

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 494**

51 Int. Cl.:

C08F 220/26 (2006.01)

A61K 6/00 (2010.01)

C08F 2/04 (2006.01)

C08F 4/40 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2008 PCT/JP2008/050399**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2008 WO08090784**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2008 E 08703260 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 2110392**

54 Título: **Composición dividida de tipo redox curada**

30 Prioridad:

23.01.2007 JP 2007012740

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

27.11.2020

73 Titular/es:

KURARAY NORITAKE DENTAL INC. (100.0%)

1621, Sakazu

Kurashiki-shi Okayama 710-0801, JP

72 Inventor/es:

TAKEI, MITSURU;

NAKAYAMA, HIDEKI y

SHINODA, HIROKI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

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

ES 2 796 494 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición dividida de tipo redox curada

La presente invención se refiere a una composición dividida de tipo redox curada.

5 Se ha usado un material adhesivo para reparar/curar un material humectante que contiene humedad (en lo sucesivo denominado simplemente "material humectante") tal como un tejido duro biológico de un diente, un hueso o similar. Como el material adhesivo usado para un material humectante, se usa ampliamente una composición curable a base de resina que incluye un monómero radical, un iniciador de polimerización y similares.

10 Con respecto a la composición curable a base de resina, se han hecho dos tipos de propuestas divididas aproximadamente de manera convencional para mejorar la adhesividad a un material humectante y a un tejido duro biológico en particular. Específicamente, una de las propuestas se hace con respecto a un monómero radical que incluye un grupo ácido con la intención de mejorar la interacción química/física con una matriz de un diente, un hueso o similar a adherir (véase, por ejemplo, el documento de patente 1), y la otra propuesta se hace con respecto a un iniciador de polimerización con la intención de curar poliméricamente eficientemente, sobre un tejido duro biológico, una composición curable que incluye un monómero radical que tiene un grupo ácido (véase, por ejemplo, el documento
15 de patente 2)

Cuando una composición curable a base de resina se adhiere a un material humectante, en muchos casos no se puede lograr una resistencia de unión suficiente debido a la inhibición del curado causada por el oxígeno presente en la interfaz de adhesión. Dicha inhibición del curado se produce gravemente, particularmente cuando una composición curable se adhiere a la dentina de un diente o un hueso que incluye una gran cantidad de oxígeno.

20 Por lo tanto, para acelerar la reacción de polimerización de curado mientras se suprime la inhibición de curado derivada del oxígeno incluido en un material humectante, se ha propuesto el uso de un iniciador de polimerización redox que incluye un catalizador (un agente oxidante) y un acelerador (un agente reductor). Como acelerador, un compuesto reductor que incluye azufre se considera particularmente prometedor (véanse, por ejemplo, los documentos de patente 3 y 4).

25 El documento de patente 3 propone una composición polimérica acuosa de tipo redox curada compuesta de una primera parte que incluye etanol, sulfito, amina terciaria y similares que contienen agua y una segunda parte que incluye un monómero líquido de radicales libres y un catalizador. Además, el documento de patente 4 propone una composición adhesiva dental acuosa de tipo redox curada compuesta de una primera parte que incluye un compuesto de fósforo polimérico, un catalizador de polimerización y un diluyente, una segunda parte que incluye etanol acuoso,
30 un compuesto de azufre y una amina terciaria y una tercera parte incluyendo etanol acuoso y una sal metálica soluble tal como FeCl_3 . Dicha composición curable acuosa dividida de tipo redox curada se usa con las partes divididas mezcladas en una mezcla antes de su uso.

35 Las composiciones curables acuosas de tipo redox curadas descritas en los documentos de patente 3 y 4 tienen, sin embargo, un problema antinómico. Específicamente, cuando se aumenta la cantidad del acelerador, como el sulfito o la amina terciaria para aumentar la resistencia de la unión a un material humectante, la reacción redox (la reacción de oxidación-reducción) se produce tan rápidamente que el tiempo de funcionamiento es extremadamente corto para uso práctico. Por el contrario, cuando se reduce la cantidad de acelerador para asegurar el tiempo necesario para una operación de adhesión, no se puede lograr un curado suficiente y la resistencia de unión a un material humectante es baja.

40 Es una composición curable no acuosa de tipo redox curada descrita en el documento de patente 5 que supera el problema antinómico mencionado anteriormente de las composiciones curables acuosas tipo redox curada descrita en los documentos de patente 3 y 4. La composición curable no acuosa de tipo redox curada incluye un monómero radical líquido, un peróxido orgánico y un compuesto reductor soluble en agua en polvo con el compuesto reductor soluble en agua en polvo disperso en el monómero radical líquido. Ejemplos específicos del compuesto reductor
45 soluble en agua en polvo se describen como polvos de sulfito, hidrogenosulfito, piro-sulfito, tiosulfito, tionato y ditionito (véase el documento de patente 5, párrafo [0038]). Según la descripción del documento de patente 5, la inhibición de la polimerización causada por el oxígeno incluido en un material humectante es un fenómeno que ocurre no dentro de una composición curable sino en una interfaz de adhesión entre la composición curable y el material humectante, y por lo tanto, cuando la composición mencionada anteriormente es empleada, la reacción redox puede acelerarse selectivamente simplemente en la interfaz de adhesión donde se produce la inhibición de la polimerización, lo que da
50 como resultado una mejora de la resistencia de la unión al material humectante sin reducir en gran medida el tiempo de funcionamiento.

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 53-67740

Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 45-29195

55 Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 57-168903

Documento de patente 4: Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 58-125710

Documento de Patente 5: WO2006/016545

El documento JPS63-250310 A describe una composición adhesiva dental.

El documento US 2003/018098 A1 describe composiciones y kits dentales de múltiples partes.

5 La composición curable no acuosa de tipo redox curada descrita en el documento de patente 5 ha superado el problema antinómico de la composición curable acuosa de tipo redox curada convencional dispersando el compuesto reductor soluble en agua en polvo en el monómero radical líquido. Sin embargo, a través de los exámenes realizados por los presentes inventores se ha descubierto que esta composición curable no acuosa de tipo redox curada debería mejorarse aún más en su durabilidad de la unión en la aplicación a un material de reparación de la corona del diente, tal como un metal, porcelana, cerámica o una sustancia curada de resina compuesta aunque exhibe una alta durabilidad de la unión en la aplicación a un material humectante como un diente o un hueso.

10 Por consiguiente, los presentes inventores han estudiado seriamente para superar este problema, dando como resultado que una composición tipo redox curada que exhibe alta adhesividad y alta durabilidad de la unión no solo en la aplicación a un material humectante como un diente o un hueso sino también en la aplicación a un material de reparación de la corona del diente, como un metal o porcelana, se puede obtener utilizando un agente reductor específico como agente reductor de un catalizador redox y empleando una composición específica.

15 La presente invención se diseñó sobre la base del hallazgo mencionado anteriormente, y un objeto de la invención es proporcionar una composición dividida de tipo redox curada capaz de asegurar el tiempo necesario para una operación de adhesión y exhibir una alta resistencia de unión no solo en la etapa inicial de adhesión pero también durante un largo período de tiempo a partir de entonces en la aplicación a un material humectante, así como a un material de reparación de la corona del diente.

