(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional

(43) Data de Publicação Internacional
26 de Janeiro de 2017 (26.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicação Internacional
WO 2017/011886 A1

(51) Classificação Internacional de Patentes : *A61K 6/083* (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional : PCT/BR2016/000071

(22) Data do Depósito Internacional : 19 de Julho de 2016 (19.07.2016)

(25) Língua de Depósito Internacional : Português

(26) Língua de Publicação : Português

(30) Dados Relativos à Prioridade : BR 10 2015 017232 0
20 de Julho de 2015 (20.07.2015) BR

(71) Requerentes : **UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP** [BR/BR]; Rua Roxo Moreira 1831 - Cidade Universitária, "Zeferino Vaz" - Distrito de Barão Geraldo, Caixa Postal 6.131, CEP-13083-970 Campinas - SP (BR). **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ** [BR/BR]; Ilha da Cidade Universitária, CEP: 21941-901 Rio de Janeiro - RJ (BR).

(72) Inventores : **DE OLIVEIRA, Dayane Carvalho Ramos Salles**; Praça CapitÃo Alberto Mendes Junior, 71, CEP: 70120 -310 - Guarulhos - SP (BR). **ROCHA, Mateus Garcia**; Estrada da Cachamorra, 133, Bairro do Campo Grande, CEP: 23040-150 - Rio De Janeiro - RJ (BR). **S! NHORETI, Mario Alexandre Coelho**; Av. Limeira.901, Bairro do Areião, CEP: 13414-903 - Limeira - SP (BR). **CORRER, Américo Bortolazzo**; Av. Limeira, 901 Bairro do Areião, CEP: 13414-903-Limeira - SP (BR). **CORREA, Ivo Carlos**; Av. Djalma Ribeiro. 25, Bl. 02, Apto. 1502, Barra da Tijuca, CEP: 22790-790 - R!o De Janeiro - RJ (BR).

(74) Mandatário : **SILVADO, Fernanda Lavras Costallat**; Rua Roxo Moreira 1831 - Cidade Universitária, "Zeferino Vaz" - Distrito de Barão Geraldo, Caixa Postal 6.131, CEP-13083-970 Campinas - SP (BR).

(81) Estados Designados *(sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados *(sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,

(Continua na página seguinte)

(54) Title : PHOTOPOLYMERISABLE RESIN COMPOSITE AND USE THEREOF

(54) Título : COMPÓSITO RESINOSO FOTOPOLIMERIZÁVEL E SEU USO

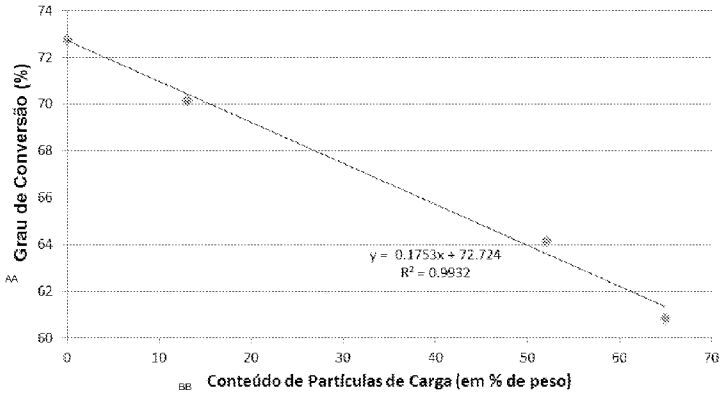


FIGURA 1

AA Degree of conversion (%)
BB Filler particle content (in % by weight)

(57) Abstract : The present invention relates to a photopolimerisable resin composite with a higher filler particle content and a resin matrix of dimethacrylate monomers which are polymerised by free radical reaction initiated by the synergy of photoinitiator systems based on camphorquinone (CQ) and (2,4,6-trimethylbenzoyl)diphenylphosphine oxide (TPO or MAPO). In addition, the invention relates to the use of this photopolymerisable resin composite to manufacture odontological resin materials, such as sealants, composite resins of low or high viscosity and photoactivated or dual curing resin cements. The photopolymerisable resin composite of this invention makes it easier to imitate the colouring of natural teeth, since it achieves a wider range of brighter colours for odontological restoration materials.

(57) Resumo :

(Continua na página seguinte)

WO 2017/011886 A1

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

— *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*

A presente invenção faz referência a urn compósito resinoso fotopolimerizável, o quaI apresenta alto teor de partículas de carga e uma matriz resinosa de monômeros dimetacrilatos que polimerizam por reação de radical livre, iniciada pelo sinergismo de sistemas fotoiniciadores a base de canforquinona (CQ) e óxido (2, 4, 6~trimetilbenzoil- difenil) fosfínico (TPO ou MAPO). Adicionalmente, a invenção se refere ao uso do referido compósito resinoso fotopolimerizavel na fabricação de materiais resinosos odontológicos, tais como selantes, resinas compostas de baixa ou alta viscosidade e cimentos resinosos fotoativados ou de presa dual. O compósito resinoso fotopolimerizável desta invenção facilita a mimetização em relação a coloração dos dentes naturais, uma vez que alcança uma maior gama de cores mais claras para os materiais restauradores odontológicos.

COMPÓSITO RESINOSO FOTOPOLIMERIZÁVEL E SEU USO

Campo da invenção:

[001] A presente invenção se aplica no campo da ciência médica, de forma mais específica na área da odontologia, e faz referência a um compósito resinoso fotopolimerizável.

[002] O compósito desta invenção apresenta alto teor de partículas de carga e uma matriz resinosa de monômeros dimetacrilatos que polimerizam por reação de radical livre, iniciada pelo sinergismo de sistemas fotoiniciadores a base de canforquinona (CQ) e óxido (2,4,6-trimetilbenzoil-difenil) fosfínico (TPO ou MAPO).

[003] Adicionalmente, a invenção se refere ao uso do compósito resinoso fotopolimerizável descrito na fabricação de materiais resinosos odontológicos, tais como selantes, resinas compostas de baixa ou alta viscosidade e cimentos resinosos fotoativados ou de presa dual.

Fundamentos da invenção:

[004] Nas últimas décadas, a demanda por restaurações com cor semelhante aos dentes naturais tem aumentado entre clínicos e pacientes.

[005] Para o sucesso clínico das restaurações, as resinas compostas fotoativadas são amplamente utilizadas e apresentam bom desempenho clínico, sendo capazes de formar uma união efetiva com o substrato dental, melhorando a resistência do dente e diminuindo sua susceptibilidade à fratura.

