



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0617666-6 A2**

(22) Data de Depósito: 04/09/2006
(43) Data da Publicação: 02/08/2011
(RPI 2117)



(51) *Int.Cl.:*
A61K 6/00 2006.01
A61K 6/083 2006.01

(54) Título: **ADESIVO DENTAL E O USO DE UM INIBIDOR DE POLIMERIZAÇÃO TÉRMICO**

(30) Prioridade Unionista: 20/10/2005 EP 05 022930.1

(73) Titular(es): Dentsply Detrey GmbH

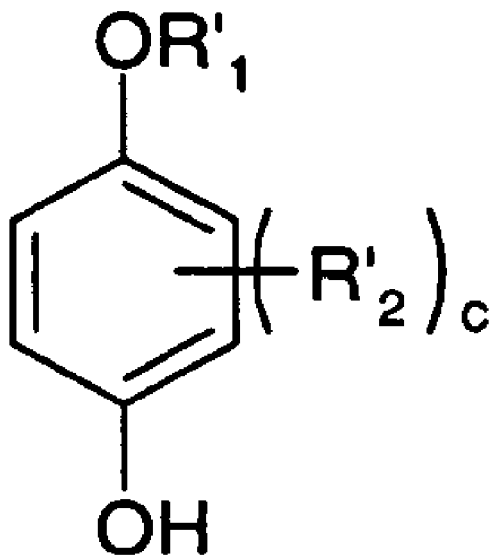
(72) Inventor(es): Joachim E. Klee, Uwe Lehmann

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006008612 de 04/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/045303 de 26/04/2007

(57) Resumo: ADESIVO DENTAL E O USO DE UM INIBIDOR DE POLIMERIZAÇÃO TÉRMICA presente invenção refere-se a um adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação, tendo um pH de quando muito 2, que compreende uma mistura aquosa contendo (i) um ou mais monômeros polimerizáveis opcionalmente contendo um grupo ácido, (ii) opcionalmente um ou mais ácidos orgânicos ou inorgânicos, (iii) um iniciador de polimerização, e (iv) um inibidor de polimerização térmico da seguinte fórmula (1): em que R 1 representa um átomo de hidrogênio, ou um grupo hidrocarboneto saturado tendo 1 a 18 átomos de carbono, R2 que pode ser o mesmo ou diferente se mais do que um R 2 está presente, independentemente representa um grupo hidrocarboneto saturado tendo 1 a 18 átomos de carbono, c representa um inteiro de 1 a 4.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"ADESIVO DENTAL E O USO DE UM INIBIDOR DE POLIMERIZAÇÃO TÉRMICO"**.

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção refere-se a um adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação, tendo estabilidade de armazenagem aperfeiçoada e baixa toxicidade. Além disso, a presente invenção refere-se ao uso de um inibidor de polimerização térmico específico em um adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação, tendo um pH de quando muito 2.

10 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

As composições de adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação conhecidas a partir da técnica anterior, contêm uma mistura de um ácido, um monômero polimerizável e um sistema iniciador em um solvente adequado. A acidez da mistura deve ser adaptada para 15 proporcionar atividade de esboço suficiente na dentina e superfícies de esmalte. Contudo, uma acidez aumentada conduz a um problema de estabilidade complexo devido à ativação de ligações químicas dos componentes funcionais da mistura. Especificamente, ligações de éster presentes nos monômeros polimerizáveis podem ser solvolizadas sob catalisadores ácidos. 20 Além disso, o sistema iniciador pode ser ativado no meio ácido conduzindo a polimerização prematura da mistura.

Como um resultado do problema da estabilidade da mistura, a estabilidade de armazenagem à temperatura ambiente de composições de adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação conhecidas da técnica anterior podem ser insuficientes. Conseqüentemente, composições de adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação convencionais devem ser armazenadas em um refrigerador de modo a evitar deterioração por solvólise ou polimerização. Como um Exemplo, a 25 composição comercial "iBond Gluma inside" pode ser mencionada, que tem uma estabilidade térmica baixa em temperaturas de 37°C ou 50°C devido à 30 polimerização prematura dentro de menos do que duas semanas, que é indicativa de uma estabilidade térmica insuficiente à temperatura ambiente

para todas as propostas práticas.

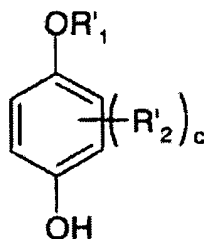
O documento EP-A-1 548 021 sugere hidrólise de composições de adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação contendo monômeros específicos tendo resistência aperfeiçoada contra hidrólise sob condições acídicas. De modo a aperfeiçoar a estabilidade do sistema iniciador, o EP-A 1 548 021 sugere um estabilizador tal como monometiléter de hidroquinona, 2,6-di-terc-butil-p-cresol, radical de tetrametil piperidina N-oxila e radical galvanoxila. Contudo, composição genérica de adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação, conhecida do documento EP-A 1 548 021 ainda requer aperfeiçoamento da estabilidade térmica em armazenagem para alcançar uma estabilidade de pelo menos 10 dias a 60°C requerida. Além disso, a hidroquinona é um composto alergênico que concede propriedades tóxicas indesejáveis para uma composição adesiva dental.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

É um problema da presente invenção proporcionar uma composição de adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação, tendo uma baixa toxicidade e estabilidade térmica na armazenagem de pelo menos 10 dias a 60°C.

A presente invenção proporciona um adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação, tendo um pH de quando muito 2, que compreende uma mistura aquosa contendo

- (i) um ou mais monômeros polimerizáveis opcionalmente contendo um grupo ácido,
- (ii) opcionalmente um ou mais ácidos orgânicos ou inorgânicos,
- (iii) um iniciador de polimerização, e
- (iv) um inibidor de polimerização térmico da seguinte fórmula (I):



no qual

R'₁ representa

um átomo de hidrogênio, ou um grupo hidrocarboneto saturado tendo 1 a 18 átomos de carbono,

5 R'₂ que pode ser o mesmo ou diferente se mais do que um R'₂ está presente, independentemente representa

um grupo hidrocarboneto saturado tendo 1 a 18 átomos de carbono, e

c representa um inteiro de 1 a 4.

10 A presente invenção é baseada no reconhecimento que uma mistura aquosa contendo um ou mais monômeros polimerizáveis opcionalmente contendo um grupo ácido, um ou mais ácidos orgânicos ou inorgânicos, e um iniciador de polimerização é particularmente problemático com relação à polimerização, pelo que estabilizadores convencionais, tais como monometiléter de hidroquinona, 2,6-di-terc-butil-p-cresol, radical tetrametil
15 piperidina N-oxila e radical galvanoxila proporcionam um efeito insuficiente para alcançar uma alta estabilidade de armazenagem.

A presente invenção é, além disso, baseada no reconhecimento que uma classe específica de estabilizadores insolúveis em água proporciona um efeito estabilizante em uma mistura aquosa ácida de modo que um
20 adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação tendo um pH de quando muito 2 pode ser provida, que tem uma estabilidade de armazenagem excelente devido a uma resistência aperfeiçoada contra polimerização prematura.

Consequentemente, a presente invenção também refere-se ao
25 uso de um inibidor de polimerização térmico de fórmula (I) em um adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação, tendo um pH de quando muito 2.

Breve Descrição das figuras

30 A Figura 1 demonstra a estabilidade térmica da formulação FBE-05.44.01, após o armazenamento a 60°C, com hidroquinona (HQ) como inibidor de referência. As colunas sombreadas claras indicam que a formulação não é polimerizada até o tempo registrado, enquanto que a coluna sombrea-

da escura indica que formulação é polimerizada após o tempo registrado.

A Figura 2 demonstra a estabilidade térmica da formulação FBE-05.44.01, após o armazenamento a 60°C com Monometiléter de hidroquinona (HQME) como inibidor de referência.

5 A Figura 3 demonstra a estabilidade térmica da formulação FBE-05.44.01, após o armazenamento a 60°C, com Bisfenol A como inibidor de referência. As colunas sombreadas escuras indicam que a formulação é polimerizada após o tempo registrado.

10 A Figura 4 demonstra a estabilidade da formulação FBE-05.44.01, após o armazenamento a 60°C, com Propil galato (PG) como inibidor de referência. As colunas sombreadas escuras indicam que a formulação é polimerizada após o tempo registrado.

15 A Figura 5 demonstra a estabilidade térmica da formulação FBE-05.44.01, após o armazenamento a 60°C, com terc-butilhidroquinona (TBHQ) como inibidor de acordo com a invenção.

A Figura 6 demonstra a estabilidade térmica da formulação FBE-05.44.01, após o armazenamento a 60°C, com terc-butilhidroxianisol (BHA) como inibidor de acordo com a invenção.

DESCRIÇÃO DAS CONCRETIZAÇÕES PREFERIDAS

20 A composição adesiva dental de acordo com a presente invenção contém um inibidor de polimerização térmico insolúvel em água de fórmula (I).

Preferivelmente, o grupo hidrocarboneto saturado que pode estar presente como R₁ ou R₂ na fórmula (I) representa um grupo alquila C₁₋₁₈ de cadeia reta ou ramificada, ou um grupo cicloalquila C₃₋₁₈ opcionalmente substituído por um ou mais grupos alquila C₁₋₅, ou um grupo cicloalquila C₄₋₁₈ opcionalmente substituído por um ou mais grupos alquila C₁₋₅.

Preferivelmente, R₁ representa um grupo alquila C₁₋₁₈ de cadeia reta ou ramificada. Em uma concretização preferida, R₁ é hidrogênio ou um grupo terc-butila.

