



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 112019026532-5 A2



(22) Data do Depósito: 05/06/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 23/06/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO CURÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE UMA COROA COMPOSTA DENTAL E PROCESSO DE PRODUÇÃO

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

(30) Prioridade Unionista: 14/06/2017 EP 17176014.3.

(71) Depositante(es): 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY.

(72) Inventor(es): ANDREAS HERRMANN; GIOACCHINO RAIA; MALTE KORTEN; OLIVER KAPPLER; BERNHARD HOFMANN; ADRIAN ECKERT; HELMAR MAYR; REINHOLD HECHT; GALLUS SCHECHNER; RAINER GUGGENBERGER.

(86) Pedido PCT: PCT US2018036025 de 05/06/2018

(87) Publicação PCT: WO 2018/231583 de 20/12/2018

(85) Data da Fase Nacional: 13/12/2019

(57) Resumo: A invenção se refere à composição curável para produzir coroas de compósito dental, sendo que a composição compreende uma matriz de resina compreendendo (met)acrilato(s) polimerizável(is) que não compreende(m) uma porção de uretano, (met)acrilato(s) de uretano polimerizável(is), em que o(s) (met)acrilato(s) polimerizável(is) que não compreende(m) uma porção de uretano são usados em excesso em relação ao(s) (met)acrilato(s) de uretano polimerizável(is), uma matriz de enchimento compreendendo nanoaglomerado(s), sílica pirolisada em uma quantidade abaixo de 8% em peso em relação ao peso da composição inteira, um sistema iniciador que compreende fotoiniciador(es), corante(s) orgânico(s), onde a composição curável não compreende amaciante em uma quantidade maior do que 5% em peso em relação ao peso total da composição, tendo a composição curável uma viscosidade abaixo de 150 Pa.s a 23°C e uma taxa de cisalhamento de 1 s-1. A invenção também se refere a um artigo curado obtido pela cura por radiação desta composição curável mediante o uso de um método de fabricação aditivo.

“COMPOSIÇÃO CURÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE UMA COROA COMPOSTA DENTAL E PROCESSO DE PRODUÇÃO”

Campo da invenção

[001]A invenção se refere a uma composição curável adequada para a produção de coroas compostas dentais, uma coroa composta dental pré-fabricada e um processo para produzir tal coroa composta dental por uma técnica de fabricação aditiva.

Antecedentes

[002]Para o tratamento de defeitos dentais, uma variedade de diferentes soluções está disponível no mercado. Em geral, as doenças dentais podem ser tratadas por métodos de restauração ou métodos protéticos. Compósitos de restauração direta são, por exemplo, materiais altamente carregados que são caracterizados por excelentes propriedades mecânicas e baixo desgaste. Infelizmente, devido à alta carga de enchimento, estes materiais tendem a ser quebradiços.

[003]Por outro lado, materiais de coroa e ponte temporários usados como um material de prótese têm um teor de enchimento mais baixo. Isso resulta em uma melhor elasticidade e maior resistência à fratura, mas é frequentemente acompanhado de um aumento do desgaste, que impede o uso em longo prazo desses materiais. Para a fabricação no consultório ou na clínica de restaurações do compósito indiretas, existe uma necessidade de um material que combina as propriedades dos materiais descritos acima. Métodos protéticos são tipicamente usados se não houver estrutura dental remanescente suficiente que permita um tratamento de restauração, por exemplo, preenchendo-se uma cavidade com um material para preenchimento dental. O tratamento protético geralmente começa com a obtenção de uma impressão dental da situação dentária na boca do paciente. O registro obtido representa o status tal como é.

[004]Em uma próxima etapa, o dente a ser tratado é preparado adicionalmente, isto é, o dente é formatado com um formato que permite mais

tarde a fixação de uma coroa artificial. A coroa artificial é tipicamente projetada a partir das informações obtidas da impressão dental e do formato do dente tratado. Em uma etapa seguinte, a coroa artificial é produzida em um laboratório dental e especificamente projetada para este caso individual. Esse procedimento leva tempo e é caro.

[005]Se, entretanto, um tratamento protético rápido e barato for desejado, o profissional pode considerar o uso de coroas pré-formadas ao invés disso. Este tipo de tratamento é frequentemente usado em odontologia pediátrica. Diferentes tipos de coroas pré-fabricadas estão, por enquanto, disponíveis no mercado para esse propósito.

[006]Uma solução popular é o uso de coroas de aço inoxidável (por exemplo, junto à 3M Oral Care; 3M ESPE). Coroas de aço inoxidável são fáceis de fabricar e também são duráveis ao longo de anos.

[007]Coroas pré-formadas feitas de aço inoxidável têm, além disso, o benefício de serem pré-aparadas, torneadas e crimpadas para um posicionamento rápido e fácil. Devido ao chamado “recurso de encaixe por pressão”, a coroa de aço inoxidável é prontamente retida e se ajusta sobre o contorno do dente preparado.

[008]Entretanto, devido à sua superfície metálica, as coroas de aço inoxidável não atendem aos requisitos estéticos desejados. Para sanar esse defeito, coroas de aço inoxidável revestidas foram sugeridas.

[009]Entretanto, coroas de aço inoxidável revestidas mostram apenas uma flexibilidade limitada devido às paredes mais rígidas, ao menos em algumas áreas da coroa. Além disso, é relatado o estilhaçamento do revestimento dessas coroas, e um brilho metálico da coroa de aço inoxidável subjacente prejudica a aparência estética. Dessa forma, foi sugerido tentar a fabricação de coroas pré-formadas de outros materiais. A cerâmica de zircônia (ZrO_2) é bastante comum para coroas

projetadas individualmente para a odontologia estética.

[010]O ZrO_2 tem algumas propriedades materiais exclusivas, por exemplo, resistência e robustez altas, translucidez, tingibilidade e compatibilidade biológica, o que o torna bem adequado para coroas ou mesmo pontes.

[011]Entretanto, devido às propriedades do material, as paredes laterais dessas coroas não são flexíveis e, portanto, nenhum design de rebaixo é possível. Adicionalmente, em comparação com as coroas de aço inoxidável, é necessária uma preparação de dente diferente e mais invasiva sem ou com uma possibilidade muito limitada de retenção de rebaixo, o que leva novamente a uma técnica de cementação mais cuidadosa. Tem sido sugerida, também, a fabricação de coroas pré-formadas a partir de materiais poliméricos.

[012]Sobre esse assunto, a patente US 8.651.867 B2 (Zilberman) descreve uma coroa dental configurada para ser prontamente montável na boca de um paciente como parte de um tratamento de dentes primários e molares permanentes, sendo que a coroa dental tem uma aparência natural e a cor de um dente vital, e consiste em uma camada de material termoplástico configurada para definir uma superfície superior com formato de dente e superfícies laterais flexíveis.

[013]Como materiais termoplásticos adequados, são sugeridos polímeros selecionados a partir de poliacetal, poliacrilato, polimetacrilato (PMMA), poli(aril éter cetona) (PAEK), poli(éter cetona) (PEK), poli(éter éter cetona) (PEEK), poli(éter imida) (PEI), poli(éter sulfona) (PES) e polissulfona (PSU).

[014]A patente US 2004/0161726 A1 (Saito et al.) descreve uma prótese de coroa que tem uma resistência ao desgaste e uma propriedade estética que compreende um polímero de uma mistura de um composto polimerizável com uma ligação dupla insaturada, um enchimento e um iniciador de polimerização, com um formato externo que se assemelha a um dente e um espaço a ser preenchido com uma resina de compósito dental entre uma superfície interna do mesmo e um dente

de contiguidade.

[015]Entretanto, o fluxo de trabalho necessário para a aplicação de coroas pré-formadas à base de material polimérico não difere realmente do fluxo de trabalho necessário para a aplicação de coroas de zircônia pré-formadas, mesmo se um material mais flexível for usado.

[016]As coras pré-formadas baseadas em polímero comercialmente disponíveis apresentam tipicamente espessuras de parede de mais de 500 µm, o que lhes confere flexibilidade insuficiente e, portanto, nenhuma opção de design de rebaixo como um suporte adicional para a cementação.

[017]O fato de que as propriedades do material não permitirem paredes mais delgadas torna as paredes um fator limitante para as opções de design.

[018]No entanto, para assegurar uma fixação adesiva suficiente dessas coroas a uma superfície dental preparada, uma cementação adesiva é recomendada ou necessária. Isso torna todo o procedimento protético mais complicado e caro. Em geral, para coroas e pontes, estão disponíveis diferentes técnicas de cementação.

[019]Estas podem ser divididas em agrupamentos como cementação temporária (por exemplo, RelyX™ TempNE/E da 3M Oral Care; 3M ESPE), cementação convencional (por exemplo, Ketac™ CEM ou Ketac™ CEM Plus da 3M Oral Care; 3M ESPE), resina de cementação autoadesiva (por exemplo, RelyX™ Unicem da 3M Oral Care; 3M ESPE), resina de cementação autoadesiva (por exemplo, RelyX™ Ultimate da 3M Oral Care; 3M ESPE).

[020]Em geral, a cementação precisa ser duradoura ao longo do tempo de vida da indicação, o que poderia ser obtido devido à ligação química ou à retenção mecânica, ou uma combinação das mesmas.

[021]A escolha do cimento usado ou da técnica de cementação geral para uma indicação específica é, portanto, influenciada pelo material da restauração, pela própria indicação, pela técnica de preparação, mas também o custo e a estética desempenham

uma função.

[022]Para um fluxo de trabalho rápido e fácil no consultório com coroas pré-formadas, por exemplo, odontologia pediátrica, uma técnica de cementação rápida e fácil não é apenas desejada, mas também necessária.

[023]Por essa razão, para a fixação de coroas de aço inoxidável, são usadas técnicas de cementação convencionais. Esses cimentos não têm apenas um fluxo de trabalho mais fácil, mas também são mais baratos do que a resina autoadesiva ou os cimentos de resina adesiva. Além disso, eles são mais tolerantes à umidade e mais robustos contra o sangue e a saliva do que os cimentos autoadesivos ou adesivos.

[024]Esta técnica é a dominante na odontologia pediátrica devido ao fluxo de trabalho que economiza tempo no consultório e pelo fato de que uma coroa individualmente projetada não é necessariamente exigida.

[025]O documento de patente WO 2007/098485 A2 (Nusmile) descreve uma coroa dental pré-formada com uma superfície central, uma superfície circunferencial em transição a partir de e integral com a superfície central, sendo que a superfície circunferencial inclui um afunilamento em direção à extremidade gengival e sendo que o dito afunilamento tem uma espessura na faixa de 0 a 0,5 mm em uma extremidade gengival de ao menos 1,0 mm adjacente à transição para a superfície central.

[026]O documento WO 2008/033758 A2 (3M) descreve uma coroa dental sólida que inclui uma coroa dental pré-formada endurecível sólida e autossustentável que tem um formato de cora externa definido por um formato de coroa externa definido por uma superfície de coroa externa.

[027]A patente US 2007/0196792 A1 (Johnson et al.) descreve uma coroa dental pré-fabricada que é da cor do dente e tem um rebaixo. Os materiais que são considerados úteis para a fabricação da coroa dental pré-fabricada são resinas

termoplásticas, como poliacetal, poliacrilato, poliamida, poli(aril éter cetona), poli(éter-éter-cetona) (PEEK), poli(éter-imida), etc.

[028]O documento WO 2013/153183 (IvoclarVivadent) descreve o uso de uma composição de resina composta contendo: (a) pelo menos um poliaglutinante reativo, (b) um primeiro iniciador de fotopolimerização com um máximo de absorção em um comprimento de onda de 400 nm ou menos, (c) um segundo iniciador de fotopolimerização com um máximo de absorção em um comprimento de onda de 400 nm e (d) um absorvente com um máximo de absorção em um comprimento de onda menor que 400 nm para a produção estereolitográfica de um componente formado dental com base na resina compósita.

[029]O documento US 2014/131908 (Dentsply) descreve uma composição para a fabricação de uma prótese dental tridimensional que compreende uma mistura de 1 a 99,5% de monômero, de 5 a 99% de pelo menos um (met)acrilato mono ou multifuncional, de 0 a 60% de pelo menos uma carga inorgânica, de 0 a 60% de ao menos uma carga orgânica, de 5 a 10% de um modificador de impacto de borracha de base acrílica e silicone, de 0 a 10% de pigmentos e de 0,01 a 10% de fotoiniciadores.

[030]O documento US 8.329.776 (Hecht et al) descreve composições dentais endurecíveis que compreendem (met)acrilatos de uretano, (met)acrilatos, diferentes tipos de enchimentos e iniciador.

[031]O documento WO 2015/006087 A1 (3M) descreve uma composição dental endurecível que compreende nanopartículas agregadas, nanopartículas aglomeradas, (met)acrilatos, (met)acrilatos de uretano e um sistema iniciador de cura redox.

[032]As composições dentais endurecíveis descritas no documento US 8.329.776 e WO 2015/006087 são tipicamente fornecidas como kit de partes compreendendo uma pasta base e uma pasta catalisadora. As composições endurecíveis podem ser usadas em particular para a produção de coroas e pontes

artificiais para uso temporário ou de longo prazo.

[033]O documento US 2013/0210959 (Yang et al.) descreve composições dentais curáveis compreendendo um sistema de resina que compreende uma resina semicristalina polimerizável via radicais livres tendo um peso molecular não maior que 2000 g/mol e ao menos 50% em peso de enchimento de nanoagrupamentos. De acordo com uma modalidade, a composição é fornecida como uma coroa dental pré-formada sob a forma de uma estrutura endurecível autossuportada que tem um primeiro formato e maleabilidade suficiente para ser formada em um segundo formato. A moldagem pode ser feita, por exemplo, por extrusão, moldagem por injeção, prensagem e calandragem.

[034]O documento US 2016/0136059 A1 (Hecht et al.) refere-se a composições dentais que compreendem um enchimento com partículas agregadas não dimensionadas e um enchimento que compreende nanopartículas aglomeradas, (met)acrilatos de uretano, (met)acrilatos e um sistema iniciador de cura redox.

[035]O documento US 2014/0131908 A1 (Sun et al.) se refere a um sistema de material polimerizável imprimível contendo um modificador de impacto de borracha de base acrílica e silicone para produzir, por exemplo, dentes artificiais. O sistema de material polimerizável pode conter enchimento em uma quantidade de 0 a 75% em peso. Na seção de exemplos, são descritas composições contendo enchimento em uma quantidade de mais de 55% em peso.

[036]O documento US 2015/0111176 A1 Wachter et al.) se refere ao uso de uma composição de resina compósita compreendendo um aglutinante polirreativo, um primeiro iniciador de fotopolimerização, um segundo iniciador de fotopolimerização e um absorvente para a produção estereolitográfica de uma parte com forma de dente com base na resina compósita. A composição de resina também compreende um enchimento. Uma quantidade de enchimento na faixa de 50 a 80% em peso é considerada preferencial. Como exemplos, são fornecidas

composições contendo uma mistura de Bis-GMA e UDMA em combinação com um teor de enchimento de mais de 60% em peso. Entretanto, nenhuma das soluções sugeridas na técnica anterior é completamente satisfatória.

[037] Todos esses tipos de coroas têm desvantagens de diferentes aspectos, principalmente relacionadas a um fluxo de trabalho mais complexo e demorado, mas também devido à durabilidade e/ou estética.

Descrição da invenção

[038] Há um desejo por coroas compósitas pré-fabricadas mostrando basicamente o mesmo desempenho que as coroas temporárias obtidas a partir de materiais de pasta/pasta comercialmente disponíveis (por exemplo, Protemp™ 4; 3M Oral Care) que, entretanto, são além disso autoclaváveis.

[039] Antes de uma cora compósita dental pré-formada particular ser finalmente fixada à superfície de um dente preparado, é em geral necessário testar vários tamanhos ou formatos de diferentes coroas compósitas dentais pré-formadas na boca de um paciente.

[040] Após o processo de teste, as coroas compósitas dentais pré-formadas testadas restantes são contaminadas e, dessa forma, precisam ser autoclavadas antes de poderem ser reutilizadas.

[041] As condições de autoclavagem tipicamente incluem o aquecimento do artigo em uma atmosfera úmida durante pelo menos 15 min a uma temperatura de pelo menos 120°C. Durante esse processo, artigos compósitos contendo um sistema iniciador redox tipicamente tendem a se tornarem quebradiços.