20 La presente invención y sus realizaciones se definen en las reivindicaciones.

25 La presente invención proporciona una composición tipo redox curada capaz de asegurar el tiempo necesario para una operación de adhesión y que exhibe una alta resistencia de la unión, no solo en la etapa inicial de adhesión, sino también durante un largo período de tiempo posterior en la aplicación a un material humectante tal como un diente o un hueso, así como un material de reparación de la corona del diente, como un metal o porcelana. La razón es la siguiente:

30 Dado que la inhibición de la polimerización es causada por el oxígeno en la interfaz de adhesión entre una composición de tipo redox curada y un material humectante, la curabilidad de la polimerización es menor en la interfaz de adhesión que dentro de la composición. En una composición curable acuosa convencional, cuando se disuelve una gran cantidad de compuesto reductor soluble en agua en la composición curable acuosa para mejorar la curabilidad por polimerización lograda en la interfaz de adhesión, la curabilidad por polimerización dentro de la composición, que no necesita mejorarse, es simultáneamente mejorada, y por lo tanto, el tiempo de curado de toda la composición se acorta, resultando en una dificultad para asegurar el tiempo necesario para una operación de adhesión. Alternativamente, en la composición curable acuosa convencional, cuando la cantidad de composición reductora soluble en agua que se disuelve en la composición curable acuosa se reduce para asegurar el tiempo necesario para una operación de adhesión, es difícil lograr suficiente adhesividad a un material humectante y particularmente a un tejido duro biológico como la dentina que incluye una gran cantidad de oxígeno. Por el contrario, en la presente composición, un sulfato aromático (d) existente en la interfaz de adhesión se disuelve en agua presente en la superficie de un material humectante debido a su solubilidad en agua. Dado que el sulfato aromático (d) disuelto en el agua y un agente oxidante (b) disuelto en un primer monómero radical están ambos en un estado disuelto, se encuentran entre sí con mucha frecuencia en un estado de molécula. En otras palabras, una reacción de generación de radicales (una reacción redox) causada en la interfaz de adhesión, que se realiza mínimamente por la naturaleza debido a la inhibición de la polimerización derivada del oxígeno incluido en un material humectante, se realiza fácilmente. Por lo tanto, la presente composición exhibe alta resistencia de unión a un material humectante que incluye oxígeno. Por otro lado, dentro de la presente composición, el sulfato aromático (d) dispersado en una segunda parte no se disuelve en una disolución mixta (es decir, una disolución mixta de una primera parte y la segunda parte) inmediatamente después de mezclar las dos partes, pero se disuelve gradualmente en la disolución mixta y, por lo tanto, la reacción de generación de radicales no comienza durante un tiempo después de la mezcla. En consecuencia, se puede asegurar el tiempo necesario para una operación de adhesión (es decir, un tiempo de funcionamiento). Además, la presente composición exhibe una alta durabilidad de la unión. La razón se presume de la siguiente manera: dado que el sulfinato aromático se disuelve en la disolución mezclada después de la mezcla, incluso si una porción excesiva sin reaccionar del sulfinato aromático se exuda de una sustancia curada después del curado, no produce un gran espacio dentro de la sustancia curada. Esta parece ser la razón por la cual la presente composición exhibe una alta resistencia mecánica de una capa adhesiva y exhibe una alta durabilidad de la unión cuando se aplica a un material de reparación de la corona del diente como un metal, porcelana, cerámica o una sustancia curada de resina compuesta en comparación con la composición curable no acuosa de tipo redox curada descrita en el documento de patente 5, que usa, como agente reductor, una sal metálica inorgánica tal como sulfito de sodio no disuelto en la composición pero dispersada en forma

de polvo después de mezclar. En la descripción anterior, la dispersión del sulfito aromático o la sal metálica inorgánica significa un estado en el que al menos una parte del sulfito aromático o la sal metálica inorgánica está presente en forma sólida en la composición, y su disolución significa un estado en el que se mezcla con un monómero en una fase líquida dentro de la composición.

- 5 La composición de tipo redox curada de la invención es un tipo dividido compuesto por una primera parte y una segunda parte. En la primera parte, al menos un agente oxidante (b) se disuelve en un primer monómero radical que incluye un monómero radical (a) que tiene un grupo ácido y/o un grupo hidrófilo.

10 El monómero radical (a) que tiene un grupo ácido y/o un grupo hidrófilo se polimeriza a través de una reacción de polimerización radical seguida por un iniciador de polimerización redox. El monómero radical (a) que tiene un grupo ácido y/o un grupo hidrófilo tiene el efecto de disolver un sulfonato aromático (d) incluido en la segunda parte que se describe más adelante.

15 Un ejemplo del monómero radical que tiene un grupo ácido es un monómero radical que tiene al menos un grupo ácido, como un grupo fosfórico, un grupo pirofosfórico, un grupo tiosfosfórico, un grupo fosfónico, un grupo sulfónico o un grupo carboxílico, y al menos un grupo polimérico radical (es decir, un grupo insaturado polimerizable por radicales), tal como un grupo acrililo, un grupo metacrililo, un grupo vinilo o un grupo estireno. El monómero radical (a) que tiene un grupo ácido tiene una función de descalcificación para mejorar la afinidad con un adherente. Los ejemplos específicos del monómero radical (a) que tiene un grupo ácido son los siguientes, en los que se usa una palabra "(met)acrilo" como término genérico para metacrilo y acrililo:

20 Ejemplos del monómero que tiene un grupo fosfórico son 2-(met)acriloiloxietil dihidrógeno fosfato, 3-(met)acriloiloxipropil dihidrógeno fosfato, 4-(met)acriloiloxibutil dihidrógeno fosfato, 5-(met)acriloiloxipentil dihidrógeno fosfato, 6-(met)acriloiloxihexil dihidrógeno fosfato, 7-(met)acriloiloxiheptil dihidrógeno fosfato, 8-(met)acriloiloxioctil dihidrógeno fosfato, 9-(met)acriloiloxinil dihidrógeno fosfato, 10-(met)acriloiloxdecil dihidrógeno fosfato, 11-(met)acriloiloxiundecil dihidrógeno fosfato, 12-(met)acriloiloxidodecil dihidrógeno fosfato, 16-(met)acriloiloxihexadecil dihidrógeno fosfato, 20-(met)acriloiloxiicosil dihidrógeno fosfato, bis[2-(met)acriloiloxietil] hidrógeno fosfato, bis[4-(met)acriloiloxibutil] hidrógeno fosfato, bis[6-(met)acriloiloxihexil] hidrógeno fosfato, bis[8-(met)acriloiloxioctil] hidrógeno fosfato, bis[9-(met)acriloiloxinil] hidrógeno fosfato, bis[10-(met)acriloiloxidecil] hidrógeno fosfato, 1,3-di(met)acriloiloxipropil dihidrógeno fosfato, 2-(met)acriloiloxietilfenil hidrógeno fosfato, 2-(met)acriloiloxietil-2-bromoetil hidrógeno fosfato, bis[2-(met)acriloiloxi-(1-hidroximetil)etil] hidrógeno fosfato y cloruros de ácido, sales de metales alcalinos y sales de amonio de los mismos.

30 Ejemplos del monómero que tiene un grupo pirofosfórico son bis[2-(met)acriloiloxietil] pirofosfato, bis[4-(met)acriloiloxibutil] pirofosfato, bis[6-(met)acriloiloxihexil] pirofosfato, bis[8-(met)acriloiloxioctilo] pirofosfato, bis[10-(met)acriloiloxidecil] pirofosfato y cloruros ácidos, sales de metales alcalinos y sales de amonio de los mismos.

35 Ejemplos del monómero que tiene un grupo tiosfosfórico son 2-(met)acriloiloxietil dihidrógeno tiosfosfato, 3-(met)acriloiloxipropil dihidrógeno tiosfosfato, 4-(met)acriloiloxibutil dihidrógeno tiosfosfato, 5-(met)acriloiloxipentil dihidrógeno tiosfosfato, 6-(met)acriloiloxihexil dihidrógeno tiosfosfato, 7-(met)acriloiloxiheptil dihidrógeno tiosfosfato, 8-(met)acriloiloxioctil dihidrógeno tiosfosfato, 9-(met)acriloiloxonil dihidrógeno tiosfosfato, 10-(met)acriloiloxidecil dihidrógeno tiosfosfato, 11-(met)acriloiloxiundecil dihidrógeno tiosfosfato, 12-(met)acriloiloxidodecil dihidrógeno tiosfosfato, 16-(met)acriloiloxihexadecil dihidrógeno tiosfosfato, 20-(met)acriloiloxicosil dihidrógeno tiosfosfato y cloruros ácidos, sales de metales alcalinos y sales de amonio de los mismos.

40 Ejemplos del monómero que tiene un grupo fosfónico son 2-(met)acriloiloxietilfenilfosfonato, 5-(met)acriloiloxipentil-3-fosfonoproponato, 6-(met)acriloiloxihexil-3-fosfonoproponato, 10-(met)acriloiloxdeciloprofonato-3-fosfonato, 6-(met)acriloiloxihexil-3-fosfonoacetato, 10-(met)acriloiloxdecil-3-fosfonoacetato y cloruros ácidos, sales de metales alcalinos y sales de amonio de los mismos.

45 Ejemplos del monómero que tiene un grupo sulfónico son 2-(met)acrilamida-2-metilpropano sulfonato, ácido estirenosulfónico y 2-sulfoetil(met)acrilato.