30 R₂ na fórmula (I) acredita-se proporcionar um efeito estérico devido à natureza de massa do substituinte nesta posição. Portanto, pelo me-

nos um R'_2 na fórmula (I) é um grupo hidrocarboneto saturado tendo 1 a 18 átomos de carbono. Conseqüentemente, em uma concretização específica, pelo menos um R'_2 na fórmula (I) representa um grupo alquila C_{3-18} ramificado, ou um grupo cicloalquila C_{3-18} opcionalmente substituído por um ou mais grupos alquila C_{1-5} , ou um grupo cicloalquilalquila C_{4-18} opcionalmente substituído por um ou mais grupos alquila C_{1-5} . Mais especificamente, pelo menos um R'_2 na fórmula (I) preferivelmente representa um grupo alquila C_{3-18} ramificado, ou um grupo cicloalquila C_{3-18} opcionalmente substituído por um ou mais grupos alquila C_{1-5} . Ainda mais especificamente, pelo menos um R'_2 na fórmula (I) representa preferivelmente um grupo alquila C_{3-18} ramificado. Em uma outra concretização preferida, R'_2 é um grupo terc-butila.

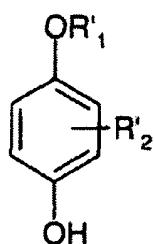
c representa um inteiro de 1 a 4, preferivelmente 1 ou 2. Em uma concretização específica, c é 1.

Mais preferivelmente, o inibidor é terc-butil hidroquinona (TBHQ) ou terc-butil hidroxianisol (BHA).

Preferivelmente, o inibidor está contido na composição adesiva dental em uma quantidade de a partir de 0,01 a 0,5% em mol, mais preferivelmente em uma quantidade de a partir de 0,05 a 0,3% em mol.

Em uma concretização preferida, a presente invenção proporciona um adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescorvação, tendo um pH de quando muito 2, que compreende uma mistura aquosa contendo

- (i) um ou mais monômeros polimerizáveis opcionalmente contendo um grupo ácido,
- (ii) opcionalmente um ou mais ácidos orgânicos ou inorgânicos,
- (iii) um iniciador de polimerização, e
- (iv) um inibidor de polimerização térmico da seguinte fórmula:



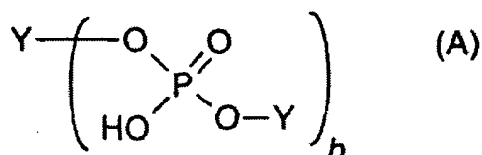
R'₁ representa

um átomo de hidrogênio, ou um grupo hidrocarboneto saturado tendo 1 a 18 átomos de carbono.

R'₂ representa

5 um grupo hidrocarboneto saturado tendo 1 a 18 átomos de carbono.

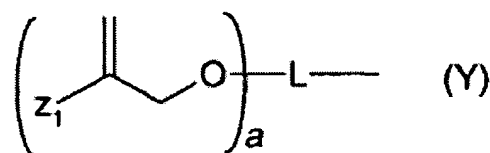
A composição adesiva dental de acordo com a presente invenção contém monômeros de polimerização opcionalmente contendo um grupo ácido. Preferivelmente, o monômero polimerizável é um monômero de éster de ácido fosfórico ácido polimerizável da seguinte fórmula (A):



no qual

as porções Y independentemente umas das outras representam um átomo de hidrogênio, ou

uma porção da seguinte fórmula (Y)



15 no qual

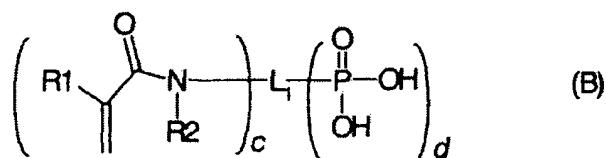
Z₁ é COOR¹⁰, COSR²⁰, COM(R¹⁰)₂, CONR¹⁰R²⁰, ou CONHR¹⁰, no qual R¹⁰ e R²⁰ representam independentemente um átomo de hidrogênio, um grupo alquila C₁₋₁₈ opcionalmente substituído por um grupo cicloalquila C₃₋₈, um grupo cicloalquila C₃₋₈ opcionalmente substituído, um grupo arila C₄₋₁₈ opcionalmente substituído ou heteroarila, um grupo alquilarila C₅₋₁₈ opcionalmente substituído ou alquilheteroarila, ou um grupo aralquila C₇₋₃₀ opcionalmente substituído, pelo que dois resíduos de R₁ podem formar juntos com o átomo de nitrogênio adjacente ao qual eles estão ligados um anel heterocíclico de 5 a 7 membros que pode conter átomos de nitrogênio adicionais,

25 ou átomos de oxigênio, e pelo que os grupos opcionalmente substituídos

podem ser substituídos por 1 a 5 grupo(s) alquila C₁₋₅; L representa um resí-
 duo orgânico (a+b)-valente (pelo que b é 1 quando Y na fórmula (A) está
 dentro de parênteses redondos) contendo 2 a 45 átomos de carbono e op-
 cionalmente heteroátomos tais como átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre,
 5 os átomos de carbono incluindo a + b átomos de carbono selecionados
 de átomos de carbono alifáticos primário e secundário, átomos de carbono
 alicíclicos secundários, e átomos de carbono aromáticos, cada um de referi-
 dos a + b átomos de carbono ligando um fosfato ou grupo derivado 2-(oxa-
 etil)acrila; a é um inteiro de 1 a 10, preferivelmente 1 a 5; b é um inteiro de 1
 10 a 10, preferivelmente 1 a 5; provido que pelo menos um Y não é hidrogênio.
 A preparação de tais monômeros é conhecida do documento EP-A 1
 548.021.

O adesivo dental pode também conter monômeros ácidos po-
 limerizáveis selecionados a partir do grupo consistindo em

15 (b1) monômeros ácidos polimerizáveis da seguinte fórmula (B):



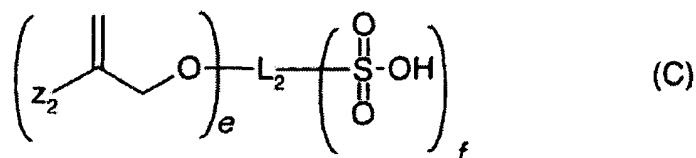
no qual R₁ e R₂ independentemente representam um átomo de hidrogênio,
 um grupo alquila C₁₋₁₈ opcionalmente substituído, um grupo cicloalquila C₃₋₈
 opcionalmente substituído, um grupo arila C₅₋₁₈ opcionalmente substituído ou
 heteroarila, um grupo alquilarila C₅₋₁₈ opcionalmente substituído ou alquilhe-
 20 teroarila, ou um grupo aralquila C₇₋₃₀ opcionalmente substituído, pelo que os
 grupos opcionalmente substituídos podem ser substituídos por 1 a 5 gru-
 po(s) alquila C₁₋₅;

L₁ representa um resíduo orgânico (c+d)-valente contendo 2 a
 45 átomos de carbono e opcionalmente heteroátomos tais como átomos de
 25 oxigênio, nitrogênio e enxofre, os átomos de carbono incluindo c + d átomos
 de carbono selecionados de átomos de carbono alifáticos primário e secun-
 dário, átomos de carbono alicíclicos secundários, e átomos de carbono aro-
 máticos, cada um de referidos c + d átomos de carbono ligando um fosfona-

to ou grupo acrilamino opcionalmente substituído; e

c e d independentemente representam inteiros de 1 a 10;

(b2) monômeros ácidos polimerizáveis da seguinte fórmula (C):

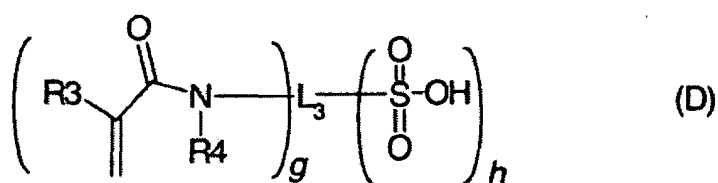


5 no qual Z_2 independentemente tem o mesmo significado conforme definido para Z_1 ;

L_2 representa um resíduo orgânico $(e + f)$ valente contendo 2 a 45 átomos de carbono, e opcionalmente heteroátomos tais como átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, os átomos de carbono incluindo $e + f$ átomos de carbono selecionados a partir de átomos de carbono alifáticos primário e secundário, átomos de carbono alicíclicos secundários, e átomos de carbono aromáticos, cada um de referidos $e + f$ átomos de carbono ligando um sulfonato ou grupo derivado 2-(oxa-etil)acrilato substituído; e

e e f independentemente representam um inteiro de 1 a 10;

(b3) monômeros ácidos da seguinte fórmula (D):



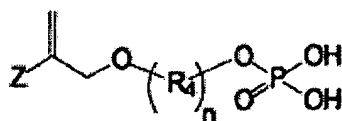
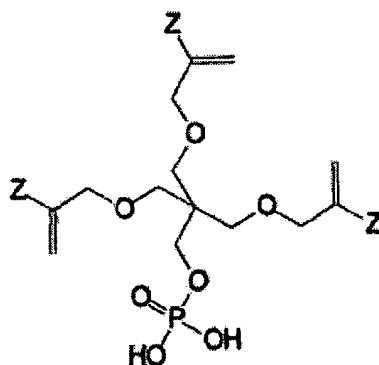
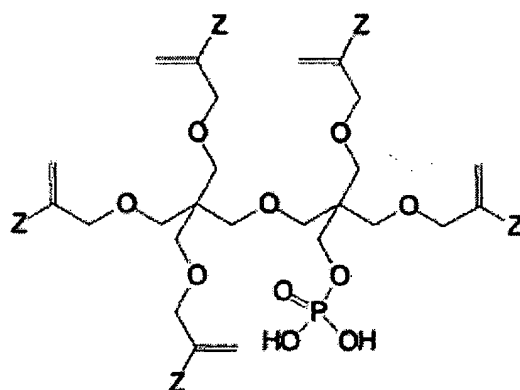
15 no qual

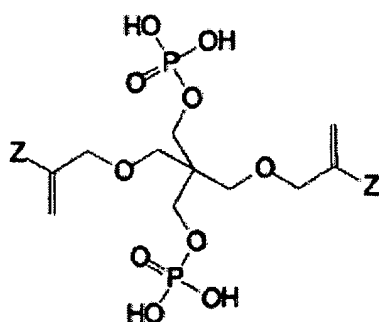
R_3 e R_4 independentemente representam um átomo de hidrogênio, um grupo alquila C_{1-18} opcionalmente substituído, um grupo cicloalquila C_{3-8} opcionalmente substituído, um grupo arila C_{5-18} opcionalmente substituído ou heteroarila, um grupo alquilarila C_{5-18} opcionalmente substituído ou alquilheteroarila, ou um grupo aralquila C_{7-30} opcionalmente substituído, pelo que os grupos opcionalmente substituídos podem ser substituídos por 1 a 5 grupo(s) alquila C_{1-5} ;

L_3 representa um resíduo orgânico $(g+h)$ -valente contendo 2 a

- 45 átomos de carbono e opcionalmente heteroátomos tais como átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, os átomos de carbono incluindo g + h átomos de carbono selecionados de átomos de carbono alifáticos primário e secundário, átomos de carbono alicíclicos secundários, e átomos de carbono aromáticos, cada um de referidos g + h átomos de carbono ligando um sulfonato ou grupo acrilamino opcionalmente substituído; e g f h independentemente representam inteiros de 1 a 10.