[042] Idealmente, a coroa compósita pré-fabricada desejada deve apresentar essencialmente o mesmo desempenho antes e depois de um processo de autoclavagem ser realizado e os respectivos valores mecânicos (como módulo E) não devem divergir, por exemplo, de mais do que cerca de +/- 10% em relação ao valor original.

[043]Idealmente, as coroas compósitas pré-fabricadas devem mostrar um chamado “efeito de encaixe” comparável às coroas de aço inoxidável.

[044]Adicionalmente, as coroas compósitas pré-fabricadas devem ser fáceis de fabricar, ou seja, deverá ser possível produzir de forma eficiente um volume suficiente de coroas.

[045]Um ou mais dos objetivos acima é alcançado pela invenção descrita neste texto e nas reivindicações.

[046]Um ou mais dos objetivos acima é alcançado pela invenção descrita neste texto e nas reivindicações.

uma matriz de resina que compreende:

(met)acrilato(s) polimerizável(is) que não compreendem uma porção de uretano,

(met)acrilato(s) de uretano polimerizável(is),

sendo que o(s) (met)acrilato(s) polimerizável(is) que não compreende(m) uma porção de uretano é/são usado(s) em excesso em relação ao(s) (met)acrilato(s) de uretano polimerizável(is),

uma matriz de enchimento que compreende:

nanoagrupamento(s),

opcionalmente sílica pirolisada, de preferência em uma quantidade abaixo de 8% em peso,

a matriz de enchimento estando presente de preferência em uma quantidade de 5 a 45% em peso

um sistema iniciador que compreende:

fotoiniciador(es),

corante(s) orgânico(s),

a composição curável que não compreende amaciante em uma quantidade maior do que 5% em peso,

sendo que % em peso está relacionada ao peso total da composição, tendo a composição curável uma viscosidade abaixo de 150 Pa.s a 23°C e uma taxa de cisalhamento de 1 s⁻¹.

[047]A invenção também se refere a uma coroa compósita dental obtida por cura da composição curável, conforme descrito no presente texto e nas reivindicações.

[048]A invenção também se refere a um processo para a produção de coroas compósitas dentais com uma técnica de fabricação de aditivo, conforme é descrito no presente texto e nas reivindicações.

[049]A invenção também se refere a um kit de peças que compreende pelo menos duas coroas compósitas dentais diferentes, conforme é descrito no presente texto e nas reivindicações.

[050]Exceto quando definido de outro modo, para esta descrição os termos a seguir terão o significado designado:

[051]Um “componente ou material endurecível” ou “componente polimerizável” é qualquer componente que pode ser curado ou solidificado por polimerização induzida por radiação ou reticulação. Um componente endurecível pode conter somente um, dois, três ou mais grupos polimerizáveis. Exemplos típicos de grupos polimerizáveis incluem grupos carbono insaturados, como um grupo vinila presente, isto é, em um grupo (metil)acrilato.

[052]Um “fotoiniciador” é uma substância capaz de iniciar o processo de cura de uma composição polimerizável mediante exposição à radiação (por exemplo, com comprimento de onda de 350 a 600 nm ou 350 a 420 nm).

[053]Um “monômero” é qualquer substância química que pode ser caracterizada por uma fórmula química, que tem grupos polimerizáveis (incluindo grupos (met)acrilato) que podem ser polimerizados em oligômeros ou polímeros, aumentando, assim, o peso molecular. O peso molecular de monômeros pode usual e simplesmente ser calculado com base na fórmula química dada.

[054]Conforme usado na presente invenção, o termo “(met)acrila” é uma abreviação que se refere à “acrila” e/ou “metacrila”. Por exemplo, um grupo “(met)acriloxi” é uma abreviação que se refere a um grupo acriloxi (ou seja, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$) e/ou a um grupo metacriloxi (ou seja, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$).

[055]Os termos “reação de cura, endurecimento ou solidificação” são usados de forma intercambiável e se referem a uma reação na qual as propriedades físicas, como viscosidade e dureza, de uma composição, mudam ao longo do tempo devido a uma reação química entre os componentes individuais. Um “grupo uretano” é um grupo que tem a estrutura “-NH-CO-O-”.

[056]O termo “artigo dental ou ortodôntico” significa qualquer artigo que se destine ao uso no campo odontológico ou ortodôntico, especialmente para a produção de uma restauração dental, dispositivos ortodônticos, um modelo de dente e partes dos mesmos.

[057]Exemplos de artigos dentais incluem coroas, pontes, obturações, restaurações, facetas, revestimentos, coberturas, estrutura de coroa e ponte, implantes, pilares, blocos de moagem dental, restaurações dentais monolíticas e partes dos mesmos.

[058]Exemplos de artigos ortodônticos incluem bráquetes, tubos bucais, alças e botões e partes dos mesmos.

[059]Um artigo dental ou ortodôntico não deve conter componentes que sejam prejudiciais à saúde do paciente e, dessa forma, deve ser isento de componentes perigosos e tóxicos que possam migrar para fora do artigo dental ou ortodôntico. A superfície de um dente não é considerada um artigo dental ou ortodôntico.

[060]“Vidro” significa um material amorfo não metálico inorgânico que é termodinamicamente um material fundido sub-resfriado e congelado. Vidro se refere a um sólido transparente, quebradiço e duro. Exemplos típicos incluem vidro

sodo-cálcico e vidro de borossilicato. Um vidro é um produto inorgânico de fusão, que foi resfriado até uma condição rígida sem cristalizar. A maioria dos vidros contém sílica como seu componente principal, bem como uma certa quantidade de formador de vidro. O material ou artigo descrito no presente texto tipicamente não contém um vidro.

[061]“Vitrocerâmica” significa um material não metálico inorgânico em que uma ou mais fases cristalinas são circundadas por uma fase vítrea, para que o material compreenda um material de vidro e um material cerâmico em uma combinação ou mistura. Assim, uma cerâmica de vidro é um material que compartilha muitas propriedades com o vidro e com as cerâmicas cristalinas mais tradicionais. Ele é formado como um vidro e, então, é submetido a tratamento por calor para se cristalizar parcialmente. O termo vitrocerâmicas pode se referir a uma mistura de óxidos de lítio, silício e alumínio.

[062]Um “pó” significa um material seco a granel composto de uma grande quantidade de partículas finas que podem fluir livremente quando agitadas ou inclinadas.

[063]Uma “partícula” significa uma substância que é um sólido com um formato que pode ser geometricamente determinado. O formato pode ser regular ou irregular. As partículas podem, tipicamente, ser analisadas em relação a, por exemplo, tamanho de partícula e distribuição de tamanho de partícula. Uma partícula pode compreender um ou mais cristalitos. Dessa forma, uma partícula pode compreender uma ou mais fases cristalinas.

[064]O termo “associada” refere-se a um agrupamento de duas ou mais partículas primárias que são agregadas e/ou aglomeradas.

[065]De modo similar, o termo “não associada” refere-se a duas ou mais partículas primárias que estão isentas ou substancialmente isentas de agregação e/ou aglomeração.

[066]“Agregado”, como usado na presente invenção, é a descrição de uma associação forte de partículas frequentemente ligadas umas às outras através de, por exemplo, tratamento químico residual ou sinterização parcial. A superfície específica das partículas agregadas é tipicamente menor que a superfície específica das partículas primárias que compõem o agregado (cf. DIN 53206; 1972).

[067]Decomposição adicional dos agregados em entidades menores pode ocorrer durante uma etapa de polimento aplicada à superfície de uma composição contendo o enchimento agregado mas não durante a dispersão das partículas agregadas em uma resina.

[068]Enchimentos agregados e processos para a produção e o tratamento de superfície dos mesmos são descritos, por exemplo, no documento WO 01/30304 e na patente US 6.730.156 (3M). O conteúdo dessas referências é aqui incorporado a título de referência.

[069]“Aglomerado” é a descrição de uma associação fraca de partículas normalmente mantidas juntas através de carga ou polaridade e que podem ser rompidas em entidades menores.

[070]Os enchimentos aglomerados estão disponíveis para comercialização, por exemplo, junto à Degussa, Cabot Corp. ou Wacker, sob a designação de produto Aerosil™, CAB-O-SIL™ e HDK.

[071]Um “enchimento não aglomerado” significa que as partículas de enchimento estão presentes na resina em um estágio não associado e distinto (isto é, não aglomerado e não agregado). Se desejado, isso pode ser verificado por microscopia TEM.

[072]Sílicas não aglomeradas, nanodimensionadas estão comercialmente disponíveis, por exemplo, junto à Nalco Chemical Co., Naperville, IL., EUA, sob a designação comercial “NALCO COLLOIDAL SILICA”, por exemplo, como produtos

NALCO # 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 e 2329.

[073]Os enchimentos não aglomerados são usados e descritos, por exemplo, em EP 2 167 013 B1 (3M). O teor dessa referência está aqui incorporado a título de referência.

[074]O termo “tamanho de partícula primária” se refere ao tamanho de uma partícula única não associada de zircônia cristalina que é considerada como sendo uma partícula primária. A difração de raios X (DRX) é tipicamente usada para medir o tamanho de partícula primária.

[075]O tamanho médio de partícula de um pó pode ser obtido a partir da curva cumulativa da distribuição de tamanho de grão e é definido como a média aritmética dos tamanhos de grão medidos de uma certa mistura de pó. As medições respectivas podem ser feitas com o uso de granulômetros disponíveis para comercialização (por exemplo, o equipamento CILAS Laser Diffraction Particle Size Analysis Instrument (analisador de tamanho de partículas por difração a laser)).

[076]Um “nanoenchimento” é um enchimento, sendo que as partículas individuais do mesmo têm um tamanho na região de nanômetros, por exemplo, um diâmetro médio de partícula menor que cerca de 200 nm ou menor que cerca de 100 nm ou menor que cerca de 50 nm. Exemplos úteis são apresentados nos documentos US 6.899.948 /Zhang et al.) e US 6.572.693 (Wu et al.). O conteúdo em relação às nanopartículas de sílica está aqui incorporado a título de referência.

[077]A medição do tamanho das nanopartículas está baseada, de preferência, em um método TEM (microscopia eletrônica de transmissão), pelo qual uma população é analisada para obter um diâmetro de partícula médio. Um método preferencial para medir o diâmetro da partícula pode ser descrito do seguinte modo:

[078]Amostras com uma espessura que não excede a 80 nm são colocadas

sobre grades de cobre de 200 mesh com substratos de formvar estabilizados com carbono (SPI Supplies - uma divisão da Structure Probe, Inc., de West Chester, PA, EUA). Uma micrografia eletrônica de transmissão (TEM, de “transmission electron micrograph”) é feita com o uso de JEOL 200CX (JEOL, Ltd. de Akishima, Japão e vendido pela JEOL USA, Inc.) a 200 Kv. Um tamanho populacional de cerca de 50 a 100 partículas pode ser medido e um diâmetro médio determinado.

[079]“Fabricação aditiva” significa processos usados para produzir artigos tridimensionais. Um exemplo de uma técnica de fabricação aditiva é a estereolitografia (SLA) em que camadas sucessivas de material são depositadas sob controle por computador e são subsequentemente curadas por radiação. Os artigos podem ter praticamente qualquer formato ou geometria e são produzidos a partir de um modelo tridimensional ou a partir de outra fonte de dados eletrônicos. Outros exemplos de processos ou técnicas de fabricação aditiva incluem impressão 3D.

[080]O termo “cimento de ionômero de vidro modificado por resina” significa um material dental endurecível que compreende vidro reativo por ácido, poliácido, água, componentes polimerizáveis e iniciador. Cimentos de ionômero de vidro modificados por resina sofrem uma reação de cura dupla, uma reação de cimento à base de ácido-base de ionômero de vidro e polimerização de monômeros tipicamente à base de acrilato (metacrilato).

[081]O termo “cimento de resina adesiva” significa um material dental endurecível que cura por polimerização de radical de componentes polimerizáveis (mas não por uma reação de cimento de ionômero de vidro). Um cimento de resina adesiva exige um pré-tratamento das superfícies dentais duras para efetuar a adesão. Ao contrário dos cimentos de ionômero de vidro modificados por resina, um cimento de resina adesiva não contém água adicionada.

[082]Um “cimento de resina autoadesiva” é um cimento de resina adesiva que, além disso, contém componentes ácidos e, portanto, não exige um pré-

tratamento das superfícies dentais duras para efetuar a adesão.

[083]Em contrapartida aos cimentos de ionômero de vidro modificados por resina, o cimento de resina adesiva e o cimento de resina autoadesiva curam tipicamente apenas pela reação de polimerização.

[084]“Densidade” significa a razão entre massa e volume de um objeto. A unidade de densidade é tipicamente g/cm^3 . A densidade de um objeto pode ser calculada, por exemplo, pela determinação de seu volume (por exemplo, mediante o cálculo ou a aplicação do princípio ou método de Arquimedes) e pela medição de sua massa.

[085]O volume de uma amostra pode ser determinado com base nas dimensões externas gerais da amostra. A densidade da amostra pode ser calculada por meio da medição do volume da amostra e da massa da amostra. O volume total de uma amostra de material pode ser calculado a partir da massa da amostra e da densidade do material usado. O volume total de células na amostra é assumido como sendo o restante do volume de amostra (100% menos o volume total de material).

[086]Um material ou composição é “essencialmente ou substancialmente isento de” um determinado componente no significado da invenção se o material ou a composição não contiver o dito componente como uma característica essencial. Portanto, o dito componente não é adicionado intencionalmente à composição ou material como tal ou em combinação com outros componentes ou ingrediente de outros componentes. Uma composição ou material sendo essencialmente isento de certo componente contém, normalmente, o componente em uma quantidade menor que cerca de 1% em peso ou menor que cerca de 0,1% em peso ou menor que 0,01% em peso (ou menor que 0,05 mol/l de solvente ou menor que 0,005 mol/l de solvente ou menor que 0,0005 mol/l de solvente) com relação ao material ou composição inteira. Idealmente, a composição ou material

não contém o dito componente. Entretanto, às vezes a presença de uma pequena quantidade do dito componente não é evitável, por exemplo, devido a impurezas.

[087]“Condições ambiente” significam as condições às quais a composição da invenção está usualmente sujeita durante o armazenamento e manuseio. As condições ambientes podem ser, por exemplo, uma pressão de 900 a 1100 mbar (90,0 a 110,0 kPa), uma temperatura de -10 a 60°C e uma umidade relativa de 10 a 100%. No laboratório, as condições ambientes são ajustadas até cerca de 23°C e cerca de 1013 mbar (101,3 kPa). No campo ortodôntico e dental, as condições ambientes são razoavelmente compreendidas como pressão de 950 a 1050 mbar (95,0 a 105,0 kPa), temperatura de 15 a 40°C e umidade relativa de 20 a 80%.

[088]Como usado na presente invenção, “um”, “uma”, “o”, “a”, “pelo menos um”, “pelo menos uma”, “um ou mais” e “uma ou mais” são usados de maneira intercambiável. Os termos “compreender” ou “conter”, e variações dos mesmos, não têm um significado limitador quando esses termos aparecem na descrição e nas reivindicações. Conforme também usadas na presente invenção, as menções de faixas numéricas com extremos incluem todos os números contidos nessa faixa (por exemplo, de 1 a 5 inclui 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

[089]Adicionar um “(s)” a um termo significa que o termo deve incluir a forma singular e plural. Por exemplo, o termo “aditivos(s)” significa um aditivo e mais aditivos (por exemplo, 2, 3, 4, etc.).

[090]Exceto onde indicado em contrário, todos os números que expressam quantidades de ingredientes, medição de propriedades físicas, como descrito abaixo e assim por diante, usados no relatório descritivo e nas reivindicações, devem ser entendidos como sendo modificados em todas as ocorrências pelo termo “cerca de”. O termo “compreende” incluirá também os termos “consiste essencialmente em” e “consiste em”.

Descrição detalhada

[091]A invenção descrita no presente texto é vantajosa por algumas razões. A composição curável descrita no presente texto pode ser facilmente processada como material de construção em um processo de fabricação aditivo que compreende uma etapa de radiação, em particular, usando uma técnica de estereolitografia (técnica SLA).

[092]Sem desejar se ater a uma determinada teoria, acredita-se que a viscosidade da composição curável contribui para um fácil processamento da composição em uma técnica de fabricação aditiva.

[093]Isto permite também a produção simultânea de coroas de compósito mais individualizadas.

[094]Adicionalmente, sem se ater a uma teoria específica, acredita-se que devido à quantidade limitada ou mesmo à ausência de amaciantes, a composição curada se torna melhor autoclavável.