Ejemplos del monómero que tiene un grupo carboxílico son un monómero que tiene un grupo carboxilo en una molécula y un monómero que tiene una pluralidad de grupos carboxilo en una molécula.

50 Los ejemplos del monómero que tiene un grupo carboxilo en una molécula son ácido (met)acrílico, N-(met)acriloilglicina, N-(met)acriloil aspartato, ácido N-(met)acriloil-5-amino-salicílico, O-(met)acriloil tirosina, ácido N-(met)acriloil tirosina, ácido N-(met)acriloilfenilalanina, ácido N-(met)acriloil-p-aminobenzoico, ácido N-(met)acriloil-o-aminobenzoico, ácido p-vinilbenzoico, ácido 2-(met)acriloiloxibenzoico, ácido 3-(met)acriloiloxibenzoico, ácido 4-(met)acriloiloxibenzoico, ácido N-(met)acriloil-5-aminosalicílico, ácido N-(met)acriloil-4-aminosalicílico y haluros de ácido de ellos.

55 Ejemplos del monómero que tiene una pluralidad de grupos carboxilo en una molécula son 2-(met)acriloiloxietil dihidrógeno succinato, 2-(met)acriloiloxietil hidrógeno ftalato, 2-(met)acriloiloxietil hidrógeno malato, ácido 6-(met)acriloiloxhexano-1,1-dicarboxílico, ácido 9-(met)acriloiloxinonano-1,1-dicarboxílico, ácido 10-(met)acriloiloxidecano-1,1-dicarboxílico, ácido 11-(met)acriloiloxundecano-1,1-dicarboxílico, ácido 12-

(met)acrililoxidodecano-1,1-dicarboxílico, ácido 13-(met)acrililoxitridecano-1,1-dicarboxílico, trimelitato de 4-(met)acrililoxietilo, anhídrido de trimelitato de 4-(met)acrililoxietilo, trimelitato de 4-(met)acrililoxibutilo, trimelitato de 4-(met)acrililoxihexilo, trimelitato de 4-(met)acrililoxidecilo, 2-(met)acrililoxietil-3'-(met)acrililoxi-2'-(3,4-dicarboxibenzoilo) propil succinato, y anhídridos y haluros de ácido de los mismos.

- 5 Entre los monómeros radicales mencionados anteriormente que tienen un grupo ácido, 10-(met)acrililoxidecil dihidrógeno fosfato, 1,3-di(met)acrililoxipropil dihidrógeno fosfato, 2-(met)acrililoxietil dihidrógeno fosfato, anhídrido de trimelitato 4-(met)acrililoxietil, trimelitato de 4-(met)acrililoxietilo, 2-(met)acrilamida-2-metilpropano sulfonato y ácido 11-(met)acrililoxiundecano-1,1-dicarboxílico se usan preferiblemente porque exhiben una alta fuerza de unión cuando se usan como adhesivo dental y el tiempo de funcionamiento puede ajustarse con el sulfato aromático (d)
- 10 incluido en la segunda parte y dejar que se disuelva en el tiempo deseado al mezclar la primera parte y la segunda parte. Uno de estos monómeros radicales que tiene un grupo ácido puede usarse individualmente o una pluralidad de ellos puede usarse juntos.

- Un ejemplo del monómero radical que tiene un grupo hidrófilo es un monómero radical que tiene un grupo hidroxilo. Ejemplos específicos del monómero radical que tiene un grupo hidroxilo son (met)acrilato que tiene un grupo hidroxilo tal como 2-hidroxietil (met)acrilato, 2- o 3-hidroxipropil (met)acrilato, 4-hidroxibutil (met)acrilato, 5-hidroxipentil (met)acrilato, 6-hidroxihexil (met)acrilato, 10-hidroxidecil (met)acrilato, de 1,2 o 1,3 o 2,3-dihidroxipropano (met)acrilato, di(met)acrilato de glicerol, 1,2-bis[3-(met)acrililoxi-2-hidroxipropiloxi]etano, mono(met)acrilato de dietilenglicol, mono(met)acrilato de trietilenglicol, mono(met)acrilato de tetraetilenglicol, mono(met)acrilato de pentaetilenglicol, mono(met)acrilato de polietilenglicol, mono(met)acrilato de dipropilenglicol o mono(met)acrilato de polipropilenglicol;
- 15 (met)acrilamida que tiene un grupo hidroxilo tal como N-metilol (met)acrilamida, N-(2-hidroxietil) (met)acrilamida, N-(3-hidroxipropil) (met)acrilamida, N-(4-hidroxibutilo) (met)acrilamida, N-(5-hidroxipentil) (met)acrilamida, N-(6-hidroxihexil) (met)acrilamida, N-(10-hidroxidecil) (met)acrilamida, N-(met)acrilil-1,2 -dihidroxipropilamina, N-(met)acrilil-1,3-dihidroxipropilamina o N-(met)acrilil-2,3-dihidroxipropilamina; y un producto de adición de glicidil (met)acrilato (GMA) y poliol alifático o aromático (incluyendo fenol), tal como 2-hidroxil-3-fenoxipropil (met)acrilato, 2-
- 20 hidroxil-3-naftoxipropil (met)acrilato o diglicidil (met)acrilato de bisfenol A.

- Entre los monómeros radicales que tienen un grupo hidroxilo, diglicidil (met)acrilato de bisfenol A, 2-hidroxietil (met)acrilato, di(met)acrilato de glicerol y 1,2-bis[3-(met)acrililoxi-2-hidroxipropiloxi]etano se usan preferiblemente porque exhiben una alta afinidad con la dentina y una alta fuerza de unión cuando se usan como adhesivo dental y el tiempo de funcionamiento se puede ajustar con el sulfato aromático (d) incluido en la segunda parte y se deja disolver
- 30 en el tiempo deseado al mezclar la primera parte y la segunda parte. Uno de estos monómeros radicales que tiene un grupo hidroxilo puede usarse individualmente o una pluralidad de ellos puede usarse juntos.

- El primer monómero radical incluye el monómero radical (a) que tiene un grupo ácido y/o un grupo hidrófilo. El contenido en el primer monómero radical del monómero radical (a) que tiene un grupo ácido y/o un grupo hidrófilo es preferiblemente del 1 al 100% en peso porque un tiempo de funcionamiento puede ajustarse con el sulfato aromático (d) incluido en la segunda parte que se deja disolver en el tiempo deseado al mezclar la primera parte y la segunda parte, y es más preferiblemente del 3 al 85% en peso y lo más preferiblemente del 5 al 70% en peso. Cuando el contenido del monómero radical (a) que tiene un grupo ácido y/o un grupo hidrófilo es inferior al 1% en peso, la fuerza de unión de una composición resultante a un material humectante puede ser baja.
- 35

- Uno de los monómeros radicales (a) mencionados anteriormente que tiene un grupo ácido y/o un grupo hidrófilo puede usarse individualmente, pero cualquiera de los monómeros radicales que tienen un grupo ácido y cualquiera de los monómeros radicales que tienen un grupo hidrófilo se usan preferiblemente juntos porque de este modo, se puede lograr la fuerza de unión cuando se usa como adhesivo dental. La relación entre estos monómeros radicales usados juntos no se especifica particularmente y puede establecerse de manera apropiada teniendo en cuenta la curabilidad de una composición resultante y similares.
- 40

- El primer monómero radical puede incluir, además del monómero radical (a) que tiene un grupo ácido y/o un grupo hidrófilo, un monómero radical que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo en la medida en que los efectos de la invención no se echen a perder. Los ejemplos específicos del monómero radical que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo son los descritos a continuación como ejemplos de un monómero radical que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo.
- 45

- Ejemplos del agente oxidante (b) a disolver en el primer monómero radical son un peróxido orgánico, un compuesto azoico, un compuesto de boro orgánico, un peróxido inorgánico y una sal metálica. Ejemplos del peróxido orgánico son peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, peroxicetales, peróxidos de cetona e hidroperóxidos. Ejemplos específicos de los peróxidos de diacilo son peróxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo y peróxido de m-toluilo. Ejemplos específicos de los peroxiésteres son t-butil peroxibenzoato, bis-t-butil peroxiisoftalato, 2,5-dimetil-2,5-bis(benzoilperoxi)hexano, t-butilperoxi-2-etilhexanoato y t-butilperoxi isopropil carbonato. Ejemplos específicos de los peróxidos de dialquilo son peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo y peróxido de lauroilo. Ejemplos específicos de los peroxicetales son 1,1-bis(t-butilperoxi)3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano y 1,1-bis(t-hexilperoxi)ciclohexano. Ejemplos específicos de los peróxidos de cetona son peróxido de metil etil cetona, peróxido de ciclohexanona y peróxido de acetoacetato de metilo. Ejemplos específicos de los hidroperóxidos son hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno y peróxido de p-diisopropilbenceno.
- 50
- 55
- 60

Ejemplos del compuesto azo son azobisisobutironitrilo y azobisisobutirovaleronitrilo. Ejemplos del compuesto de boro orgánico son trialkil boro y un óxido parcial de trialkil boro. Ejemplos del peróxido inorgánico son peróxido de sodio, peróxido de potasio, peróxido de aluminio y peróxido de amonio. Ejemplos de la sal metálica son una sal de cobalto (III), una sal de hierro (III), una sal de cobre (II) y una sal de anión permanganato.