[006] A reação de polimerização das resinas compostas depende diretamente da fotossensibilização do componente denominado fotoiniciador. Atualmente, a canforquinona (CQ) associada a uma amina terciária é o sistema fotoiniciador de

tipo II mais frequentemente encontrado na maioria dos compósitos resinosos fotopolimerizáveis.

[007] A concentração de canforquinona como sistema isolado varia entre 0,2% a 5,0% em peso do total da formulação. No entanto, apesar do sistema CQ-Amina propiciar a polimerização adequada do material até 2mm, desvantagens técnicas relacionadas às propriedades ópticas do material ainda são fatores que reduzem a longevidade de restaurações dentárias estéticas.

[008] Alguns questionamentos quanto à estética de materiais formulados com este sistema fotoiniciador começou a ser gerido pelo aumento do apelo estético pelo público odontológico e a popularização do clareamento dental. Isto se deve ao fato da canforquinona ser uma molécula de coloração amarelo vivo e, por este motivo, inviabilizar a confecção de materiais de colorações muito claras para mimetização de dentes clareados, por exemplo.

[009] Outra questão levantada é a alteração de cor durante a cura. Por possuir uma coloração forte, a redução do grau de amarelo após a reação causa grande alteração de cor no material após a polimerização. Apesar de parecer um ponto positivo, pois o material se torna menos amarelo, nem toda canforquinona é consumida, deixando o material ainda amarelado. Ainda, isso dificulta a escolha da cor certa do material restaurador com relação ao dente a ser restaurado, uma vez que a cor do material não polimerizado a ser escolhido será bem diferente do material após a polimerização.

[010] Sendo assim, com o objetivo de possibilitar a confecção de formulações de cores mais claras sem afetar o

grau de conversão, a presente invenção propõe um compósito resinoso fotopolimerizável, cuja polimerização é iniciada pelo sinergismo de dois sistemas fotoiniciadores.

[011] Alguns documentos do estado da técnica descrevem formulações odontológicas compreendendo a total substituição do sistema CQ-amina por um óxido fosfínico (TPO) ou a associação dos sistemas fotoiniciadores dos tipos I e II, no entanto, estas são formulações de sistemas adesivos.

[012] A justificativa técnica para a substituição do sistema CQ-Amina em sistemas adesivos ocorre principalmente em virtude da maior reatividade dos fotoiniciadores do tipo I, como o óxido 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil fosfínico (TPO ou MAPO), óxido bis-2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfínico (BAPO), fenilpropanodiona (PPD). Dentre estes, o TPO e o BAPO se destacam por gerarem 2 e de 2 a 4 radicais livres, respectivamente, enquanto o sistema CQ-Amina gera apenas 1 radical livre. Ainda, este sistema é totalmente dependente da combinação aleatória dos componentes CQ e amina que, em alguns casos, pode não ocorrer e, assim, não gerar radical livre.

[013] A quantidade de radicais livres é fundamental para polimerização do material e, consequentemente, para as propriedades físicas, químicas e biológicas. Logo, quanto maior a geração de radicais, maior o grau de conversão e maior a biocompatibilidade do sistema adesivo.

[014] Em vista dessas vantagens, os documentos US8022114 e US2011/0275035 se referem a sistemas adesivos odontológicos "*self-etch*" contendo a canforquinona e o TPO como sistema fotoiniciador.

[015] Diferentemente destes documentos, a presente

invenção propõe compósitos odontológicos resinosos com alto conteúdo de carga em comparação aos sistemas adesivos (que possuem baixo ou nenhum conteúdo de partículas de carga).

[016] O artigo *"Can CQ Be Completely Replaced by Alternative Initiators in Dental Adhesives?"* de ILIE, Nicoleta et al (2007), se refere a sistemas adesivos odontológicos contendo canforquinona ou TPO como sistema fotoiniciador. Além deste documento se diferir da presente invenção por tratar de sistemas adesivos, este também se difere por utilizar os sistemas fotoiniciadores de forma isolada.

[017] Na presente invenção, a substituição do sistema iniciador convencional pela associação de canforquinona e TPO possibilitou a manutenção das propriedades químico-físicas do material, com ganhos estéticos e ganho de profundidade de polimerização.

[018] Em US8821157, também é descrita uma formulação em sistemas adesivos ortodônticos contendo a canforquinona como sistema fotoiniciador e algum óxido fosfínico não especificado. Por ser um sistema adesivo, a formulação apresenta nenhuma ou baixa concentração de partículas de carga e ainda possui indicação exclusiva de fixação de *brackets* e bandas ortodônticas.

[019] A presença e quantidade de partículas de carga é o fator fundamental para o estabelecimento da concentração ideal do sistema fotoiniciador de forma a não prejudicar as propriedades químico-físicas e as indicações do material para seu uso, tal como o compósito em questão.

[020] A tecnologia descrita no artigo *"BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of*

dental resins", de Meereis et al (2014), se refere a sistemas adesivos odontológicos contendo um óxido fosfínico do tipo BAPO como sistema fotoiniciador alternativo. A invenção proposta difere deste artigo tanto pelo fato de se tratar de resinas compostas odontológicas com alto conteúdo de carga, quanto por utilizar outro sistema fotoiniciador do tipo óxido fosfínico, o TPO.

[021] Cabe ressaltar que, independente da vantagem da utilização dos fotoiniciadores do tipo I em sistemas adesivos odontológicos, as vantagens não são evidentes quando esses são utilizados indistintamente em compósitos restauradores, seja seu uso puro ou em associação com o sistema CQ-Amina. Isso ocorre por duas razões: maior tensão de contração de polimerização e menor profundidade de cura.

[022] A maior tensão de contração de polimerização ocorre porque, para materiais restauradores, o grau de conversão está diretamente relacionado com a contração de polimerização.

[023] Materiais com maior contração de polimerização podem gerar *gaps* entre a interface dente e restauração, podendo afetar a longevidade da restauração na boca.

[024] Apesar da não aplicação direta, pode parecer simples a ideia de usar o mesmo sistema de fotoiniciação de sistemas adesivos com baixo conteúdo de carga em materiais restauradores com alto conteúdo de carga.

[025] Entretanto, como se pode observar na Figura 1, construída com base na presente invenção, é possível verificar que a carga influencia diretamente no grau de conversão do material resinoso. Desta forma, quando nenhum conteúdo de partículas de carga é adicionado ao material, o

grau de conversão é muito superior com a mesma quantidade (concentração) de sistema fotoiniciador comparado com materiais com inclusão de partículas de carga.