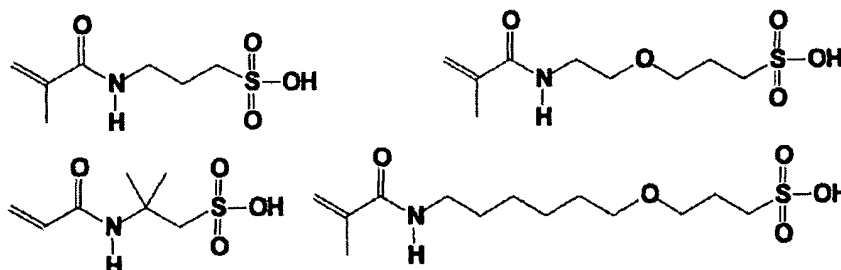
Em uma concretização preferida, o adesivo dental contém um monômero polimerizável caracterizado por uma das seguintes fórmulas:



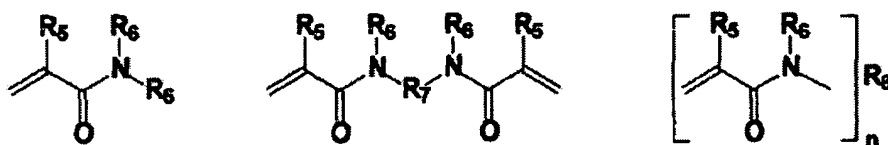


no qual Z é Z₁ conforme definido acima, (R₄) é um grupo alqueno opcionalmente substituído, e n é um inteiro.

Em uma outra concretização preferida, o adesivo dental contém um monômero polimerizável caracterizado por uma das seguintes fórmulas:



- 5 Em uma ainda outra concretização preferida, o adesivo dental contém um monômero polimerizável caracterizado por uma das seguintes fórmulas:

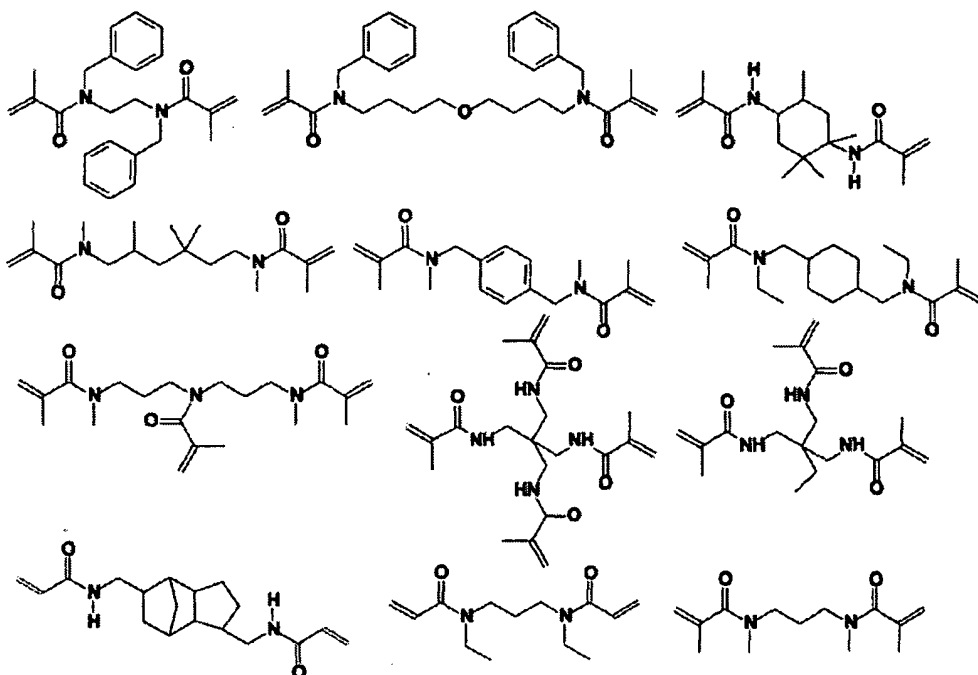


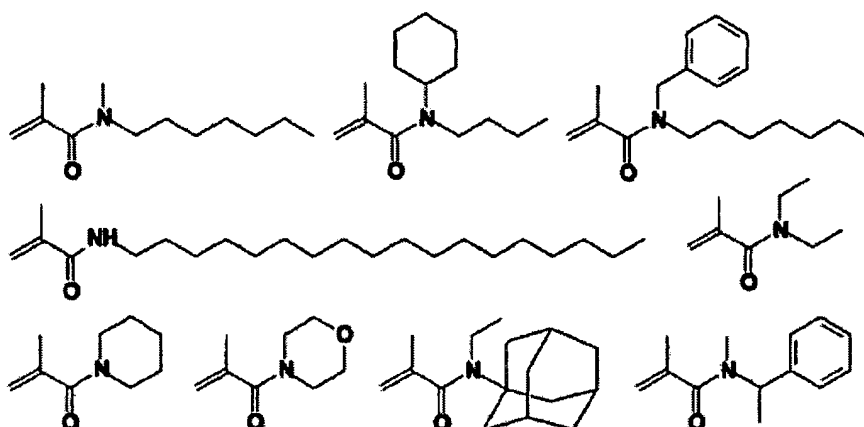
no qual

- 10 R₅ e R₆ independentemente representam um átomo de hidrogênio, ou um grupo alquila C₁₋₁₈ substituído, um grupo cicloalquila C₃₋₈ opcionalmente substituído, um grupo arila C₅₋₁₈ opcionalmente substituído ou heteroarila, um grupo alquilarila C₅₋₁₈ opcionalmente substituído ou alquilheteroarila, um grupo aralquila C₇₋₃₀ opcionalmente substituído, R₇ representa um resíduo orgânico substituído ou não-substituído divalente tendo de 1 a 45
15 átomos de carbono, pelo que referido resíduo orgânico pode conter de 1 a

14 átomos de oxigênio e/ou nitrogênio, e é selecionado de um grupo alquile-
 no C₁₋₁₈ no qual 1 a 6 grupos -CH₂- podem ser substituídos por um grupo
 -N-(C=O)-CR₉=CH₂, no qual R₉ é um átomo de hidrogênio, ou um grupo al-
 quila C₁₋₁₈, um grupo cicloalquila C₃₋₁₈ ou cicloalquileno substituído ou não-
 5 substituído divalente, um grupo arila C₄₋₁₈ ou heteroarila substituído ou não-
 substituído divalente, um grupo alquilarila C₅₋₁₈ ou alquilheteroarila substituí-
 do ou não-substituído divalente, um grupo aralquila C₇₋₃₀ substituído ou não-
 substituído divalente, e um grupo mono-, di- ou poliéter C₂₋₄₅ substituído ou
 não-substituído divalente tendo de 1 a 14 átomos de oxigênio, R₈ representa
 10 um grupo hidrocarboneto C₂₋₁₈ substituído ou não-substituído di- ou multiva-
 lente saturado, um grupo hidrocarboneto C₃₋₁₈ cíclico substituído ou não-
 substituído di- ou multivalente saturado, um grupo arila C₄₋₁₈ substituído ou
 não-substituído di- ou multivalente ou heteroarila, um grupo alquilarila C₅₋₁₈
 substituído ou não-substituído di- ou multivalente, ou alquilheteroarila, um
 15 grupo aralquila C₇₋₃₀ substituído ou não-substituído di- ou multivalente, ou
 um resíduo de mono-, di- ou poliéter C₂₋₄₅ substituído ou não-substituído di-
 ou multivalente tendo de 1 a 14 átomos de oxigênio, e n é um inteiro.

O adesivo dental pode também conter uma mono-, bis- ou po-
 li(met) acrilamida caracterizada por uma das fórmulas seguintes:





O adesivo dental pode também conter ácido acrílico ou ácido metacrílico como monômeros polimerizáveis contendo um grupo ácido.

O adesivo dental, de acordo com a presente invenção, pode conter monômeros polimerizáveis em uma quantidade de 5 a 90% em peso, preferivelmente em uma quantidade de 20 a 70% em peso.

A mistura aquosa pode conter adicionalmente um solvente orgânico solúvel em água selecionado a partir do grupo de álcoois e cetonas, tais como etanol, propanol, butanol, acetona, metil etil cetona.

Uma composição dental de acordo com a presente invenção pode incluir ácidos adicionais, pelo que o pH da composição pode ser facilmente ajustado. Exemplos de ácidos adequados são ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico, e similares. Em um exemplo específico, um ácido adicional que não é polimerizável é adicionado para ajustar o pH.