[095]Os amaciantes estão tipicamente presentes na composição curável para uso como materiais para coroa e ponte temporários que são fornecidos como kit de partes que compreende uma pasta base e uma pasta catalisadora. Esses amaciantes podem migrar para fora do artigo compósito curado durante um processo de autoclave.

[096]Como a composição curável descrita no presente texto não contém tipicamente um amaciante ou o contém apenas em pequenas quantidades, o risco de os amaciantes migrarem para fora da composição curada durante um processo de autoclavagem é reduzido.

[097]No entanto, descobriu-se que as propriedades mecânicas da composição curada permanecem razoavelmente inalteradas após uma autoclavagem ter sido realizada.

[098]Adicionalmente, o artigo impresso obtido muitas vezes mostra menos defeitos e não homogeneidade em comparação com artigos obtidos pela cura de

uma composição curável contendo iniciador redox, que foi fornecida pela mistura de um catalisador e pasta base manualmente ou mediante o uso de uma ponta de mistura estática.

[099]A composição curável descrita no presente texto possibilita a produção de artigos ou produtos de 3 dim com recursos de construção precisos e superfícies lisas.

[0100]Também foi verificado que a composição curável descrita no presente texto permite a produção de estruturas tridimensionais com espessuras de parede menores do que 0,8 mm.

[0101]Além disso, a composição curável descrita no presente texto permite a produção de coroas compósitas pré-fabricadas com o “efeito de encaixe” desejado comparável às coroas de aço inoxidável.

[0102]Dessa forma, o artigo obtido após ter processado a composição curável como material de construção em um processo de fabricação aditiva é caracterizado por uma combinação de propriedades específicas, como alta resistência mecânica, alta resistência à fratura e aparência superior.

[0103]A composição curável é, em particular, útil no campo dental e ortodôntico e também pode facilitar a produção no consultório de restaurações dentárias indiretas no mesmo dia.

[0104]Exemplos de tais restaurações dentárias indiretas incluem coroas e pontes dentárias, em particular coroas compósitas dentárias pré-formadas com um formato que tem uma estrutura de rebaixo.

[0105]Esse formato proporciona à coroa um chamado “efeito de encaixe” e permite um fácil posicionamento da coroa compósita pré-formada sobre a superfície de um dente preparado, em particular no campo pediátrico.

[0106]Em certas modalidades, a composição curável atende uma ou mais, e às vezes todas as propriedades citadas a seguir:

a) é curável por radiação, tendo um comprimento de onda na faixa de 350 a 600 nm ou de 350 a 420 nm;

b) possui viscosidade de: 1 a 100 Pa.s a 23°C a uma taxa de cisalhamento de 1 s⁻¹;

c) possui valor de pH: de 6 a 8, se colocada em contato com papel sensível a pH úmido.

[0107]Se for desejado, as propriedades podem ser medidas conforme descrito na seção de exemplos.

[0108]Em certas modalidades, a combinação das características a seguir é, às vezes, desejável: a) e b), ou a), b) e c).

[0109]A composição curável descrita no presente texto é curável por radiação em um comprimento de onda que é tipicamente usado no equipamento de fabricação aditiva comercialmente disponível.

[0110]Adicionalmente, a composição curável descrita no presente texto possui tipicamente uma viscosidade que permite o processamento da composição em um processo SLA. Uma menor viscosidade frequentemente possibilita uma melhor qualidade de impressão, em especial em relação à precisão da superfície.

[0111]A composição curável descrita no presente texto é tipicamente opaca.

[0112]Como a composição curável tipicamente não contém componentes ácidos, o valor de pH da composição está na faixa neutra.

[0113]A composição curável descrita no presente texto compreende uma matriz de resina.

[0114]A matriz de resina compreende tipicamente de 40 a 90% em peso ou de 50 a 80% em peso da composição curável.

[0115]A matriz de resina compreende (met)acrilato(s) polimerizável(is) que não compreende(m) uma porção de uretano como o componente (A) e (met)acrilato(s) de uretano polimerizável(is) como o componente (B).

[0116]A resina da composição curável compreende, também, (met)acrilato(s) com ao menos 1 ou 2 porções polimerizáveis, mas que não compreende(m) uma porção de uretano.

[0117]O(s) (met)acrilato(s) é(são) diferente(s) do (met)acrilato de uretano, por exemplo, com respeito a funcionalidade, porções químicas, peso molecular ou combinações dos mesmos.

[0118]Se desejado, a composição química pode compreender ao menos dois, três ou quatro tipos diferentes de (met)acrilato(s).

[0119]A adição de um (met)acrilato à composição de resina ajuda a melhorar ainda mais as propriedades mecânicas da composição de resina em seu estágio curado, em particular em relação à resistência à flexão ou resistência à abrasão.

[0120]O peso molecular do(s) (met)acrilato(s) é tipicamente de ao menos 170, ou ao menos 200, ou ao menos 300 g/mol.

[0121]O peso molecular do(s) (met)acrilato(s) situa-se tipicamente em uma faixa de 170 a 3.000, ou de 200 a 2.500, ou de 300 a 2.000 g/mol.

[0122]O(s) (met)acrilato(s) tem(têm) grupos funcionais ativos radicalmente livres e inclui(em) monômeros, oligômeros e polímeros com dois ou mais grupos etilenicamente insaturados.

[0123]Tais materiais polimerizáveis via radical livre incluem di- ou poliácridatos e metacrilatos como diacrilato de glicerol, triacrilato de glicerol, diacrilato de etilenoglicol, diacrilato de dietilenoglicol, dimetacrilato de trietilenoglicol, diacrilato de 1,3-propanodiol, dimetacrilato de 1,3-propanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de 1,2,4-butanotriol, diacrilato de 1,4-ciclo-hexanodiol, triacrilato de pentaeritritol, tetracrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, hexacrilato de sorbitol, bis[1-(2-acriloxi)]-p-etoxifenildimetilmetano, bis[1-(3-acriloxi-2-hidroxi)]-p-propoxifenildimetilmetano; os bis-acrilatos e bis-metacrilatos de polietileno glicóis de peso molecular 200-500, misturas

copolimerizáveis dos monômeros acrilados como aqueles da US 4.652.274, e oligômeros acrilados como aqueles de US 4.642.126; e compostos de vinila como ftalato de dialila, succinato de divinila, adipato de divinila e divinilftalato.

[0124] Monômeros etilenicamente insaturados preferenciais são monômeros de metacrilato e acrilato, como di(met)acrilatos de propanodiol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol e eicosanodiol, di(met)acrilatos de etilenoglicol, de polietilenoglicóis e de polipropilenoglicóis, di(met)acrilatos de bisfenol A etoxilado, por exemplo, 2,2'-bis(4-(met)acriloxitetraetoxifenil)propanos e (met)acrilamidas. Os monômeros usados podem ser adicionalmente ésteres de ácido [alfa]-cianoacrílico, ácido crotônico, ácido cinâmico e ácido ascórbico.

[0125] É também possível usar os ésteres metacrílicos mencionados no documento EP 0 235 826 A1 (ESPE), como bis[3[4]-metacril-oximetil-8(9)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decilmetil triglicolato. Particularmente adequados são 2,2-bis-4(3-metacrilóxi-2-hidroxipropóxi)fenilpropano (Bis-GMA), 2,2-bis-4(3-metacriloxipropóxi)fenilpropano, dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA) e di(met)acrilatos de bis-hidroximetiltríciclo-(5.2.1.0^{2,6})decano.

[0126] Descobriu-se que o uso de (met)acrilato(s) e, mais particularmente, dos componentes descritos acima, pode ser benéfico para proporcionar à composição endurecida resistência mecânica suficiente, uma vez que ela pode funcionar como um tipo de agente de reticulação útil para melhorar as propriedades mecânicas da composição dental curada.

[0127] O(s) (met)acrilatos está/estão tipicamente presentes nas seguintes quantidades:

- quantidade inferior: ao menos 40 ou ao menos 45 ou ao menos 50% em peso;
- quantidade superior: máximo de 85 ou máximo de 80 ou máximo de 70% em peso;

- faixa: 40 a 85 ou 45 a 80 ou 50 a 70% em peso;

% em peso em relação ao peso da composição polimerizável.

[0128]O(s) (met)acrilato(s) polimerizável(is) não contendo uma porção de uretano são usados em excesso em comparação aos (met)acrilato(s) de uretano polimerizável(is).

[0129]Verificou-se que a seguinte razão é adequada:

[0130][[(met)acrilatos polimerizáveis que não contêm uma porção uretano] / [(met)acrilato(s) de uretano polimerizáveis] de 5: 1 a 1,5: 1.

[0131]A composição curável compreende ao menos um, dois, três ou quatro tipos diferentes de (met)acrilato(s) de uretano.

[0132]Descobriu-se que a adição de (met)acrilato(s) de uretano à matriz da resina contribui para otimizar certas propriedades mecânicas como módulo E e o trabalho de fratura da composição curada. O peso molecular do (met)acrilato de uretano é tipicamente de ao menos 450, ou ao menos 800 ou ao menos 1.000 g/mol. Faixas úteis incluem de 450 a 3.000 ou de 800 a 2.700 ou de 1.000 a 2.500 g/mol.

[0133]As moléculas que têm um peso molecular acima de cerca de 450 g/mol ou de cerca de 1.000 g/mol são normalmente menos voláteis do que as moléculas que têm um peso molecular mais baixo e, dessa forma, podem contribuir para fornecer uma composição biocompatível.

[0134]Adicionalmente, um peso molecular suficientemente alto do (met)acrilato de uretano pode contribuir para o trabalho de fratura desejado da composição após o endurecimento.

[0135]A natureza e a estrutura do (met)acrilato de uretano não são particularmente limitadas, exceto se o resultado desejado não puder ser obtido.

[0136]Os uretano(met)acrilatos podem ser obtidos por vários processos conhecidos da pessoa versada na técnica.

[0137]O(s) (met)acrilato(s) de uretano empregado(s) na composição é(são) tipicamente obtido(s) pela reação de um composto NCO-terminado com um monômero de (met)acrilato monofuncional adequado, como acrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila, de preferência, metacrilato de hidroxietila e de hidroxipropila.

[0138]Por exemplo, um poli-isocianato e um poliol podem ser reagidos para formar um prepolímero de uretano isocianato-terminado que é subsequentemente reagido com um (met)acrilato, como (met)acrilato de 2-hidroxietila. Esses tipos de reações podem ser realizadas à temperatura ambiente ou a temperaturas mais altas, opcionalmente na presença de catalisadores, como catalisadores de estanho, aminas terciárias e similares.

[0139]Os poli-isocianatos que podem ser usados para formar os prepolímeros de uretano funcionalizados com isocianato podem ser qualquer isocianato orgânico tendo ao menos dois grupos isocianato livres. Estão incluídos os isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos e aralifáticos.

[0140]Quaisquer dos poli-isocianatos conhecidos, como alquil e alquilenos poli-isocianatos, cicloalquil e cicloalquilenos poli-isocianatos e combinações como alquilenos e cicloalquilenos poli-isocianatos podem ser usados.

[0141]De preferência, di-isocianatos com a fórmula $X(NCO)_2$ são usados, sendo que X representa um radical hidrocarboneto alifático com 2 a 12 átomos de carbono, um radical hidrocarboneto cicloalifático com 5 a 18 átomos de carbono, um radical hidrocarboneto aromático com 6 a 16 átomos de carbono e/ou um radical hidrocarboneto aralifático com 7 a 15 átomos de carbono.

[0142]Exemplos de poli-isocianatos adequados incluem 2,2,4-trimetilhexametileno-1,6-di-isocianato, hexametilen-1,6-di-isocianato (HDI), ciclo-hexil-1,4-di-isocianato, 4,4'-metileno-bis(ciclo-hexil-isocianato), 1,1'-metilenebis(4-isocianato)ciclo-hexano, isoforona di-isocianato, 4,4'-metileno difenil di-isocianato, 1,4-

tetrametileno di-isocianato, meta- e para-tetrametilxileno di-isocianato, 1,4-fenileno di-isocianato, 2,6-e 2,4-tolueno di-isocianato, 1,5-naftileno di-isocianato, 2,4' e 4,4'-difenilmetano di-isocianato e misturas dos mesmos.

[0143]É também possível usar poli-isocianatos funcionais mais elevados conhecidos da química de poliuretanos ou outros poli-isocianatos modificados, por exemplo, contendo grupos carbodi-imida, grupos alofanato, grupos isocianuratos e/ou grupos biuret. Isocianatos particularmente preferencias são isoforona di-isocianato, 2,4,4-trimetil-hexametileno di-isocianato e poli-isocianatos funcionais mais elevados com estrutura de isocianurato.

[0144]O composto de uretano isocianato-terminado é terminado com um (met)acrilato para produzir um composto de (met)acrilato de uretano. Em geral, qualquer agente de bloqueio do tipo (met)acrilato tendo um grupo hidroxila terminal e também tendo uma porção acrílica ou metacrílica pode ser usado, preferencialmente a porção metacrílica.

[0145]Exemplos de agentes de bloqueio adequados incluem (met)acrilato de 2-hidroxietila, (met)acrilato de 2-hidroxipropila, di(met)acrilato de glicerol e/ou di(met)acrilato de trimetilolpropano. Particularmente preferenciais são metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) e acrilato de 2-hidroxietila (HEA).

[0146]A razão equivalente entre grupos isocianato e compostos reativos vis-à-vis de grupos isocianato é 1.1:1 a 8:1, de preferência 1,5:1 a 4:1.

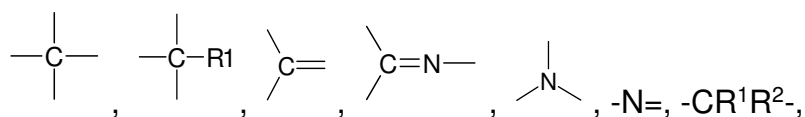
[0147]A reação de poliadição de isocianato pode acontecer na presença de catalisadores conhecidos da química de poliuretano, por exemplo, compostos de organotina, como catalisadores de dilaurato de bituilestanho ou de amina, como diazabicyclo[2.2.2]octano. Além disso, a síntese pode acontecer no material fundido ou em um solvente adequado, que pode ser adicionado antes ou durante a preparação do prepolímero. Solventes adequados são, por exemplo, acetona, 2-butanona, tetra-hidrofurano, dioxano, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona

(NMP), acetato de etila, éteres alquílicos de glicol etilênico e propilênico e hidrocarbonetos aromáticos. O uso de acetato de etila como solvente é particularmente preferencial.

[0148]Exemplos adequados de uretano(met)acrilatos incluem 7,7,9-trimetil-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadecano-1,16-dioxo-dimetacrilato (por exemplo, Plex 666-1, Röhm), 7,7,9-trimetil-4,13-dioxo-5,12-diaza-hexadecano-1,16-dioxi-dimetacrilato (UDMA), uretano(metacrilatos) derivados a partir de 1,4 e 1,3-Bis(1-isocianato-1-metiletil)benzeno (por exemplo, conforme descrito em EP 0934926 A1) e misturas dos mesmos.

[0149]De acordo com uma modalidade, o (met)acrilato de uretano é caracterizado como segue:

- tem a estrutura A-(-S1-U-S2-MA)_n, com
- A sendo um elemento conector que compreende ao menos uma unidade,
- S1 sendo um grupo espaçador que compreende ao menos 4 unidades conectadas umas às outras,
- S2 sendo um grupo espaçador que compreende ao menos 4 unidades conectadas umas às outras,
- as unidades de A, S1 e S2 sendo selecionadas independentemente dentre CH₃-, -CH₂-, -O-, -S-, -NR¹-, -CO-, -CR¹=,



com R¹ e R² sendo selecionados independentemente dentre hidrogênio, alquila, alquila substituída, alquenila, cicloalquila, cicloalquila substituída, arilalquila, arila ou arila substituída, sendo que essas unidades podem formar estruturas lineares, ramificadas ou cíclicas, como grupos alquila, cicloalquila, arila, éster, uretano ou amida,

- U sendo um grupo uretano que conecta os grupos espaçadores S1 e S2,
- MA sendo um grupo acrilato ou metacrilato, e

- n sendo de 3 a 6.