[026] Tal fato ocorre porque, quando não há a adição de partículas de carga, o índice de refração da matriz é o mesmo, de forma a permitir a passagem da luz para fotoativação de forma homogênea por todo o material. Por outro lado, com a adição de partículas de carga, existe uma diferença entre o índice de refração da matriz resinosa e da partícula de carga, de forma a causar o espalhamento da luz, atenuando a quantidade de luz que passa totalmente pelo material, como esquema ilustrado na Figura 2.

[027] Logo, quanto maior o conteúdo de carga, menor o grau de conversão. Assim, é evidente que para se obter um grau de conversão adequado, com adição de partículas de carga em alta concentração, diferentes concentrações do sistema fotoiniciador devem ser testadas para aplicação em compósitos.

[028] Portanto, em vista da ausência de documentos no estado da técnica e da necessidade de se obter um compósito odontológico que não apresente modificações no grau de conversão ou na profundidade de polimerização e que possibilite a fabricação de uma maior gama de cores mais claras para os materiais restauradores odontológicos, a presente invenção faz referência a um compósito resinoso fotopolimerizável que compreende alto teor de partículas de carga e uma matriz resinosa de monômeros dimetacrilatos que polimerizam por reação de radical livre, iniciada pelo sinergismo dos sistemas fotoiniciadores.

Breve descrição da invenção:

[029] A presente invenção faz referência a um compósito resinoso fotopolimerizável, o qual apresenta alto teor de partículas de carga e uma matriz resinosa de monômeros dimetacrilatos.

[030] Adicionalmente, a invenção se refere ao uso do referido compósito resinoso fotopolimerizável na fabricação de materiais resinosos odontológicos, tais como selantes, resinas compostas de baixa ou alta viscosidade e cimentos resinosos fotoativados ou de presa dual.

Breve descrição das Figuras:

[031] Para obter uma total e completa visualização do objeto desta invenção, são apresentadas as figuras as quais se faz referências, conforme se segue.

[032] A Figura 1 representa graficamente a correlação linear indireta do grau de conversão em função do percentual de partículas de carga.

[033] A Figura 2 ilustra esquematicamente a diferença na passagem de luz pelo material, de acordo com o conteúdo das partículas de carga.

[034] As Figuras 3A-E representam graficamente o mapa de grau de conversão em profundidade de acordo com a exposição em cada comprimento de onda (azul e violeta) para os sistemas fotoiniciadores testados, em que (A) é somente o CQ, (B) é somente o TPO, (C) é a associação 3CQ:1TPO, (D) é a associação 1CQ:1TPO e (E) é a associação 1CQ:3TPO, respectivamente.

[035] As Figuras 4A-B representam graficamente a passagem de luz pelo compósito de acordo com cada um dos sistemas fotoiniciadores testados em que (A) é em uma espessura de 1mm e (B) é em uma espessura de 3mm.

[036] As Figuras 5A-B representam graficamente a irradiação de luz em cada comprimento de onda dentro do compósito de acordo com os sistemas fotoiniciadores testados, em que (A) é em 1mm de espessura e (B) em 3mm de espessura.

[037] A Figura 6 representa graficamente o grau de amarelo antes e após a polimerização de cada um dos sistemas fotoiniciadores testados.

[038] A Figura 7 representa graficamente o grau de alteração de cor após a polimerização de cada um dos sistemas fotoiniciadores testados.

[039] A Figura 8 representa graficamente a absorbância de acordo com o comprimento de onda dos diferentes fotoiniciadores: CQ (azul), TPO (vermelho) e Ivocerin® (verde).

[040] A Figura 9 representa graficamente a capacidade de conversão monomérica de cada sistema fotoiniciador.

Descrição detalhada da invenção:

[041] A presente invenção descreve um compósito resinoso fotopolimerizável para uso odontológico, o qual pode compreender viscosidades de baixa a alta de acordo com a menor ou maior adição de carga de forma que: maiores quantidade de carga são adicionadas a menores percentuais de matriz orgânica e sistema fotoiniciador para formulação de compósitos de maior viscosidade; e menores quantidades de carga são adicionadas a maiores percentuais de matriz orgânica e sistema fotoiniciador para formulação de compósitos de menor viscosidade, podendo compreender de:

- 50 a 90 % de partículas de carga;
- 9,8 a 45% de base de matriz resinosa de monômeros

dimetacrilatos;

- 0,2 a 5,0% de sistema fotoiniciador a base de CQ associada a amina terciária em proporção igual ou multiplicada por dois em relação ao percentual de CQ e TPO com proporções de 3:1 a 1:1 em relação a quantidade molar de CQ.

[042] Em uma modalidade preferida, a matriz resinosa apresenta associações de monômeros dimetacrilatos de alto peso molecular, como Bisfenol A glicil dimetacrilato (Bis-GMA), Bisfenol A glicidil dimetacrilato etoxilado (Bis-EMA), uretano dimetacrilato (UDMA), polietileno glicol dimetacrialto (PEGDMA), trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA) e suas misturas e baixo pesos moleculares como: Cloreto de Bis(gliceril dimetacrialto) pyromellitate (PMGDM), Hidroxietil metacrilato(HEMA), Hidroxietil metacrilato fosfato (HEMA-P), 10-metacriloiloxidecil di-hidrogênio fosfato (10-MDP), 4 metacriloxietiltrimetacrilato (4-MET), 4 metacril-oxi-etil-trimelitato-anhidrido (4-META), Fenil-P, glicerol dimetacrilato dihidrogenio fosfato (GDMP), ácido 11-metacriloiloxil,1-decanodicarboxilico (MAC-10) e suas misturas.

[043] As partículas de carga são selecionadas dentre partículas de vidro e/ou sílica pirogênica. Em uma modalidade alternativa da invenção, partículas de cerâmica podem ser utilizadas.

[044] A viscosidade baixa ou alta do compósito resinoso depende da associação diferenciada de matriz resinosa e quantidade e tipo da partícula de carga utilizada, de forma a produzir materiais odontológicos de baixa viscosidade (*flow*) a altas viscosidades, como resinas compostas.

[045] Os sistemas fotoiniciadores são os componentes CQ e TPO em associações variando em proporção de 3:1 a 1:1.

[046] Adicionalmente, a invenção se refere ao uso do compósito resinoso fotopolimerizável na fabricação de materiais resinosos odontológicos, tais como selantes, resinas compostas de baixa ou alta viscosidade e cimentos resinosos fotoativados ou de presa dual.

Testes realizados:

- Determinação da escolha do óxido fosfínico ideal para associação sinérgica com o sistema fotoiniciador CQ-amina:

[047] A escolha do óxido fosfínico ideal para associação sinérgica com o sistema fotoiniciador CQ-amina foi realizada com base no estudo piloto de análise do grau de conversão monomérica com concentrações equimolares dos óxidos fosfínicos TPO e BAPO em relação ao sistema CQ-amina com concentração mínima de 0,2% em peso.

