



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

(11) PI 0713903-9 B1

(22) Data do Depósito: 11/05/2007

(45) Data de Concessão: 10/02/2016
(RPI 2353)



(54) Título: MATERIAL DENTAL POLIMERIZÁVEL

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

(30) Prioridade Unionista: 30/06/2006 EP 06013589.4

(73) Titular(es): MÜHLBAUER TECHNOLOGY GMBH

(72) Inventor(es): RAINER LÜCK

MATERIAL DENTAL POLIMERIZÁVEL

A invenção refere-se a um material dental polimerizável e ao uso de sais de um composto CH ácido.

Materiais dentais polimerizáveis quimicamente
5 endurecíveis (na literatura são frequentemente mencionados
também como materiais dentais autoendurecedores ou
autocatalisados) contêm monômeros polimerizáveis, cuja
polimerização é causada por radicais formados
primariamente. A formação desses radicais é efetuada
10 através da reação de uma molécula iniciadora adequada, que
já à temperatura ambiente possui uma estabilidade
satisfatória ao armazenamento, com um co-iniciador. Visto
que a reação começa imediatamente após a junção de
iniciador e co-iniciador, os dois componentes do sistema
15 iniciador devem ser acomodados separados para o
armazenamento dos materiais dentais. Por conseguinte,
diferentemente dos materiais que endurecem na luz, nos
quais os radicais são formados, antes de tudo, através da
irradiação com o componente azul da luz visível, resultam
20 sistemas de multicomponentes. Os componentes são postos em
contato uns com os outros, antes de tudo, imediatamente
antes do processamento do material e intimamente misturados
uns com os outros. Essa mistura pode ser efetuada, com
isso, ou manualmente com uma espátula de mistura ou através
25 de sistemas automisturadores (cartucho duplo com cânulas de
mistura estáticas ou dinâmicas).

Um sistema iniciador mais frequentemente utilizado no
estado da técnica para materiais dentais quimicamente
endurecíveis, consiste em uma amina geralmente aromática e
30 em um peróxido orgânico, tal como descrito, por exemplo, na

DE-C-97 50 72. Os radicais necessários neste sistema são formados através de uma reação redox entre amina e peróxido.

Uma desvantagem essencial dos sistemas de amina/peróxido consiste na má estabilidade da cor de forma
5 geral. A origem disso são produtos dos componentes do iniciador formados nas reações paralelas, secundárias e de desintegração, que são frequentemente tingidos com base em sua estrutura. Tais compostos tingidos podem existir na
10 formação do radical, que são formados durante o armazenamento das pastas ou são observados no material endurecido, por exemplo, através da ação da luz visível ou ultravioleta (por exemplo, A. Schmidt: "Kaltpolymerisate: Ein Bericht über ihre Eigenschaften, Einsatzmöglichkeiten und Vorteile", Dentallabor 11 [1970] página 17-22). Essa
15 desvantagem não pode ser corrigida nos sistemas de amina/peróxido também através da adição absolutamente usual de estabilizadores de luz e ultravioleta especiais. Por isso, recorre-se à cerâmica frequentemente muito mais
20 dispendiosa e cara para o cuidado na parte frontal do dente (Veneers, coroas, pontes e similares).

Uma outra desvantagem dos sistemas de amina/peróxido consiste no efeito tóxicos e causadores de alergia dos componentes do sistema de partida e seus produtos de reação
25 e degradação. Durante o processo de endurecimento, pode ocorrer um efeito tóxico direto desses componentes. Também após o endurecimento, as moléculas correspondentes não introduzidas por polimerização podem ser lavadas pela saliva ácida. Em uma série de pacientes resultam reações
30 alérgicas, que limitam ou excluem a aplicação de materiais

plásticos. Em casos isolados, o efeito tóxico pode provocar um choque anafilático (alérgico), que pode assumir formas inteiramente ameaçadoras à vida.

Além disso, o aumento de temperatura na polimerização é problemático devido aos processos de reação exotérmicos. Sistemas iniciados com amina/peróxido polimerizam de modo comparativamente rápido e dessa maneira, já possuem no ponto de gel um grau de reticulação muito elevado (conversão nas ligações duplas), o que libera uma quantidade de calor relativamente elevada da reação exotérmica. Máximos de temperatura elevada são a consequência. Mas uma temperatura elevada demais pode levar a lesão da polpa até a morte do dente.

