de actividad de polimerización. En términos de estabilidad de almacenamiento, 2-fenil-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, 2-(p-clorofenil)-4,6-bis (triclorometil)-s-triazina y 2-(4-bifenilil)-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina son particularmente preferibles. Los compuestos de triazina anteriores se pueden usar solos o se puede usar una mezcla de dos o más de los mismos.

35 Los ejemplos de los compuestos de cobre que son adecuados para su uso como acelerador de polimerización incluyen acetilacetato de cobre, acetato de cobre (II), oleato de cobre, cloruro de cobre (II) y bromuro de cobre (II).

40 Los ejemplos de los compuestos de estaño que se pueden usar como acelerador de la polimerización incluyen dimaleato de di-n-butilestaño, dimaleato de di-n-octilestaño, dilaurato de di-n-octilestaño y dilaurato de di-n-butilestaño. Los compuestos de estaño particularmente preferidos son dilaurato de di-n-octilestaño y dilaurato de di-n-butilestaño.

45 El compuesto de vanadio usado como acelerador de polimerización es preferentemente un compuesto de vanadio tetravalente y / o pentavalente. Los ejemplos del compuesto de vanadio tetravalente y / o pentavalente incluyen los compuestos mencionados en el documento JP 2003-96122 A, tales como el tetróxido de divanadio (IV), acetilacetato de óxido de vanadio (IV), oxalato de vanadilo (IV), sulfato de vanadilo (IV), oxobis(1-fenil-1,3-butanodionato)vanadio (IV), bis(maltolato)oxovanadio (IV), pentóxido de vanadio (V), metavanadato de sodio (V) y metavanadato de amonio (V).

50 Los ejemplos de los compuestos de halógeno que son adecuados para su uso como acelerador de la polimerización incluyen cloruro de dilaurildimetilamonio, cloruro de laurildimetilbencilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, cloruro de tetrametilamonio, cloruro de bencildimetilcetilamonio y bromuro de dilaurildimetilamonio.

55 Los ejemplos de los aldehídos que se pueden usar como acelerador de la polimerización incluyen derivados de benzaldehído y tereftalaldehído. Los ejemplos de los derivados de benzaldehído incluyen dimetilaminobenzaldehído, p-metiloxibenzaldehído, p-etiloxibenzaldehído y p-n-octiloxibenzaldehído. Entre estas, preferentemente se usa el p-n-

octiloxibenzaldehído en vista de la curabilidad.

Los ejemplos de los compuestos de tiol que se pueden usar como el acelerador de polimerización incluyen 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 2-mercaptobenzoxazol, decanotiol y ácido tiobenzoico.

Los ejemplos de los sulfitos que se pueden usar como acelerador de la polimerización incluyen sulfito de sodio, sulfito de potasio, sulfito de calcio y sulfito de amonio.

Los ejemplos de los hidrógenos sulfito que se pueden usar como acelerador de la polimerización incluyen el hidrógeno sulfito de sodio y el hidrógeno sulfito de potasio.

Los ejemplos de los compuestos de tiourea que se pueden usar como acelerador de polimerización incluyen 1-(2-piridil)-2-tiourea, tiourea, metiltiourea, etiltiourea, N,N'-dimetiltiourea, N,N'-dietiltiourea, N, N'-di-n-propiltiourea, N,N'-diciclohexiltiourea, trimetiltiourea, trietiltiourea, tri-n-propiltiourea, triciclohexiltiourea, tetrametiltiourea, tetraetiltiourea, tetra-n-propiltiourea y tetraciclohexiltiourea.

Uno de los aceleradores de polimerización mencionados anteriormente se puede usar solo o dos o más de los mismos se pueden usar en combinación. El contenido del acelerador de polimerización usado en la presente invención no está particularmente limitado. En vista de la curabilidad, etc. de la composición resultante, el contenido del acelerador de polimerización está preferentemente en el intervalo del 0,01 al 10 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,05 al 7 % en peso y lo más preferentemente en el intervalo del 0,1 al 5 % en peso, con respecto al peso total del adhesivo dental. Cuando el contenido del acelerador de polimerización supera el 10 % en peso, si el iniciador de polimerización tiene un bajo rendimiento de polimerización, no se puede obtener suficiente fuerza de unión.

Dependiendo de la realización empleada, el adhesivo dental de la presente invención preferentemente contiene además una carga. Las cargas generalmente se clasifican ampliamente en una carga orgánica, una carga inorgánica o una carga compuesta orgánica-inorgánica.

Los ejemplos del material de la carga orgánica incluyen metacrilato de polimetilo, metacrilato de polietilo, copolímero de metacrilato de metilo-metacrilato de etilo, metacrilato de polimetilo reticulado, metacrilato de polietilo reticulado, poliamida, cloruro de polivinilo, poliestireno, caucho de cloropreno, caucho de nitrilo, copolímero de etileno- acetato de vinilo, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de acrilonitrilo-estireno y copolímero de acrilonitrilo-estireno-butadieno. Estos se pueden usar solos o se puede usar una mezcla de dos o más de los mismos. La forma de la carga orgánica no está particularmente limitada y el diámetro de partícula de la carga utilizada se puede seleccionar según sea apropiado. En vista de las características tales como las propiedades de manejo y la resistencia mecánica de la composición resultante, el diámetro medio de partícula de la carga orgánica es preferentemente de 0,001 a 50 μm y más preferentemente de 0,001 a 10 μm . En la presente descripción, el diámetro medio de partícula de la carga significa el diámetro medio de partícula de las partículas primarias de la carga (es decir, el diámetro medio de partícula primaria).

Los ejemplos del material de la carga inorgánica incluyen cuarzo, sílice, alúmina, sílice-titania, óxido de sílice-titania-bario, sílice-circonia, sílice-alúmina, vidrio de lantano, vidrio de borosilicato, vidrio de soda, vidrio de bario, vidrio de estroncio, cerámica de vidrio, vidrio de aluminosilicato, vidrio de boroaluminosilicato de bario, vidrio de boroaluminosilicato de estroncio, vidrio de fluoroaluminosilicato, vidrio de fluoroaluminosilicato de calcio, vidrio de fluoroaluminosilicato de estroncio, vidrio de fluoroaluminosilicato de bario y vidrio de fluoroaluminosilicato de calcio y estroncio. Estos se pueden usar solos o se puede usar una mezcla de dos o más de los mismos. La forma de la carga inorgánica no está particularmente limitada y el diámetro de partícula de la carga utilizada se puede seleccionar según sea apropiado. En vista de las características tales como las propiedades de manejo y la resistencia mecánica de la composición resultante, el diámetro medio de partícula de la carga inorgánica es preferentemente de 0,001 a 50 μm y más preferentemente de 0,001 a 10 μm .

Los ejemplos de la forma de la carga inorgánica incluyen una forma irregular y una forma esférica. Es preferible usar una carga esférica como carga inorgánica para mejorar la resistencia mecánica de la composición. La expresión "carga esférica", tal como se usa en el presente documento, se refiere a una carga cuyas partículas tienen forma redondeada como se observa en un área de campo de visión unitaria en una fotografía de la carga tomada por un microscopio electrónico de barrido (que en adelante se abreviará como "SEM ") y tienen una relación de aspecto promedio de 0.6 o más calculada como un promedio de valores determinados dividiendo un diámetro de cada partícula en una dirección perpendicular al diámetro máximo de la partícula por el diámetro máximo. El diámetro medio de partícula de la carga esférica es preferentemente de 0,1 μm o más para evitar una disminución en el grado de llenado de la carga esférica en la composición y así mantener la resistencia mecánica. El diámetro medio de partícula de la carga esférica también es preferentemente de 5 μm o menos para obtener un área superficial suficiente de la carga esférica y así mantener la resistencia mecánica del producto curado resultante.

La carga inorgánica puede tratarse previamente en la superficie con un agente de tratamiento superficial comúnmente conocido, tal como un agente de acoplamiento de silano, cuando sea necesario para ajustar la fluidez de la composición. Los ejemplos del agente de tratamiento de superficie incluyen viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltriclorosilano, viniltri(β -metoxietoxi)silano, γ -metacriloiloxipropiltrimetoxisilano, 11-

metacrililoilxiundeciltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -mercaptopropiltrimetoxisilano y γ -aminopropiltrióxisilano.