O iniciador de polimerização pode ser um fotoiniciador, tal como cânfor quinona.

O adesivo dental pode conter adicionalmente uma carga inorgânica e/ou uma carga orgânica, preferivelmente a carga sendo nanocarga.

Uma composição de um acondicionamento significa que a composição da presente invenção está contida em somente um recipiente que pode ser armazenada, e permite aplicação da composição sem qualquer mistura, e sem qualquer equipamento especial antes da aplicação.

Autocondicionante significa que a composição adesiva dental da presente invenção pode ser aplicada a um dente sem qualquer esboço preliminar de esmalte em uma etapa separada de método. Particularmente, o

derivado de éster de ácido fosfórico polimerizável da presente invenção permite a preparação de uma composição dental que é estável a hidrólise por pelo menos uma semana a uma temperatura de armazenagem de 50°C, pelo que após tal armazenagem a resistência à ligação de um adesivo preparado de tal composição dental à esmalte e/ou dentina é pelo menos 10 MPa, preferivelmente 15 MPa. Devido à alta estabilidade térmica da composição da presente invenção, um sistema de uma parte de autocondicionante, auto-escorvação que tem excelente vida de armazenagem pode ser preparado.

A invenção será agora adicionalmente ilustrada com referência aos exemplos seguintes.

EXEMPLOS

Formulação teste contendo inibidores diferentes.

Uma série de formulações testes contendo inibidores de polimerização térmicos diferentes foi preparada de modo a ilustrar a surpreendente estabilidade térmica de uma composição adesiva dental de acordo com a presente invenção. A composição padrão foi usada conforme segue:

Componente	Teor (peso%)
BAP	63156
BAA-TCD	21052
DHPOBA análogo	5415
2-Acrilamino-2-metilpropanossulfonato (AMPS)	4375
Cânfor Quinona	1282
TPO	3229
DMABE	1491
Total	100000
Matriz Ativa	55
Ácido acrílico	9
Água	36
Total	100

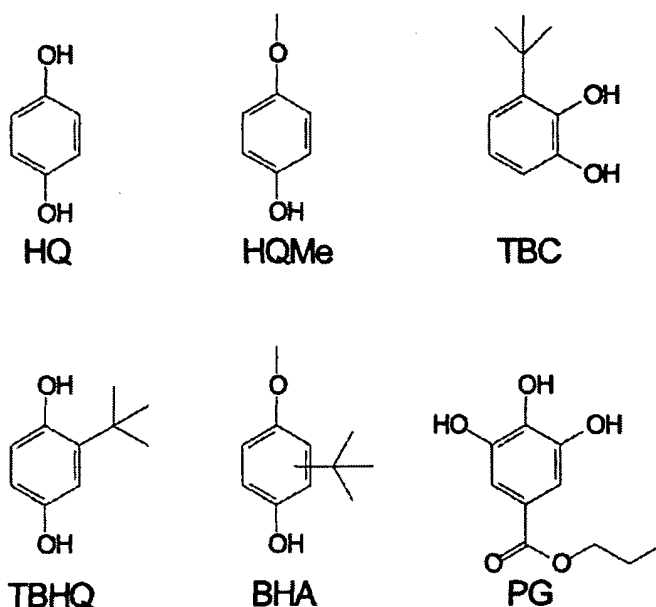
Os seguintes inibidores comparativos foram testados:

- (i) hidroquinona (HQ),
- (ii) monometiléter de hidroquinona (HQME),
- (iii) Bisfenol A,
- (iv) Galato propila (PG).

5

Os seguintes inibidores de acordo com a presente invenção foram testados:

- (vii) terc-butilhidroquinona (TBHQ), e
- (viii) terc-butilhidroxianisol (BHA).



10

As formulações testes contendo inibidores diferentes ou concentrações de inibidor foram armazenadas em garrafas Prime&Bond NT (Dentsply DeTrey) a 60°C até polimerização térmica. As garrafas foram examinadas diariamente pelo sacudimento da garrafa, pelo que o teste acústico verificou-se ser preferivelmente sensível, e tomando-se uma amostra com uma pipeta. Quando a polimerização parece ter ocorrido, ou após um certo tempo de armazenamento mínimo (20 dias), as garrafas foram removidas, e a solução foi examinada visualmente.

15

20

De acordo com os resultados da investigação de Arrhenius descrita acima, pelo menos uma estabilidade térmica de cerca de 11 dias a 60°C é necessária, de modo que a composição adesiva dental pode ser ar-

mazenada à temperatura ambiente.

RESULTADOS

5 A Formulação Teste contendo inibidores diferentes em quantidades diferentes foi investigada com relação a sua estabilidade térmica pelo armazenamento destas formulações a 60°C. As amostras foram diariamente examinadas. No caso de polimerização de um gel ou sólido, corpo polimerizado foi observado.

10 As colunas sombreadas escuras representam formulações com inibidores, respectivamente concentrações de inibidor, que foram polimerizadas após o tempo representado a 60°C. As colunas sombreadas claras representam formulações, que não foram polimerizadas até o tempo representado. Usualmente após 20 dias, a investigação foi terminada.

15 Na comparação, a hidroquinona (HQ) foi usada em uma quantidade de 0,15% em mol mostrando algum efeito de estabilização. Contudo, a hidroquinona é um composto alergênico e, portanto, indesejável para uso em uma composição dental genérica. A monometiléter de hidroquinona (HQME), bem como BHT, falham em proporcionar uma estabilidade térmica suficiente.

20 Após remoção, as amostras contendo 0,49 e 0,697% em mol de HQME, peças pequenas de gel foram encontradas no fundo, que não foram detectadas antes do sacudimento, ou pelo exame com a pipeta.

Após remoção, a amostra com 0,193% em mol de TBC, algumas peças de gel foram encontradas no fundo, que não foram detectadas antes por sacudimento, ou pelo exame com a pipeta.

25 Após 14 dias e após 20 dias a 60°C, as garrafas foram removidas, os teores foram investigados e preenchidos em uma nova garrafa, que foi armazenada novamente a 60°C. Nenhum sinal de uma polimerização foi encontrado.

30 Após 20 dias a 60°C, as garrafas foram removidas e os teores foram investigados. Apenas no caso da menor porcentagem de TBHQ de 0,013% em mol, a polimerização foi observada. Isto não foi detectado antes do exame diário.

Após 14 dias a 60°C, todas as garrafas foram removidas, os teo-

res foram investigados e preenchidos em uma nova garrafa, que foi armazenada novamente a 60°C. A amostra com 0,047% em mol mostrou após 14 dias a 60°C peças de gel que não foram detectadas antes por sacudimento, ou pelo exame com a pipeta. Após 20 dias a 60°C, as garrafas foram removidas novamente. Nenhuma indicação de polimerização para as amostras contendo 0,096% em mol e 0,147% em mol foi encontrada. A formulação com 0,047% em mol novamente contém algumas peças pequenas de gel.

EXEMPLO 1

0,6945 g de N,N'-bisacrilamino-N,N'-dietil-1,3-propano, 0,2315 g de 3,(4),8,(9)-bis(acrilamido metil) triciclo-5.2.1.0^{2,6} decano, 0,0595 g de 2-[12-dihidrogênio fosforil-12,2-dioxatridecil]acrilato de etila, 0,0481 g de 2-acrilamido-2-metil-propano-ácido sulfônico, 0,0141 g de cânfor quinona, 0,0355 g de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil óxido fosfino, 0,0164 g de etil éster de ácido dimetilamino de benzóico e 0,003 g de 2-terc-nutilhidroquinona foram dissolvidos em uma mistura de solvente composta de 0,1800 g de ácido acrílico e 0,7200 g de água.

O adesivo não polimerizou após armazenagem por 20 dias a 60°C.

EXEMPLO 2

0,6940 g de N,N'-bisacrilamino-N,N'-dietil-1,3-propano, 0,2313 g de 3,(4),8,(9)-bis(acrilamido metil) triciclo-5.2.1.0^{2,6} decano, 0,0595 g de 2-[12-dihidrogênio fosforil-12,2-dioxatridecil]acrilato de etila, 0,0481 g de 2-acrilamido-2-metil-propano-ácido sulfônico, 0,0141 g de cânfor quinona, 0,0355 g de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil óxido fosfino, 0,0164 g etil éster de ácido dimetilamino benzóico e 0,0011 g de 2-terc-butil-4-metoxifenol foram dissolvidos em uma mistura de solvente composta de 0,1800 g de ácido acrílico e 0,7200 g de água.

O adesivo não polimerizou após armazenagem por 20 dias a 60°C.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

0,6931 g de N,N'-bisacrilamino-N,N'-dietil-1,3-propano, 0,2310 g de 3,(4),8,(9)-bis(acrilamido metil) triciclo-5.2.1.0^{2,6} decano, 0,0594 g de 2-

[12-dihidrogênio fosforil-12,2-dioxatridecil]acrilato de etila, 0,0480 g de 2-acrilamido-2-metil-propano-ácido sulfônico, 0,0141 g de cânfor quinona, 0,0354 g de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil óxido fosfino, 0,0164 g de etil éster de ácido dimetilamino benzóico e 0,0026 g de monometil éter de hidroquinona foram dissolvidos em uma mistura de solvente composta de 0,1800 g de ácido acrílico e 0,7200 g de água.

O adesivo polimeriza após armazenagem por 1 dia a 60°C.