[0150]De acordo com uma modalidade, o (met)acrilato de uretano é representado pela estrutura



com

- A sendo um elemento conector que compreende ao menos cerca de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 ou 20 unidades,

- S1 sendo um grupo espaçador compreendido de unidades conectadas umas às outras e compreendendo ao menos cerca de 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 unidades,

- S2 sendo um grupo espaçador compreendido de unidades conectadas umas às outras e compreendendo ao menos cerca de 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 20 ou 25 unidades,

- U sendo um grupo uretano que conecta os grupos espaçadores S1 e S2,

- MA sendo um grupo acrilato ou metacrilato, e

- n sendo de 3 a 6, ou de 4 a 6, ou de 5 a 6.

[0151]Isso pode ser preferencial, se A tem uma estrutura cíclica e compreende ao menos cerca de 6 unidades.

[0152]Isso pode ser ainda preferencial se S1 tiver uma estrutura linear ou ramificada e compreender ao menos cerca de 4 ou cerca de 6 unidades.

[0153]Isso pode ser ainda preferencial se S2 tiver uma estrutura linear ou ramificada e compreender ao menos cerca de 6 ou cerca de 8 unidades.

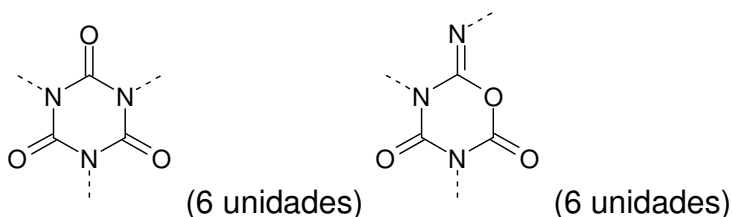
[0154]Pode também ser preferencial um (met)acrilato de uretano em que A tem uma estrutura cíclica e compreende ao menos cerca de 6 unidades, e S1 tem uma estrutura linear e compreende ao menos cerca de 4 unidades, e S2 tem uma estrutura linear e compreende ao menos cerca de 8 unidades, e U é um grupo uretano.

[0155]Nenhum dos átomos do grupo uretano conectando S1 ou S2 ou os

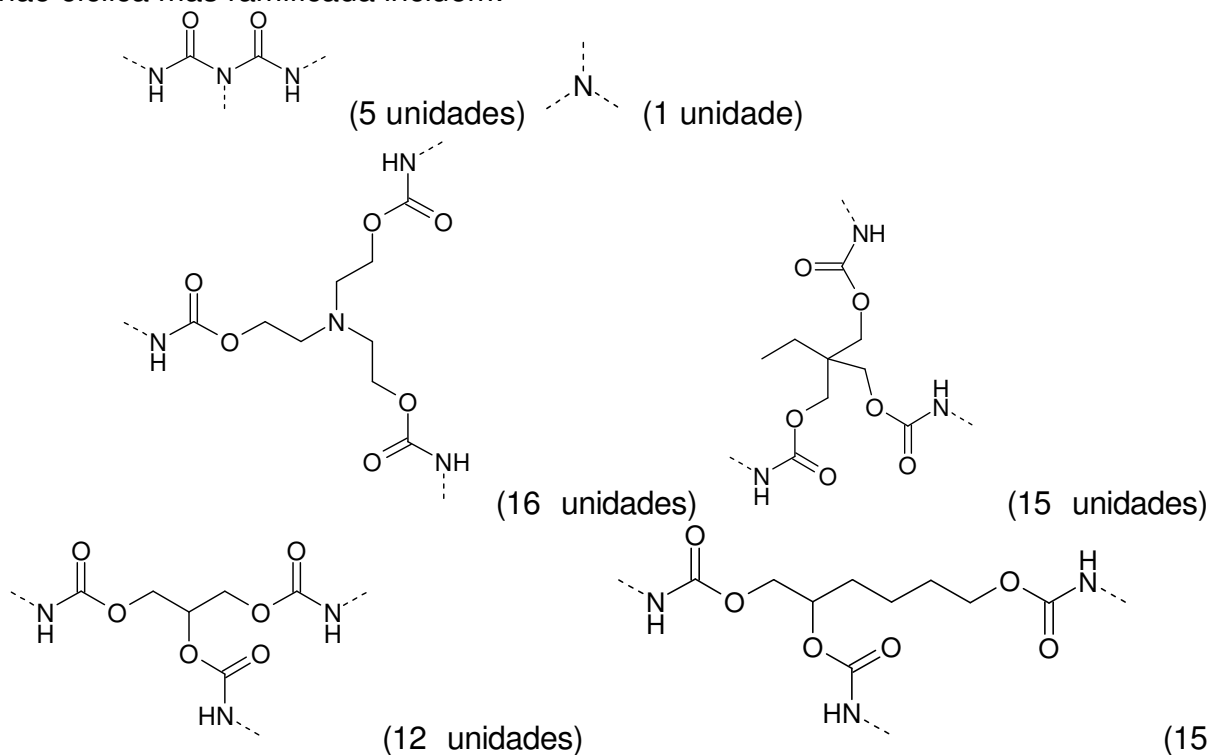
átomos do grupo (met)acrílico pertence ao grupo espaçador S1 ou S2. Dessa forma, os átomos do grupo uretano não contam como unidades dos grupos espaçadores S1 ou S2.

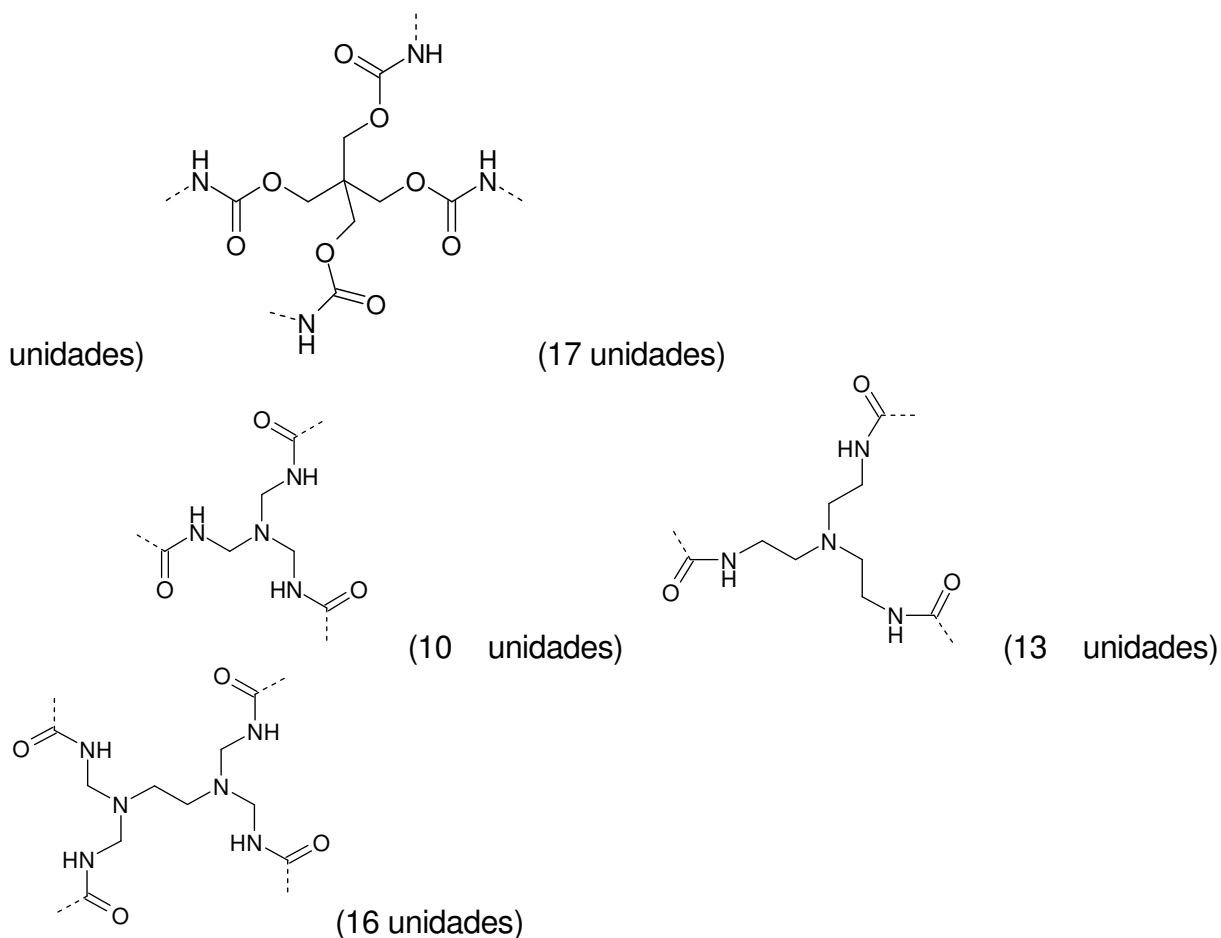
[0156]A natureza e a estrutura do elemento conector não são particularmente limitadas. O elemento conector pode conter unidades saturadas (nenhuma ligação dupla) ou insaturadas (ao menos um ou duas ligações duplas), unidades aromáticas ou heteroaromáticas (estrutura aromática contendo átomos incluindo N, O e S).

[0157]Exemplos específicos de elemento conector A tendo uma estrutura cíclica incluem:



[0158]Exemplos específicos de elemento conector A tendo uma estrutura não cíclica mas ramificada incluem:

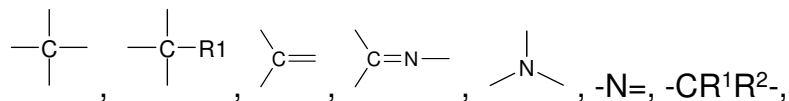




[0159]As linhas pontilhadas indicam as ligações ao grupo espaçador S1.

[0160]A natureza e a estrutura dos grupos espaçadores S1 ou S2 também não são particularmente limitadas.

[0161]Os grupos espaçadores são compreendidos de unidades conectadas uma com a outra. As unidades típicas incluem: CH_3 -, $-\text{CH}_2$ -, $-\text{O}$ -, $-\text{S}$ -, $-\text{NR}^1$ -, $-\text{CO}$ -, $-\text{CR}^1=$,



com R^1 e R^2 selecionados independentemente dentre hidrogênio, alquila, alquila substituída, alquenila, cicloalquila, cicloalquila substituída, arilalquila, arila ou arila substituída.

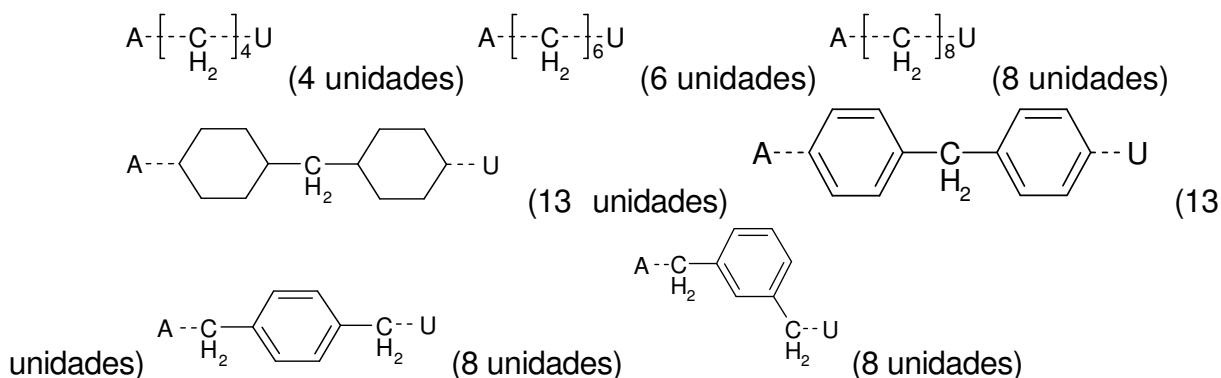
[0162]Essas unidades podem formar estruturas lineares, ramificadas ou cíclicas, como grupos alquila, cicloalquila, arila, éster, uretano ou amida.

[0163]A estrutura de S1 pode ser idêntica à estrutura de S2. Entretanto, em algumas modalidades, a estrutura de S1 é diferente de S2. Em uma modalidade específica, o número de unidades presentes em S1 é menor ou igual ao número de unidades presentes em S2.

[0164]Em uma modalidade específica, S1 pode ter uma estrutura hidrocarbônica saturada.

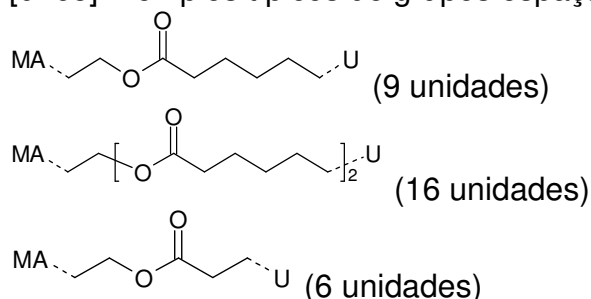
[0165]Em uma outra modalidade específica, S2 pode ter uma estrutura hidrocarbônica saturada.

[0166]Exemplos típicos de grupos espaçadores úteis para S1 incluem:



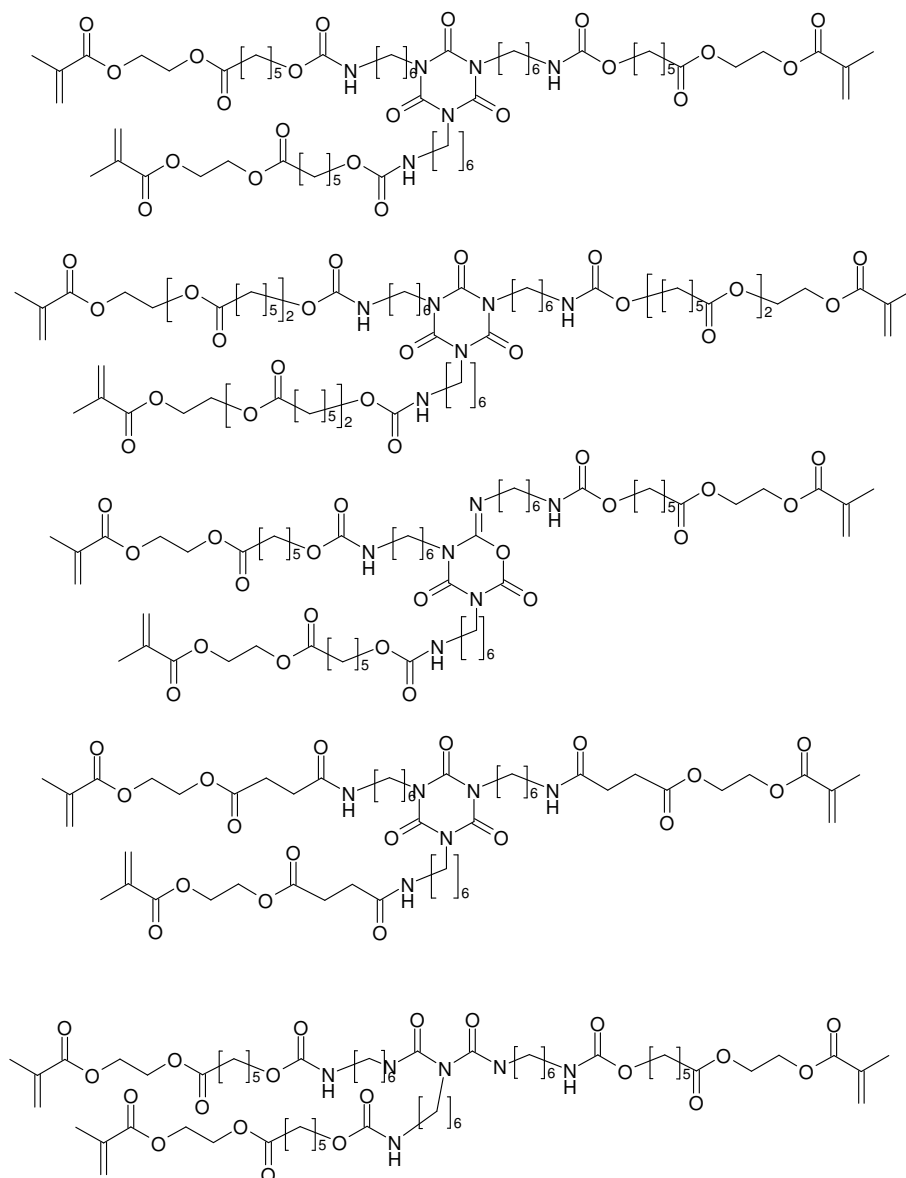
[0167]As linhas pontilhadas indicam a ligação química ao grupo A ou ao grupo U.