La carga compuesta orgánica-inorgánica usada en la presente invención se puede obtener añadiendo un compuesto monomérico a la carga inorgánica anterior, formando la mezcla en una pasta, sometiendo después la pasta a polimerización y moliendo el producto de polimerización resultante. La carga compuesta orgánica-inorgánica utilizada puede ser, por ejemplo, una carga TMPT (obtenible mezclando metacrilato de trimetiloopropano y una carga de sílice, sometiendo la mezcla a polimerización y moliendo después el producto de polimerización resultante). La forma de la carga compuesta orgánica-inorgánica no está particularmente limitada y el diámetro de partícula de la carga utilizada se puede seleccionar según sea apropiado. En vista de las características tales como las propiedades de manejo y la resistencia mecánica de la composición resultante, el diámetro medio de partícula de la carga compuesta orgánica-inorgánica es preferentemente de 0,001 a 50 μm y más preferentemente de 0,001 a 10 μm .

En la presente descripción, el diámetro medio de partícula de carga se puede determinar mediante el método de dispersión por difracción láser o mediante observación microscópica electrónica de las partículas. Específicamente, el método de dispersión por difracción láser es conveniente para la medición del diámetro de partículas de partículas con un diámetro de 0,1 μm o más y la observación microscópica electrónica es conveniente para la medición del diámetro de partículas ultrafinas con un diámetro de 0,1 μm o menos. 0,1 μm es el valor medido por el método de dispersión por difracción láser.

Para ser más específico sobre el método de dispersión por difracción láser, por ejemplo, el diámetro medio de partícula se puede medir utilizando un analizador de distribución de tamaño de partícula de difracción láser (SALD-2100, fabricado por Shimadzu Corporation) y utilizando una solución acuosa al 0,2 % de hexametáfosfato de sodio como medio de dispersión.

Para ser más específico sobre la observación microscópica electrónica, por ejemplo, el diámetro medio de partícula se puede medir tomando una fotografía de las partículas con un microscopio electrónico de barrido (S-4000, fabricado por Hitachi, Ltd.) y midiendo los diámetros de partícula de (200 o más) partículas observadas en una unidad de área de campo de visión en la fotografía mediante el uso de un software de análisis de distribución de tamaño de partículas de análisis de imagen (MacView fabricado por Mountech Co., Ltd.). En este caso, el diámetro de partícula de cada partícula se obtiene como un valor medio aritmético de las dimensiones más largas y más cortas de las mismas y el diámetro medio de partícula primaria se calcula a partir del número de partículas y sus diámetros de partícula.

En la presente invención, dos o más cargas que tienen materiales, distribuciones de tamaño de partícula y formas diferentes, se pueden mezclar o combinar para su uso. Partículas distintas de las partículas de carga pueden estar contenidas involuntariamente como impurezas, siempre que el efecto de la presente invención no se vea afectado. En la presente invención, se puede usar como carga un producto disponible en el mercado.

El contenido de la carga utilizada en la presente invención no está particularmente limitado. El contenido de la carga está preferentemente en el intervalo del 0,1 al 30 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,5 al 20 % en peso y lo más preferentemente en el intervalo del 1 al 10 % en peso, con respecto al peso total del adhesivo dental.

El adhesivo dental puede contener un material de liberación de iones flúor para impartir resistencia al ácido a la estructura del diente. Los ejemplos del material de liberación de iones flúor incluyen: materiales de vidrio de flúor tales como vidrio de fluoroaluminosilicato; fluoruros metálicos como el fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, monofluorofosfato de sodio, fluoruro de litio y fluoruro de iterbio; polímeros que liberan iones flúor tales como un copolímero de metacrilato de metilo y metacrilato de fluoruro y fluorhidrato de cetilamina. Uno de estos materiales liberadores de iones flúor puede estar contenido solo, o dos o más de ellos pueden estar contenidos en combinación.

Asimismo, el adhesivo dental de la presente invención puede contener, por ejemplo, un ajustador de pH, un inhibidor de polimerización, un absorbente de ultravioleta, un espesante, un colorante, un agente fluorescente o un sabor siempre que el efecto de la presente invención no se vea afectado. Adicionalmente, el adhesivo dental puede contener una sustancia antibacteriana como el cloruro de cetilpiridinio, cloruro de benzalconio, bromuro de (met)acrililoiloxidodecilo piridinio, cloruro de (met)acrililoilxihexadecilo piridinio, cloruro de (met)acrililoilxi decilamonio o triclosán.

El adhesivo dental de la presente invención exhibe una excelente fuerza de unión inicial y durabilidad de la unión tanto al esmalte como a la dentina. El adhesivo dental de la presente invención tiene buena estabilidad de almacenamiento debido a la alta compatibilidad de los componentes y, por lo tanto, a la baja probabilidad de separación de los mismos. Asimismo, en el adhesivo dental de la presente invención, El material de unión curado tiene una baja absorción de agua del 5,0 % o menos. Así pues, es menos probable que ocurra una disminución dependiente del tiempo en la fuerza del material de unión curado debido a la absorción de agua y la excelente durabilidad de la unión se puede mantener durante un largo período de tiempo. La absorción de agua es preferentemente del 4,5 % o menos y más preferentemente del 4,0 % o menos. El método para medir el porcentaje de absorción de agua es como se describe en los ejemplos que se describen a continuación.

El adhesivo dental de la presente invención se puede usar para adhesivos dentales tales como una imprimación y un material de unión. En este caso, la composición se puede usar como un producto de dos partes que incluye dos botellas de diferentes componentes de la composición.

5 El compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) utilizado en la presente invención contiene protones de amida y, por lo tanto, tiene una alta hidrofilia y penetra fácilmente en la capa de colágeno de la dentina. Por lo tanto, el adhesivo dental de la presente invención que contiene el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) se puede usar de manera particularmente adecuada como imprimación dental. Asimismo, el
 10 adhesivo dental de la presente invención que contiene el monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) se puede usar como una imprimación autograbante dental.

Preferentemente, una imprimación que usa el adhesivo dental de la presente invención es una composición que contiene el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a), el monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b), el monómero polimerizable soluble en agua (c) y un disolvente. Asimismo, el uso
 15 combinado del iniciador de polimerización y el acelerador de polimerización es también una realización preferida y preferentemente se usa una amina como acelerador de polimerización.

Es preferible que el disolvente se use en forma de un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico. El contenido de agua en el disolvente mixto no está particularmente limitado. El contenido de agua es preferentemente el 10 % en peso o más y más preferentemente el 30 % en peso o más. Dependiendo de la realización empleada, la imprimación
 20 no necesita contener ningún disolvente orgánico.

El adhesivo de la presente invención se puede usar de manera particularmente adecuada como material de unión. Un material de unión en un "sistema adhesivo de dos etapas", en el que se usan una imprimación y un material de unión
 25 en combinación es preferentemente una composición que contiene el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a), el monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b), el monómero polimerizable soluble en agua (c), el monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d), un iniciador de polimerización y una carga. El uso de un acelerador de polimerización también es una realización preferida y preferentemente se usa una amina como acelerador de polimerización.
 30

Como el adhesivo dental de la presente invención contiene protones de amida altamente hidrófilos, penetra fácilmente en la capa de colágeno de la dentina. Además, dado que el adhesivo dental de la presente invención contiene el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) que tiene una pluralidad de grupos polimerizables y, por lo tanto, tiene una alta curabilidad y el monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido, se
 35 puede aplicar ventajosamente a un "sistema adhesivo de una etapa" en el que se realizan tres etapas de "desmineralización", "penetración" y "curado" en una operación. Dos productos típicos de materiales de unión utilizados en un sistema adhesivo de una sola etapa son: un material de unión que incluye dos líquidos diferentes, un líquido A y un líquido B, para mezclar inmediatamente antes de su uso y un material de unión del llamado "sistema adhesivo de una parte en una sola etapa" preparado en forma de un líquido. En particular, el uso del producto de una
 40 parte es más ventajoso porque el proceso se simplifica aún más. Por lo tanto, es más preferible usar el adhesivo dental de la presente invención como material de unión de una parte. Cuando el adhesivo dental de la presente invención se usa como material de unión de una parte de un sistema adhesivo de una etapa, es preferible que la composición sea una composición que contiene el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a), el monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b), el monómero polimerizable soluble en agua (c), el
 45 monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d), un iniciador de polimerización, una carga y un disolvente y es más preferible que dicha composición contenga además un compuesto de (met)acrilamida (c-1) monofuncional como el monómero polimerizable soluble en agua (c). En el sistema adhesivo de una sola etapa de una parte, desde la "penetración" hasta el "curado" se realizan en una sola operación. Por lo tanto, el uso de un monómero polimerizable que tiene alta hidrofilia derivada de protones de amida y que tiene dos grupos polimerizables con velocidades de curado equilibradas, como el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a), es de gran
 50 importancia.