EXEMPLO COMPARATIVO 2

0,6882 g de N,N'-bisacrilamino-N,N'-dietil-1,3-propano, 0,2294 g de 3,(4),8,(9)-bis(acrilamido metil) triciclo-5.2.1.0^{2,6} decano, 0,0590 g de 2-[12-dihidrogênio fosforil-12,2-dioxatridecil]acrilato de etila, 0,0477 g de 2-acrilamido-2-metil-propano-ácido sulfônico, 0,0140 g de cânfor quinona, 0,0352 g de bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil óxido fosfino, 0,0162 g de etil éster de ácido dimetilamino benzóico e 0,0103 g de 2,6-di-terc-butil-4-cresol foram dissolvidos em uma mistura de solvente composta de 0,1800 g de ácido acrílico e 0,7200 g de água. O adesivo polimeriza após armazenagem por 2 dias a 60°C.

REIVINDICAÇÕES

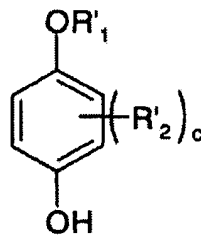
1. Adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoes-corvação, tendo um pH de quando muito 2, caracterizado pelo fato de que compreende uma mistura aquosa contendo

5 (i) um ou mais monômeros polimerizáveis opcionalmente con-tendo um grupo ácido,

(ii) opcionalmente um ou mais ácidos orgânicos ou inorgânicos,

(iii) um iniciador de polimerização, e

(iv) um inibidor de polimerização térmico da seguinte fórmula (I):



10 em que

R'1 representa

um átomo de hidrogênio, ou um grupo hidrocarboneto saturado tendo 1 a 18 átomos de carbono,

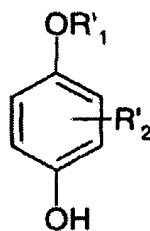
R'2 que pode ser o mesmo ou diferente se mais do que um R'2

15 está presente, independentemente representa

um grupo hidrocarboneto saturado tendo 1 a 18 átomos de car-bono,

c representa um inteiro de 1 a 4.

20 2. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o inibidor de polimerização térmico de fórmula (I) é um composto da seguinte fórmula:



em que

R'₁ representa

um átomo de hidrogênio, ou um grupo hidrocarboneto saturado tendo 1 a 18 átomos de carbono, e

R'₂ representa

5 um grupo hidrocarboneto saturado tendo 1 a 18 átomos de carbono.

3. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que é estável no armazenamento por pelo menos 10 dias a 60°C.

10 4. Adesivo dental, de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o grupo hidrocarboneto saturado é um grupo alquila C₁₋₁₈ de cadeia reta ou ramificada, ou um grupo cicloalquila C₃₋₁₈ opcionalmente substituído por um ou mais grupos alquila C₁₋₅, ou um grupo cicloalquila C₄₋₁₈ opcionalmente substituído por um ou mais grupos alquila
15 C₁₋₅.

5. Adesivo dental, de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o grupo hidrocarboneto saturado de R'₂ é um grupo alquila C₁₋₁₈ ramificado.

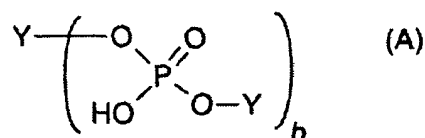
20 6. Adesivo dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que R'₂ é um grupo terc-butila.

7. Adesivo dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o inibidor é TBHQ ou BHA.

25 8. Adesivo dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o inibidor está contido em uma quantidade de a partir de 0,01 a 0,5% em mol.

9. Adesivo dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que um ou mais monômeros polimerizáveis compreendem

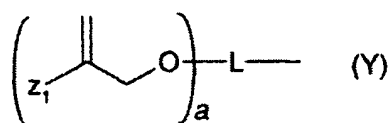
30 (a) um monômero éster de ácido acídico fosfórico polimerizável da seguinte fórmula (A):



em que

as porções Y independentemente umas das outras representam um átomo de hidrogênio, ou

uma porção da seguinte fórmula (Y)



5 em que

Z₁ é COOR¹⁰, COSR²⁰, COM(R¹⁰)₂, CONR¹⁰R²⁰, ou CONHR¹⁰,

em que

R¹⁰ e R²⁰ representam independentemente

um átomo de hidrogênio,

10

um grupo alquila C₁₋₁₈ opcionalmente substituído por um grupo cicloalquila C₃₋₈,

um grupo cicloalquila C₃₋₈ opcionalmente substituído,

um grupo arila C₄₋₁₈ ou heteroarila opcionalmente substituído,

um grupo alquilarila C₅₋₁₈ ou alquilheteroarila opcionalmente

15

substituído, ou

um grupo aralquila C₇₋₃₀ opcionalmente substituído, pelo que dois resíduos de R₁ podem formar juntos com o átomo de nitrogênio adjacente ao qual eles estão ligados um anel heterocíclico de 5 a 7 membros que pode conter átomos de nitrogênio adicionais, ou átomos de oxigênio,

20

e pelo que os grupos opcionalmente substituídos podem ser substituídos por 1 a 5 grupo(s) alquila C₁₋₅;

L representa um resíduo orgânico (a+b)-valente (pelo que b é 1 quando Y na fórmula (A) está dentro de parênteses redondos) contendo 2 a 45 átomos de carbono e opcionalmente heteroátomos tais como átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, os átomos de carbono incluindo a + b átomos de carbono selecionados de átomos de carbono alifáticos primário e secun-

25

dário, átomos de carbono alicíclicos secundários, e átomos de carbono aromáticos, cada um de referidos a + b átomos de carbono ligando um fosfato ou grupo derivado 2-(oxa-etil)acrila;

a é um inteiro de 1 a 10, preferivelmente 1 a 5;

5

b é um inteiro de 1 a 10, preferivelmente 1 a 5;

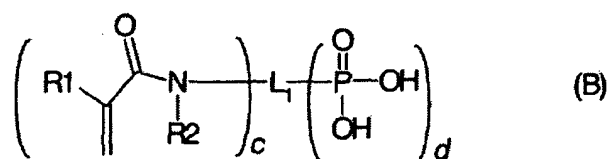
provido que pelo menos um Y não é hidrogênio.

10. Adesivo dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que um ou mais monômeros polimerizáveis compreendem

10

(b) um ou mais monômeros ácidos polimerizáveis selecionados a partir do grupo consistindo em

(b1) monômeros ácidos polimerizáveis da seguinte fórmula (B):



em que

R₁ e R₂ independentemente representam

15

um átomo de hidrogênio,

um grupo alquila C₁₋₁₈ opcionalmente substituído,

um grupo cicloalquila C₃₋₈ opcionalmente substituído,

um grupo arila C₅₋₁₈ ou heteroarila opcionalmente substituído,

um grupo alquilarila C₅₋₁₈ ou alquilheteroarila opcionalmente

20

substituído, ou

um grupo aralquila C₇₋₃₀ opcionalmente substituído,

pelo que os grupos opcionalmente substituídos podem ser substituídos por 1 a 5 grupo(s) alquila C₁₋₅;

L₁ representa um resíduo orgânico (c+d)-valente contendo 2 a

25

45 átomos de carbono e opcionalmente heteroátomos tais como átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, os átomos de carbono incluindo c + d átomos de carbono selecionados de átomos de carbono alifáticos primário e secundário, átomos de carbono alicíclicos secundários, e átomos de carbono aro-

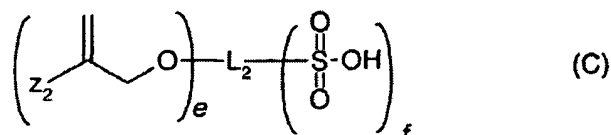
máticos, cada um de referidos $c + d$ átomos de carbono ligando um fosfonato ou grupo acrilamino opcionalmente substituído;

e

c e d independentemente representam inteiros de 1 a 10;

5

(b2) monômeros ácidos polimerizáveis da seguinte fórmula (C):



em que

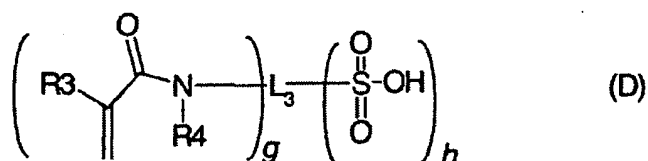
Z_2 independentemente tem o mesmo significado conforme definido para Z_1 ;

10 L_2 representa um resíduo orgânico ($e + f$) valente contendo 2 a 45 átomos de carbono, e opcionalmente heteroátomos tais como átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, os átomos de carbono incluindo $e + f$ átomos de carbono selecionados a partir de átomos de carbono alifáticos primário e secundário, átomos de carbono alicíclicos secundários, e átomos de carbono aromáticos, cada um de referidos $e + f$ átomos de carbono ligando um sulfonato ou grupo derivado 2-(oxa-etil)acrilato substituído; e

15

e e f independentemente representam um inteiro de 1 a 10;

(b3) monômeros ácidos da seguinte fórmula (D):



em que

20

R_1 e R_2 independentemente representam um átomo de hidrogênio,

um grupo alquila C_{1-18} opcionalmente substituído,

um grupo cicloalquila C_{3-8} opcionalmente substituído,

um grupo arila C_{5-18} ou heteroarila opcionalmente substituído,

25

um grupo alquilarila C_{5-18} ou alquilheteroarila opcionalmente

substituído, ou

um grupo araquila C_{7-30} opcionalmente substituído,

pelo que os grupos opcionalmente substituídos podem ser substituídos por 1 a 5 grupo(s) alquila C_{1-5} ;

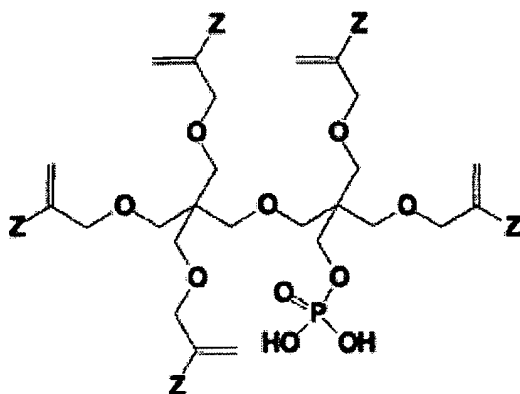
- 5 L_3 representa um resíduo orgânico (g+h)-valente contendo 2 a 45 átomos de carbono e opcionalmente heteroátomos tais como átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, os átomos de carbono incluindo g + h átomos de carbono selecionados de átomos de carbono alifáticos primário e secundário, átomos de carbono alicíclicos secundários, e átomos de carbono aromáticos, cada um de referidos c + d átomos de carbono ligando um sulfonato ou grupo acrilamino opcionalmente substituído;