[048] Os testes iniciais apontaram que, mesmo em concentrações equimolares em relação ao sistema CQ-amina, o BAPO apresenta grau de conversão superior ao sistema CQ-amina, enquanto TPO apresenta grau de conversão similar ao sistema CQ-amina para espécimes de 1mm de espessura, como observado na Figura 1.

- Determinação da concentração ideal da associação sinérgica entre CQ e TPO:

[049] Escolhido o óxido fosfínico ideal para associação sinérgica com o sistema CQ-amina de forma a não alterar o grau de conversão, a concentração ideal de cada sistema fotoiniciador, CQ e TPO, foi testada inicialmente pela análise do grau de conversão monomérica em diferentes profundidades e diferentes proporções-teste, totalizando a

concentração total de 0,2% em peso.

[050] A análise do grau de conversão em profundidade (Figuras 3A-E), mostrou-se que as proporções entre 3:1 e 1:1 de CQ e TPO, respectivamente, apresentaram grau de conversão monomérica similar ao sistema CQ-amina até 2mm, como especificado pela norma ISO4049:2009, específica para materiais odontológicos.

[051] A similaridade no grau de conversão em profundidade das proporções entre 3:1 a 1:1 de CQ e TPO pode ser explicada pelos resultados de capacidade de passagem de luz pelo compósito, que foi similar (3:1) ou superior (1:1) em comparação com o sistema CQ-amina, como é notório nas Figuras 4A-B e 5A-B. Desta forma, a adição de até 50% de TPO ao sistema fotoiniciador com CQ-amina não influenciou na passagem de luz pelo compósito nem no grau de conversão em profundidade até 2mm.

Outros testes realizados:

[052] Outros testes foram realizados com o objetivo de avaliar as melhorias providas pela associação sinérgica do TPO e CQ, tal como a avaliação da cor inicial e da estabilidade da cor após a fotoativação através de espectrofotometria.

[053] Como se pode observar na Figura 6, a adição de 100% de canforquinona (CQ) torna o material resinoso mais amarelado (azul escuro), em comparação às formulações contendo óxido bisfenil (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfínico (TPO). Assim, a formulação compreendendo 50% CQ e 50% TPO (1:1) apresentou menor grau de amarelo antes e após a polimerização.

[054] Tal resultado garante que materiais resinosos

contendo 50% CQ e 50 TPO (1:1) possibilitam a fabricação de uma maior gama de cores mais claras em relação as formulações convencionais de materiais.

[055] Em relação à estabilidade da cor, apresentada na Figura 7, a proporção de CQ e TPO em 1:1 também apresentou menor alteração de cor após a fotoativação em relação ao sistema CQ-amina, apesar de maior que em relação ao TPO sem associação.

[056] Assim, tal resultado garante maior confiabilidade na escolha da cor definitiva do material resinoso uma vez que sofre menor alteração de cor após a cura.

Testes comparativos:

[057] O único compósito restaurador comercialmente disponível que não possui a canforquinona como sistema fotoiniciador exclusivo é o *Ivocerin®*, da empresa *Ivoclar Vivadent*, o qual apresenta seu fotoiniciador próprio.

[058] O material desta empresa se mostrou capaz de proporcionar adequado grau de conversão, quando comparado às resinas convencionais à base de canforquinona.

[059] Entretanto, tal fotoiniciador substitui apenas parcialmente a concentração de canforquinona por um fotoiniciador de coloração um pouco menos amarelada em virtude de sua absorção não se dar exclusivamente dentro do comprimento de onda azul (como a canforquinona), mas parcialmente dentro do comprimento de onda violeta (vide Figura 9).

[060] Cada fotoiniciador é capaz de absorver um determinado comprimento de onda: a canforquinona absorve dentro do comprimento de onda azul (440nm a 485nm); o TPO, exclusivamente o comprimento de onda violeta (380nm a 440nm)

e o BAPO, em comprimentos de onda parcialmente no azul até o violeta.

[061] Este fato reduz ainda mais a aplicabilidade de fotoiniciadores como o BAPO e o TPO para compósitos, uma vez que maiores comprimentos de onda (como o azul) tendem a penetrar mais que comprimentos de ondas menores (como o violeta).

[062] Dessa forma, a invenção propõe um fotoiniciador do tipo óxido fosfínico para se obter menor amarelamento inicial do material, bem como menor alteração de cor após a polimerização, sem afetar o grau de conversão do material. A escolha do TPO foi feita pela produção de menor quantidade de radicais livres em relação aos demais óxidos fosfínicos.

[063] Na avaliação prévia de formulações iguais a de formulações de compósitos resinosos semelhantes contendo os diferentes fotoiniciadores (vide Figura 10), é notável que, quando o BAPO é utilizado como sistema fotoiniciador, o compósito apresenta maior grau de conversão na superfície do que em comparação quando a canforquinona é utilizada. Por outro lado, para o TPO não há diferença estatística no grau de conversão em comparação com a canforquinona.

[064] Evidentemente, a substituição total de canforquinona por TPO seria impossível, em virtude de todas as questões físicas que poderiam afetar a profundidade de polimerização expostas até o momento.

[065] A canforquinona, apesar de causar o amarelamento do material, apresenta melhor absorção de luz em profundidade, uma vez que absorve o comprimento de onda azul.

[066] Por outro lado, o TPO possui coloração branca mais estética e potencial de geração semelhante ou superior de

radicais livres comparado a canforquinona.

[067] Como consta na Figura 6, o aumento do TPO causou redução no amarelamento em relação às maiores concentrações de CQ e a associação de CQ e TPO de 1:1 apresentou coloração menos amarelada e semelhante ao TPO isolado como sistema fotoiniciador em comparação ao canforquinona isolada e ainda, menor alteração de cor após a polimerização em relação a CQ isolada, como é observado na Figura 7.

[068] Desta forma, esta associação favorece a produção de compósitos em cores mais claras e ainda facilita a escolha correta da cor em virtude da menor alteração de cor após a polimerização.

[069] Por outro lado, como observado nas Figuras 4A-B e 5A-B, a redução da CQ causou drástica perda de passagem de luz para a formulação com maior concentração de TPO em relação à formulação de CQ e de TPO isolado em relação a CQ isolada. Entretanto, a formulação 1:1 apresentou passagem de luz superior a CQ isolada.

[070] Apesar de tal fato não ter influenciado em maior profundidade de polimerização da formulação 1:1 em comparação com a CQ isolada, observando as Figuras 3A-E, é notório que as profundidades de cura de ambas foram iguais estatisticamente até 2mm e concentrações superiores a 50% de TPO em relação a CQ, pois causaram redução na passagem de luz e perda de profundidade de cura.