Asimismo, el uso combinado del iniciador de polimerización y el acelerador de polimerización es también una realización preferida y preferentemente se usa una amina como acelerador de polimerización.
 55

En el sistema adhesivo de una sola etapa de una parte, todos los procesos de desmineralización, penetración y curado deben realizarse utilizando un líquido en una sola etapa. Por lo tanto, si se da prioridad a la penetrabilidad, es preferible que el adhesivo dental contenga agua como disolvente. Por otro lado, si se da prioridad a la curabilidad, es preferible que el adhesivo dental contenga una cantidad apropiada del monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d). Para
 60 obtener una solución homogénea, es preferible que el adhesivo dental contenga un disolvente orgánico como disolvente. El uso del disolvente en forma de un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico es una realización más preferida. En esta realización, el contenido de agua en el disolvente mixto es preferentemente del 5 % en peso o más, más preferentemente del 10 % en peso o más e incluso más preferentemente del 20 % en peso o más.

65 El adhesivo dental según la presente invención exhibe una excelente fuerza de unión no solo a las estructuras de los dientes sino también a los materiales restauradores de la corona (tales como metales, porcelanas, cerámica y

materiales compuestos curados) fracturados en una cavidad oral. En el caso en el que el adhesivo dental según la presente invención se usa para unir un material restaurador de corona, el adhesivo dental se puede usar en combinación con una imprimación tal como una imprimación disponible en el mercado para la unión de metales o porcelana o en combinación con un agente de limpieza dental como una solución de hipoclorito o peróxido de hidrógeno.

Estos adhesivos dentales pueden prepararse y usarse de acuerdo con métodos convencionales.

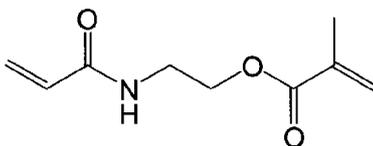
La presente invención abarca realizaciones que se pueden obtener combinando los componentes anteriores de diversas maneras dentro del alcance técnico de la presente invención siempre que se pueda obtener el efecto de la presente invención.

Ejemplos

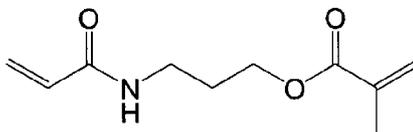
En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá en más detalle por medio de los ejemplos. Debe observarse que la presente invención no se limita a los ejemplos dados a continuación. Las abreviaturas usadas de aquí en adelante son las siguientes.

[Compuesto asimétrico de acrilamida-éster del ácido metacrílico (a)]

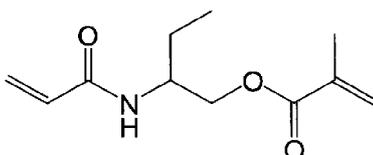
MAEA: N-metacrililoixietil acrilamida (compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico representado por la siguiente fórmula):



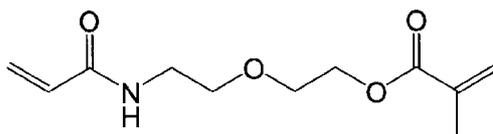
MAPA: N-metacrililoixipropil acrilamida (compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico representado por la siguiente fórmula):



MAEEA: N-(1-etil-(2-metacrililoixi)etil) acrilamida (compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico representado por la siguiente fórmula):

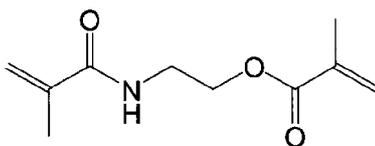


MAEGA: N-(2-(2-metacrililoixietoxi)etil) acrilamida (compuesto asimétrico de éster de acrilamida-ácido metacrílico representado por la siguiente fórmula):



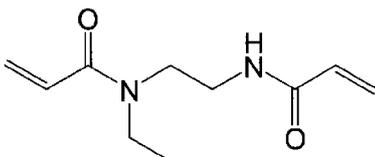
[Compuesto simétrico de metacrilamida-éster de ácido metacrílico]

MAEM: N-metacrililoixietil acrilamida (compuesto de metacrilamida-éster de ácido metacrílico simétrico representado por la siguiente fórmula):



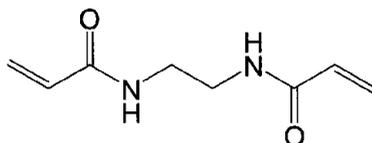
[Compuesto asimétrico de (met)acrilamida]

- 5 NEBAE: N-etil-1,2-bis(acrilamida)etano (compuesto asimétrico de (met)acrilamida representado por la siguiente fórmula):



10 [Compuesto simétrico de (met)acrilamida]

BAAE: Etileno de bisacrilamida (compuesto simétrico de acrilamida representado por la siguiente fórmula):



15 [Monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b)]

MDP: dihidrogenofosfato de 10-metacrililoiloxidecilo

20 [monómero polimerizable soluble en agua (c)]

DEAA: Acrilamida de dietilo

HEMA: metacrilato de 2-hidroxietilo

GLM: metacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo

25 [monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d)]

Bis-GMA: 2,2-bis[4-(3-metacrililoiloxi-2-hidroxiopropoxi)fenil]propano

UDMA: dimetacrilato de 2,2,4-trimetilhexametenbis(2-carbamoiloxietilo)

30 NPGDMA: Dimetacrilato de neopentilglicol

[Iniciador de la polimerización]

CQ: DL-alcanforquinona

35 BAPO: Óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina

[Acelerador de polimerización]

DABE: 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de etilo

40 DEPT: N,N-di(2-hidroxietil)-p-toluidina

[Carga]

R972: Partículas finas de sílice "AEROSIL R972" fabricadas por Nippon Aerosil Co., Ltd., que tienen un diámetro medio de partícula de 16 nm

45 Ar380: Partículas finas de sílice "AEROSIL Ar380" fabricadas por Nippon Aerosil Co., Ltd., que tienen un diámetro medio de partícula de 7 nm

[Otros]

50 BHT: 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (estabilizador (inhibidor de la polimerización))

(Ejemplo de síntesis 1) Síntesis de MAEA

172,7 g (1,5 mol) de hidroxietil acrilamida (fabricada por Kohjin Film & Chemicals Co., Ltd.), 167 g (1,65 mol) de trietilamina, 38 mg (0,3 mmol) de p-metoxifenol y 1500 ml de tetrahidrofurano anhidro se pusieron en un matraz de 10 litros con cuatro bocas, se agitaron y se enfriaron a una temperatura interna de -10 ° C. Se añadieron gota a gota 700 ml de una solución anhidra en tetrahidrofurano de cloruro de ácido metacrílico (172,5 g, 1,65 mol) a 5 ° C o menos durante 2 horas. Después de la adición gota a gota de la solución, la mezcla resultante se agitó durante 24 horas en condiciones de temperatura ambiente. La solución de reacción resultante se filtró y las materias insolubles se lavaron con acetato de etilo. El filtrado se concentró a presión reducida y el residuo se disolvió en acetato de etilo. La solución resultante se filtró con Celite para eliminar una pequeña cantidad de materias insolubles y después el filtrado se lavó con una mezcla de solución salina saturada y agua purificada (1 : 1). La capa orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y después se concentró a 35 ° C o menos a presión reducida. El residuo concentrado así obtenido se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (disolvente de desarrollo: acetato de etilo). Después de la purificación de la columna, el disolvente se eliminó a presión reducida usando un evaporador rotativo. De este modo se obtuvo un líquido de color amarillo claro. El líquido se sometió a análisis LC-MS y medición de RMN ¹H. Se determinó a partir de las ubicaciones e integrales de las señales que el líquido de color amarillo claro así obtenido era un compuesto objetivo. El rendimiento en peso fue de 201,2 g y el rendimiento porcentual fue del 73,3 %. EM m/z: 184 (M+H)⁺
 RMN ¹H (270 MHz, CDCl₃): δ1,94 (m, 3H), 3,62 (m, 2H), 4,28 (m, 2H), 5,58 (m, 1H), 5,66 (m, 1H), 6,08 (s, 1H), 6,10 (m, 1H), 6,11 (m, 1H), 6,28 (m, 1H) ppm

(Ejemplo de síntesis 2) Síntesis de MAPA

23,9 g (0,318 mol) de 3-aminopropanol (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) y 400 ml de tetrahidrofurano anhidro se pusieron en un matraz de cuatro bocas de 1 litro, se agitaron y se enfriaron a una temperatura interna de -10 ° C. Se añadieron 70 ml de una solución anhidra en tetrahidrofurano de cloruro de ácido acrílico (14,4 g, 0,159 mol) gota a gota a 5 ° C o menos durante 30 minutos. Después de la adición gota a gota de la solución, la mezcla resultante se agitó durante 1 hora en condiciones de temperatura ambiente. Después de la reacción, las materias insolubles se filtraron y se eliminaron y el filtrado se concentró a presión reducida. De este modo se obtuvo un líquido de color amarillo claro.