[0168]Exemplos típicos de grupos espaçadores úteis para S2 incluem:



[0169]As linhas pontilhadas indicam a ligação química ao grupo (met)acrilato ou ao grupo U. O número das unidades a ser contado de acordo com a invenção é dado em bráquetes.

[0170]Exemplos específicos de componente endurecível (B) incluem:



[0171](Met)acrilatos de uretano adicionais adequados são baseados em poli(met)acrilatodióis α,ω -terminados (conforme descrito na patente EP 1 242 493 B1) ou podem ser um poliéster, poliéter, polibutadieno ou (met)acrilato de uretano policarbonato (por exemplo, conforme descrito na patente US 6.936.642 B2).

[0172]O (met)acrilato de uretano está tipicamente presente nas seguintes quantidades:

- Quantidade inferior: ao menos 1, ao menos 3 ou ao menos 5% em peso;
- Quantidade superior: máximo de 35, máximo de 30 ou máximo de 25% em peso;

- Faixa: 1 a 35 ou 3 a 30 ou 5 a 25% em peso;
% em peso em relação ao peso da composição polimerizável.

[0173] Se a quantidade de (met)acrilato de uretano for muito alta, o material resultante pode se tornar muito flexível e provavelmente não manterá seu formato desejado.

[0174] Se a quantidade de (met)acrilato de uretano for muito baixa, o material resultante pode se tornar muito quebradiço. O trabalho de fratura e resistência ao impacto pode ser negativamente afetado.

[0175] A composição curável descrita no presente texto compreende uma matriz de enchimento.

[0176] A matriz de enchimento está tipicamente presente em uma quantidade de 5 a 45% em peso ou de 10 a 40% em peso.

[0177] A quantidade de enchimento usado pode ter um impacto sobre a viscosidade da composição curável, a resistência à abrasão da composição curada ou em ambos.

[0178] A matriz de enchimento pode compreender sílica pirolisada.

[0179] A superfície específica da sílica pirolisada hidrofóbica é tipicamente de 100 a 300 ou de 150 a 250 m²/g.

[0180] A mistura de diferentes sílicas pirolisadas pode ser usada, se for desejado. Por exemplo, uma mistura de sílica pirolisada cuja superfície foi tratada com um agente de tratamento de superfície hidrofóbico e sílica pirolisada, cuja superfície foi tratada com um agente de tratamento de superfície hidrofílico, pode ser usada.

[0181] Agentes de tratamento de superfície hidrofóbicos adequados incluem: - OSiR₃, com R sendo selecionado a partir de alquila C₁₋₄, de preferência metila e misturas dos mesmos.

[0182] Sílica pirolisada hidrofóbica também é comercialmente disponível sob as

designações comerciais HDK, em particular HDK-H™ 2000 (Wacker) ou Aerosil™ R812 (Evonik).

[0183]Descobriu-se que o uso de sílica pirolisada cuja superfície foi tratada com agentes de tratamento de superfície contendo porções polimerizáveis, como (met)acrilsilanos, pode às vezes levar a um espessamento não desejado da composição curável, o que pode tornar a composição curável menos adequada como material de processamento em um processo de fabricação aditivo.

[0184]Dessa forma, de acordo com uma modalidade, a composição curável descrita no presente texto não contém tipicamente sílica pirolisada com a sua superfície tratada com agentes de tratamento de superfície contendo porções polimerizáveis como (met)acrilsilanos, em uma quantidade de mais de 2% em peso ou de mais de 1,5% em peso, ou de mais de 1% em peso.

[0185]Se estiver presente, a sílica pirolisada está tipicamente presente nas seguintes quantidades.

- Quantidade inferior: ao menos 0,5 ou ao menos 1 ou ao menos 1,5% em peso;
 - Quantidade superior: máximo de 8, máximo de 7 ou máximo de 5% em peso;
 - Faixa: 0,5 a 8 ou 1 a 7 ou 1,5 a 5% em peso;
- % em peso com relação ao peso da composição curável inteira.

[0186]A matriz de enchimento compreende nanoagrupamento(s). Um ou mais tipos diferentes de nanoagrupamento(s) pode(m) estar presente(s).

[0187]Descobriu-se que, em comparação com outros enchimentos, o uso de nanoagrupamento(s) é benéfico porque possibilita a formulação de uma composição com alta carga de enchimento, resultando em melhores propriedades mecânicas, por exemplo, capacidade de polimento ou abrasão e em melhor estética.

[0188]O nanoagrupamento pode ser tipicamente caracterizado por pelo menos

um dos seguintes recursos:

- Superfície específica: de 30 a 400, ou de 60 a 300, ou de 80 a 250 m²/g,
- compreende partículas de SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ e suas misturas.

[0189]Se desejado, a superfície específica pode ser determinada de acordo com BET (Brunauer, Emmet e Teller) com o uso de um dispositivo (Monosorb™) disponível junto à Quantachrome.

[0190]Se desejado, o tamanho médio de partícula pode ser determinado por dispersão de luz usando, por exemplo, um dispositivo Malvern Mastersizer 2000 disponível junto à Malvern Instruments.

[0191]Um nanoenchimento adequado que compreende partículas agregadas nanodimensionadas pode ser produzido de acordo com os processos descritos, por exemplo, na patente US 6.730.156 (exemplo preparatório A).

[0192]Um nanoenchimento útil que compreende nanopartículas agregadas pode ser preparado a partir de um sol adequado e uma ou mais solução(ões) de composto de metal pesado contendo oxigênio, que podem ser sais, sóis, soluções ou nanopartículas; desses materiais, os sóis são preferenciais. Para os fins desta invenção, um sol é definido como uma dispersão estável de partículas coloidais sólidas em um líquido. As partículas sólidas são tipicamente mais densas que o líquido circundante e pequenas o suficiente de modo que as forças de dispersão são maiores que a força gravitacional. Além disso, as partículas são de um tamanho pequeno o suficiente de modo que elas geralmente não há refração da luz visível. A escolha criteriosa dos sóis precursores resulta em um grau desejado de opacidade visual, resistência, etc. Os fatores que determinarão a escolha dos sóis dependerão da combinação das seguintes propriedades: a) o tamanho médio das partículas individuais, que é, de preferência, menor que 100 nm em diâmetro, b) a acidez: o pH do sol deve ser, de preferência, abaixo de 6 e, com mais preferência, abaixo de 4, e c) o sol deve ser isento de impurezas que causam agregação indevida (durante o processo de

preparação do enchimento) das partículas individuais distintas, durante as etapas subsequentes, como secagem ou calcinação por atomização, em partículas maiores que não podem ser facilmente dispersadas ou substituídas e, portanto, diminuem a translucência e capacidade de polimento de uma restauração dentária produzida a partir de um compósito que compreende essas nanopartículas.

[0193]Se o sol de partida é básico, ele deve ser acidificado, por exemplo, por adição de ácido nítrico ou outro ácido adequado para diminuir o pH. Entretanto, a escolha de um sol de partida básico é menos desejável visto que isso exige uma etapa adicional e pode levar à introdução de impurezas indesejadas. Impurezas típicas que são, de preferência, evitadas são sais de metal, particularmente sais de metais alcalinos, por exemplo, sódio.

[0194]O sol de metal não pesado e os precursores de óxido de metal pesado são misturados um ao outro, de preferência, em uma razão molar para corresponder com o índice de refração da resina endurecível. Isso confere uma opacidade visual baixa e desejável. De preferência, a razão molar entre óxido de metal não pesado (não HMO, de “non-heavy metal oxide”) e óxido de metal pesado (HMO, de “heavy metal oxide”), expressada como não HMO:HMO, é de 0,5:1 a 10:1, com mais preferência, de 3:1 a 9:1, e com a máxima preferência, de 4:1 a 7:1.

[0195]Em uma modalidade preferencial em que as partículas agregadas nanodimensionadas contêm compostos contendo sílica e zircônio, o método de preparação começa com uma mistura de sol de sílica e acetato de zirconila, em uma razão molar de cerca de 5,5:1.

[0196]Antes de misturar o sol de óxido de metal não pesado com o precursor de óxido de metal pesado, o pH do sol de óxido de metal não pesado é, de preferência, reduzido para fornecer uma solução ácida com um pH de 1,5 a 4,0.

[0197]O sol de óxido de metal não pesado é, então, lentamente misturado com a solução contendo o precursor de óxido de metal pesado e vigorosamente

agitado. A agitação vigorosa é, de preferência, realizada durante todo o processo de misturação. A solução é, então, secada para remover a água e outros componentes voláteis. A secagem pode ser feita de várias maneiras, incluindo, por exemplo, secagem em bandeja, secagem de leito fluidizado e por atomização. No método preferencial em que é usado acetato de zirconila, a secagem é por atomização.

[0198]O material seco resultante é, de preferência, composto de partículas pequenas substancialmente esféricas bem como de fragmentos de esferas ocas. Esses fragmentos são então calcinados em batelada para remoção adicional de resíduos orgânicos. A remoção dos resíduos orgânicos permite que o enchimento se torne mais quebradiço, o que resulta em uma redução mais eficiente do tamanho das partículas. Durante a calcinação, a temperatura de imersão é, de preferência, ajustada para de 200°C a 800°C, com mais preferência, 300°C a 600°C. A imersão é feita por 0,5 hora a 8 horas, dependendo da quantidade de material a ser calcinado. É preferencial que o tempo de patamar da etapa de calcinação seja tal que uma área de superfície de platô seja obtida. É preferencial que o tempo e a temperatura sejam escolhidos de modo que o enchimento resultante seja branco e isento de partículas coloridas negras, cinzas ou âmbar, conforme determinado por inspeção visual.

[0199]O material calcinado é então, de preferência, fresado até um tamanho médio de partícula menor que 5 μm , de preferência, menor que 2 μm (em uma base volumétrica), conforme pode ser determinado com o uso de um Sedigraph 5100 (Micrometrics, Norcross, GA, EUA). A determinação do tamanho de partícula pode ser feita por, primeiro, obtenção da densidade específica do enchimento com o uso de um picômetro Accuracy 1330 (Micrometrics, Norcross, Ga., EUA). A moagem pode ser realizada por vários métodos incluindo, por exemplo, agitação, moagem, moagem vibratória, moagem por energia fluida, moagem por jatos, e moagem por bolas. A moagem por bola é o método preferencial.

[0200]Os enchimentos resultantes compreendem, contêm, consistem em

essencialmente ou consistem em partículas agregadas nanodimensionadas. Se desejado, isso pode ser testado por microscopia eletrônica de transmissão.

[0201]Se desejado, a superfície das partículas de enchimento pode ser tratada com tratamento de superfície. O tratamento de superfície pode ser realizado de acordo com um processo conforme descrito no documento US 6.730.156 (Windisch et al.) ou US 6.730.156 (Wu et al.). O conteúdo dessas referências é aqui incorporado a título de referência.

[0202]Uma vez disperso na resina, o enchimento permanece em um estágio agregado. Isto é, durante a etapa de dispersão, as partículas não se decompõem em partículas distintas (isto é, individuais) e não associadas (isto é, não agregadas).

[0203]Se estiver presente, o(s) nanoaglomerado(s) estará(ão) tipicamente presente(s) nas seguintes quantidades:

- Quantidade inferior: ao menos 5, ao menos 10 ou ao menos 15% em peso;
 - Maior quantidade: máximo de 40, máximo de 38 ou máximo de 35% em peso;
 - Faixa: 5 a 40 ou 10 a 38 ou 15 a 35% em peso;
- % em peso com relação ao peso da composição curável inteira.

[0204]A composição curável também pode compreender partículas visíveis no raio X.

[0205]A adição de partículas visíveis no raio X à composição dental é benéfica porque isso permite que o profissional dentário melhor identifique o material colocado na boca de um paciente e seja capaz de distinguir entre a estrutura dentária do dente saudável e o material artificial. O material se torna radiopaco.

[0206]As partículas visíveis em raios X incluem partículas de óxidos de metal e fluoretos de metal. Óxidos ou fluoretos de metais pesados que têm um número atômico maior que cerca de 28 podem ser preferenciais. O óxido ou o fluoreto de metal pesado pode ser escolhido de tal modo que sombreamento ou

cores indesejadas não sejam conferidos à resina temperada na qual o mesmo é disperso. Por exemplo, o ferro e o cobalto não seriam favorecidos, já que os mesmos conferem cores contrastantes e escuras à cor neutra de dente do material dental. Com mais preferência, o óxido de metal pesado ou fluoreto é um óxido ou fluoreto de metais que tem um número atômico maior do que 30. Os óxidos metálicos adequados são os óxidos de elementos de ítrio, estrôncio, bário, zircônio, háfnio, nióbio, tântalo, tungstênio, bismuto, molibdênio, estanho, zinco, lantanídeo (isto é, elementos que têm números atômicos que se situam na faixa de 57 a 71, inclusive), cério e combinações dos mesmos. Os fluoretos de metal adequados são, por exemplo, trifluoreto de ítrio e trifluoreto de itérbio. Mais preferencialmente, os óxidos e os fluoretos de metais pesados que têm um número atômico maior que 30, mas menor que 72, estão opcionalmente incluídos nos materiais da invenção. Particularmente, os óxidos de metal radiopacificadores preferenciais incluem óxido de lantânio, óxido de zircônio, óxido de ítrio, óxido de itérbio, óxido de bário, óxido de estrôncio, óxido de cério e combinações dos mesmos. Outras cargas adequadas para aumentar a radiopacidade são sais de bário e de estrôncio, especialmente sulfato de estrôncio e sulfato de bário.

[0207]A superfície das partículas de óxido de metal pesado ou de fluoreto de metal pode ser tratada. Se presentes, as partículas visíveis em raios X estão tipicamente presentes em uma quantidade de 0,1 a 20, ou de 1 a 15, ou de 2 a 10%, em peso, com relação ao peso da composição total. A composição curável descrita no presente texto compreende um sistema iniciador. O sistema iniciador está tipicamente presente em uma quantidade de 0,1 a 5 ou de 0,2 a 4 ou de 0,5 a 3% em peso. O sistema iniciador compreende um fotoiniciador e um corante orgânico.

[0208]O sistema iniciador contribui para uma cura eficiente da composição curável e controla a penetração e a dispersão de luz, e portanto, pode ter um impacto

sobre as propriedades mecânicas e estéticas.

[0209]Em certas modalidades, o(s) fotoiniciador(es) pode(m) ser caracterizado(s) por pelo menos um ou mais, e às vezes todos dos seguintes parâmetros:

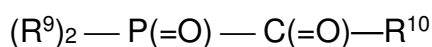
- mostrar uma banda de absorção de radiação dentro de uma faixa de 200 a 500 ou de 300 a 450 nm;
- ter uma cor ligeiramente amarelada.

[0210]O fotoiniciador deve ser capaz de começar ou iniciar a reação de cura ou endurecimento do(s) componente(s) curável(is) por radiação que estão presentes na composição curável.

[0211]O fotoiniciador tipicamente mostra uma banda de absorção de luz em uma faixa de comprimento de onda de 300 a 450 nm, de preferência na faixa de 350 a 420 nm. Exemplos adequados de fotoiniciadores tipicamente contêm uma porção de óxido de fosfina.

[0212]Exemplos de componentes iniciadores de cura por luz incluem a classe de óxidos de acilfosfina, conforme descrito, por exemplo, no documento US 4.737.593 (Elrich et al.)

[0213]Tais óxidos de acilfosfina têm a seguinte fórmula geral:



sendo que cada R^9 individualmente pode ser um grupo hidrocarbila como alquila, cicloalquila, arila e aralquila, qualquer dos quais podendo ser substituído com um grupo halo-, alquila- ou alcoxi- ou os dois grupos R^9 podendo ser unidos para formar um anel juntamente com o átomo fosforoso, e sendo que R^{10} é um grupo hidrocarbila, um grupo heterocíclico de cinco ou seis membros contendo S-, O- ou N-, ou um grupo $-Z-C(=O)-P(=O)-(R^9)_2$, onde Z representa um grupo hidrocarbila divalente como alquilenos ou fenilenos tendo de 2 a 6 átomos de carbono.

[0214]Os óxidos de acilfosfina preferenciais são aqueles nos quais os grupos

R⁹ e R¹⁰ são fenila ou fenila substituída por alquila inferior ou alcóxi inferior. Por “alquila inferior” e “alcóxi inferior” entende-se aqueles grupos tendo de 1 a 4 átomos de carbono.