Um sistema iniciador alternativo, que possui um desenvolvimento de temperatura mais favorável e uma estabilidade nitidamente melhor à cor, utiliza compostos CH-ácidos em combinação com íons de metais de transição bivalentes e íons cloreto. Compostos CH-ácidos correspondentes foram intensamente pesquisados por H. Brederick e colaboradores: "Über CH-Aktive Polymerisationsinitiatoren", die Makromolekulare Chemie 92 [1966] página 70-90; H. Brederick e colaboradores: "Polymerisationen und Polymerisationsinitiatoren - 16. Einfluss von Thio-Gruppen in Barbitursäurederivaten auf die Polymerisationsauslösung von Methacrylsäure-methylester", die Makromolekulare Chemie 176 [1975] página 1713-1723). Dos compostos CH-ácidos, os derivados de ácido barbitúrico comprovaram-se como sendo favoráveis na região dental. Eles são produzíveis em altos rendimentos e purezas, industrialmente disponíveis (Chemische Fabrik Berg GmbH,

Mainthalstr. 3, D-06749 Bitterfeld) e devido a sua cinética de reação permitem a realização de propriedades interessantes.

A síntese dos derivados de ácido barbitúrico é conhecida, por exemplo, de E. Fischer e A. Dilthey: "Über c-Dialkylbarbitursäuren und über die Ureide der Dialkylelessigsäuren", Ann. 335 [1904] página 335) e descreve a condensação alcalina de derivados do éster dietílico de ácido malônico com uréia substituída por nitrogênio em alcoolato de sódio. A seguir, os sais de sódio obtidos nesse caso, são convertidos mediante adição de um ácido, por exemplo, de ácido clorídrico, para os derivados de ácido barbitúrico.

No caso do sistema iniciador à base de ácido barbitúrico ou seus derivados, os derivados de ácido barbitúrico devem ser guardados separados dos monômeros polimerizáveis. Isso se fundamenta, em que os compostos CH-ácidos, tais como os derivados do ácido barbitúrico, já foram hidroperóxidos sem o co-efeito de íons de cobre(II) e cloreto através de autooxidação por oxigênio atmosférico. Esses hidroperóxidos decompõem-se formando radicais, que iniciam a polimerização dos monômeros reativos, de maneira que dentro de pouco tempo ocorre uma polimerização espontânea. Esse processo de polimerização espontânea pode ser retardada ou suprimida por pouco tempo (na faixa de poucas horas) através da adição de estabilizadores, não, no entanto, durante um espaço de tempo mais longo, tal como é desejável nos sistemas estáveis ao armazenamento.

O estado da técnica aqui é a substituição de resinas capazes de reação na pasta iniciadora por aquelas, que em

condições dentais não podem ser levadas à polimerização através dos compostos CH-ácidos ou por compostos, que não contêm quaisquer ligações duplas (por exemplo, polietilenoglicol).

5 A separação espacial necessária de monômeros polimerizáveis e dos derivados de ácido barbitúrico CH-ácidos limita a proporção dos monômeros polimerizáveis no material dental. Para materiais escoáveis, que são prioritariamente aplicados a partir de sistemas de cartucho
10 duplo convencionais, a adição de monômeros não reativos pode ser pelo menos reduzida pela diminuição da adição desse componente em pasta (proporção de mistura de 2:1, 4:1 e 10:1). Por esses motivos, os derivados de ácido barbitúrico em combinação com Cu^{2+} e Cl^- são atualmente
15 exclusivamente utilizados nos materiais de coroa e ponte provisórios escoáveis de dosagem e mistura automática. Todavia, a menor quantidade de monômeros não polimerizáveis acrescentados através da pasta iniciadora serve também como agente de separação, o que leva a uma deterioração das
20 propriedades mecânicas (resistência à pressão, resistência à flexão, dureza e outras) e a um aumento da camada de lubrificante.

Materiais altamente viscosos, tais como, por exemplo, compósitos de enchimento moldáveis, quimicamente
25 endurecíveis, não são aplicáveis a partir de sistemas de cartuchos e não automaticamente miscíveis. Eles são acomodados em seringas móveis ou latas e misturados manualmente. O dentista realiza a dosagem exclusivamente a olho. Os medidores de dosagem não se impuseram até agora.
30 Visto que quantidades iguais de materiais são avaliáveis de

forma melhor do que, por exemplo, 10:1, esses materiais são exclusivamente usados na proporção de mistura de 1:1. Essa proporção de mistura é avaliável de forma melhor pelo dentista, do que proporções desiguais e dessa maneira, leva a falhas de dosagem essencialmente menores e, com isso, a melhores qualidades do material. Embora os derivados de ácido barbitúrico CH-ácidos levem a estabilidades essencialmente melhores da cor, como sistemas de amina/peróxido, esses sistemas de materiais de enchimento e revestimento continuam fechados até agora devido a elevada adição de monômeros não polimerizáveis e da piora das propriedades mecânicas associadas com isso.