REIVINDICAÇÕES

1. Compósito resinoso fotopolimerizável **caracterizado** por compreender:

- base de matriz resinosa de monômeros dimetacrilatos;
- partículas de carga;
- sistema fotoiniciador a base de CQ e TPO com proporções de 3:1 a 1:1.

2. Compósito, de acordo com reivindicação 1, **caracterizado** por compreender 9,8 a 45% de base de matriz resinosa.

3. Compósito, de acordo com reivindicação 1, **caracterizado** por compreender 50 a 90% de partículas de carga.

4. Compósito, de acordo com reivindicação 1, **caracterizado** por compreender 0,2 a 5,0% de sistema fotoiniciador.

5. Compósito, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela matriz resinosa preferencialmente apresentar associações de monômeros dimetacrilatos de alto peso molecular, como Bisfenol A glicil dimetacrilato (Bis-GMA), Bisfenol A glicidil dimetacrilato etoxilado (Bis-EMA), uretano dimetacrilato (UDMA), polietileno glicol dimetacrialto (PEGDMA), trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA) e suas misturas e baixo pesos moleculares como: Cloreto de Bis(gliceril dimetacrialto) pyromellitate (PMGDM), Hidroxietil metacrilato(HEMA), Hidroxietil metacrilato fosfato (HEMA-P), 10-metacriloiloxidecil di-hidrogênio fosfato (10-MDP), 4 metacriloxietiltrimetacrilato (4-MET), 4 metacril-oxi-etil-trimelitato-anhidrido (4-META), Fenil-P, glicerol dimetacrilato dihidrogenio fosfato

(GDMP), ácido 11-metacriloíloxi1,1-decanodicarboxílico (MAC-10) e suas misturas.

6. Compósito, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato das partículas de carga serem selecionadas do grupo que consiste em partículas de vidro e/ou sílica pirogênica.

7. Compósito, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato das partículas de carga serem, alternativamente, partículas de cerâmica.

8. Compósito, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a viscosidade do compósito resinoso varia de acordo com a associação de matriz resinosa e quantidade e tipo da partícula de carga.

9. Compósito, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por ainda compreender um agente redutor na proporção igual ou multiplicada por dois em relação ao percentual de CQ, em que preferencialmente o agente redutor é uma amina terciária.

10. Uso do compósito resinoso fotopolimerizável, conforme definido nas reivindicações de 1 a 9, **caracterizado** por ser na fabricação de materiais resinosos odontológicos, tais como selantes, resinas compostas de baixa ou alta viscosidade e cimentos resinosos fotoativados ou de presa dual.