12,9 g (0,1 mol) de hidroxipropil acrilamida obtenida por el procedimiento descrito anteriormente, 200 ml de tetrahidrofurano anhidro y 15,2 g (0,15 mol) de trietilamina se colocaron en un matraz de cuatro bocas de 500 mililitros, se agitaron y se enfriaron a una temperatura interna de -10 ° C. Se añadieron 50 ml de una solución en tetrahidrofurano anhidro de cloruro de ácido metacrílico (15,7 g, 0,15 mol) gota a gota a 5 ° C o menos durante 30 minutos. Después de la adición gota a gota de la solución, la mezcla resultante se agitó durante 3 horas en condiciones de temperatura ambiente. Después de la reacción, el clorhidrato de trietilamina se filtró y se eliminó y el filtrado se concentró a presión reducida. El residuo concentrado así obtenido se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (disolvente de desarrollo: acetato de etilo / hexano = 2/1). Después de la purificación de la columna, el disolvente se eliminó a presión reducida usando un evaporador rotativo. De este modo se obtuvo un sólido blanco. El sólido se sometió a análisis LC-MS y a medición de RMN ¹H. Se determinó a partir de las ubicaciones e integrales de las señales que el sólido de color blanco así obtenido era un compuesto objetivo. El rendimiento en peso fue de 11,1 g y el rendimiento porcentual fue del 56,3 %.

EM m/z: 198 (M+H)⁺

RMN ¹H (270 MHz, CDCl₃): δ1,93 (m, 2H), 1,97 (m, 3H), 3,42 (m, 2H), 4,27 (m, 2H), 5,58 (m, 1H), 5,65 (m, 1H), 6,11 (s, 1H), 6,10 (m, 1H), 6,13 (m, 1H), 6,30 (m, 1H) ppm

(Ejemplo de síntesis 3) Síntesis de MAEEA

28,3 g (0,318 mol) de DL-2-amino-1-butanol (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) y 400 ml de tetrahidrofurano anhidro se pusieron en un matraz de cuatro bocas de 1 litro, se agitaron y se enfriaron a una temperatura interna de -10 ° C. Se añadieron 70 ml de una solución anhidra en tetrahidrofurano de cloruro de ácido acrílico (14,4 g, 0,159 mol) gota a gota a 5 ° C o menos durante 30 minutos. Después de la adición gota a gota de la solución, la mezcla resultante se agitó durante 1 hora en condiciones de temperatura ambiente. Después de la reacción, las materias insolubles se filtraron y se eliminaron y el filtrado se concentró a presión reducida. Así pues, se obtuvo un líquido de color amarillo claro.

14,3 g (0,1 mol) de N-(1-etil-(2-hidroxi)etil) acrilamida obtenida por el procedimiento descrito anteriormente, 200 ml de tetrahidrofurano anhidro y 15,2 g (0,15 mol) de trietilamina se colocaron en un matraz de cuatro bocas de 500 mililitros, se agitaron y se enfriaron a una temperatura interna de -10 ° C. Se añadieron 50 ml de una solución en tetrahidrofurano anhidro de cloruro de ácido metacrílico (15,7 g, 0,15 mol) gota a gota a 5 ° C o menos durante 30 minutos. Después de la adición gota a gota de la solución, la mezcla resultante se agitó durante 3 horas en condiciones de temperatura ambiente. Después de la reacción, el clorhidrato de trietilamina se filtró y se eliminó y el filtrado se concentró a presión reducida. El residuo concentrado así obtenido se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (disolvente de desarrollo: acetato de etilo / hexano = 2/1). Después de la purificación de la columna, el disolvente se eliminó a presión reducida usando un evaporador rotativo. Así pues, se obtuvo un líquido de color amarillo claro. El líquido se sometió a análisis LC-MS y medición de RMN ¹H. Se determinó a partir de las ubicaciones e integrales de las señales

que el líquido de color amarillo claro así obtenido era un compuesto objetivo. El rendimiento en peso fue de 7,7 g y el rendimiento porcentual fue del 36,3 %.

EM m/z: 212 (M+H)⁺

5 RMN ¹H (270 MHz, DMSO-d₆): δ0,81 (m, 3H), 1,44 (m, 2H), 1,94 (m, 3H), 3,75 (m, 1H), 4,42 (m, 2H), 5,57 (m, 1H), 5,65 (m, 1H), 6,11 (m, 1H), 6,13 (m, 1H), 6,28 (m, 1H), 8,04 (s, 1H) (ppm)

(Ejemplo de síntesis 4) Síntesis de MAEGA

10 33,4 g (0,318 mol) de 2-(2-aminoetoxi)etanol (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) y 400 ml de tetrahidrofurano anhidro se pusieron en un matraz de cuatro bocas de 1 litro, se agitaron y se enfriaron a una temperatura interna de -10 °C. Se añadieron 70 ml de una solución anhidra en tetrahidrofurano de cloruro de ácido acrílico (14,4 g, 0,159 mol) gota a gota a 5 °C o menos durante 30 minutos. Después de la adición gota a gota de la solución, la mezcla resultante se agitó durante 1 hora en condiciones de temperatura ambiente. Después de la reacción, las materias insolubles se filtraron y se eliminaron y el filtrado se concentró a presión reducida. Así pues, se obtuvo un líquido de color amarillo claro.

15 15,9 g (0,1 mol) de N-(2-(2-hidroxietoxi)etil)acrilamida obtenida por el procedimiento descrito anteriormente, 200 ml de tetrahidrofurano anhidro y 15,2 g (0,15 mol) de trietilamina se colocaron en un matraz de cuatro bocas de 500 mililitros, se agitaron y se enfriaron a una temperatura interna de -10 °C. Se añadieron 50 ml de una solución en tetrahidrofurano anhidro de cloruro de ácido metacrílico (15,7 g, 0,15 mol) gota a gota a 5 °C o menos durante 30 minutos. Después de la adición gota a gota de la solución, la mezcla resultante se agitó durante 3 horas en condiciones de temperatura ambiente. Después de la reacción, el clorhidrato de trietilamina se filtró y se eliminó y el filtrado se concentró a presión reducida. El residuo concentrado así obtenido se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (disolvente de desarrollo: acetato de etilo / hexano = 2/1). Después de la purificación de la columna, el disolvente se eliminó a presión reducida usando un evaporador rotativo. Así pues, se obtuvo un líquido de color amarillo claro. El líquido se sometió a análisis LC-MS y medición de RMN ¹H. Se determinó a partir de las ubicaciones e integrales de las señales que el líquido de color amarillo claro así obtenido era un compuesto objetivo. El rendimiento en peso fue de 10,4 g y el rendimiento porcentual fue del 45,8 %.

EM m/z: 228 (M+H)⁺

20 30 RMN ¹H (270 MHz, DMSO-d₆): δ1,93 (m, 3H), 3,28 (m, 2H), 3,43 (m, 2H), 3,49 (m, 2H), 4,34 (m, 2H), 5,59 (m, 1H), 5,63 (m, 1H), 6,09 (m, 1H), 6,12 (m, 1H), 6,30 (m, 1H), 8,17 (s, 1H) (ppm)

(Ejemplo de síntesis 5) Síntesis de NEBAE

35 200 g (2,269 mol) de N-etiletilendiamina (fabricado por Koei Chemical Co., Ltd.), 688,9 g (6,807 mol) de trimetilamina y 4 litros de cloroformo se pusieron en un matraz de 10 litros con cuatro bocas, se agitaron y se enfriaron a una temperatura interna de -10 °C. Se añadieron gota a gota 616,1 g (6,807 mol) de cloruro de ácido acrílico a 10 °C o menos durante 1 hora. Después de la adición gota a gota de la solución, la mezcla resultante se agitó durante 1 hora en condiciones de temperatura ambiente. Después de que se detuvo la agitación, se añadieron 4 l de agua y 2 l de cloroformo a la solución de reacción para la extracción líquido-líquido y después la capa de agua se volvió a extraer con 2 l de cloroformo. La capa de cloroformo se lavó con 4 l de agua, se secó con sulfato de sodio y después se concentró a 35 °C o menos a presión reducida. El residuo concentrado así obtenido se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (disolvente de desarrollo: acetato de etilo/metanol 10/1). Después de la purificación de la columna, el disolvente se eliminó a presión reducida usando un evaporador rotativo. Así pues, se obtuvo un líquido de color amarillo claro. El líquido se sometió a análisis LC-MS y medición de RMN ¹H. Se determinó a partir de las ubicaciones e integrales de las señales que el líquido de color amarillo claro así obtenido era un compuesto objetivo. El rendimiento en peso fue de 127 g y el rendimiento porcentual fue del 28,5 %.