5 El contenido del agente oxidante (b) en la primera parte es preferiblemente de 0,01 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso del primer monómero radical desde el punto de vista de la curabilidad de una composición resultante. Cuando el contenido es inferior a 0,01 partes en peso, se comprende que la resistencia mecánica de una sustancia curada puede ser baja y que la resistencia de la unión puede ser baja. Por otro lado, también cuando el contenido excede las 10 partes en peso, se aprecia que la resistencia de la unión puede ser baja.

10 En la segunda parte, al menos el sulfinato aromático (d) se dispersa en el segundo monómero radical que incluye el monómero radical (c) que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo.

El monómero radical (c) que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo se polimeriza a través de una reacción de polimerización radical seguida por un iniciador de polimerización redox.

15 El monómero utilizado en la segunda parte se limita al monómero que no tiene un grupo ácido ni un grupo hidrófilo por la siguiente razón: el sulfinato aromático (d) se disuelve fácilmente en un monómero que tiene un grupo ácido o un grupo hidrófilo y, por lo tanto, el sulfato aromático (d) no se puede dispersar en la segunda parte, pero se produce una reacción de generación de radicales inmediatamente después de mezclar la primera parte y la segunda parte, y por lo tanto, no se puede asegurar un tiempo para una operación de adhesión.

20 Ejemplos de un monómero radical que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo son un éster de ácido carboxílico tal como ácido α -cianoacrílico, ácido (met)acrílico, acrilato α -halogenado, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido sórbico, ácido maleico o ácido itacónico, (met)acrilamida y un derivado del mismo, ésteres vinílicos, éteres vinílicos, un derivado mono-N-vinílico y un derivado de estireno. Entre ellos, se puede usar éster (met)acrílico.

25 A continuación se describen ejemplos específicos de un monómero radical que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo. A continuación, un monómero que tiene un doble enlace de olefina se menciona como un monómero monofuncional, un monómero que tiene dos enlaces dobles de olefina se menciona como un monómero bifuncional y un monómero que tiene tres o más enlaces dobles de olefina se menciona como un monómero trifuncional o multifuncional:

Monómeros monofuncionales:

30 metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, isopropil (met)acrilato, butil (met)acrilato, isobutil (met)acrilato, bencil (met)acrilato, lauril (met)acrilato, 2,3-dibromopropil (met)acrilato, 3-(met)acriloiloxipropiltrimetoxisilano, 11-(met)acriloiloxiundeciltrimetoxisilano y (met)acrilamida

Monómeros bifuncionales:

35 di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, 2,2-bis[4-(met)acriloiloxietoxifenil]propano, 2,2-bis[4-(met)acriloiloxipolietoxifenil]propano y [2,2,4-trimetilhexametileno bis(2-carbamoiloxietil)] di(met)acrilato

Monómeros tri- o multifuncionales:

tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloletano, N,N'-(2,2,4-trimetilhexametileno) bis[2-(aminocarboxi)propano-1,3-diol]tetra(met)acrilato y 1,7-diacriloiloxi-2,2,6,6-tetra(met)acriloiloximetil-4-oxiheptano

40 Entre los monómeros radicales mencionados que no tienen ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo, 2,2-bis[4-(met)acriloiloxipolietoxifenil]propano, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, [2,2,4-trimetilhexametilen] bis(2-carbamoiloxietil) di(met)acrilato, tetra(met)acrilato de N,N'-(2,2,4-trimetilhexametilen) bis[2-(aminocarboxi)propano-1,3-diol] y di(met)acrilato de 1,10-decanodiol pueden usarse desde el punto de vista de la resistencia mecánica y la propiedad de manipulación en uso como adhesivo dental.

45 El monómero radical (c) que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo es un monómero radical que tiene dos o más grupos poliméricos radicales y se selecciona del grupo que consiste en 2,2-bis[4-(met)acriloiloxipolietoxifenil]propano, di(met)acrilato de neopentil glicol, tetra(met)-acrilato de N,N'-(2,2,4-trimetilhexametilen) bis[2-(aminocarboxi)propano-1,3-diol] y di(met)acrilato de 1,10-decanodiol.

50 Uno de los monómeros radicales (c) que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo puede usarse individualmente, pero una pluralidad de ellos se usa preferiblemente juntos. Cuando una pluralidad de ellos se usa juntos, se emplea una combinación apropiada en consideración de la resistencia mecánica, la propiedad de manipulación y la transparencia de una composición resultante.

El segundo monómero radical incluye el monómero radical (c) que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo. El contenido en el segundo monómero radical del monómero radical (c) que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo es del 70 al 100% en peso. Cuando el contenido es inferior al 40% en peso, un tiempo utilizable para realizar una operación de adhesión con una composición resultante (es decir, el tiempo de funcionamiento) puede ser corto.

- 5 El segundo monómero radical puede incluir, además del monómero radical (c) que no tiene un grupo ácido ni un grupo hidrófilo, un monómero radical que tiene un grupo hidrófilo siempre que los efectos de la invención no se estropeen. Los ejemplos específicos del monómero radical que tiene un grupo hidrófilo son los mencionados como ejemplos específicos del monómero radical (a) a incluir en el monómero radical de la primera parte.

- 10 El sulfinato aromático (d) dispersado en el segundo monómero radical es un componente reductor del iniciador de la polimerización redox. Ejemplos del sulfinato aromático (d) son sal de litio, sal de sodio, sal de potasio, sal de rubidio, sal de cesio, sal de magnesio, sal de calcio, sal de estroncio, sal de hierro, sal de cobre, sal de zinc, sal de amonio, sal de tetrametilamonio y sal de tetraetil amonio de ácido bencenosulfínico, ácido p-toluenosulfínico, ácido o-toluenosulfínico, ácido etilbencenosulfínico, ácido decilbencenosulfínico, ácido dodecilbencenosulfínico, ácido 2,4,6-trimetilbencenosulfínico, 2,4,6-triisopropilbencenosulfínico, ácido clorobencenosulfínico, ácido naftalenosulfínico, o similares. Entre ellos, se prefieren la sal de litio, la sal de sodio, la sal de potasio, la sal de magnesio o la sal de calcio del ácido 2,4,6-trimetilbencenosulfínico y el ácido 2,4,6-triisopropilbencenosulfínico desde el punto de vista de la curabilidad y la estabilidad al almacenamiento de un producto resultante la composición, y la sal de litio, la sal de sodio, la sal de potasio, la sal de magnesio o la sal de calcio del ácido 2,4,6-triisopropilbencenosulfínico es más preferida.

- 20 El sulfinato aromático (d) tiene preferiblemente solubilidad en agua a una temperatura ordinaria (de 25 °C) de 1 mg/100 ml o más. Cuando la solubilidad es inferior a 1 mg/100 ml, en la aplicación de la presente composición a un material humectante, el sulfato aromático (d) no se disuelve suficientemente en el agua presente en la superficie del material humectante, y como resultado, la curabilidad de la polimerización en la interfaz de adhesión no se puede mejorar.

- 25 El sulfinato aromático (d) tiene un diámetro medio de partícula preferiblemente de 500 µm o menos y más preferiblemente de 100 µm o menos porque se precipita fácilmente cuando el diámetro de partícula es grande. Sin embargo, cuando el diámetro medio de partícula es demasiado pequeño, el área superficial específica del polvo puede ser tan grande que la propiedad de manipulación de la segunda parte puede degradarse y, por lo tanto, el diámetro medio de partícula es preferiblemente de 0,01 µm o más. Específicamente, el diámetro medio de partícula del sulfinato aromático (d) es preferiblemente de 0,01 a 500 µm y más preferiblemente de 0,01 a 100 µm.