[0215] Os agentes redutores à base de amina terciária podem ser usados em combinação com um óxido de acilfosfina. As aminas terciárias ilustrativas incluem 4-(N,N-dimetilamino)benzoato de etila e N,N-dimetilamino(met)acrilato de etila.

[0216] Os fotoiniciadores de óxido de fosfina comercialmente disponíveis capazes de iniciar reação via radical livre quando irradiados a comprimentos de onda maiores que 400 nm a 1.200 nm incluem uma mistura 25:75, em peso, de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina e 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona (anteriormente conhecida como IRGACURE™ 1700, junto à Ciba Specialty Chemicals), 2-benzil-2-(N,N-dimetilamino)-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona (anteriormente conhecida como IRGACURE™ 369, junto à Ciba Specialty Chemicals), bis(η⁵-2,4-ciclopentadien-1-il)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil)titânio (anteriormente conhecido como IRGACURE™ 784 DC, junto à Ciba Specialty Chemicals), uma mistura 1:1, em peso, de óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina e 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona (anteriormente conhecida como DAROCUR™ 4265, disponível junto à Ciba Specialty Chemicals) e fosfinato de etil-2,4,6-trimetilbenzilfenila (LUCIRIN™ LR8893X, junto à BASF Corp., Charlotte, NC, EUA) e óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (LUCIRIN™ TPO).

[0217] Iniciadores de UV exemplificadores incluem 1-hidroxiciclo-hexil-benzofenona (disponível, por exemplo, sob a designação comercial “IRGACURE 184” junto à Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY, EUA), 4-(2-hidroxietoxi)fenil-(2-hidroxi-2-propil)cetona (disponível, por exemplo, sob a designação comercial “IRGACURE 2529” junto à Ciba Specialty Chemicals Corp.), 2-hidroxi-2-metilpropiofenona (disponível, por exemplo, sob a designação comercial “DAROCURE D111” junto à Ciba Specialty Chemicals Corp. e óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-

fenilfosfina (anteriormente conhecida como “IRGACURE 819” junto à Ciba Specialty Chemicals Corp.). O óxido de acilfosfina da máxima preferência é óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (OMNIRAD™ 819, resina IGM B.V., Waalwijk, NL).

[0218]O(s) fotoiniciador(es) está(ão) presente(s) na(s) seguinte(s) quantidade(s):

- Quantidade inferior: ao menos 0,01, ao menos 0,05 ou ao menos 0,1% em peso;
 - Quantidade superior: ao menos 3, ao menos 2 ou ao menos 1,5% em peso;
 - Faixa: 0,01 a 3 ou 0,05 a 2% em peso ou 0,1 a 1,5% em peso;
- porcentagem em peso com relação ao peso da composição inteira.

[0219]A composição polimerizável descrito no presente texto compreende também um ou mais corante(s) orgânico(s).

[0220]A natureza e a estrutura do(s) corante(s) orgânico(s) não é particularmente limitada, a menos que o resultado desejado não possa ser atingido.

[0221]Descobriu-se que ao se adicionar um corante orgânico, a capacidade da composição polimerizável descrita no presente texto absorver radiação pode ser melhorada.

[0222]Além disso, descobriu-se que a adição de um corante orgânico contribui para suprimir ou reduzir a transmissão de luz espalhada em uma composição polimerizável. Isso muitas vezes ajuda a melhorar a precisão ou a resolução de detalhes da superfície do artigo tridimensional obtido a partir do processo de fabricação de aditivo.

[0223]Em certas modalidades, o(s) corante(s) orgânico(s) pode(m) ser caracterizado(s) por pelo menos um ou mais de todos os seguintes parâmetros:

- a) ter uma banda de absorção de luz dentro de uma faixa de comprimento de onda de 350 a 420 nm;
- b) não ter uma banda de absorção de luz na faixa de comprimento de onda

de 400 a 800 nm;

c) compreender uma porção de tereftalato.

[0224]A combinação de parâmetros a) e b) é às vezes preferencial.

[0225]Os corantes orgânicos que podem ser usados incluem aqueles contendo uma porção selecionada dos grupos tereftalato e/ou (hetero)ciclos aromáticos ou outros sistemas com os elétrons pi deslocalizados. Em particular, corantes úteis para coloração de alimentos foram considerados úteis.

[0226]O(s) corante(s) que pode(m) ser usado(s) inclui(em) o corante azul Lumilux™ Blue, o corante amarelo Lumilux™ Yellow (Honeywell) e misturas dos mesmos.

[0227]Se estiver presente, o(s) corante(s) orgânico(s) está(ão) presente(s) nas seguintes quantidades:

- Quantidade inferior: ao menos 0,001, ao menos 0,002 ou ao menos 0,005% em peso;

- Quantidade superior: no máximo 0,5, no máximo 0,2 ou no máximo 0,1% em peso;

- Faixa: 0,001 a 0,5, 0,002 a 0,2 ou 0,005 a 0,1% em peso;

porcentagem em peso com relação ao peso da composição inteira.

[0228]A composição curável descrita no presente texto também pode compreender um ou mais aditivo(s).

[0229]O(s) aditivo(s) inclui(em) estabilizante(s), pigmento(s) e misturas dos mesmos.

[0230]Não há necessidade nenhuma de aditivos estejam presentes, então nenhum aditivo pode estar presente. Entretanto, se estiverem presentes, eles estão tipicamente presentes em uma quantidade que não é prejudicial ao propósito pretendido.

[0231]De acordo com uma modalidade, a composição curável compreende um

ou mais estabilizante(s).

[0232]A natureza e a estrutura do(s) estabilizante(s) não são particularmente limitadas, a menos que o resultado desejado não possa ser alcançado.

[0233]Um estabilizante pode estender a vida útil da composição polimerizável, ajudar a evitar reações secundárias indesejadas e ajustar o processo de polimerização do(s) componente(s) curável(is) por radiação presente(s) na composição curável.

[0234]A adição de um ou mais estabilizante(s) à composição polimerizável pode adicionalmente ajudar a melhorar a precisão ou resolução de detalhes da superfície do artigo a ser produzido.

[0235]Em particular, verificou-se que a adição de estabilizante(s) à composição polimerizável descrita no presente texto pode ajudar a melhorar a resolução e a exatidão do processo de SLA por atenuação ou evitando os efeitos de dispersão indesejados.

[0236]Estabilizante(s) que pode(m) ser adicionado(s) incluem sequestrantes de radicais livres como hidroxiaromáticos substituídos e/ou não substituídos (por exemplo, hidroxitolueno butilado (lonol), hidroquinona, éter monometílico de hidroquinona (MEHQ), 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol (2,6-di-terc-butil-4-etoxifenol), 2,6-di-terc-butil-4-(dimetilamino)-metilfenol ou 2,5-di-terc-butil-hidroquinona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (UV-9), 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona, fenotiazina, p-metoxifenol (MOP), radical 2,2,6,6-tetrametil-piperidina-1-oxil (TEMPO) e HALS (fotoestabilizantes amina impedidos) e misturas dos mesmos.

[0237]Se estiver presente, o(s) estabilizante(s) está(ão) presente(s) nas seguintes quantidades.

- Quantidade inferior: ao menos 0,001, ao menos 0,002 ou ao menos 0,005% em peso;
- Quantidade superior: no máximo 0,5, no máximo 0,2 ou no máximo 0,1% em

peso;

- Faixa: 0,001 a 0,5 ou 0,002 a 0,2 ou 0,005 a 0,1% em peso;

% em peso com relação ao peso da composição curável.

[0238]A composição adesiva descrita no presente texto pode, também, compreender pigmento(s).

[0239]Se a composição curável é para ser usada no campo odontológico ou dental, o(s) pigmento(s) não deverá(ão) afetar negativamente a estética do material curado.

[0240]Idealmente, a composição curada deve ser da cor do dente, por exemplo, corresponder com uma cor da guia de cor do dente Vita™.

[0241]Pigmento(s) que pode(m) estar presente(s) inclui(em) os óxido de titânio, de ferro e misturas dos mesmos.

[0242]Se estiver(em) presente(s), o(s) pigmento(s) está(ão) presente(s) nas seguintes quantidades:

- Quantidade inferior: ao menos 0,001, ao menos 0,005 ou ao menos 0,01% em peso;

- Quantidade superior: no máximo 0,02, no máximo 0,05 ou no máximo 0,5% em peso;

- Faixa: 0,001 a 0,5 ou 0,005 a 0,05% em peso;

% em peso com relação ao peso da composição curável.

[0243]A composição curável descrita no presente texto não contém amaciante(s) em uma quantidade acima de 5% em peso ou acima de 3% em peso em relação ao peso de toda a composição.

[0244]Durante um processo de autoclavagem, os amaciantes podem migrar da composição curada. Isso pode ter um impacto negativo sobre as propriedades desejadas da composição curada.

[0245]Adicionalmente, a composição curável descrita no presente texto

tipicamente também não contém sílica pirolisada, cuja superfície foi tratada com silanos hidrofílicos e/ou polimerizáveis em uma quantidade que pode afetar negativamente a viscosidade e/ou a capacidade de impressão. A quantidade de sílica pirolisada cuja superfície foi tratada com silanos polimerizáveis é tipicamente não maior do que 2% em peso, 1,5% em peso ou 1% em peso em relação ao peso total da composição.

[0246]A composição curável descrita no presente texto pode ser produzida pela combinação e mistura dos componentes da composição. Se for desejado, um misturador de alta velocidade pode ser usado.

[0247]Tipicamente, os componentes curáveis por radiação são fornecidos primeiro e os outros componentes são adicionados a isto.

[0248]Devido à presença de um fotoiniciador, o processo de produção é tipicamente realizado sob condições com pouca luz.

[0249]Durante o armazenamento, a composição descrita no presente texto é tipicamente embalada em um dispositivo de embalagem adequado.

[0250]A composição curável descrita no presente texto é tipicamente armazenada em um recipiente. Os recipientes adequados incluem vasos, bolsas de folha metálica e cartuchos, dentre outros.

[0251]O volume dos respectivos recipientes não é particularmente limitado, mas está tipicamente na faixa de 10 a 200.000 ml ou de 500 a 10.000 ml.

[0252]A composição curável descrita no presente texto também pode ser fornecida como um kit de partes que compreende a composição curável e uma instrução de uso.

[0253]As instruções de uso tipicamente descrevem as condições nas quais a composição curável deve ser usada.

[0254]A invenção também se refere a um artigo curado obtenível ou obtido ao curar a composição curável descrita no presente texto.

[0255]À medida que o artigo curado é baseado na cura da composição curável descrita no presente texto, o artigo curado tem basicamente ou essencialmente a mesma composição química.

[0256]O artigo curado tem tipicamente as seguintes propriedades, isoladamente ou em combinação:

- resistência à flexão: 50 a 200 MPa ou 80 a 150 MPa, determinado de acordo com a norma ISO 4049:2009, utilizando uma barra de ensaio com as dimensões 6*4*25 mm, enquanto 6 mm é a largura da barra de ensaio;

- Módulo E de 1.000 a 4.000 MPa, determinado de acordo com DIN EN 843-2:2007, usando o método de resistência à flexão, enquanto o cálculo do módulo é feito na faixa de 20% a 50% da força máxima das amostras;

- resistência ao impacto: 5 a 15 kJ/m², determinada de acordo com DIN 53453:175-05;

- abrasão: menor que 20, menor que 15 ou menor que 10 mm³ (determinada conforme descrito na seção de exemplos);

- sendo autoclavável sem uma alteração significativa (por exemplo, +/- 10%) das propriedades mecânicas;

- tem cor de dente.

[0257]A combinação dos recursos apresentados a seguir é com frequência preferencial: alta resistência ao impacto combinada com baixa abrasão.

[0258]Uma resistência à flexão suficiente é benéfica porque o material da coroa não se rompe facilmente.

[0259]Um módulo E suficientemente baixo é benéfico porque o material da coroa tem uma flexibilidade suficiente.

[0260]Uma resistência ao impacto suficiente é benéfica porque o material da coroa tem uma alta tenacidade e pode resistir à fratura.

[0261]Uma abrasão suficiente é benéfica porque a coroa não irá abradar e

manterá seu formato anatômico durante a mastigação. De acordo com uma modalidade, o artigo curado é um artigo dental.

[0262]Os artigos dentais podem ter formatos diferentes, como o formato de uma coroa, ponte, obturação, restauração, faceta, tampo de mesa dental ou partes dos mesmos. Um tampo de mesa se refere a uma preparação de coroa em que apenas a parte superior (ou seja, a superfície de mascar) da coroa é preparada. Um topo de mesa é, às vezes, também chamado de “tampão de oclusão”.

[0263]De acordo com uma modalidade preferencial, o artigo dental tem o formato de uma coroa de compósito dental pré-formada. O formato de uma coroa de compósito dental é tipicamente caracterizado da seguinte forma:

[0264]A coroa pré-formada tem uma superfície de topo e superfícies bucais dependentes, respectivamente labiais, mesiais, distais, linguais, respectivamente superfícies laterais palatinais.

[0265]As superfícies laterais são conectadas umas às outras e formam um colo da coroa. A região inferior do colo da coroa forma a margem da coroa ou a borda da coroa.

[0266]A coroa de compósito dental pré-formada tem uma superfície externa e uma superfície interna. A superfície interna é a superfície a ser fixada a um dente dentário preparado.

[0267]A espessura da parede da coroa pré-formada no colo da coroa (em uma distância de 1 mm da margem da coroa) é igual ou menor que 0,8, igual ou menor que 0,7 ou igual ou menor que 0,6 mm ou está em uma faixa de 0,1 a 0,8 mm, ou 0,1 a 0,7 mm, 0,1 a 0,6 mm ou 0,1 a 0,5 mm.

[0268]A espessura da parede da superfície de topo (oclusal e/ou distal) da coroa pré-formada está tipicamente na faixa de 0,15 mm a 1,5 mm ou na faixa de 0,4 mm a 1,0 mm.

[0269]Ao menos duas das superfícies laterais opostas e dependentes da

coroa compósita pré-formada têm um formato côncavo, de preferência, as superfícies laterais bucal e lingual. Ou seja, as paredes laterais da coroa pré-formada têm um formato curvo e, dessa forma, fornecem um rebaixo na região do colo da coroa.

[0270]Se for desejado, a dimensão do rebaixo U em mm pode ser calculada por meio da fórmula $U = D2 - D1$, em que D1 é a distância das paredes laterais internas opostas com um formato côncavo da coroa pré-formada medida 1 mm acima do colo da coroa, se a coroa pré-formada for cortada em metades, e em que D2 é a distância máxima das ditas paredes laterais internas opostas da coroa medida paralela a D1.

[0271]Em uma modalidade, o formato da coroa compósita dental pré-formada é adicionalmente caracterizado por uma das seguintes características, sozinhas ou em combinação:

[0272]A espessura de parede das superfícies laterais da coroa é tipicamente não maior que 0,7 mm, 0,6 mm, 0,5 mm ou 0,4 mm.

[0273]De acordo com uma modalidade, a espessura da parede das superfícies laterais da coroa pré-formada está em uma faixa de 0,1 mm a 0,7 mm de. De acordo com outra modalidade, a espessura da parede das superfícies laterais da coroa pré-formada está em uma faixa de 0,1 mm a 0,6 mm. De acordo com outra modalidade, a espessura da parede das superfícies laterais da coroa pré-formada está em uma faixa de 0,1 mm a 0,5 mm. De acordo com outra modalidade, a espessura da parede das superfícies laterais da coroa pré-formada está em uma faixa de 0,1 mm a 0,4 mm.

[0274]Tal formato é descrito, por exemplo, no pedido EP sob o número EP 16158959.3 (depositado em 7 de março de 2016). O conteúdo deste documento está aqui incorporado a título de referência.

[0275]A coroa compósita dental pré-formada tem tipicamente dois tipos de

superfícies: uma superfície externa sendo visíveis após fixação do artigo dental na boca de um paciente e uma superfície interna que fica invisível após a fixação do artigo dental na boca de um paciente.

[0276]De acordo com uma modalidade, a superfície interna da coroa de compósito dental pré-formada é tornada áspera (por exemplo, por jateamento com areia) e/ou tem elementos de retenção. Esse recurso pode ajudar a melhorar a adesão da coroa à superfície de um dente dentário preparado.

[0277]De acordo com uma modalidade, a superfície externa da coroa de compósito dental pré-formada é polida.

[0278]Durante o armazenamento, o artigo curado é tipicamente colocado em um dispositivo de embalagem adequado.