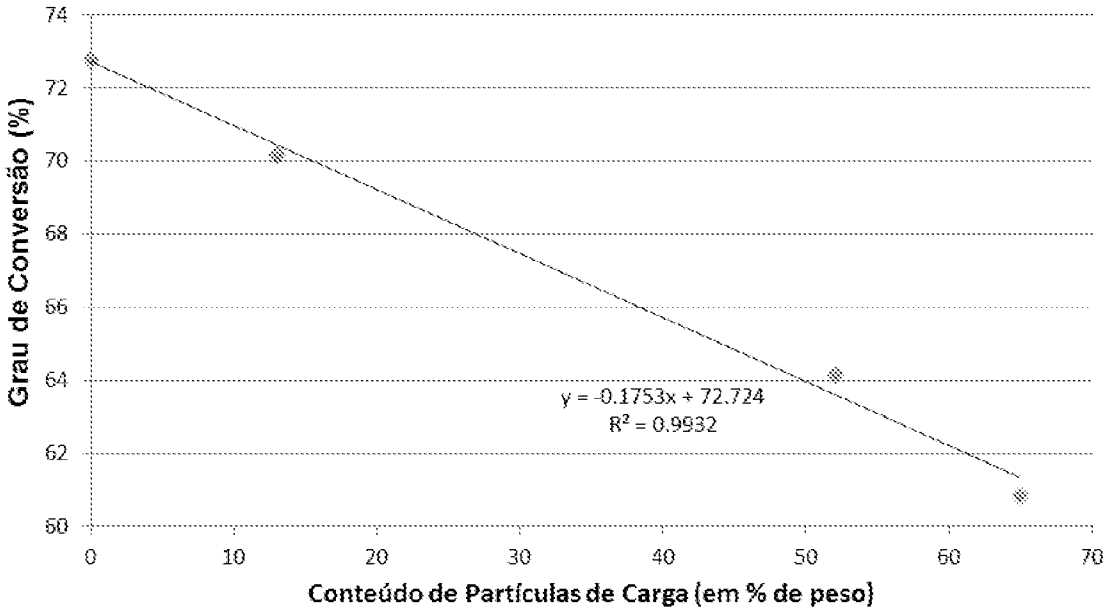


FIGURA 1

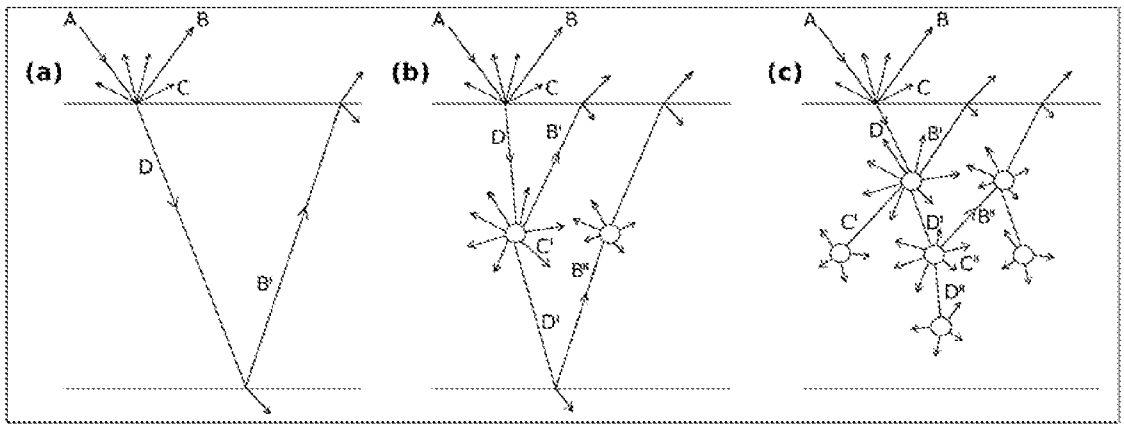


FIGURA 2

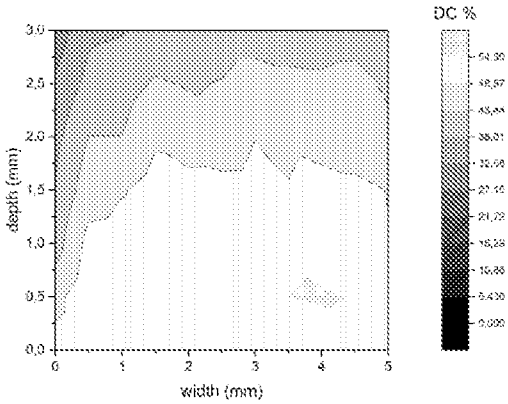


FIGURA 3A

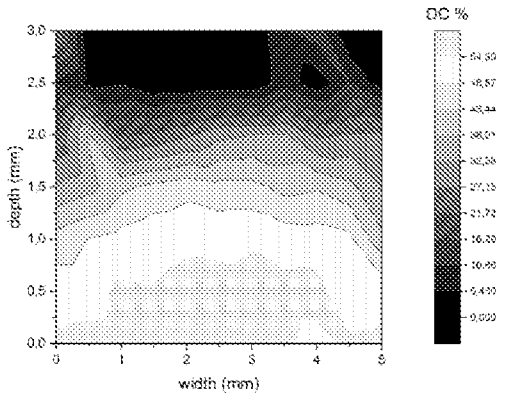


FIGURA 3B

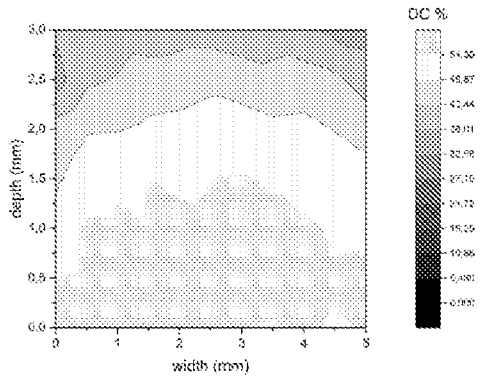


FIGURA 3C

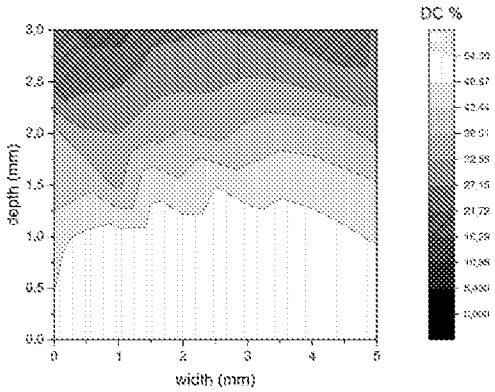


FIGURA 3D

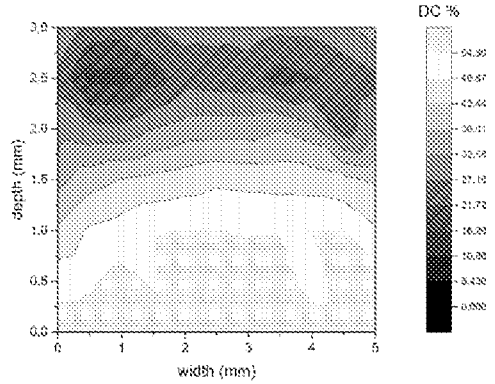


FIGURA 3E

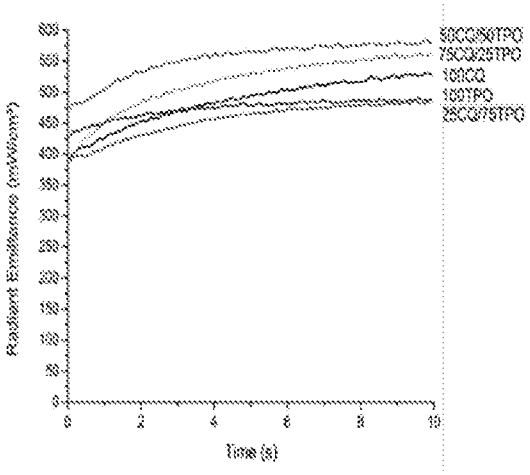


FIGURA 4A

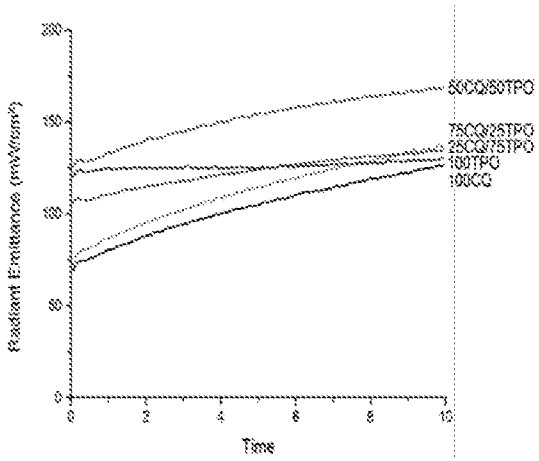


FIGURA 4B

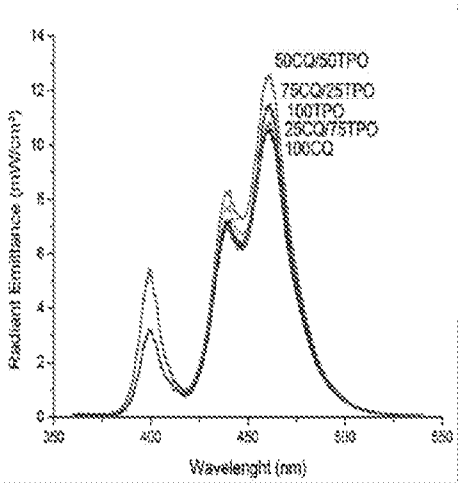


FIGURA 5A

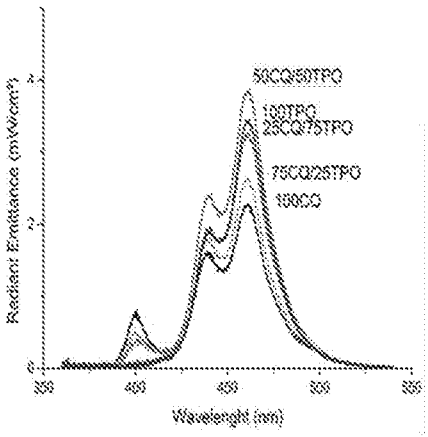


FIGURA 5B

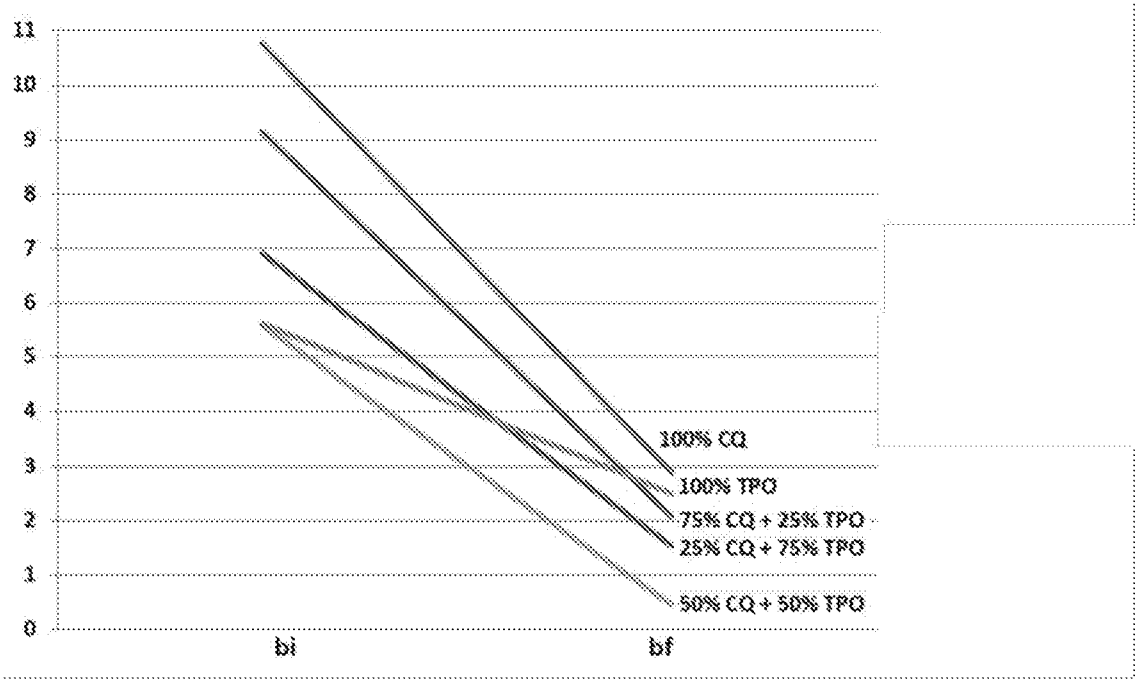


FIGURA 6

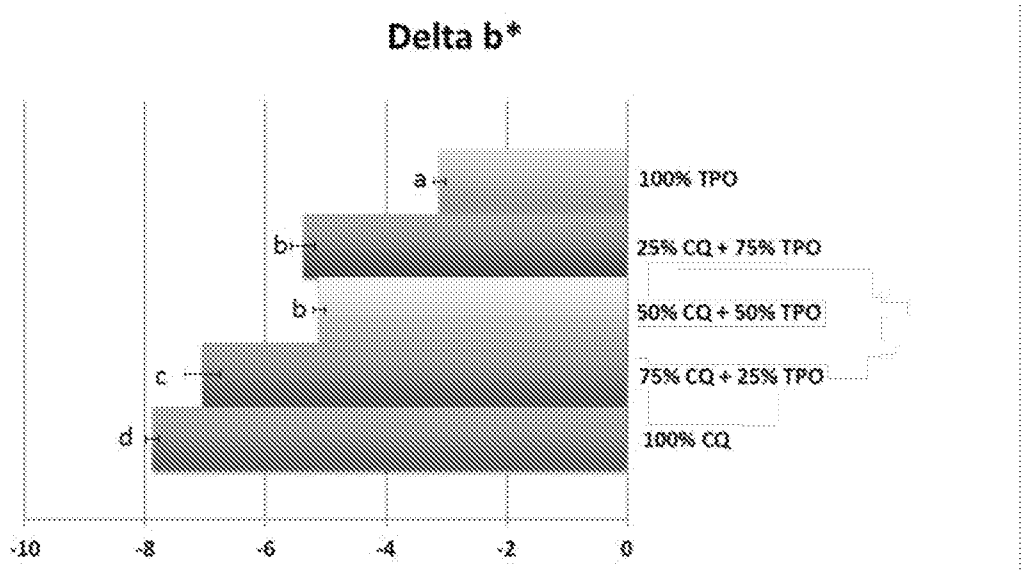


FIGURA 7

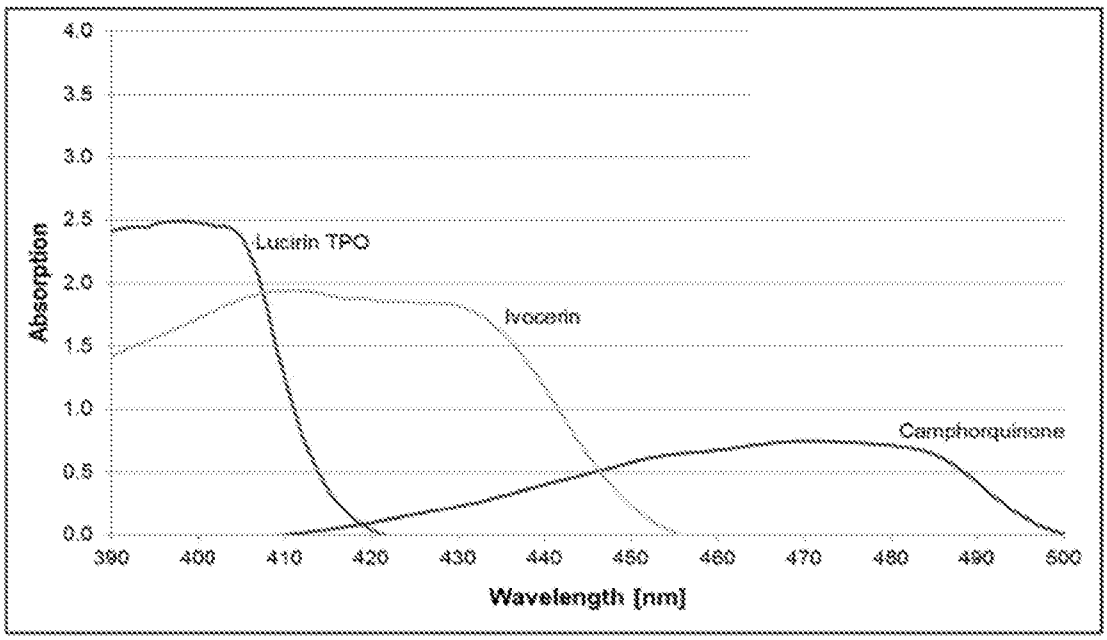


FIGURA 8

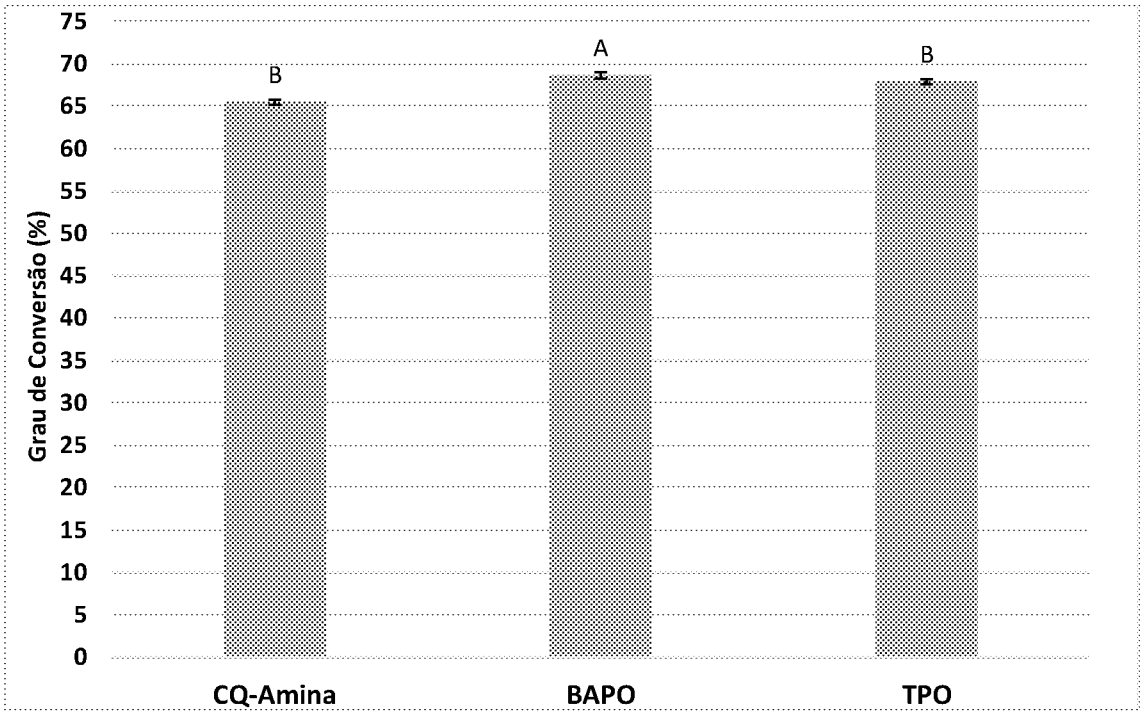


FIGURA 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2016/000071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: A61K6/083 (2006.01), C08L33/04 (2006.01)
CPC: A61K6/083, C08L33/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K6/083, C08L33/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Banco de Patentes Brasileiro INPI-Br

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, USPTO, Google

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Salgado V.E., Borba M.M., Cavalcante L.M., Moraes R.R., Schneider L.F.; "Effect of Photoinitiator Combinations on Hardness, Depth of Cure, and Color of Model Resin Composites"; Journal of Esthetic and Restorative Dentistry, Vol 27, Suppl. 1, S41-S48, April 2015. the whole document	1 a 6, 8 a 10 7