EM m/z: 197 (M+H)⁺

40 50 RMN ¹H (270 MHz, CDCl₃): δ1,20 (m, 3H), 3,42 (m, 2H), 5,54 (m, 2H), 5,60 (m, 2H), 5,59 (m, 1H), 5,74 (m, 1H), 6,11 (m, 1H), 6,18 (m, 1H), 6,40 (m, 1H), 6,61 (m, 1H), 7,15 (s, 1H) (ppm)

(Ejemplo de síntesis 6) Síntesis de MAEM

55 60 19,4 g (0,318 mol) de 2-aminoetanol (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) y 400 ml de tetrahidrofurano anhidro se pusieron en un matraz de cuatro bocas de 1 litro, se agitaron y se enfriaron a una temperatura interna de -10 °C. Se añadieron gota a gota 70 ml de una solución anhidra en tetrahidrofurano de cloruro de ácido metacrílico (16,6 g, 0,159 mol) a 5 °C o menos durante 30 minutos. Después de la adición gota a gota de la solución, la mezcla resultante se agitó durante 3 horas en condiciones de temperatura ambiente. Después de la reacción, las materias insolubles se filtraron y se eliminaron y el filtrado se concentró a presión reducida. Así pues, se obtuvo un líquido de color amarillo claro.

65 12,9 g (0,10 mol) de hidroxietil metacrilamida obtenida por el procedimiento descrito anteriormente, 200 ml de tetrahidrofurano anhidro y 15,2 g (0,15 mol) de trietilamina se colocaron en un matraz de cuatro bocas de 500 mililitros, se agitaron y se enfriaron a una temperatura interna de -10 °C. Se añadieron 50 ml de una solución en tetrahidrofurano anhidro de cloruro de ácido metacrílico (15,7 g, 0,15 mol) gota a gota a 5 °C o menos durante 30 minutos. Después de la adición gota a gota de la solución, la mezcla resultante se agitó durante 3 horas en condiciones de temperatura

ambiente. Después de la reacción, el clorhidrato de trietilamina se filtró y se eliminó y el filtrado se concentró a presión reducida. El residuo concentrado así obtenido se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (disolvente de desarrollo: acetato de etilo). Después de la purificación de la columna, el disolvente se eliminó a presión reducida usando un evaporador rotativo. Así pues, se obtuvo un líquido de color amarillo claro. El líquido se sometió a análisis LC-MS y medición de RMN ¹H. Se determinó a partir de las ubicaciones e integrales de las señales que el líquido de color amarillo claro así obtenido era un compuesto objetivo. El rendimiento en peso fue de 10,8 g y el rendimiento porcentual fue del 54,8 %.

EM m/z: 198 (M+H)⁺

RMN ¹H (270 MHz, CDCl₃): δ 1,92 (m, 3H), 1,94 (m, 3H), 3,65 (m, 2H), 4,27 (m, 2H), 5,34 (m, 1H), 5,58 (m, 1H), 5,68 (m, 1H), 6,11 (m, 1H), 6,29 (s, 1H) (ppm)

BAAE

Se utilizó N,N'-etilenbisacrilamida (fabricado por Alfa Aesar).

Ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1

Aplicación de adhesivo dental al sistema adhesivo de una etapa (material de unión de una parte)

Los materiales de unión de una parte que tienen las composiciones mostradas en las tablas 1 y 2 se prepararon usando los materiales dados en los ejemplos de síntesis descritos anteriormente y otros. La unidad de los valores presentados para los componentes enumerados en las tablas es partes en peso. Los detalles de ejemplos específicos y ejemplos comparativos se darán a continuación, seguido de una descripción de los métodos para su evaluación.

<Ejemplos 1-1 a 1-5>

MAEA correspondiente al compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a), MDP correspondiente al monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b), DEAA correspondiente al monómero polimerizable soluble en agua (c) y Bis-GMA correspondiente al monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d) se utilizaron para obtener muestras de prueba de materiales de unión de una parte de acuerdo con el método para preparar muestras para la prueba de unión descrita más adelante. La resistencia de la unión y la durabilidad de la unión de estas muestras se probaron de acuerdo con el método de prueba de fuerza de la unión y el método de prueba de durabilidad de la unión que se describen más adelante. Además, la absorción de agua de los materiales de unión curados y el estado mezclado de los componentes se probaron de acuerdo con el método de prueba de absorción de agua para materiales de unión curados y el método de prueba de estado mezclado para los componentes descritos más adelante (debe tenerse en cuenta que en otros ejemplos y ejemplos comparativos, la fuerza de unión y la durabilidad de unión de los materiales de unión, la absorción de agua de los materiales de unión curados y el estado mezclado de los componentes se probaron de acuerdo con los mismos métodos de prueba, respectivamente).

<Ejemplos 1-6 a 1-7>

MAEA correspondiente al compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a), MDP correspondiente al monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b), DEAA y HEMA correspondientes al monómero polimerizable soluble en agua (c) y Bis-GMA correspondiente al monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d) se usaron para obtener materiales de unión de una parte. Se analizaron la fuerza de unión y la durabilidad de la unión de los materiales de unión, la absorción de agua del material de unión curado y el estado mezclado de los componentes.

<Ejemplo 1-8>

Se preparó un material de unión de una parte usando los mismos materiales que en el ejemplo 1-2, excepto que el DEAA correspondiente al monómero polimerizable soluble en agua (c) se cambió como se muestra en la tabla 1. Se analizaron la fuerza de unión y la durabilidad de la unión del material de unión, la absorción de agua del material de unión curado y el estado mezclado de los componentes.

<Ejemplo 1-9>

Se preparó un material de unión de una parte usando los mismos materiales que en el Ejemplo 1-6, excepto que se usó MAPA en una cantidad mostrada en la tabla 1 en lugar de MAEA correspondiente al compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a). Se analizaron la fuerza de unión y la durabilidad de la unión del material de unión, la absorción de agua del material de unión curado y el estado mezclado de los componentes.

<Ejemplo 1-10>

Se preparó un material de unión de una parte usando los mismos materiales que en el Ejemplo 1-9, excepto que se usó MAEEA en lugar de MAPA correspondiente al compuesto de éster de acrilamida-ácido metacrílico asimétrico (a). Se analizaron la fuerza de unión y la durabilidad de la unión del material de unión, la absorción de agua del material

de unión curado y el estado mezclado de los componentes.

<Ejemplo 1-11>

5 Se preparó un material de unión de una parte usando los mismos materiales que en el Ejemplo 1-9, excepto que se usó MAEGA en lugar de MAPA correspondiente al compuesto de éster de acrilamida-ácido metacrílico asimétrico (a). Se analizaron la fuerza de unión y la durabilidad de la unión del material de unión, la absorción de agua del material de unión curado y el estado mezclado de los componentes.

10 <Ejemplo 1-12>

Se preparó un material de unión de una parte usando los mismos materiales que en el ejemplo 1-1, excepto que se usó UDMA en una cantidad mostrada en la tabla 1 en lugar de Bis-GMA correspondiente al monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d). Se analizaron la fuerza de unión y la durabilidad de la unión del material de unión, la absorción de agua del material de unión curado y el estado mezclado de los componentes.

<Ejemplo 1-13>

20 Se preparó un material de unión de una parte usando los mismos materiales que en el ejemplo 1-2, excepto que se usó acetona en lugar de etanol correspondiente al disolvente orgánico. Se analizaron la fuerza de unión y la durabilidad de la unión del material de unión, la absorción de agua del material de unión curado y el estado mezclado de los componentes.

<Ejemplo 1-14>

25 Se preparó un material de unión de una parte usando los mismos materiales que en el ejemplo 1-2, excepto que se usó NaF en una cantidad mostrada en la tabla 1 como un componente de liberación de iones flúor. Se analizaron la fuerza de unión y la durabilidad de la unión del material de unión, la absorción de agua del material de unión curado y el estado mezclado de los componentes.

30 <Ejemplos comparativos 1-1 a 1-2>

35 MAEM correspondiente al compuesto simétrico de metacrilamida-éster de ácido metacrílico, MDP correspondiente al monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b), DEAA correspondiente al monómero polimerizable soluble en agua (c) y Bis-GMA correspondiente al monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d) se usaron para obtener materiales de unión de una parte. Se analizaron la fuerza de unión y la durabilidad de la unión de los materiales de unión, la absorción de agua del material de unión curado y el estado mezclado de los componentes.