[0279]Os dispositivos de embalagem adequados incluem blísteres selados, estojos de plástico, bandejas ou caixas de refil.

[0280]O artigo curado aqui descrito pode ser obtido pela polimerização da composição curável descrita no presente texto.

[0281]A polimerização pode ser feita pela aplicação de uma técnica de fabricação aditiva.

[0282]Tal técnica é particularmente útil se a produção de artigos individualizados for desejada.

[0283]A composição polimerizável descrita no presente texto pode ser processada como material de construção em um processo de fabricação aditivo, em particular em um processo de estereolitografia (SLA).

[0284]De acordo com uma modalidade, o processo de fabricação aditivo compreende as etapas de

- fornecer uma camada do material de construção sobre uma superfície,
- cura por radiação as partes da camada de material de construção que pertencem ao artigo de 3-dim a ser produzido,

- fornecer uma camada adicional do material de construção em contato com a superfície curada por radiação da camada anterior,
- repetir as etapas anteriores até que um artigo de 3-dim ser obtido.

[0285]Tal processo compreende a etapa de aplicar radiação à superfície de um material curável por radiação, em que a radiação é aplicada apenas às partes da superfície que posteriormente formarão uma parte do artigo a ser produzido.

[0286]A radiação pode ser aplicada, por exemplo, mediante o uso de um feixe de laser ou por projeção de imagem de máscara. Usar um processo estereolitográfico à base de projeção de imagem de máscara (MIP-SL) é as vezes preferencial, já que permite uma fabricação mais rápida do artigo.

[0287]Um processo MIP-SL pode ser descrito da seguinte forma:

- i. Um modelo digital tridimensional do artigo a ser produzido é fornecido.
- ii. O modelo digital tridimensional é cortado por um conjunto de planos horizontais.
- iii. Cada fatia fina é convertida em uma imagem de máscara bidimensional.
- iv. A imagem de máscara é em seguida projetada com o auxílio de uma fonte de radiação sobre a superfície do material curável por radiação localizado em uma plataforma de construção (por exemplo, que tem o formato de uma cuba).
- v. O material curável por radiação é curado apenas naquelas regiões que são expostas.
- vi. A plataforma de construção contendo o material curável por radiação ou a camada de material curado é movida em relação à fonte de radiação, sendo que uma nova camada de material curável por radiação é fornecida estando em contato com a camada do material curado produzido na etapa anterior.
- vii. As etapas (iv) a (vi) são repetidas até que o artigo desejado seja formado.

[0288]A projeção da imagem de máscara sobre o material curável por radiação

pode ser feita de cima para baixo ou de baixo para cima em relação à orientação da cuba. Usar a técnica de baixo para cima pode ser benéfico, já que menos material curável por radiação é necessário.

[0289] Neste processo, a camada curada por radiação é formada no fundo da cuba, que é transparente.

[0290] Descobriu-se que a composição polimerizável descrita no presente texto é em particular útil para seu processamento em um processo de estereolitografia por projeção de imagem de máscara usando a técnica de projeção de baixo para cima.

[0291] Parâmetros de processo adequados para um processo de SLA incluem:

- Comprimento de onda da radiação: 350 a 420 nm;
- Tempo de cura: 0,5 a 20 segundos;
- Espessura da camada: 1 a 100 μm .

[0292] Após o processamento da composição curável para formar um artigo de 3-dim, o artigo de 3-dim é tipicamente removido do dispositivo usado para realizar o processo de fabricação aditivo.

[0293] Se for desejado, a superfície do artigo de 3-dim é limpa, por exemplo, mediante enxágue do artigo de 3-dim com um solvente.

[0294] Os solventes adequados incluem álcoois com baixo ponto de ebulição, conforme é descrito no presente texto (por exemplo, um álcool tendo um ponto de ebulição abaixo de 100°C; como metanol, etanol, n- ou isopropanol) e misturas dos mesmos ou solventes de alto ponto de ebulição, conforme descrito no presente texto, de preferência, o(s) mesmo(s) solvente(s) presente(s) no sol, por exemplo, éter etílico de dietilenoglicol.

[0295] Se for desejado, o artigo de 3-dim pode ser posteriormente curado mediante a aplicação de radiação ou calor. Essa etapa pode ajudar a melhorar a

estabilidade do artigo de 3-dim.

[0296]Se aplicada, a etapa pós-cura pode ser caracterizada por ao menos uma, ou por todas as seguintes características:

- aplicar radiação com comprimento de onda de 350 a 450 nm;
- aplicar uma etapa de aquecimento de 30 a 120 ou de 40 a 80°C.

[0297]Dessa forma, um processo adequado de processamento da composição curável descrito no presente texto pode compreender as seguintes etapas:

- a) fornecer uma composição curável, conforme descrita no presente texto,
- b) produzir um precursor de artigo curado com uma impressora 3d que tem uma cuba por cura por radiação da composição curável, sendo que o artigo curado tem uma superfície externa e uma superfície interna,
- c) remover o precursor do artigo curado da cuba da impressora 3d,
- d) limpar o precursor do artigo curado,
- e) curar posteriormente o precursor do artigo curado para obter um artigo curado,
- f) remover opcionalmente quaisquer estruturas de suporte, se estiverem presentes
- g) opcionalmente, polir ao menos partes da superfície externa do artigo curado,
- h) opcionalmente jatear com areia ao menos partes da superfície interna do artigo curado.

[0298]Se for desejado, a etapa c) também pode ser realizada após a etapa d) ou após a etapa e).

[0299]De acordo com uma modalidade, o artigo curado tem o formato de uma coroa de compósito dental pré-formada.

[0300]O precursor do artigo curado pode compreender elementos de suporte, que suportam e transportam o precursor do artigo curado durante o

processo de impressão 3d. Caso estejam presentes, os elementos de suporte são removidos posteriormente no processo, por exemplo, após a etapa c), d) ou e).

[0301]A invenção também se refere a um kit de partes que compreende ao menos dois artigos curados descritos no presente texto, sendo que os artigos curados têm o formato de uma coroa dental.

[0302]Um kit pode compreender até 200 ou até 150 coroas de compósito dental pré-formadas diferentemente formatadas.

[0303]Um kit pode compreender cada uma das coroas de compósito dental pré-formadas de modo diferente em uma quantidade de até 10 ou até 8 tamanhos diferentes.

[0304]As coroas de compósito dental pré-formadas podem ter o formato de um dente anterior ou de um dente posterior.

[0305]Tipicamente, as coroas de compósito dental pré-formadas são fornecidas em diferentes cores de dente. As cores dos dentes são tipicamente classificadas de acordo com o código de cores Vita™.

[0306]A invenção também se refere a um kit de partes que compreende pelo menos um artigo curado que tem o formato de um artigo dental obtido por cura por radiação da composição curável descrita no presente texto e um ou mais dos seguintes itens:

- cimento dental,
- instruções de uso.

[0307]Desse modo, o kit de partes pode compreender também um cimento dental adequado para fixar seguramente a coroa de compósito dental pré-formada a uma superfície dental preparada.

[0308]Cementos dentais adequados são cimentos de ionômero de vidro e, em particular, cimentos de ionômero de vidro modificados por resina. Tipicamente, os cimentos de ionômero de vidro contêm os seguintes componentes: carga reativa

ácida, poliácido, água e agente complexante, mas nenhum componente curável por radiação.

[0309]Cimentos de ionômero de vidro são tipicamente fornecidos como um kit de partes que compreende uma parte líquida e uma parte em pó. As duas partes precisam ser misturadas antes do uso.

[0310]A parte em pó compreende tipicamente uma carga inorgânica reativa ácida (por exemplo, um vidro de aluminossilicato de flúor, vidro FAS).

[0311]A parte líquida compreende, tipicamente, um poliácido, água e um agente complexante (por exemplo, ácido tartárico).

[0312]Cimentos de ionômero de vidro estão disponíveis comercialmente (por exemplo, Ketac™ Cem; da 3M Oral Care).

[0313]O cimento de ionômero de vidro também pode ser fornecido como um kit de partes que compreende duas pastas A e B a serem misturadas antes do uso.

[0314]De acordo com uma modalidade preferencial, o kit de partes contendo as coroas de compósito dental pré-formadas compreende um cimento de ionômero de vidro modificado por resina (RRM-GIZ).

[0315]Os cimentos de ionômero de vidro modificados por resina contêm, tipicamente, os seguintes componentes: carga reativa ácida, poliácido, água, agente complexante, componentes curáveis por radiação, iniciador.

[0316]Os componentes curáveis por radiação adequados tipicamente contêm porções de (met)acrilato.

[0317]Os cimentos de ionômero de vidro modificados por resina são fornecidos como um kit de partes também, seja como sistema de pó/líquido ou pasta/pasta.

[0318]A parte em pó compreende, tipicamente, carga(s) inorgânica(s) reativa(s) ácida(s) (por exemplo, um vidro de fluoroaluminossilicato, vidro FAS) e componentes iniciadores.

[0319]A parte líquida compreende, tipicamente, poliácido, água, (met)acrilatos e componentes iniciadores.

[0320]Os cimentos de ionômero de vidro modificados por resina estão disponíveis comercialmente (por exemplo, Ketac™ Cem Plus; da 3M Oral Care).

[0321]Descobriu-se, surpreendentemente, que, em particular, um RM-GIZ é adequado para fixar firmemente a coroa de compósito dental pré-formada à superfície de um dente preparado.

[0322]Ainda que um pouco mais caro que os cimentos de ionômero de vidro clássicos, o RM-GIZ pode ser obtido por um custo menor em comparação com os cimentos de resina autoadesiva (por exemplo, RelyX™ Unicem) ou cimentos de resina adesiva (por exemplo, RelyX™ Ultimate). 3M Oral Care).

[0323]De acordo com uma modalidade, o artigo curado aqui descrito tem o formato de um artigo dental, e em particular, o formato de uma coroa de compósito dental pré-formada.

[0324]A coroa de compósito dental pré-formada descrita no presente texto é usada para tratar um dente dentário, em particular, no campo pediátrico.

[0325]Tal método compreende a etapa de fixar a coroa de compósito dental pré-formada, conforme descrito no presente texto, à superfície de um dente preparado na boca de um paciente usando um cimento dental, conforme descrito no presente texto, em particular, um cimento de ionômero de vidro modificado por resina.

[0326]Se desejado, a superfície da coroa de compósito dental pré-formada que deve ser fixada à superfície do dente preparado (“superfície interna”) pode ser tornada áspera antes de o cimento dental ser aplicado. A aspereza pode ser obtida, por exemplo, por jateamento com areia.

[0327]A aspereza da superfície pode ser útil também para melhorar ainda mais a fixação da coroa pré-formada à superfície preparada do dente a ser tratado.

[0328]Se desejado, o formato da coroa de compósito dental pré-formada pode ser adicionalmente adaptado por um corte ou lixamento.

[0329]De acordo com uma modalidade, a composição curável, como descrita no presente texto, compreende:

(met)acrilato(s) polimerizável(is) que não compreende(m) uma porção de uretano

compreendendo ao menos duas porções de (met)acrilato,

tendo um peso molecular de 170 a 3.000 g/mol e

estando presente(s) em uma quantidade de 40 a 85% em peso,

com os (met)acrilato(s) de uretano polimerizável(is)

compreendendo pelo menos três porções de uretano,

tendo um peso molecular de 450 a 3.000 g/mol e

estando presente(s) em uma quantidade de 1 a 35% em peso,

nanoagrupamento

compreendendo partículas à base de Si ou Zr, e

estando presente em uma quantidade de 5 a 40% em peso,

opcionalmente sílica pirolisada

estando presente em uma quantidade de 0,5 a 7% em peso,

partículas visíveis em raios X

estando presentes em uma quantidade de 0 a 15% em peso,

fotoiniciador

compreendendo uma porção de óxido de fosfina, e

estando presente em uma quantidade de 0,01 a 3% em peso,

estando o estabilizante presente em uma quantidade de 0,001 a 0,5% em peso,

corante orgânico em uma quantidade de 0,001 a 5% em peso,

com a composição curável não compreendendo

amaciante em uma quantidade de mais de 5% em peso, percentagem em peso com relação ao peso da composição inteira.

[0330] Todos os componentes usados para produzir a composição curável e, em particular, os artigos dentais descritos no presente texto, devem ser suficientemente biocompatíveis, isto é, a composição não deve produzir uma resposta tóxica, lesiva ou imunológica no tecido vivo.

[0331] As revelações completas das patentes, dos documentos de patente e das publicações aqui citados estão incorporados a título de referência, em sua totalidade, como se cada qual estivesse individualmente incorporado. Várias modificações e alterações no contexto desta invenção irão se tornar evidentes para os versados na técnica sem que se desvie do caráter e do escopo desta invenção. O relatório descritivo, os exemplos e os dados acima fornecem uma descrição da fabricação e do uso das composições e métodos da invenção. A invenção não se limita às modalidades aqui reveladas. O versado na técnica reconhecerá que muitas modalidades alternativas da invenção podem ser executadas sem que se desvie de seu caráter e âmbito.

[0332] Os exemplos a seguir destinam-se a ilustrar a invenção.

Exemplos

[0333] Exceto onde indicado em contrário, todas as partes e porcentagens são à base de peso, toda água é água deionizada e todos os pesos moleculares são pesos moleculares médios ponderais. Adicionalmente, exceto onde indicado em contrário todos os experimentos foram conduzidos em condições ambiente (23°C; 1013 mbar (101,3 kPa)).

Métodos

Componente B

[0334] A viscosidade foi medida usando um dispositivo reômetro MCR 301 da Physica, com um sistema placa-placa (diâmetro de 15 mm) e uma fenda de 0,2 mm. Os

valores de viscosidade (Pas) foram registrados a 23°C para uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} .

Resistência à flexão

[0335]Se desejado, a resistência à flexão pode ser determinada mediante a realização de um teste de resistência à flexão de três pontos, de acordo com a ISO 4049:2009, com o uso de amostra de teste que tem o tamanho de 4*6*25 mm. A resistência à flexão é dada em [MPa].

Módulo E

[0336]O Módulo E foi determinado de acordo com a norma DIN EN 843-2:2007 usando uma barra de ensaio com as dimensões 6*4*25 mm, sendo 6 mm a largura da amostra. O Módulo E foi determinado entre a faixa de 20% e 50% da força máxima da amostra para teste. O módulo E é dado em [GPa].

Resistência ao impacto

[0337]Se desejado, a resistência ao impacto pode ser determinada de acordo com DIN 53453:1975-05 (Charpy) usando amostras de teste que têm as dimensões de 4*6*50 mm, com o uso de um pêndulo Zwick 5102 montado com um pêndulo de 0,5 J e usando uma amplitude de 42 mm. A resistência ao impacto é dada em [kJ/m²].

Abrasão

[0338]Se desejado, a abrasão [mm³] pode ser determinada como segue: Os testes de abrasão foram realizados em amostras específicas com um coeficiente angular de 30°. Para aquele propósito, os materiais foram preenchidos na depressão de parafusos inbus (com cabeça hexagonal) M12 e curados de acordo com as instruções do fabricante.

[0339]As amostras foram moídas usando uma serra diamantada de 75 µm e armazenadas em água destilada durante 4 dias a 36°C. A seguir iniciou-se a simulação de mastigação sob as seguintes condições:

[0340]Força de mastigação: 80 N; Movimento lateral: 4 mm; Movimento deslizante: 10 mm; Antagonista: bola de esteatita; Número de ciclos mastigatórios: 1.200.000; Termociclos (5/55°C): 5.000.

[0341]Após a simulação de mastigação, a abrasão foi determinada medindo-se a perda de volume com o uso de microscopia de varredura a laser VK-X200 (Keyence Company).

[0342]Informações adicionais sobre o teste de abrasão podem ser encontrados em M. Rosentritt et al., Materialprüfung 39 (1997), p. 77-80.

Avaliação da capacidade de impressão

[0343]Duas configurações de impressão diferentes foram usadas, cada uma das quais contendo pelo menos 2 artigos precursores na plataforma de impressão:

[0344]Configuração de impressão 1: a distância dos precursores do artigo foi 2 mm ou menos.

[0345]Configuração de impressão 2: a distância dos precursores do artigo foi de pelo menos 3 mm.

[0346]A menor distância entre os precursores do artigo permite a impressão simultânea de um maior número/volume dos artigos em uma dada plataforma de impressão e, dessa forma, um processo de fabricação mais eficiente.