X Y	Porto I.M., Soares L.S., Martin A.A., Cavalli V., Liporoni P.S.; "Influence of the photoinitiator system and light photoactivation units on the degree of conversion of dental composites"; Brazilian Oral Research, Vol. 24, nº 4, 475-481, December 2010 the whole document	1, 3, 5, 10 7
Y	US 8436078 B2 (JGC CATALYSTS CHEMICALS LTD [JP]) 07 May 2013 (2013-05-07) the whole document	7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06/09/2016	**16/09/2016**
Name and mailing address: INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL Rua Sao Bento nº 1, 17º andar cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ Facsimile No. +55 21 3037-3663	Authorized officer **Joao Marcelo Rocha Fontoura** Telephone No. +55 21 3037-3493/3742

US 8436078 B2	2013-05-07	US 2011046260 A1	2011-02-24
		CA 2722661 A1	2009-11-05
		CN 102014848 A	2011-04-13
		EP 2277495 A1	2011-01-26
		JP 5148696 B2	2013-02-20
		WO 2009133913 A1	2009-11-05

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº
PCT/BR2016/000071

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

IPC: A61K6/083 (2006.01), C08L33/04 (2006.01)
CPC: A61K6/083, C08L33/04

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

A61K6/083, C08L33/04

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Banco de Patentes Brasileiro INPI-Br

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

EPODOC, USPTO, Google

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
X Y	Salgado V.E., Borba M.M., Cavalcante L.M., Moraes R.R., Schneider L.F.; "Effect of Photoinitiator Combinations on Hardness, Depth of Cure, and Color of Model Resin Composites"; Journal of Esthetic and Restorative Dentistry, Vol 27, Suppl. 1, S41-S48, Abril 2015. todo o documento	1 a 6, 8 a 10 7