<Ejemplo comparativo 1-3>

40 NEBAE correspondiente al compuesto de acrilamida asimétrico, MDP correspondiente al monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) y Bis-GMA correspondiente al monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d) se usaron para obtener un material de unión de una parte. Se analizaron la fuerza de unión y la durabilidad de la unión del material de unión, la absorción de agua del material de unión curado y el estado mezclado de los componentes.

<Ejemplo comparativo 1-4>

50 BAAE correspondiente al compuesto de acrilamida simétrico, MDP correspondiente al monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) y Bis-GMA correspondiente al monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d) se usaron para obtener un material de unión de una parte. Se analizaron la fuerza de unión y la durabilidad de la unión del material de unión, la absorción de agua del material de unión curado y el estado mezclado de los componentes.

55 [Método de prueba de fuerza de unión]

Las superficies labiales de los incisivos mandibulares bovinos se rectificaron con papel de carburo de silicio # 80 (fabricado por Nihon Kenshi Co., Ltd.) bajo agua corriente para obtener muestras con una superficie de dentina plana expuesta. Cada una de las muestras obtenidas se molió adicionalmente con papel de carburo de silicio # 1000 (fabricado por Nihon Kenshi Co., Ltd.) bajo agua corriente. Después de completar la molienda, cada muestra se secó eliminando agua de su superficie mediante soplado con aire. A la superficie lisa seca se le unió una cinta adhesiva de aproximadamente 150 µm de espesor que tenía un orificio circular de 3 mm de diámetro, de modo que se definió un área adhesiva.

65 El material de unión de una parte preparado como se describe anteriormente se aplicó dentro del orificio circular con un cepillo y se dejó durante 10 segundos, después de lo cual el material de unión de una parte aplicado se secó

sometiendo su superficie a soplado al aire hasta que el material de unión perdió su fluidez. Posteriormente, el material de unión de una parte aplicado se curó mediante irradiación de luz de 10 segundos con un dispositivo dental de irradiación de luz visible (fabricado por Morita Corporation con el nombre comercial "PenCure 2000").

5 A la superficie del producto curado obtenido del material de unión de una parte se le aplicó una resina compuesta de relleno dental (fabricada por Kuraray Noritake Dental Inc. bajo el nombre comercial "CLEARFIL AP-X" (marca registrada)), que estaba cubierta con una película de liberación (hecha de poliéster). A continuación, se colocó un portaobjetos de vidrio y se presionó contra la película de liberación para aplanar la superficie de la resina compuesta aplicada. Posteriormente, la resina compuesta se curó sometiendo la resina a 20 segundos de irradiación de luz a través de la película de liberación usando el dispositivo de irradiación "PenCure 2000".

15 Utilizando un cemento de resina dental disponible en el mercado (fabricado por Kuraray Noritake Dental Inc. con el nombre comercial "PANAVIA 21"), una varilla cilíndrica de acero inoxidable (con un diámetro de 7 mm y una longitud de 2,5 cm) se unió en su cara del extremo (cara del extremo circular) a la superficie del producto curado obtenido de la resina compuesta de relleno dental. Así pues, se obtuvo una muestra. Después de la unión, se dejó reposar la muestra a temperatura ambiente durante 30 minutos, después de lo cual la muestra se sumergió en agua destilada. Se prepararon un total de 16 muestras de esmalte y un total de 16 muestras de dentina, respectivamente, para la prueba de adhesión y estas muestras se dejaron reposar en un termostato a 37 °C durante 24 horas. Inmediatamente después de las 24 horas de reposo, 8 de las 16 muestras fueron sometidas a medición de su fuerza de unión para evaluar la fuerza de unión inicial. Las 8 muestras restantes fueron sometidas a 4000 ciclos de prueba de ciclos de temperatura, en la que se repitió el ciclo de inmersión alternativa de las muestras en agua fría a 4 °C durante 1 minuto y en agua caliente a 60 °C durante 1 minuto y luego se sometieron a medición de su fuerza de unión para evaluar la durabilidad de la unión.

25 La resistencia a la tracción de las muestras de prueba de unión anteriores se midió usando una máquina de prueba universal (fabricada por Shimadzu Corporation) con una velocidad de cruceta establecida en 2 mm/minuto. El promedio de los valores medidos de estas muestras se empleó como el valor de la resistencia a la tracción.

[Ensayo de absorción de agua]

30 Se sopló aire al material de unión de una parte mencionado anteriormente hasta que no se observó cambio de peso, para eliminar el agua y el disolvente orgánico. Así pues, se obtuvo una muestra para la preparación de un producto curado. La muestra obtenida se colocó en un molde de Teflón (marca registrada) (con un diámetro de 10 mm y una profundidad de 1 mm) colocado en un portaobjetos de vidrio cubierto con una película de poliéster. Se colocó una película de poliéster sobre la muestra y se colocó una lámina de vidrio sobre la misma y se presionó suavemente contra la película de poliéster. La muestra se sometió a irradiación de luz de 10 segundos con el dispositivo de irradiación mencionado anteriormente "PenCure 2000". Después, la muestra se puso boca abajo y se sometió a 10 segundos de irradiación de luz de la misma manera para curar la muestra. De este modo se obtuvo un producto curado del material de unión de una parte.

40 La superficie del producto curado obtenido se limpió para eliminar la porción no polimerizada y el producto curado resultante se sumergió en agua y luego se sumergió en un termostato ajustado a 37 °C durante 24 horas. El curado producido se retiró del termostato y se limpió el agua. Después, se midió el peso (peso A) del producto curado resultante. Posteriormente, el producto curado se secó en un termostato ajustado a 90 °C durante 3 horas y se enfrió a temperatura ambiente en un desecador que contenía gel de sílice. Después, se midió el peso (peso B) del producto curado resultante. La absorción de agua del producto curado se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Absorción de agua (\%)} = \{(\text{Peso A} - \text{Peso B}) \div \text{Peso B}\} \times 100$$

50 [Método de prueba de estado mezclado para componentes de composición de material de unión de una parte]

Las composiciones de material de unión de una parte preparadas se colocaron cada una en una botella de vidrio y se observaron visualmente desde el exterior de la botella para determinar si la composición estaba turbia o incluso parcialmente separada por fases para evaluar el estado mezclado. Las composiciones turbias o incluso parcialmente separadas por fases se determinaron como "no homogéneas" y las composiciones sin turbidez ni separación de fases se determinaron como "homogéneas" y las primeras se calificaron como "pobre" y las segundas se calificaron como "buena".

[Tabla 1]

Componentes (partes en peso)	Ejemplo 1-1	Ejemplo 1-2	Ejemplo 1-3	Ejemplo 1-4	Ejemplo 1-5	Ejemplo 1-6	Ejemplo 1-7	Ejemplo 1-8	Ejemplo 1-9	Ejemplo 1-10	Ejemplo 1-11	Ejemplo 1-12	Ejemplo 1-13	Ejemplo 1-14
Compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a)	MAEA	20	15	5	3	10	20	15	-	-	-	20	15	15
	MAPA	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	MAEEA	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
	MAEGA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
Monómero (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b)	MDP	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Monómero polimerizable soluble en agua (c)	DEAA	20	20	25	27	15	3	10	10	10	10	15	20	20
	HEMA	-	-	-	-	-	10	-	10	10	10	-	-	-
	GLM	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
Monómero hidrófobo polimerizable (d)	Bis-GMA	20	25	30	30	35	20	25	20	20	20	-	25	25
	UDMA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-
Agua	Agua destilada	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	Etanol	15	15	15	15	20	15	15	15	15	15	15	-	15
Disolvente orgánico	Acetona	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BAPO	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Iniciador de polimerización	CQ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	DABE	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Acelerador de polimerización	DEPT	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	BHT	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Componente de liberación de iones fluor NaF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1
Carga	R972	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	Esmalte	20	20	20	22	18	19	21	19	18	20	20	19	20
Prueba de fuerza de unión (MPa)	Dentina	18	20	17	17	18	19	21	18	19	19	17	18	19
	Esmalte	17	19	16	19	15	18	18	17	16	16	17	16	18
Durabilidad de enlace (MPa)	Dentina	16	18	16	15	16	17	20	16	17	15	16	16	18
	Absorción de agua del material de unión curado (%)	3,1	2,9	3,6	3,8	3,3	3,6	4,0	3,8	4,0	4,4	3,7	3,0	3,1
Estado mezclado de componentes	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno

Tabla 2

Componentes (partes en peso)		Ejemplo Comparativo 1-1	Ejemplo Comparativo 1-2	Ejemplo Comparativo 1-3	Ejemplo Comparativo 1-4
Compuesto simétrico de metacrilamida-éster de ácido metacrílico	MAEM	25	15	-	-
Compuesto asimétrico de acrilamida	NEBAE	-	-	30	-
Compuesto simétrico de acrilamida	BAAE	-	-	-	30
Monómero (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b)	MDP	10	10	10	10
Monómero polimerizable soluble en agua (c)	DEAA	5	15	-	-
Monómero hidrófobo polimerizable (d)	Bis-GMA	30	30	30	30
Agua	Agua destilada	15	15	15	15
Disolvente orgánico	Etanol	15	15	15	15
Iniciador de la polimerización	BAPO	0,5	0,5	0,5	0,5
	CQ	2	2	2	2
Acelerador de polimerización	DABE	1	1	1	1
	DEPT	0,5	0,5	0,5	0,5
Inhibidor de la polimerización	BHT	0,05	0,05	0,05	0,05
	R972	7	7	7	7
Prueba de fuerza de unión (MPa)	Esmalte	16	18	17	9
	Dentina	14	15	18	10
Durabilidad de enlace (MPa)	Esmalte	13	13	13	7
	Dentina	9	11	12	6
Absorción de agua del material de unión curado (%)		5,2	5,4	5,8	NA
Estado mezclado de componentes		Bueno	Bueno	Bueno	Malo

Tal como se muestra en la tabla 1, los materiales de unión de una parte (Ejemplos 1-1 a 1-14) como ejemplos del adhesivo dental de acuerdo con la presente invención exhibieron una fuerza de unión de 15 MPa o más y una durabilidad de la unión de 15 MPa o más para el esmalte y la dentina. La tabla 1 muestra que los materiales de unión de una parte como ejemplos del adhesivo dental según la presente invención tenían una absorción de agua del 4,4 % o menos cuando se curaron, lo que significa que estos materiales de unión tenían una homogeneidad muy alta. Por otro lado, la tabla 2 muestra que los materiales de unión de una parte (Ejemplos comparativos 1-1 y 1-2) que no contienen el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) de la presente invención, sino que contienen un compuesto simétrico de metacrilamida-éster de ácido metacrílico MAEM que tiene dos grupos polimerizables, uno de los cuales es un grupo éster de ácido metacrílico y el otro es un grupo metacrilamida como un grupo amida secundario, tenía una durabilidad de la unión de 13 MPa o menos para el esmalte y la dentina y una absorción de agua de más del 5 %. El material de unión (Ejemplo comparativo 1-3) que contiene un compuesto asimétrico de acrilamida NEBAE en lugar del compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) tenía una absorción de agua de más del 5 % cuando se curó y tenía una durabilidad de la unión de 13 MPa o menos para el esmalte y la dentina. Asimismo, el material de unión (Ejemplo comparativo 1-4) que contiene un compuesto simétrico de acrilamida BAAE en lugar del compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) tenía poca compatibilidad con otros componentes y la composición resultante no era homogénea. Además, este material de unión tenía una fuerza de unión de 10 MPa o menos y una durabilidad de unión de 10 MPa o menos tanto para el esmalte como para la dentina. En particular, la durabilidad de la unión fue de 7 MPa o menos tanto para el esmalte como para la dentina.

Ejemplo 2 y ejemplo comparativo 2

Aplicación de adhesivo dental al sistema adhesivo de dos etapas (imprimación)

Se prepararon imprimaciones que tienen las composiciones mostradas en la tabla 3 usando los materiales dados en los ejemplos de síntesis descritos anteriormente y otros. También se prepararon materiales de unión que tienen las composiciones mostradas en la tabla 4. La unidad de los valores presentados para los componentes enumerados en las tablas es partes en peso. Los detalles de ejemplos específicos y ejemplos comparativos se darán a continuación, seguido de una descripción de los métodos para su evaluación.

<Ejemplo 2-1>

MAEA correspondiente al compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a), El MDP correspondiente al monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) y el DEAA correspondiente al monómero polimerizable soluble en agua (c) se usaron para obtener una muestra de prueba de una imprimación de acuerdo con el método para preparar muestras para la prueba de unión descrita más adelante. La fuerza de la unión y la durabilidad de la unión de la muestra se probaron de acuerdo con el método de prueba de fuerza de la unión y el método de prueba de durabilidad de la unión que se describe más adelante. También se probó el estado mezclado de los componentes (debe tenerse en cuenta que en otros ejemplos y ejemplos comparativos, la fuerza de enlace, la durabilidad de la unión y el estado mezclado de los componentes se probaron de acuerdo con los mismos métodos de prueba, respectivamente).

<Ejemplo 2-2>

MAEA correspondiente al compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a), La MDP correspondiente al monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) y DEAA y HEMA correspondientes al monómero polimerizable soluble en agua (c) se usaron para obtener una imprimación. Se probaron la resistencia de la unión y la durabilidad de la unión de la imprimación y el estado mezclado de los componentes.

<Ejemplo 2-3>

Se preparó una imprimación usando los mismos materiales que en el ejemplo 2-1, excepto que se usó MAPA en lugar de MAEA correspondiente al compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) y se usó una combinación de DEAA y HEMA en lugar de DEAA solo correspondiente al monómero polimerizable soluble en agua (c). Se probaron la resistencia de la unión y la durabilidad de la unión de la imprimación y el estado mezclado de los componentes.

<Ejemplo 2-4>

Se preparó una imprimación usando los mismos materiales que en el ejemplo 2-3, excepto que se usó MAEEA en lugar de MAPA correspondiente al compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a). Se probaron la resistencia de la unión y la durabilidad de la unión de la imprimación y el estado mezclado de los componentes.

<Ejemplo 2-5>

Se preparó una imprimación usando los mismos materiales que en el ejemplo 2-3, excepto que se usó MAEGA en lugar de MAPA correspondiente al compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a). Se probaron la resistencia de la unión y la durabilidad de la unión de la imprimación y el estado mezclado de los componentes.

<Ejemplo comparativo 2-1>

Se preparó una imprimación usando MAEM correspondiente al compuesto simétrico de metacrilamida-éster de ácido metacrílico. Se probaron la resistencia de la unión y la durabilidad de la unión de la imprimación y el estado mezclado de los componentes.

<Ejemplo comparativo 2-1>

Se preparó una imprimación usando BAAE correspondiente a un compuesto simétrico de acrilamida y MDP correspondiente al monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b). Se probaron la resistencia de la unión y la durabilidad de la unión de la imprimación y el estado mezclado de los componentes.

[Método de prueba de fuerza de unión]

Las superficies labiales de los incisivos mandibulares bovinos se rectificaron con papel de carburo de silicio # 80 (fabricado por Nihon Kenshi Co., Ltd.) bajo agua corriente para obtener muestras con una superficie de dentina plana expuesta. Cada una de las muestras obtenidas se molió adicionalmente con papel de carburo de silicio # 1000 (fabricado por Nihon Kenshi Co., Ltd.) bajo agua corriente. Después de completar la molienda, cada muestra se secó eliminando agua de su superficie mediante soplado con aire. A la superficie lisa seca se le unió una cinta adhesiva de aproximadamente 150 µm de espesor que tenía un orificio circular de 3 mm de diámetro, de modo que se definió un área adhesiva.

La imprimación preparada como se describió anteriormente se aplicó dentro del orificio circular con un cepillo y se dejó durante 20 segundos, después de lo cual la imprimación aplicada se secó sometiendo su superficie a soplado al aire hasta que la imprimación perdió fluidez. A continuación, el material de unión que tiene la composición mostrada en la tabla 4 se aplicó sobre la imprimación aplicada y se secó sobre la superficie del diente. Posteriormente, el imprimador y el material de unión aplicados se curaron mediante irradiación con luz de 10 segundos con un dispositivo dental de irradiación con luz visible (fabricado por Morita Corporation con el nombre comercial "PenCure 2000").

5 A la superficie del producto curado obtenido del material de unión se le aplicó una resina compuesta de relleno dental (fabricada por Kuraray Noritake Dental Inc. bajo el nombre comercial "CLEARFIL AP-X" (marca registrada)), que estaba cubierta con una película de liberación (hecha de poliéster). A continuación, se colocó un portaobjetos de vidrio y se presionó contra la película de liberación para aplanar la superficie de la resina compuesta aplicada. Posteriormente, la resina compuesta se curó sometiendo la resina a 20 segundos de irradiación de luz a través de la película de liberación usando el dispositivo de irradiación "PenCure 2000".