[0347]Após o processo de impressão, os precursores do artigo impresso foram avaliados visualmente e classificados como “SIM”, se as dimensões geométricas do precursor do artigo impresso corresponderam com as dimensões geométricas do respectivo arquivo de STL e “NÃO” se as dimensões geométricas do precursor do artigo impresso não coincidiram com as dimensões geométricas do respectivo arquivo de STL.

Materiais

Nanoaglomerado de Zr/Si	nanopartículas agregadas; nanoagrupamentos; enchimento	US 6.730.156 B1, coluna 25, exemplo preparatório A; as partículas de enchimento obtidas tiveram a superfície tratada de acordo com o exemplo preparatório B do documento US 6.730.156 B1.
HDK™ H-2000	enchimento de sílica pirolisada; modificação de superfície: - OSi(CH ₃) ₃ ; nanopartículas aglomeradas	
Aerosil™ R711	enchimento de sílica pirolisada; modificação de superfície: metacrilsilano	
SG-YBF100	fluoreto de itérbio em pó; enchimento	
D-Zetacrilato	Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado; metacrilato polimerizável	
DESMA	(met)acrilato de uretano; metacrilato polimerizável	Exemplo 1 de EP 2 167 013 B1 (p. 20)
GDMA	Dimetacrilato de glicerol	
Ionol™	2,6-diterc-butil-4-metilfenol; estabilizante	
Z-Acetato	Diacetato de bisfenol A etoxilado; amaciantes	
TEGDMA	Dimetacrilato de trietilenoglicol	
Lucirin™ TPO	Fotoiniciador	
Ircacure™ 819	Fotoiniciador	
Lumilux™ Blau LZ	Corante orgânico	

Tabela 1

[0348]As composições descritas na Tabela 2 foram preparadas. A quantidade dos componentes é dada em partes, em peso (pbw):

	Ex1 (EC)	Ex2 (EC)	Ex3 (EC)
Lucirin TPO	-	-	-
Ircacure 819	-	0,54000	0,54000
Lumilux Blau LZ	0,00136	0,00136	0,00136
Cu-procetonato	0,00273	-	-
Amina-HCl	0,17273	-	-
Ionol	0,02727	0,02727	0,02727
D-Zetacrilato	39,96591	39,96727	39,96727

DESMA	4,37545	4,37545	4,37545
HDK H-2000	4,54545	4,54545	4,54545
SG-YBF 100	2,27273	2,27273	2,27273
Aerosil R711	1,81818	1,81818	1,81818
Nanoagrupamento de Zr/Si	38,63636	38,63636	38,63636
TBPIN	0,02727	-	-
BZPBS	0,90909	-	-
Z-Acetato	7,24545	7,24545	-

	Ex4 (EC)	Ex5 (EC)	Ex6 (EC)	Ex7 (EC)
Lucirin TPO	-	0,54000	0,54000	0,54000
Ircacure 819	0,54000	-	-	-
Lumilux Blau LZ	0,00136	0,00136	0,00136	0,001492
Cu-procetonato	-	-	-	-
Amina-HCl	-	-	-	-
Ionol	0,02727	0,02727	0,02727	0,0497
D-Zetacrilato	39,96727	39,96727	39,96727	0,1477
GDMA	-	-	-	29,7186
DESMA	4,37545	4,37545	4,37545	19,8124
HDK H-2000	4,54545	4,54545	1,70000	3,9794
SG-YBF 100	2,27273	2,27273	2,27273	2,4865
Aerosil R711	1,81818	1,81818	-	0,9946
Nanoagrupamento de Zr/Si	18,20000	18,20000	18,20000	42,2705
TBPIN	-	-	-	-
BZPBS	-	-	-	-
Z-Acetato	-	-	-	-

Tabela 2

EC: Exemplo Comparativo; EI: Exemplo da Invenção

[0349]A composição do Ex1 corresponde essencialmente à composição descrita no Exemplo 1 do documento WO 2015/006087 A1 e funciona como um exemplo comparativo (EC).

[0350]Na composição do Ex2, o sistema iniciador redox do Ex1 foi substituído por um sistema fotoiniciador.

[0351]Na composição do Ex3, o componente amaciante (acetato de Z) foi omitido.

[0352]Na composição do Ex4, a quantidade do enchimento foi reduzida.

[0353]Na composição do Ex5, o sistema fotoiniciador foi alterado.

[0354]Na composição do Ex6, a quantidade de sílica tratada com metacrilsilano foi reduzida.

[0355]A composição do Ex7 corresponde essencialmente à composição descrita no exemplo 3 do documento US 2016/0136059 A1 (Hecht et al.), exceto que um sistema fotoiniciador foi usado em vez de um sistema iniciador de cura redox.

Processamento geral de composições curáveis

[0356]Para as composições curáveis do Ex1 fornecidas na Tabela 2, os componentes foram fornecidos e misturados com o uso de um amassador a fim de obter a pasta homogênea A e a pasta B. As pastas foram colocadas em um cartucho de câmara dupla com um volume de pasta A para pasta B de 10:1 (SulzerMixpac). A composição foi dispensada através de uma ponta de mistura estática (SulzerMixpac) usando uma engrenagem acionada manualmente em moldes com a geometria de 4 mm x 6 mm x 25 mm, removida após 1 h e armazenada em água deionizada durante 24 h.

[0357]Para as composições curáveis dos Exemplos Ex2, Ex3, Ex4, Ex5 e Ex6, os componentes foram fornecidos e misturados com o uso de um amassador para obter uma pasta homogênea. A pasta foi despejada na bandeja de trabalho de uma impressora DLP comercialmente disponível (Rapidshape HA30; Heimsheim, Alemanha).

[0358]Os dados de pré-processamento (arquivo STL; formato de 3-dim. Objeto; 4 mm x 6 mm x 25 mm) foram carregados na impressora.

[0359]As seguintes condições de processamento foram usadas:

- comprimento de onda de luz de cura: luz de 383 nm;
- tempo de exposição: 11 s;
- espessura da camada: 50 µm;
- protocolo de impressão: usando o parâmetro padrão definido para o material GP101 (Software: Netfabb Professional for Rapidshape 5.2 64 bit).

[0360]Os precursores de artigo foram finalizados aplicando-se as seguintes etapas:

- remoção do precursor do artigo a partir da plataforma de construção
- limpeza do precursor do artigo durante 5 minutos em isopropanol usando o dispositivo ultrassônico (Fa. BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, DT 100 H)
- cura por luz do artigo precursor por 900 seg sob condições de argônio.

[0361]Os artigos curados obtidos foram testados em relação à viscosidade e propriedades de impressão, conforme descrito na Tabela 3. Uma viscosidade acima de 150 Pa.s foi considerada muito alta para um processamento adequado.

	Ex1	Ex2	Ex3	Ex4	Ex5	Ex6	Ex7
Curabilidade por radiação	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Configuração de impressão 1	N.D.	Não	Não	Não	Não	Sim	N.D.
Configuração de impressão 2	N.D.	N.D.	N.D.	Sim	N.D.	Sim	N.D.
Viscosidade em [Pas] a uma taxa de cisalhamento de 1 [s ⁻¹]	n.a.	217	357	195	202	18,2	268

Tabela 3 N.D. * Não determinado

[0362]Adicionalmente, os artigos curados obtidos foram testados em relação às propriedades mecânicas, como descrito na Tabela 4 antes e após a realização de um processo de autoclave simulado aplicando as seguintes condições: colocando o artigo curado em um forno a 120°C durante 24 h.

		Ex1	Ex4	Ex6
valores iniciais	Módulo elástico em Gpa	3,1	3,8	2,7
24 h, a 120°C	Módulo elástico em Gpa	3,9	3,6	2,8
Delta em %	Módulo elástico	20	-6	4

[0363]Devido à ausência de um fotoiniciador, a composição do Ex1 não é curável por radiação e não pode ser processada em um processo de SLA.

[0364]A composição do Ex2 continha um fotoiniciador e pode, dessa forma, ser processada em um processo de SLA.

[0365]No entanto, a capacidade de impressão dos artigos precursores

usando a Configuração de Impressão 1 foi classificada como insatisfatória. A viscosidade da composição curável foi muito alta.

[0366]A composição do Ex3 continha um fotoiniciador, mas não um amaciante. Como a composição do Ex2, a capacidade de impressão do artigo precursor foi classificada como insatisfatória. A viscosidade da composição curável foi muito alta.

[0367]A composição de Ex4 que continha uma quantidade inferior de enchimento de agrupamento foi usada. A composição foi classificada como sendo autoclavável. Adicionalmente, a viscosidade da composição curável poderia ser diminuída, mas a capacidade de impressão do artigo precursor usando a Configuração de Impressão 1 ainda não foi satisfatória.

[0368]A composição do Ex5 continha um fotoiniciador diferente. A capacidade de impressão e a viscosidade da composição não sofreram alterações significativas.

[0369]Na composição do Ex6, a quantidade de enchimento de sílica foi reduzida. A viscosidade da composição curável diminuiu significativamente. A capacidade de impressão usando a Configuração de Impressão 1 foi classificada como satisfatória. Adicionalmente, a composição curada também foi curada como sendo autoclavável.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição curável para produzir coroas de compósito dental, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição compreende

uma matriz de resina que compreende:

(met)acrilato(s) polimerizável(is) que não compreende(m) uma porção de uretano, e

(met)acrilato(s) de uretano polimerizável(is),

em que o(s) (met)acrilato(s) polimerizável(is) que não compreende(m) uma porção de uretano está/estão em excesso em relação ao(s) (met)acrilato(s) de uretano polimerizável(is),

uma matriz de enchimento que compreende:

nanoagrupamento(s),

opcionalmente sílica pirolisada em uma quantidade abaixo de 8% em peso,

em que a matriz de enchimento está presente em uma quantidade de 5 a 45% em peso,

um sistema iniciador que compreende:

fotoiniciador(es), e

corante(s) orgânico(s);

um amaciante em uma quantidade de não mais de 5% em peso,

em que a composição curável apresenta uma viscosidade abaixo de 150 Pa.s a 23 °C e uma taxa de cisalhamento de 1 s⁻¹, e

em que % em peso está relacionada ao peso total da composição curável.

2. Composição curável, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que

a matriz de resina está presente em uma quantidade de 40 a 85% em peso,

o sistema iniciador está presente em uma quantidade de 0,01 a 5% em peso,

em que % em peso está relacionada ao peso da composição curável.

3. Composição curável, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que apresenta uma ou mais das seguintes características:

curável por radiação tendo um comprimento de onda na faixa de 350 a 600 nm;

viscosidade: 1 a 100 Pa.s a 23 °C a uma taxa de cisalhamento de 1 s⁻¹; e
valor de pH: 6 a 8.

4. Composição curável, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende uma sílica pirolisada apresentando uma ou mais das seguintes características:

área superficial BET: 100 a 300 m²/g; e
sendo a superfície tratada com um alquilsilano.

5. Composição curável, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende:

(met)acrilato(s) polimerizável(is) que não compreendem uma porção de uretano presente em uma quantidade de 40 a 85%, em peso,

(met)acrilato(s) de uretano polimerizável(is) presente em uma quantidade de 1 a 35%, em peso,

nanoagrupamento presente em uma quantidade de 5 a 40% em peso,
sílica pirolisada presente em uma quantidade de 0,5 a 5% em peso,
fotoiniciador presente em uma quantidade de 0,01 a 3% em peso,
corante orgânico presente em uma quantidade de 0,001 a 0,5% em peso.

6. Composição curável, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende um ou mais dos componentes a seguir:

partículas visíveis em raios X presentes em uma quantidade de 0,1 a 5% em peso

estabilizante presente em uma quantidade de 0,001 a 0,5% em peso; e
pigmentos presentes em uma quantidade de 0,001 a 0,5% em peso;
em que % em peso está relacionada ao peso da composição curável.

7. Composição curável, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6,
CARACTERIZADA pelo fato de que não compreende um ou mais dos componentes
a seguir:

sistema iniciador redox;

superfície de sílica pirrolizada tratada com silanos de (met)acrilato em uma
quantidade de mais de 2% em peso; e

partículas de vidro cerâmico ou vidro em uma quantidade de mais de 5% em
peso,

em que % em peso está relacionada ao peso da composição curável.

8. Composição curável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7,
CARACTERIZADA pelo fato de que é como a seguir:

(met)acrilato(s) polimerizável(is) que não compreende(m) uma porção de
uretano, compreendendo ao menos duas porções de (met)acrilato,

tendo um peso molecular de 170 a 3.000 g/mol, e

estando presente(s) em uma quantidade de 40 a 85% em peso,

os (met)acrilato(s) de uretano polimerizável(is), compreendendo pelo menos
três porções de uretano,

tendo um peso molecular de 450 a 3.000 g/mol e

estando presente(s) em uma quantidade de 1 a 35% em peso,

nanoagrupamento compreendendo partículas à base de Si ou Zr, e

estando presente em uma quantidade de 5 a 40% em peso,

opcionalmente sílica pirolisada estando presente em uma quantidade de 0,5
a 7% em peso,

partículas visíveis em raios X estando presentes em uma quantidade de 0 a

15% em peso,

fotoiniciador compreendendo uma porção de óxido de fosfina, e
estando presente em uma quantidade de 0,01 a 3% em peso,
estabilizante estando presente em uma quantidade de 0,001 a 0,5% em peso,
corante orgânico em uma quantidade de 0,001 a 5% em peso,
um amaciante em uma quantidade de não mais de 5% em peso,
em que % em peso está relacionada ao peso da composição curável.

9. Artigo curado **CARACTERIZADO** pelo fato de que é obtido mediante a cura por radiação da composição curável, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

10. Artigo curado, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que apresenta uma ou mais das seguintes características:

resistência à flexão: 50 a 200 MPa, determinada de acordo com a norma ISO 4049:2009:

Módulo E: 1.000 a 4.000 MPa, determinado de acordo com DIN EN 843-2:2007;

resistência ao impacto: 5 a 15 kJ/m², determinada de acordo com DIN 53453:175-05;

abrasão: menor que 20 mm³;

sendo autoclavável; e

tendo cor de dente.

11. Artigo curado, de acordo com a reivindicação 9 ou 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que tem o formato de uma coroa, ponte, obturação, restauração, faceta, *table-top* dental ou partes dos mesmos.

12. Kit de partes **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ao menos dois artigos curados, como definidos em qualquer uma das reivindicações 9 a 11, os

artigos curados tendo o formato de uma coroa dental e sendo diferentes entre si em relação a uma ou mais das seguintes características: tamanho; cor; formato.

13. Kit de partes **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

pelo menos um artigo curado, como definido na reivindicação 9, o artigo curado tendo o formato de uma coroa dental, e

um ou mais dos seguintes itens:

cimento dental autoadesivo; e

instruções de uso.

14. Processo para produzir um artigo curado, como definido em qualquer uma das reivindicações 9 a 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o processo compreende

Fornecer uma composição curável, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8; e

processar a composição curável pela aplicação de uma técnica de fabricação aditiva.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o processamento da composição curável compreende:

produzir um precursor do artigo curado com uma impressora 3d que tem uma cuba,

remover o precursor do artigo curado da cuba da impressora 3d,

limpar o precursor do artigo curado,

curar posteriormente o precursor do artigo curado para obter um artigo curado,

e

opcionalmente polir ao menos partes da superfície do artigo curado.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO CURÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE UMA COROA COMPOSTA DENTAL E PROCESSO DE PRODUÇÃO”

A invenção se refere à composição curável para produzir coroas de compósito dental, sendo que a composição compreende uma matriz de resina compreendendo (met)acrilato(s) polimerizável(is) que não compreende(m) uma porção de uretano, (met)acrilato(s) de uretano polimerizável(is), em que o(s) (met)acrilato(s) polimerizável(is) que não compreende(m) uma porção de uretano são usados em excesso em relação ao(s) (met)acrilato(s) de uretano polimerizável(is), uma matriz de enchimento compreendendo nanoaglomerado(s), sílica pirolisada em uma quantidade abaixo de 8% em peso em relação ao peso da composição inteira, um sistema iniciador que compreende fotoiniciador(es), corante(s) orgânico(s), onde a composição curável não compreende amaciante em uma quantidade maior do que 5% em peso em relação ao peso total da composição, tendo a composição curável uma viscosidade abaixo de 150 Pa.s a 23°C e uma taxa de cisalhamento de 1 s⁻¹.

A invenção também se refere a um artigo curado obtido pela cura por radiação desta composição curável mediante o uso de um método de fabricação aditivo.