X Y	Porto I.M., Soares L.S., Martin A.A., Cavalli V., Liporoni P.S.; "Influence of the photoinitiator system and light photoactivation units on the degree of conversion of dental composites"; Brazilian Oral Research, Vol. 24, nº 4, 475-481, Dezembro 2010 todo o documento	1, 3, 5, 10 7
Y	US 8436078 B2 (JGC CATALYSTS CHEMICALS LTD [JP]) 07 maio 2013 (2013-05-07) todo o documento	7

☐ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C ☒ Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita como depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado comum outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"&" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional	Data do envio do relatório de pesquisa internacional:
06/09/2016	**16/09/2016**

Nome e endereço postal da ISA/**BR**	Funcionário autorizado
INPI INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL Rua Sao Bento nº 1, 17º andar cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ	**Joao Marcelo Rocha Fontoura**
Nº de fax: +55 21 3037-3663	Nº de telefone: +55 21 3037-3493/3742

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL
Informação relativa a membros da família da patentes

Depósito internacional Nº
PCT/BR2016/000071

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
US 8436078 B2	2013-05-07	US 2011046260 A1	2011-02-24
		CA 2722661 A1	2009-11-05
		CN 102014848 A	2011-04-13
		EP 2277495 A1	2011-01-26
		JP 5148696 B2	2013-02-20
		WO 2009133913 A1	2009-11-05
---	---	---	---