10 Utilizando un cemento de resina dental disponible en el mercado (fabricado por Kuraray Noritake Dental Inc. con el nombre comercial "PANAVIA 21"), una varilla cilíndrica de acero inoxidable (con un diámetro de 7 mm y una longitud de 2,5 cm) se unió en su cara del extremo (cara del extremo circular) a la superficie del producto curado obtenido de la resina compuesta de relleno dental. Así pues, se obtuvo una muestra. Después de la unión, se dejó reposar la muestra a temperatura ambiente durante 30 minutos, después de lo cual la muestra se sumergió en agua destilada. Se prepararon un total de 16 muestras de esmalte y un total de 16 muestras de dentina, respectivamente, para la prueba de adhesión y estas muestras se dejaron reposar en un termostato a 37 °C durante 24 horas. Inmediatamente después de las 24 horas de reposo, 8 de las 16 muestras fueron sometidas a medición de su fuerza de unión para evaluar la fuerza de unión inicial. Las 8 muestras restantes fueron sometidas a 4000 ciclos de prueba de ciclos de temperatura, en la que se repitió el ciclo de inmersión alternativa de las muestras en agua fría a 4 °C durante 1 minuto y en agua caliente a 60 °C durante 1 minuto y luego se sometieron a medición de su fuerza de unión para evaluar la durabilidad de la unión.

20 La resistencia a la tracción de las muestras de prueba de unión anteriores se midió usando una máquina de prueba universal (fabricada por Shimadzu Corporation) con una velocidad de cruceta establecida en 2 mm/minuto. El promedio de los valores medidos de estas muestras se empleó como el valor de la resistencia a la tracción.

25 [Método de prueba de estado mezclado para los componentes de la composición de imprimación]

30 Las composiciones de imprimación preparadas se colocaron cada una en una botella de vidrio y se observaron visualmente desde el exterior de la botella para determinar si la composición estaba turbia o incluso parcialmente separada por fases para evaluar el estado mezclado. Las composiciones turbias o incluso parcialmente separadas por fases se determinaron como "no homogéneas" y las composiciones sin turbidez ni separación de fases se determinaron como "homogéneas" y las primeras se calificaron como "pobre" y las segundas se calificaron como "buena".

Tabla 3

Componentes (partes en peso)	Ejemplo 2-1	Ejemplo 2-2	Ejemplo 2-3	Ejemplo 2-4	Ejemplo 2-5	Ejemplo comp. 2-1	Ejemplo comp. 2-1
Compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a)	MAEA	10	-	-	-	-	-
	MAPA	-	10	-	-	-	-
	MAEEA	-	-	-	10	-	-
	MAEGA	-	-	-	-	10	-
Compuesto simétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico	MAEM	-	-	-	-	33	-
	BAAE	-	-	-	-	-	40
Compuesto simétrico de acrilamida Monómero (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b)	MDP	15	15	15	15	15	15
	DEAA	30	5	15	15	15	-
Monómero polimerizable soluble en agua (c)	HEMA	-	15	15	15	-	-
	Agua destilada	40	40	40	40	40	40
Iniciador de la polimerización	BAPO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	CQ	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,102
	DABE	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Acelerador de polimerización	DEPT	3	3	3	3	3	3
	BHT	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Prueba de fuerza de unión (MPa)	Esmalte	17	18	17	18	19	7
	Dentina	20	20	19	18	18	10
	Esmalte	16	17	16	16	16	5
Durabilidad de enlace (MPa)	Dentina	18	18	17	16	15	7
	Estado mezclado de componentes	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Malo

Tabla 4

Componentes	Contenido (partes por peso t)
Bis-GMA	40
HEMA	40
NPGDMA	20
CQ	0,6
BAPO	0,5
DABE	2
R972	6
Ar380	1,5

5 Tal como se muestra en la tabla 3, las imprimaciones (Ejemplos 2-1 a 2-5) como ejemplos del adhesivo dental de acuerdo con la presente invención exhibieron una fuerza de unión de 15 MPa o más y una durabilidad de la unión de 15 MPa o más para el esmalte y la dentina. La tabla 3 muestra que las imprimaciones como ejemplos del adhesivo dental según la presente invención tenían una homogeneidad muy alta. Por otro lado, La tabla 3 muestra que la imprimación (Ejemplo comparativo 2-1) que no contiene el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) de la presente invención, sino que contiene un compuesto simétrico de metacrilamida-éster de ácido metacrílico MAEM que tiene dos grupos polimerizables, uno de los cuales es un grupo éster de ácido metacrílico y el otro es un grupo metacrilamida como un grupo amida secundario, no tenía adherencia tanto para el esmalte como para la dentina. Asimismo, la imprimación (Ejemplo comparativo 2-2) que contenía un compuesto simétrico de acrilamida BAAE en lugar del compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) tenía poca compatibilidad con otros componentes y la composición resultante no era homogénea. Además, esta imprimación tenía una fuerza de unión de 10 MPa o menos y una durabilidad de unión de 10 MPa o menos tanto para el esmalte como para la dentina. En particular, la durabilidad de la unión fue de 7 MPa o menos tanto para el esmalte como para la dentina.

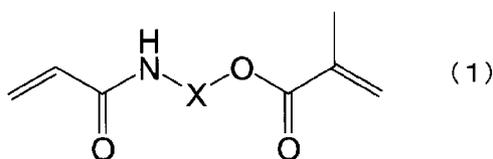
Aplicabilidad industrial

20 El adhesivo dental de acuerdo con la presente invención se puede usar en diversos materiales adhesivos dentales tales como una imprimación y un material de unión y se puede usar de manera particularmente adecuada como material de unión de una parte.

REIVINDICACIONES

1. Un adhesivo dental que comprende:

- 5 un compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a);
 un monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) y
 un monómero polimerizable soluble en agua (c), en donde
 el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) está representado por la siguiente fórmula
 10 general (1):



- 15 en donde X es un grupo alifático C₁ a C₆ lineal o ramificado, opcionalmente sustituido, o un grupo aromático
 opcionalmente sustituido, el grupo alifático está opcionalmente interrumpido por al menos un grupo de enlace
 seleccionado entre el grupo que consiste en -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -NR¹-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-, -CO-O-NR¹-, -
 OCO-NR¹- y -NR¹-CO- NR¹- y R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alifático C₁ a C₆ lineal o ramificado,
 opcionalmente sustituido.

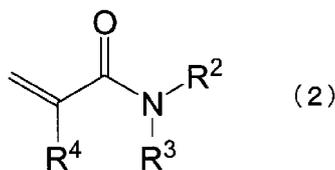
20 2. El adhesivo dental según la reivindicación 1, en donde X es un grupo alifático C₁ a C₄ lineal o ramificado,
 opcionalmente sustituido.

3. El adhesivo dental según la reivindicación 1 o 2, en donde X es un grupo alifático C₂ a C₄ lineal o ramificado,
 opcionalmente sustituido y R¹ es un átomo de hidrógeno.

25 4. El adhesivo dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además un
 monómero polimerizable reticulable hidrófobo (d).

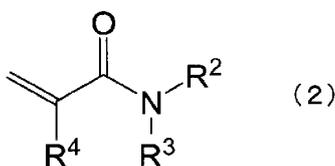
5. El adhesivo dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el monómero polimerizable
 (met)acrílico que contiene un grupo ácido (b) es un monómero polimerizable (met)acrílico que contiene un grupo
 30 fosfato.

6. El adhesivo dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el monómero polimerizable
 soluble en agua (c) comprende al menos uno seleccionado entre grupo que consiste en un compuesto de
 (met)acrilamida monofuncional (c-1), (met)acrilato de 2-hidroxiethyl, (met)acrilato de 2,3-dihidroxi-propilo y diacetona
 (met)acrilamida, el compuesto monofuncional (met)acrilamida (c-1) está representado por la siguiente fórmula general
 35 (2):



40 en donde R² y R³ son cada uno independientemente un grupo alquilo C₁ a C₃, lineal o ramificado, opcionalmente
 sustituido y R⁴ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

7. El adhesivo dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el monómero polimerizable
 soluble en agua (c) es un compuesto de (met)acrilamida monofuncional (c-1) representado por la siguiente fórmula
 45 general (2):



en donde R² y R³ son cada uno independientemente un grupo alquilo C₁ a C₃, lineal o ramificado, opcionalmente

sustituido y R⁴ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

- 5 8. El adhesivo dental de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde una relación en peso entre el monómero polimerizable soluble en agua (c) y el compuesto asimétrico de acrilamida-éster de ácido metacrílico (a) es de 10:1 a 1:10.