- 30 El sulfato aromático (d) puede estar en cualquiera de varias formas, incluyendo una forma esférica, una forma de aguja, una forma de placa y una forma triturada, y su forma no se especifica particularmente. El sulfinato aromático (d) puede prepararse por cualquiera de los métodos conocidos que incluyen un método de molienda y un método de liofilización.

- 35 El contenido del sulfato aromático (d) en la segunda parte es preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso, más preferiblemente de 0,2 a 15 partes en peso y lo más preferiblemente de 0,5 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso del segundo monómero radical. Cuando el contenido es inferior a 0,1 partes en peso, se comprende que la resistencia de unión de una composición resultante a un material humectante puede ser baja. Por otro lado, cuando el contenido excede las 20 partes en peso, se comprende que la propiedad de manipulación de una segunda parte resultante puede degradarse.

- 40 Para ajustar el tiempo de curado de la presente composición, la segunda parte puede incluir además, como un componente de agente reductor del iniciador de polimerización redox, cualquiera de los compuestos reductores conocidos tales como amina alifática y amina aromática. Sin embargo, se debe prestar atención porque el tiempo de funcionamiento puede reducirse en gran medida cuando dicho compuesto reductor se incluye en exceso.

- 45 Ejemplos de la amina alifática son la amina alifática primaria tal como n-butilamina, n-hexilamina o n-octilamina; amina alifática secundaria tal como diisopropilamina, dibutilamina o N-metil dietanolamina; y amina alifática terciaria como N-metil dietanolamina, N-etil dietanolamina, N-n-butil dietanolamina, N-lauril dietanolamina, 2-(dimetilamino)etil (met)acrilato, di(met)acrilato de N-metil dietanolamina, di(met)acrilato de N-etil dietanolamina, tri(met)acrilato de trietanolamina, trietanolamina, trimetilamina, trietilamina o tributilamina. Entre ellos, se prefiere la amina alifática terciaria, y la N-metil dietanolamina y la trietanolamina son particularmente preferidas desde el punto de vista de la curabilidad y la estabilidad al almacenamiento de una composición resultante.

- 50 Ejemplos de la amina aromática son N,N-bis(2-hidroxiethyl)-3,5-dimetilanilina, N,N-di(2-hidroxiethyl)-p-toluidina, N,N-bis(2-hidroxiethyl)-3,4-dimetilanilina, N,N-bis(2-hidroxiethyl)-4-etilanilina, N,N-bis(2-hidroxiethyl)-4-isopropilanilina, N,N-bis(2-hidroxiethyl)-4-t-butilanilina, N,N-bis(2-hidroxiethyl)-3,5-di-isopropilanilina, N,N-bis(2-hidroxiethyl)-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, éster etílico del ácido 4-N,N-dimetilaminobenzoico, éster metílico del ácido 4-N,N-dimetilaminobenzoico, éster n-butoxi-etílico del ácido N,N-dimetilaminobenzoico, éster 2-[(met)acriloliloxi]etilico del ácido 4-N,N-dimetilaminobenzoico, 4-N,N-dimetilaminobenzofenona y 4-dimetilaminobenzoato de butilo. Entre ellos, se usan preferiblemente N,N-di(2-hidroxiethyl)-p-toluidina, éster etílico del ácido 4-N,N-dimetilaminobenzoico, éster n-

butoxiéfilico del ácido N,N-dimetilaminobenzoico y 4-N,N-dimetilaminobenzofenona porque una composición resultante puede alcanzar una alta curabilidad. Una de las aminas alifáticas mencionadas anteriormente o la amina aromática puede usarse individualmente o una pluralidad de ellas puede usarse juntas. Además, la amina alifática y la amina aromática pueden usarse juntas si es necesario.

5 Para preparar la presente composición como una composición de tipo de curado dual en la que la polimerización se inicia también mediante irradiación con luz, se puede incluir otro iniciador de fotopolimerización conocido además del iniciador de polimerización redox. Ejemplos del iniciador de fotopolimerización conocido son α -dicetonas, cetales, tioxantonas, óxidos de acilfosfina y α -aminoacetofenonas. El iniciador de fotopolimerización puede incluirse tanto en una o en la primera parte como en la segunda parte.

10 Ejemplos específicos de las α -dicetonas son alcanforquinona, bencilo y 2,3-pentanodiona.

Ejemplos específicos de los cetales son bencil dimetilcetal y bencil dietilcetal.

Ejemplos específicos de las tioxantonas son 2-clorotioxantona y 2,4-dietiltioxantona.

15 Ejemplos específicos de los óxidos de acilfosfina son óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina, óxido de dibenzoilfenilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)fenilfosfina, óxido de tris(2,4-dimetilbenzoil)fosfina, óxido de tris(2-metoxibenzoil)fosfina, óxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenilfosfina, óxido de 2,6-diclorobenzoildifenilfosfina, óxido de 2,3,5,6-tetrametilbenzoildifenilfosfina, óxido de benzoil-bis(2,6-dimetilfenil)fosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenilfosfina y un compuesto de óxido de acilfosfina soluble en agua descrito en la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 3-57916.

20 Ejemplos específicos de las α -aminoacetofenonas son 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1, 2-bencil-2-dietilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-propanona-1, 2-bencil-2-dietilamino-1-(4-morfolinofenil)-propanona-1, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-pentanona-1 y 2-bencil-2-dietilamino-1-(4-morfolinofenil)-pentanona-1.

25 Uno de estos iniciadores de fotopolimerización puede usarse individualmente o una pluralidad de ellos puede usarse juntos. El contenido del iniciador de fotopolimerización es preferiblemente de 0,01 a 10 partes en peso y más preferiblemente de 0,1 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de una suma del primer monómero radical y el segundo monómero radical.

Además, para mejorar la propiedad de fotocomposición, el iniciador de fotopolimerización puede usarse junto con un promotor de polimerización tal como amina alifática, amina aromática, un aldehído o un compuesto de tiol.

30 Los ejemplos específicos de la amina alifática y la amina aromática son los mismos que los mencionados anteriormente como los ejemplos de la amina alifática y la amina aromática.

Los ejemplos específicos del aldehído son dimetilaminobenzaldehído y tereftalaldehído.

Los ejemplos específicos del compuesto de tiol son 2-mercaptobenzoxazol, decano tiol, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y ácido tiobenzoico.

35 Uno de estos promotores de polimerización puede usarse individualmente o una pluralidad de ellos puede usarse juntos. Sin embargo, se debe prestar atención, porque cuando el promotor de polimerización se incluye en exceso, la polimerización redox se realiza en exceso para reducir en gran medida el tiempo de funcionamiento de una composición resultante.

40 La presente composición puede incluir además un relleno de vidrio para mejorar la resistencia mecánica obtenida después del curado. Como relleno de vidrio que se va a incluir, se puede usar uno o ambos rellenos de vidrio no intercambiables de iones y un relleno de vidrio intercambiable de iones. Ejemplos del relleno de vidrio no intercambiable de iones son un relleno inorgánico y un relleno compuesto. Ejemplos del relleno inorgánico son sílice; un mineral que incluye sílice como material base e incluye caolín, arcilla, mica o similares; cerámica que incluye sílice como material base e incluye Al_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , BaO , La_2O_3 , SrO_2 , CaO , P_2O_5 o similares; y vidrio tal como vidrio de lantano, vidrio de bario o vidrio de estroncio. Alternativamente, cuarzo, hidroxilapatita, alúmina, óxido de titanio, óxido de iterbio, fluoruro de iterbio, circonia, sulfato de bario o similares pueden usarse como relleno inorgánico. Los ejemplos del relleno compuesto son los que se obtienen al dispersar un relleno de vidrio que no se puede cambiar por iones en cualquiera de las resinas orgánicas, tal como metacrilato de polimetilo, poliamida, poliestireno, cloruro de polivinilo, caucho de policloropreno, caucho de nitrilo y caucho de estireno-butadieno, y uno que se obtiene al recubrir la superficie de un relleno iónico intercambiable con cualquiera de las resinas orgánicas. Un ejemplo del relleno de vidrio de intercambio iónico es el vidrio de fluoroaluminosilicato que incluye un elemento intercambiable de catión (tal como estroncio, calcio, zinc, aluminio, hierro o circonio) que tiene una valencia de dos o más que puede reaccionar con un monómero radical que tiene un grupo ácido (que es vidrio de fluoroaluminosilicato, por ejemplo, vidrio de fluoroaluminosilicato de calcio, vidrio de fluoroaluminosilicato de estroncio, vidrio de fluoroaluminosilicato de bario o vidrio de fluoroaluminosilicato de calcio y estroncio). Tal relleno puede someterse, antes de su uso, a un tratamiento de superficie con un agente de acoplamiento conocido tal como un agente de acoplamiento de silano si es necesario.