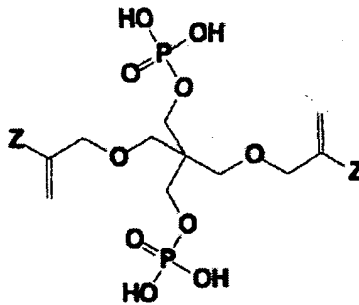
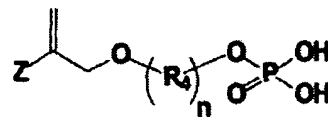
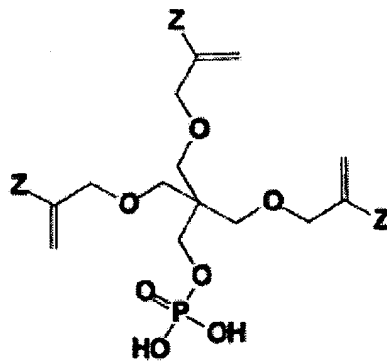
e

g e h independentemente representam inteiros de 1 a 10.

11. Adesivo dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a mistura aquosa contém adicionalmente um solvente orgânico solúvel em água selecionado a partir do grupo de álcoois e cetonas, tais como etanol, propanol, butanol, acetona, metil etil acetona.

12. Adesivo dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, em que o monômero polimerizável de componentes (i) é caracterizado pelo fato de possuir uma das seguintes fórmulas:





em que

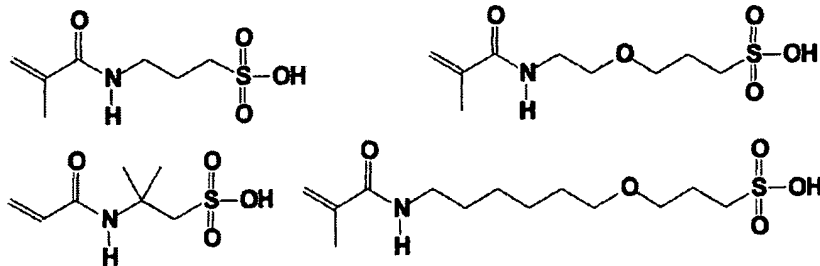
Z é Z₁ conforme definido na reivindicação 7,

(R₄) é um grupo alquilenos opcionalmente substituído, e

n é um inteiro.

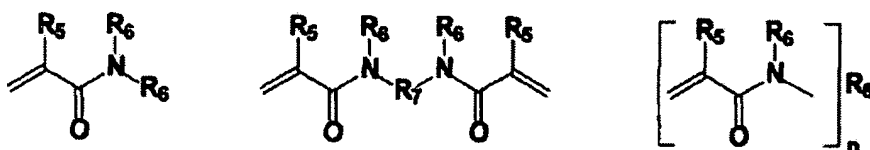
5

13. Adesivo dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, em que o referido monômero polimerizável ácido é caracterizado pelo fato de possuir uma das seguintes fórmulas:



14. Adesivo dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o monômero polimerizável de

componente (i) possui uma das seguintes fórmulas:



em que

R_5 e R_6 independentemente representam

um átomo de hidrogênio, ou um grupo alquila C_{1-18} substituído,

5

um grupo cicloalquila C_{3-8} opcionalmente substituído,

um grupo arila C_{5-18} ou heteroarila opcionalmente substituído,

substituído,

um grupo aralquila C_{7-30} opcionalmente substituído,

10

R_7 representa

um resíduo orgânico substituído ou não-substituído divalente

tendo de 1 a 45 átomos de carbono, pelo que referido resíduo orgânico pode

conter de 1 a 14 átomos de oxigênio e/ou nitrogênio, e é selecionado de um

grupo alquilenos C_{1-18} em que 1 a 6 grupos $-CH_2-$ podem ser substituídos por

15

um grupo $-N-(C=O)-CR_9=CH_2$, em que R_9 é um átomo de hidrogênio, ou um

grupo alquila C_{1-18} , um grupo cicloalquila ou cicloalquilenos C_{3-18} substituído

ou não-substituído divalente, um grupo arila C_{4-18} ou heteroarila substituído

ou não-substituído divalente, um grupo alquilarila C_{5-18} ou alquilheteroarila

substituído ou não-substituído divalente, um grupo aralquila C_{7-30} substituído

20

ou não-substituído divalente, e um grupo mono-, di- ou poliéter C_{2-45} substitu-

ído ou não-substituído divalente tendo de 1 a 14 átomos de oxigênio,

R_8 representa

um grupo hidrocarboneto C_{2-18} substituído ou não-substituído di-

ou multivalente saturado, um grupo hidrocarboneto C_{3-18} cíclico substituído

25

ou não-substituído di- ou multivalente saturado, um grupo arila C_{4-18} ou hete-

roarila substituído ou não-substituído di- ou multivalente, um grupo alquilarila

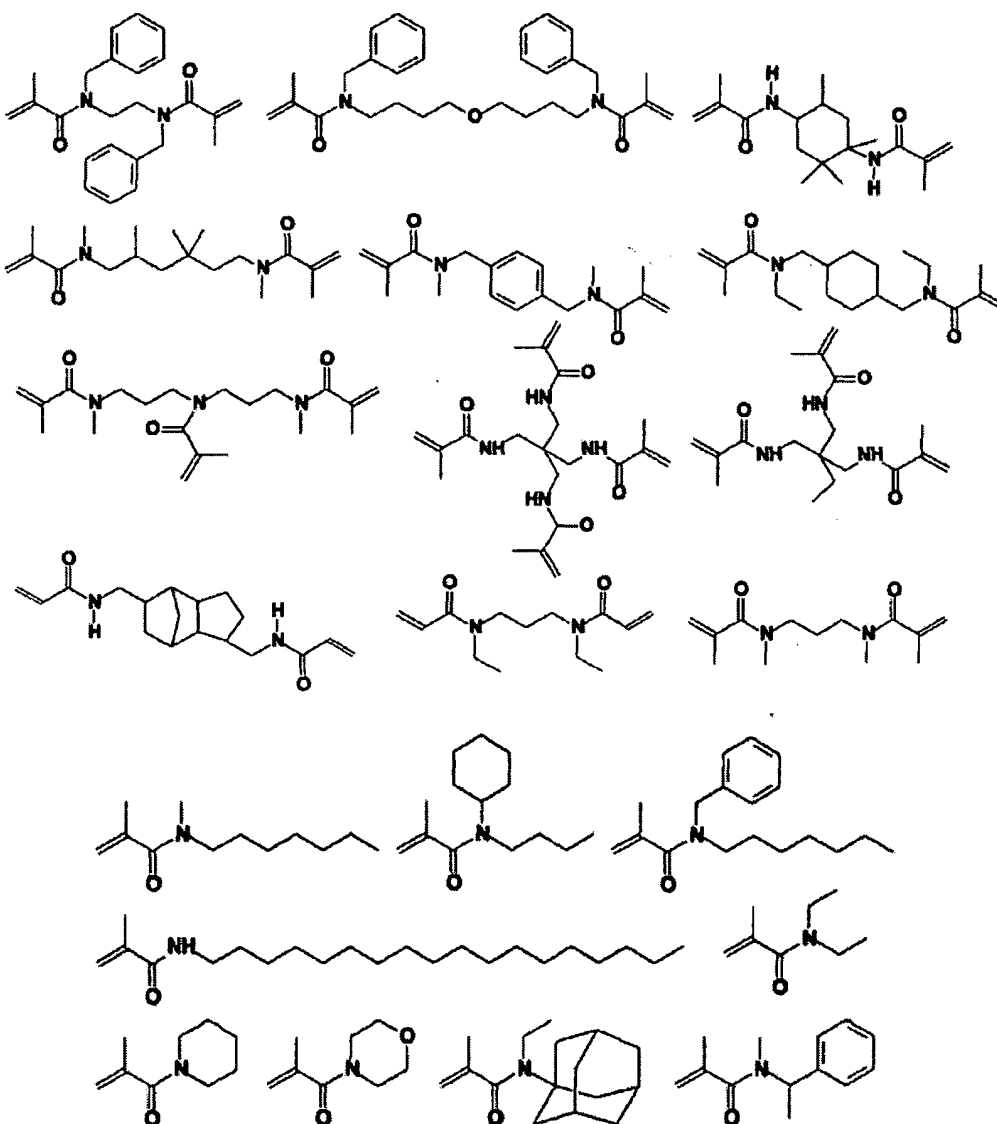
C_{5-18} ou alquilheteroarila substituído ou não-substituído di- ou multivalente, ,

um grupo aralquila C_{7-30} substituído ou não-substituído di- ou multivalente,

ou um resíduo de mono-, di- ou poliéter C_{2-45} substituído ou não-substituído di- ou multivalente tendo de 1 a 14 átomos de oxigênio, e

n é um inteiro.

- 5 15. Adesivo dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que o referido monômero polimerizável é uma mono-, bis- ou poli(met) acrilamida que possui uma das fórmulas seguintes:



- 10 16. Adesivo dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que possui os referidos monômeros polimerizáveis de componentes (i) em uma quantidade de 5 a 90% em peso.

17. Adesivo dental, de acordo com qualquer uma das reivindica-

ções 1 a 16, caracterizado pelo fato de que o referido iniciador de polimerização é um fotoiniciador tal como cânfora quinona.