55

Los ejemplos del agente de acoplamiento son vinil trimetoxisilano, vinil trietoxisilano, vinil triclorosilano, vinil tri(β -metoxietoxi)silano, γ -(met)acriloloxipropil trimetoxisilano, γ -glicidoxipropil trimetoxisilano, γ -mercaptopropil trimetoxisilano y γ -aminopropil trietoxisilano.

5 En el caso en el que la presente composición se aplica a un tejido duro biológico, y más particularmente, a un diente, la presente composición puede incluir además un compuesto de fluoruro soluble en agua conocido que libera iones de flúor en una cantidad que no estropea la adhesividad. Ejemplos del compuesto de fluoruro soluble en agua son
10 fluoruro de litio, fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, fluoruro de rubidio, fluoruro de cesio, fluoruro de berilio, fluoruro de magnesio, fluoruro de calcio, fluoruro de estroncio, fluoruro de bario, fluoruro de zinc, fluoruro de aluminio, fluoruro de manganeso, fluoruro de cobre, fluoruro de plomo, fluoruro de plata, fluoruro de antimonio, fluoruro de cobalto, fluoruro de bismuto, fluoruro de berilio, fluoruro de estaño, fluoruro de plata diamínica, monofluorofosfato de sodio, fluoruro de titanio y potasio, fluoruro de estannato y fluorosilicato. Uno de estos compuestos de fluoruro solubles en agua puede usarse individualmente o una pluralidad de ellos puede usarse juntos. Cuando se incluye un compuesto de fluoruro soluble en agua, se añade preferiblemente después de formarlo en partículas finas mediante un método descrito, por ejemplo, en la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2-258602 o después de recubrirlo con polisiloxano mediante un método descrito, por ejemplo, en la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública n.º 10-36116 antes de la adición.

La presente composición puede incluir cualquiera de los estabilizadores convencionales, iniciadores de fotopolimerización, colorantes y pigmentos.

20 La forma de empaquetado de la presente composición es un tipo dividido compuesto por la primera parte y la segunda parte. Si está empaquetado en una parte, el sulfonato aromático (d) se disuelve en el monómero radical (a) que tiene un grupo ácido y/o un grupo hidrofílico, y el sulfonato aromático disuelto (d) se hace reaccionar con el agente oxidante (b) para descomponerse durante el almacenamiento, lo que reduce la cantidad de radicales que se generarán.

La relación en peso para mezclar la primera parte y la segunda parte es preferiblemente de 1:10 a 5:1 desde el punto de vista de la curabilidad de una composición resultante y el tiempo utilizable para una operación de adhesión (es decir, el tiempo de funcionamiento).

Se supone que la presente composición se aplica a un material humectante en la siguiente descripción: dado que la presente composición se empaqueta dividida como la primera parte y la segunda parte, la primera parte y la segunda parte se mezclan en una mezcla antes del uso y la mezcla se aplica a un material humectante. La velocidad de reacción de curado aumenta en la interfaz de adhesión debido al contacto entre la mezcla y la humedad presente en la superficie del material humectante, y cuando se completa la reacción de curado, la presente composición y el material humectante se adhieren entre sí. La aplicación a un diente se describirá con más detalle. Cuando se debe llenar una cavidad dental para repararla, la cavidad dental se limpia mediante un método general, y la mezcla de la composición actual se llena en la cavidad dental. Cuando se cementa una prótesis tal como una corona o una incrustación, después de que se adhiere un diente pilar o una cavidad dental y se limpia un adhesivo de la prótesis, la mezcla de la presente composición se aplica al menos a uno de los adhesivos del diente pilar o la cavidad dental y la adherencia de la prótesis para cementarlos. Antes de aplicar la presente composición a la superficie de un diente, la superficie del diente puede someterse a un pretratamiento conocido tal como grabado con una disolución acuosa ácida, modificación con una imprimación o grabado/modificación simultánea con una imprimación capaz de grabar.

Realizaciones

40 Las realizaciones preferidas de la invención se describirán ahora con más detalle. Se observa que la presente invención no se limita a las realizaciones descritas a continuación. Las siguientes palabras abreviadas se utilizan en la descripción de las realizaciones:

MDP: 10-metacriloloxidecil dihidrógeno fosfato

D-2.6E: 2,2-bis(metacriloloxipolietoxifenil)propano

45 NPG: dimetacrilato de neopentilglicol

Bis-GMA: diglicidil metacrilato de bisfenol A

HEMA: metacrilato de 2-hidroxietilo

TPBSS: 2,4,6-trisopropilbencenosulfonato de sodio

BPO: peróxido de benzoilo

50 DEPT: N,N-dietanol-p-toluidina

TMDPO: óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina

BHT: dibutil hidroxil tolueno

R972: sílice (fabricado por Nippon Aerosil, nombre comercial: "Aerosil R972") (realizaciones 1 a 8)

Se prepararon las primeras partes y las segundas partes que tienen composiciones enumeradas en la Tabla 1, respectivamente, para fabricar composiciones divididas de tipo redox curadas (presentes composiciones) cada una compuesta de una primera parte y una segunda parte en la relación en peso de 1:1. Cada primera parte se preparó mezclando componentes distintos de un relleno de cuarzo silanado y R972, agitando lo resultante para obtener una disolución homogénea, mezclando la disolución con un relleno de cuarzo silanado y R972, y desgasificando lo resultante. Además, cada segunda parte se preparó mezclando componentes distintos de TPBSS, un relleno de cuarzo silanado y R972, agitando lo resultante para obtener una disolución homogénea, mezclando la disolución con TPBSS, un relleno de cuarzo silanado y R972, y desgasificando lo resultante. El TPBSS se dispersó en forma de polvo en la segunda parte. Con respecto a cada una de las composiciones divididas de tipo redox curadas, el tiempo de funcionamiento, la resistencia a la tracción de unión y la durabilidad de la unión en porcelana y la resistencia a la tracción de unión y la durabilidad de la unión en aleación de oro se examinaron mediante los métodos descritos a continuación. Además, con respecto a cada una de las composiciones divididas de tipo redox curadas de las realizaciones 2 a 4, la resistencia a la tracción de unión y la durabilidad de la unión en una dentina (una dentina bovina) también se examinaron mediante un método descrito a continuación.

(Ejemplos comparativos 1 a 4)

Las composiciones divididas de tipo redox curadas (composiciones comparativas) cada una compuesta de una primera parte y una segunda parte, cuyas composiciones se enumeran en la Tabla 2, en la relación en peso de 1:1 se fabricaron de la misma manera que en las realizaciones 2 a 4 excepto que se usó un polvo de sulfito de sodio en lugar del TPBSS en la preparación de cada segunda parte (como los ejemplos comparativos 1 a 3). Además, una composición dividida de tipo redox curada (composición comparativa) compuesta de una primera parte y una segunda parte, cuyas composiciones se enumeran en la Tabla 2, en la relación en peso de 1:1 se fabricó con el TPBSS disuelto en un monómero en la segunda parte (como ejemplo comparativo 4). Con respecto a cada una de las composiciones divididas de tipo redox curadas, el tiempo de funcionamiento, la resistencia a la tracción y la durabilidad de la unión en porcelana, la resistencia a la tracción y la durabilidad de la unión en aleación de oro y la resistencia a la tracción y la durabilidad de la unión en una dentina (una dentina bovina) se examinó mediante los métodos descritos a continuación.

[Tiempo de funcionamiento]

Una primera parte y una segunda parte se rellenaron en una relación en peso de 1:1 respectivamente en un par de recipientes dispuestos en paralelo (cada uno con un volumen de 5 ml, fabricado por MIXPAC SYSTEMS AG, código de producto "SDL005-01052"), las pastas rellenas en los recipientes respectivos se extruyeron en una sección de mezcla de un mezclador (fabricado por MIXPAC SYSTEMS AG, código de producto "ML2.5-08-S") para mezclar las dos partes en la sección de mezcla, y aproximadamente 30 mg de la mezcla obtenida de este modo se descargó sobre un vidrio deslizante para un microscopio. Después de que transcurrió un tiempo precedente después de comenzar a mezclar, se presó otro vidrio deslizante para un microscopio contra la mezcla para aplicar fuerza de corte, y se verificó visualmente si había una porción no homogénea en la mezcla. Esta verificación se realizó repetidamente con el tiempo desde el inicio de la mezcla hasta la aplicación de la fuerza de corte extendida por 10 segundos cada uno hasta que se formó una porción no homogénea. Dado que un momento en que se forma una porción no homogénea corresponde a un momento en que comienza el curado, el tiempo desde el inicio de la mezcla hasta la formación de una porción no homogénea se consideró como el tiempo de funcionamiento (el tiempo utilizable para una operación de adhesión) de una composición dividida de tipo redox curada ensaya. Los resultados se enumeran en la Tabla 3 a continuación.

[Resistencia a la tracción y durabilidad de la unión en porcelana o aleación de oro]

Las superficies de un bloque de porcelana (fabricado por Vita, marca "Celay") y una aleación de oro cúbico fundido con un lado de 1 cm (fabricado por GC Corporation, marca " Casting Gold M. C. type IV ") se pulieron para alisar con el papel de carburo de silicio # 1000 en agua corriente, y el agua que quedaba en las superficies se sopló con aire para secar. Se adhirió una cinta adhesiva que tenía un espesor de aproximadamente 150 µm y que tenía un orificio con un diámetro de 5 mm sobre cada una de las superficies lisas obtenidas después del secado para restringir un área de adhesión.

La primera parte y la segunda parte de cada composición dividida de tipo redox curada se mezclaron en una relación en peso de 1:1, preparando así una composición de cemento. La composición de cemento se formó en una cara de extremo (una cara de extremo circular) de una barra cilíndrica de acero inoxidable (con un diámetro de 7 mm y una longitud de 2,5 mm), la cara de extremo con la composición de cemento se colocó en cada superficie lisa (se adhirió) restringida en el orificio para que el centro del orificio y el centro de la barra cilíndrica de acero inoxidable puedan coincidir sustancialmente entre sí, y la barra de acero inoxidable se presó verticalmente contra la superficie lisa para la adhesión, preparando así una muestra de ensayo. Por lo tanto, se prepararon diez muestras de ensayo con respecto a cada uno de los bloques de porcelana y el molde de aleación de oro.

Después de eliminar una porción excesiva de la composición de cemento expulsada de la circunferencia de la barra cilíndrica de acero inoxidable al pensar, la muestra de ensayo se dejó reposar a temperatura ambiente durante 30

minutos y después se sumergió en agua destilada. Después de sumergir en agua destilada, la muestra de ensayo se dejó reposar en un termostato mantenido a 37 °C durante 24 horas. Cinco de las diez muestras de ensayo se usaron para verificar la resistencia de la unión a la tracción después de reposar a 37 °C durante 24 horas. Esta resistencia de unión a la tracción corresponde a la resistencia de unión alcanzada en la etapa inicial de la adhesión. Además, las otras cinco muestras de ensayo se dejaron reposar en un termostato mantenido a 70 °C durante 10 días después de reposar a 37 °C durante 24 horas y después se usaron para verificar la resistencia a la tracción de unión. Esta resistencia a la tracción de unión corresponde a la durabilidad de la unión. La resistencia a la tracción de unión se midió con una máquina de ensayo universal (fabricada por Shimadzu Corporation) con una velocidad de cruceta se ajustó a 2 mm/min. Los resultados se enumeran en la Tabla 3 a continuación. La resistencia a la tracción obtenida después del reposo a 37 °C durante 24 horas y la resistencia a la tracción obtenida después del reposo a 70 °C durante 10 días enumeradas en la Tabla 3 son ambas promedios de los valores obtenidos por las cinco muestras de ensayo.

[Resistencia la tracción de unión y durabilidad de la unión en la dentina bovina]

Se pulió una superficie labial de un incisivo mandibular bovino con papel de carburo de silicio en agua corriente, para exponer una superficie lisa de dentina. La superficie de dentina lisa expuesta se pulió adicionalmente con papel de carburo de silicio #1000 en agua corriente. Después del pulido, el agua que quedaba en la superficie fue soplada con aire para su secado. Después de secar, se adhirió una cinta adhesiva que tenía un grosor de aproximadamente 150 µm y que tenía un orificio con un diámetro de 3 mm sobre la superficie lisa para restringir un área de adhesión.

La primera parte y la segunda parte de cada composición dividida de tipo redox curada se mezclaron en una relación en peso de 1: 1, preparando así una composición de cemento. La composición de cemento se formó en una cara de extremo (una cara de extremo circular) de una barra cilíndrica de acero inoxidable (con un diámetro de 7 mm y una longitud de 2,5 mm), la cara de extremo con la composición de cemento se colocó sobre la superficie lisa (se adhirió) restringida en el orificio para que el centro del orificio y el centro de la barra cilíndrica de acero inoxidable puedan coincidir sustancialmente entre sí, y la barra de acero inoxidable se prensó verticalmente contra la superficie lisa, preparando así una muestra de ensayo. Se prepararon así diez muestras de ensayo.

Después de eliminar una porción excesiva de la composición de cemento expulsada de la circunferencia de la barra cilíndrica de acero inoxidable al prensar, la muestra de ensayo se dejó reposar a temperatura ambiente durante 30 minutos y después se sumergió en agua destilada. Después de sumergir en agua destilada, la muestra de ensayo se dejó reposar en un termostato mantenido a 37 °C durante 24 horas. Cinco de las diez muestras de ensayo se usaron para verificar la resistencia a la tracción de unión después de reposar a 37 °C durante 24 horas. Esta resistencia a la tracción de unión corresponde a la resistencia de unión alcanzada en la etapa inicial de la adhesión. Además, las otras cinco muestras de ensayo se dejaron reposar a 37 °C durante 24 horas y después se sometieron a carga a través de 4000 ciclos térmicos (los cuales se denominan en adelante "TC4000") en cada ciclo en el que se sumergió cada muestra en agua fría de 4 °C y agua tibia de 60 °C durante 1 minuto cada una, y después, se verificó la resistencia a la tracción. Esta resistencia a la tracción de unión corresponde a la durabilidad de la unión. La resistencia a la tracción de unión se midió con una máquina de ensayo universal (fabricada por Shimadzu Corporation) con una velocidad de cruceta establecida en 2 mm/min. Los resultados se enumeran en la Tabla 4 a continuación. La resistencia a la tracción obtenida después del reposo a 37 °C durante 24 horas y la resistencia a la tracción obtenida después de TC4000 enumeradas en la Tabla 4 son ambas promedios de los valores obtenidos por las cinco muestras de ensayo.

Tabla 1:

Componentes	Primera parte (partes en peso)	Segunda parte (partes en peso)							
		Realiz. 1	Realiz. 2	Realiz. 3	Realiz. 4	Realiz. 5	Realiz. 6	Realiz. 7	Realiz. 8
MDP	20	-	-	-	-	-	-	-	-
D-2.6E	40	60	60	60	60	60	60	60	60
NPG	20	40	40	40	40	35	30	20	10
Bis-GMA	20	-	-	-	-	5	10	20	30
TPBSS	-	0.2	1	3	5	3	3	3	3
BPO	2	-	-	-	-	-	-	-	-
DEPT	-	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
TMDPO	-	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
Relleno de cuarzo silanado	220	220	220	220	220	220	220	220	220

ES 2 796 494 T3

R972	15	15	15	15	15	15	15	15	15
------	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Tabla 2:

Componentes	Primera parte (partes en peso)	Segunda parte (partes en peso)			
		Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4
MDP	20	-	-	-	-
D-2.6E	40	60	60	60	50
NPG	20	40	40	40	-
Bis-GMA	20	-	-	-	-
HEMA	-	-	-	-	50
TPBSS	-	-	-	-	3
Polvo de sulfito de sodio	-	1	3	5	-
BPO	2	-	-	-	-
DEPT	-	0.4	0.4	0.4	0.4
TMDPO	-	0.5	0.5	0.5	0.5
BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Relleno de cuarzo silanado	220	220	220	220	220
R972 (partículas de sílice)	15	15	15	15	15