- 5 18. Adesivo dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que contém adicionalmente uma carga inorgânica e/ou uma carga orgânica.

19. Uso de um inibidor de polimerização térmico de fórmula (I) como definido na reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de estar em um adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação, tendo um pH de quando muito 2.

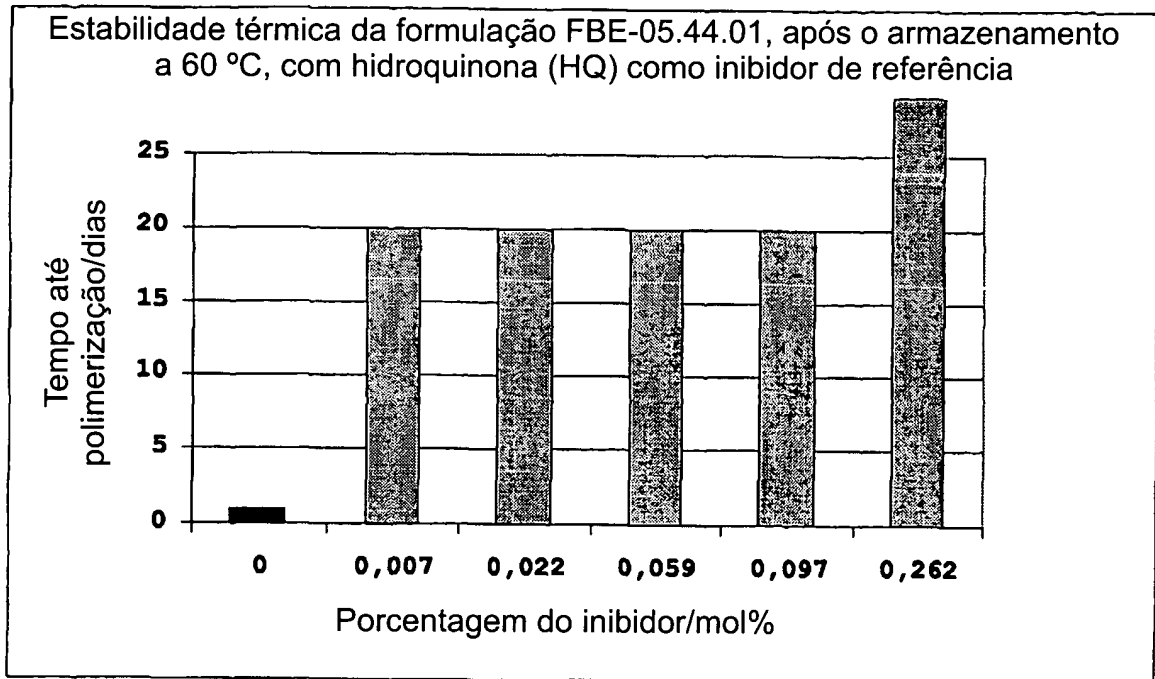


FIG. 1

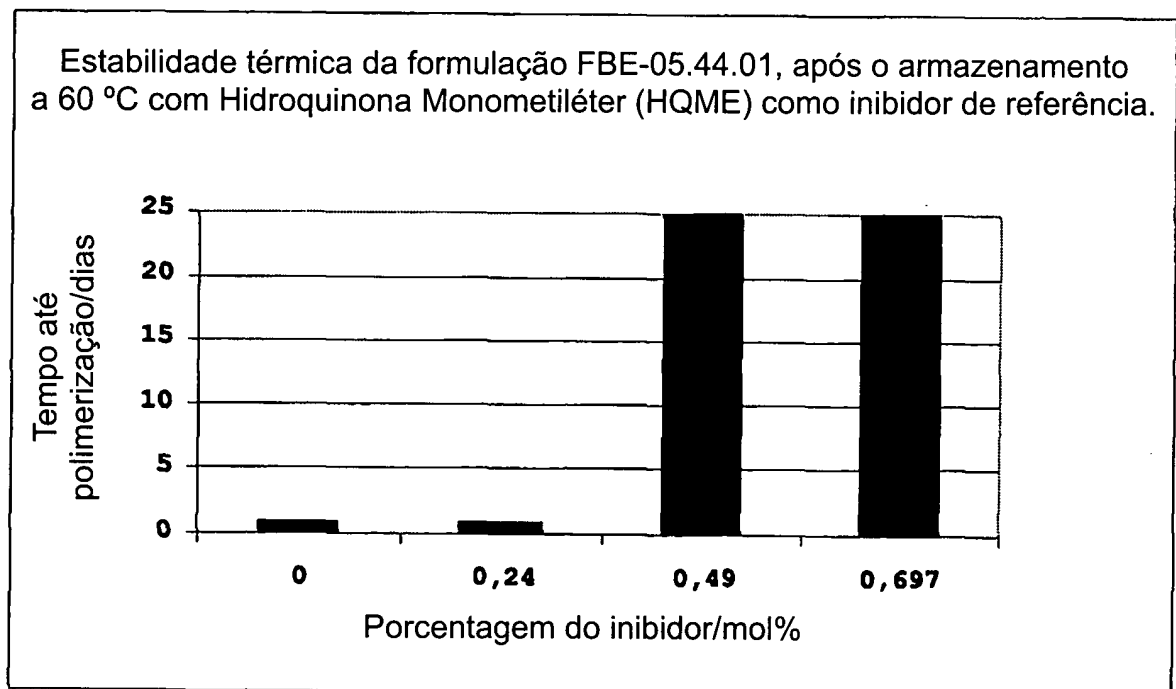


FIG. 2

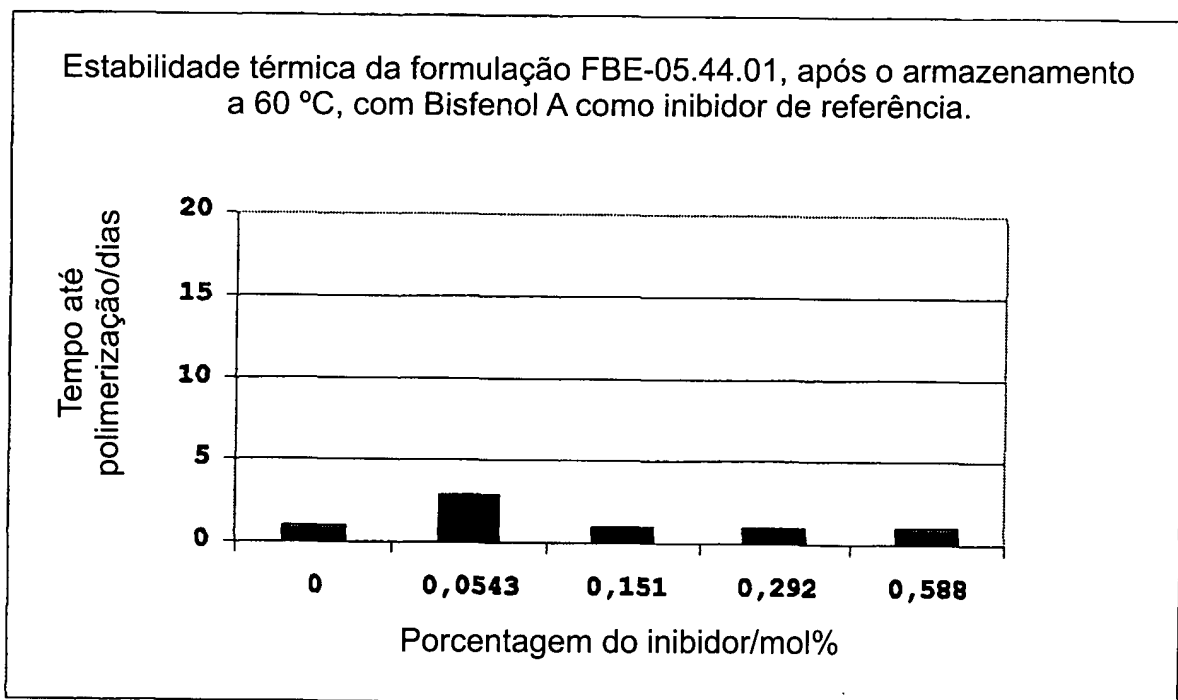


FIG. 3

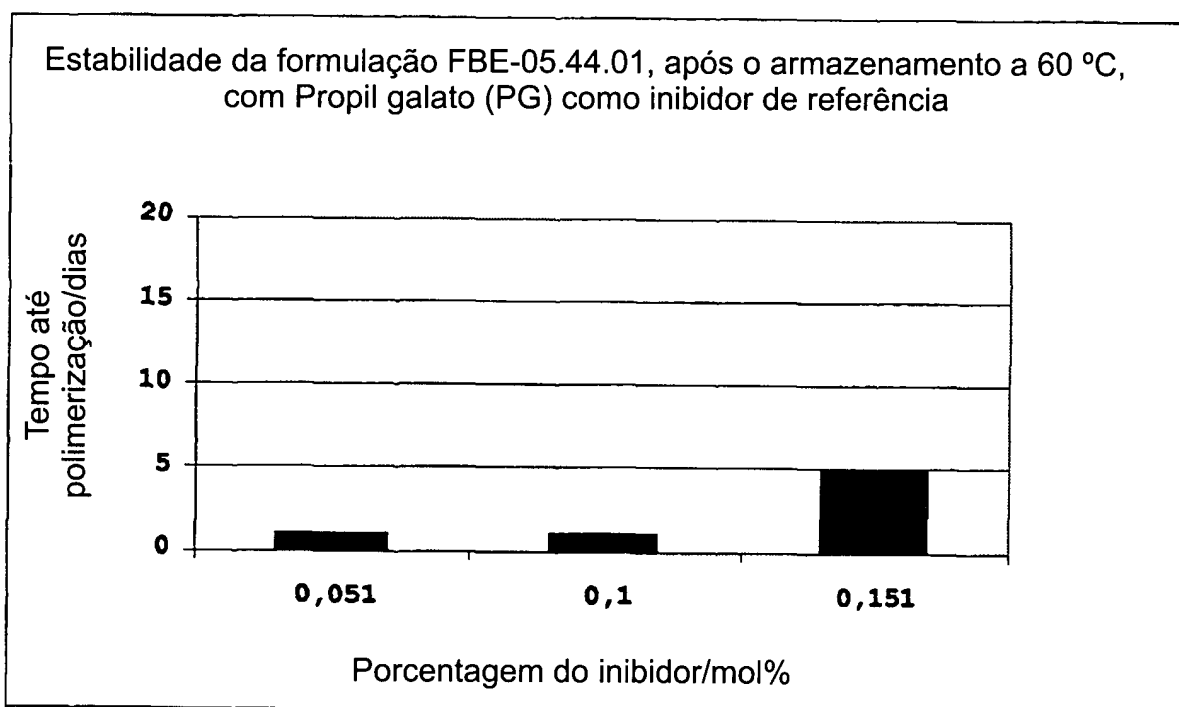


FIG. 4

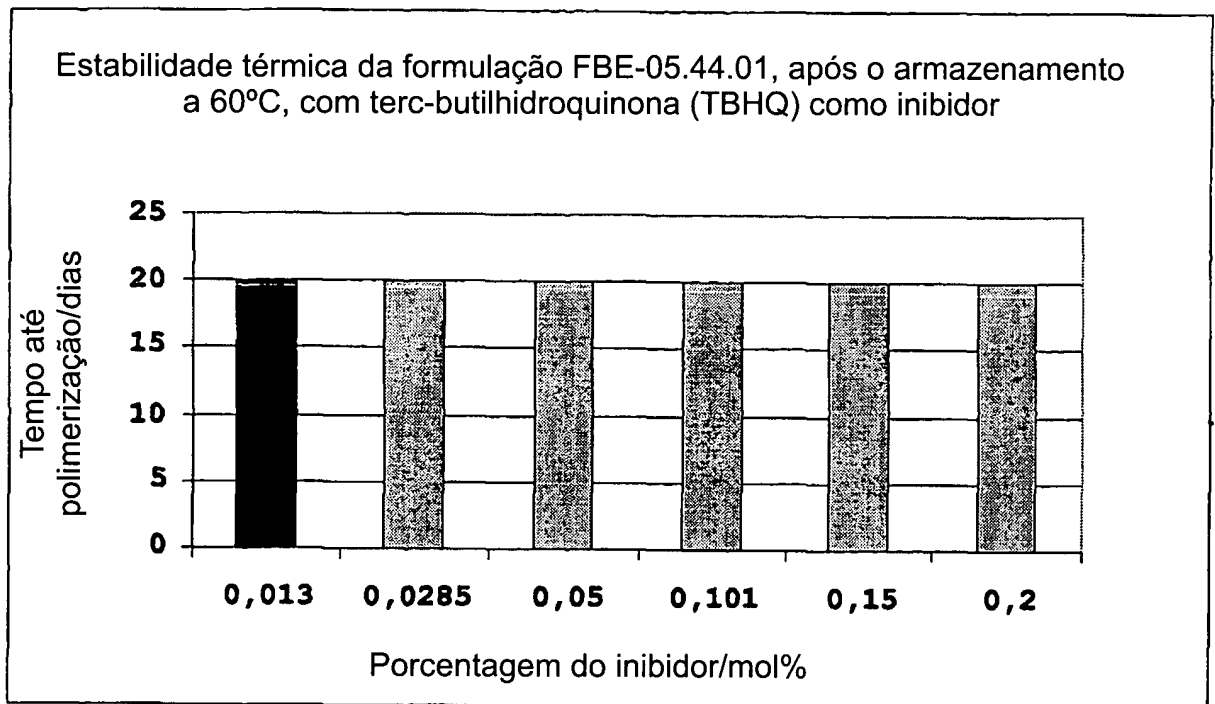


FIG. 5

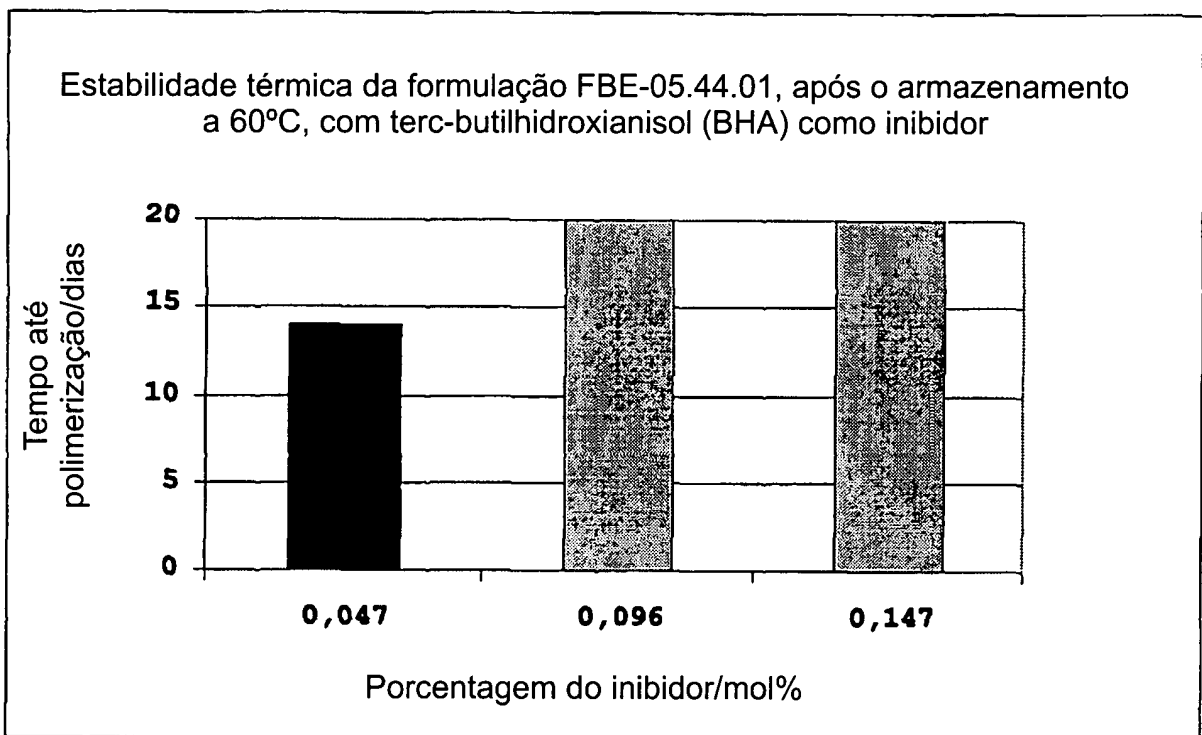
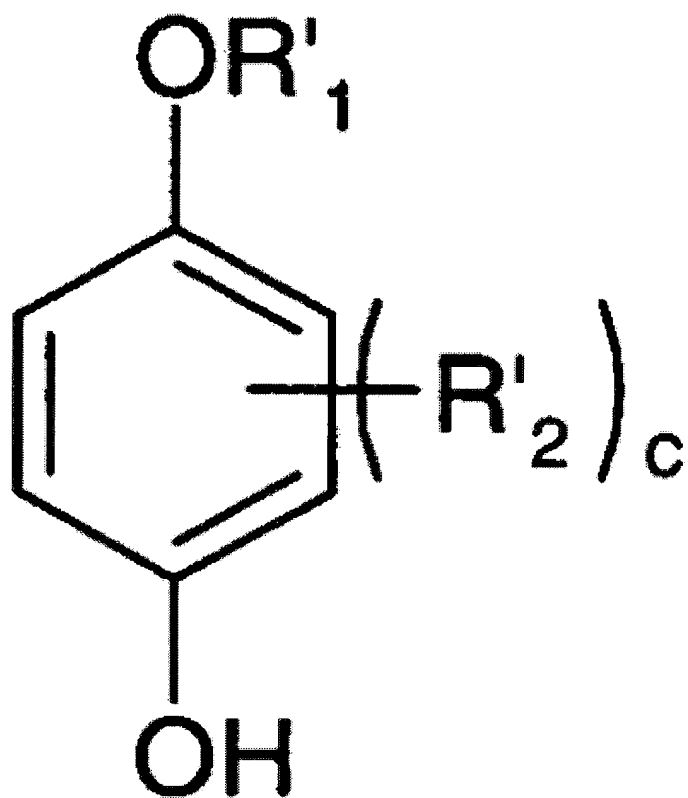


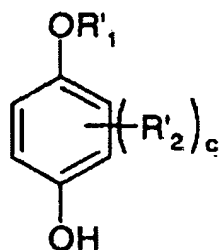
FIG. 6



RESUMO

Patente de Invenção: "ADESIVO DENTAL E O USO DE UM INIBIDOR DE POLIMERIZAÇÃO TÉRMICO".

5 A presente invenção refere-se a um adesivo dental de uma parte de autocondicionante, autoescurvação, tendo um pH de quando muito 2, que compreende uma mistura aquosa contendo (i) um ou mais monômeros polimerizáveis opcionalmente contendo um grupo ácido, (ii) opcionalmente um ou mais ácidos orgânicos ou inorgânicos, (iii) um iniciador de polimerização, e (iv) um inibidor de polimerização térmico da seguinte fórmula (I):



10 em que R'1 representa um átomo de hidrogênio, ou um grupo hidrocarboneto saturado tendo 1 a 18 átomos de carbono, R'2 que pode ser o mesmo ou diferente se mais do que um R'2 está presente, independentemente representa um grupo hidrocarboneto saturado tendo 1 a 18 átomos de carbono, c representa um inteiro de 1 a 4.