Tabla 3:

	Tiempo de funcionamiento	Resistencia a la tracción (MPa)			
		Porcelana		Aleación de oro	
		Después de 1 día a 37 °C	Después de 10 días a 70 °C	Después de 1 día a 37 °	Después de 10 días a 70 °C
Realiz. 1	Más de 5 min	20.5	19.9	22.5	20.1
Realiz. 2	4 min. 40 s	21.8	20.9	23.4	20.7
Realiz. 3	3 min. 20 s	21.0	19.1	24.7	19.5
Realiz. 4	3 min. 20 s	19.9	18.5	23.2	18.8
Realiz. 5	3 min. 00 s	21.4	19.6	24.5	20.2
Realiz. 6	2 min. 40 s	19.6	18.0	22.1	18.5
Realiz. 7	2 min. 20 s	19.7	18.2	21.6	19.0
Realiz. 8	1 min. 40 s	20.5	18.9	22.3	18.7
Ej. Comp. 1	más de 5 min	20.3	12.8	18.9	13.5
Ej. Comp. 2	más de 5 min	17.6	7.0	16.2	10.5
Ej. Comp. 3	más de 5 min	16.6	3.2	15.8	4.1
Ej. Comp. 4	50 s	No medido	No medido	No medido	No medido

Tabla 4:

	Resistencia a la tracción (MPa)	
	Dentina	
	Después de 1 día a 37 °C	Después de TC4000
Realización 2	6.4	5.6
Realización 3	7.5	6.4
Realización 4	7.1	6.1
Ejemplo comparativo 1	4.5	4.0
Ejemplo comparativo 2	6.0	4.7
Ejemplo comparativo 3	6.2	5.0

5 De la Tabla 3 se entiende que las composiciones de cemento de las presentes composiciones (de las realizaciones 1 a 8) son mejores en la durabilidad de la unión en porcelana y aleación de oro, que generalmente se usan como materiales de reparación de coronas, que las composiciones de cemento de las composiciones comparativas (de los ejemplos comparativos 1 a 3). Además, aunque muchas de las composiciones de cemento de las presentes composiciones tienen un tiempo de funcionamiento más corto que las composiciones de cemento de las composiciones comparativas (de los Ejemplos comparativos 1 a 3), el tiempo de funcionamiento más corto es de 1 minuto y 40 segundos, lo que no causa ningún problema práctico. La composición de cemento de la composición comparativa (del Ejemplo comparativo 4) en la que se disolvió el TPBSS en el monómero durante la preparación de la segunda parte tiene un tiempo de funcionamiento tan corto como menos de 1 minuto. Esto probablemente se deba a que la reacción de generación de radical se inició inmediatamente después de mezclar la primera parte y la segunda parte.

15 Se entiende a partir de la Tabla 4 que las composiciones de cemento de las presentes composiciones (de las realizaciones 2 a 4) que usan el sulfato aromático exhiben durabilidad de enlace sustancialmente equivalente a la de las composiciones de cemento de las composiciones comparativas (de los Ejemplos comparativos 1 a 3) que usan polvo de sulfito de sodio cuando se aplican a una dentina.

REIVINDICACIONES

1. Una composición dividida de tipo redox curada que comprende:
- una primera parte en la que al menos un agente oxidante (b) se disuelve en un primer monómero radical que incluye un monómero radical (a) que tiene un grupo ácido y/o un grupo hidrófilo; y
- 5 una segunda parte en la que al menos un sulfinato aromático (d) se dispersa en un segundo monómero radical que comprende un monómero radical (c) que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo, caracterizado por que el contenido del monómero radical (c) en el segundo monómero radical es del 70 al 100% en peso, y el monómero radical (c) que tiene dos o más grupos poliméricos radicales se selecciona del grupo que consiste en 2,2-bis[4-(met)acrililoiloxipolietoxifenil]propano, di(met)acrilato de neopentilglicol, N,N,-(2,2,4-trimetilhexameten)bis[2-
- 10 (aminocarboxi)propano-1,3-diol]tetra (met)acrilato y di(met)acrilato de 1,10-decanediol.
2. La composición dividida de tipo redox curada según la reivindicación 1,
- en donde un contenido del monómero radical (a) que tiene un grupo ácido y/o un grupo hidrófilo en el primer monómero radical es de 1 a 100% en peso, un contenido del monómero radical (c) que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo el grupo en el segundo monómero radical es del 70 al 100% en peso, un contenido del agente oxidante (b)
- 15 en la primera parte es de 0.01 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso del primer monómero radical, un contenido del sulfinato aromático (d) en la segunda parte es de 0,1 a 20 partes en peso basado en 100 partes en peso del segundo monómero radical, y una relación en peso para mezclar la primera parte y la segunda parte es de 1:10 a 5:1.
3. La composición dividida de tipo redox curada según la reivindicación 1,
- 20 en donde el monómero radical (a) que tiene un grupo ácido y/o un grupo hidrófilo tiene al menos un grupo ácido seleccionado del grupo que consiste en un grupo fosfórico, un grupo pirofosfórico, un grupo tiosfosfórico, un grupo fosfónico, un grupo sulfónico y un grupo carboxílico, y/o un grupo hidrófilo.
4. La composición dividida de tipo redox curada según la reivindicación 1,
- 25 en donde el monómero radical (a) que tiene un grupo ácido y/o un grupo hidrófilo es al menos un monómero radical seleccionado del grupo que consiste en fosfato de 10-(met)acrililoiloxidecil dihidrógeno, fosfato de 1,3-di(met)acrililoiloxipropil dihidrógeno, fosfato de 2-(met)acrililoiloxietil dihidrógeno, anhídrido de trimelitato de 4-(met)acrililoiloxietilo, trimelitato de 4-(met)acrililoiloxietilo, 2-(met)acrilamida-2-metilpropanosulfonato, ácido 11-(met)acrililoiloundecano-1,1-dicarboxílico, diglicidil (met)acrilato de bisfenol A, 2-hidroxietil (met)acrilato, di(met)acrilato de glicerol y 1,2-bis[3-(met)acrililoiloxi-2-hidroxipropiloxi]etano.
- 30 5. La composición dividida de tipo redox curada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
- en donde la segunda parte contiene solo un monómero que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo, como un monómero polimérico.
6. La composición dividida de tipo redox curada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
- 35 en donde el monómero radical (c) en la segunda parte comprende al menos 2,2-bis[4-(met)acrililoiloxipolietoxifenil]propano y di(met)acrilato de neopentilglicol.
7. La composición dividida de tipo redox curada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el monómero radical (a) comprende
- un monómero radical que tiene un grupo ácido, y
- un monómero radical que tiene un grupo hidrofílico.
- 40 8. La composición dividida de tipo redox curada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la primera parte comprende además
- un monómero radical que no tiene ni un grupo ácido ni un grupo hidrófilo.
9. La composición dividida de tipo redox curada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la composición comprende además una carga inorgánica o una carga compuesta.
- 45 10. La composición dividida de tipo redox curada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde un contenido de monómero radical (a) es de 5 a 70% en peso.
11. La composición dividida de tipo redox curada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde un contenido de agente oxidante (b) es de 0,01 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso de dicho primer monómero radical.

12. La composición dividida de tipo redox curada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la segunda parte comprende una pluralidad del monómero radical (c).
13. La composición dividida de tipo redox curada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12,
- 5 en donde el sulfinato aromático (d) es una sal de litio, sal de sodio, sal de potasio, sal de rubidio, sal de cesio, sal de magnesio, sal de calcio, sal de estroncio, sal de hierro, sal de cobre, sal de zinc, sal de amonio, sal de tetrametilamonio y sal de tetraetilamonio de al menos uno de ácido bencenosulfínico, ácido p-toluenosulfínico, ácido o-toluenosulfínico, ácido etilbencenosulfínico, ácido decilbencenosulfínico, ácido dodecilbencenosulfínico, ácido 2,4,6-trimetilbencenosulfínico, ácido 2,4,6-triisopropilbencenosulfínico, ácido clorobencenosulfínico y ácido naftalenosulfínico
- 10 14. Un adhesivo dental que comprende la composición dividida de tipo redox curada de la reivindicación 1.