O objeto da presente invenção baseia-se em desenvolver um sistema iniciador para materiais dentais polimerizáveis, que evite as desvantagens conhecidas do estado da técnica e, além disso, seja utilizável em materiais com dosagem de 1:1, tais como materiais de enchimento e revestimento.

A invenção resolve esse objeto por um material dental polimerizável de pelo menos dois componentes, que compreende os seguintes componentes:

Componente 1 contendo

a) o sal de um composto CH-ácido, em que o composto CH-ácido pode causar uma polimerização radical,

Componente 2 contendo

b) um ácido, cuja força de acidez é maior do que a do composto CH-ácido presente como sal no componente 1,

sendo que o componente 1 e o componente 2 do material dental polimerizável contêm monômeros radicalmente polimerizáveis.

O núcleo da invenção é que, diferentemente dos

sistemas iniciadores à base de compostos CH-ácidos do estado da técnica, é utilizado um pré-estágio da molécula de partida ativa, a saber, um sal do composto CH-ácido. O composto CH-ácido é liberado somente após a adição de um ácido, cuja força de acidez é maior do que a do composto CH-ácido presente como sal de acordo com a regra "sal de um ácido fraco + ácido forte fornece um sal de um ácido forte + ácido fraco" e em seguida, pode agir como molécula de partida para o processo de polimerização dos monômeros.

10 A invenção reconheceu, que diferentemente dos compostos CH-ácidos, tais como são utilizados em sistemas de partida do estado da técnica, o sal do composto CH-ácido também é estável ao armazenamento durante espaços de tempo mais longos. Com isso, a atividade do iniciador para a reação polímera dos monômeros polimerizáveis também é assegurada durante um armazenamento mais longo dos componentes do material dental polimerizável. De acordo com uma forma de concretização preferida da invenção, as pastas, a partir das quais o material dental polimerizável é misturado e especialmente a pasta contendo o sal do composto CH-ácido, é estável à cor e/ou ao armazenamento por mais de 3 meses, preferivelmente por mais de 6 meses, de modo particularmente preferido, mais de 24 meses.

25 A invenção reconheceu, além disso, que partindo do sistema de partida de acordo com a invenção, de acordo com uma forma de concretização preferida da invenção, é possível introduzir monômeros polimerizáveis nos dois componentes do material dental. Com isso, a limitação indesejável esclarecida acima da quantidade de monômeros polimerizáveis no material dental polimerizável, isto é, da

30

proporção de matriz polímera no material dental, pode ser conservada. Daí resultam também propriedades mecânicas vantajosas do material dental polimerizado, visto que a quantidade de monômeros não reativos (por exemplo, 5 monômeros com ligações duplas não reativas ou compostos, que não contêm quaisquer ligações duplas), que usualmente, por motivos de maneabilidade, são acrescentados à pasta iniciadora (por exemplo, para ajustar propriedades pastosas para poder usar a pasta em sistemas de cartuchos), pode ser 10 reduzida ou totalmente suprimida. Sabe-se, que resinas ou materiais de enchimento não introduzidos por polimerização atuam nas pastas básicas e iniciadoras como agente de separação e dependendo do teor, influenciam as propriedades mecânicas de maneira desvantajosa. Este efeito é amplamente 15 reduzido ao utilizar o sistema de partida de acordo com a invenção, no qual, de acordo com uma forma de concretização preferida da invenção, os monômeros dos dois componentes polimerizam radicalmente em sua mistura.

Monômeros radicalmente polimerizáveis preferidos de 20 acordo com a invenção, são selecionados do grupo dos ésteres de ácido acrílico e ésteres de ácido metacrílico.

O material dental polimerizável de acordo com a invenção, contém preferivelmente ao todo mais de 50 % em peso, preferivelmente mais de 60 % em peso, de modo mais 25 preferido, acima de 70 % em peso, modo mais preferido, acima de 80 % em peso, de modo mais preferido, acima de 90 % em peso, de modo mais preferido, acima de 95 % em peso, de modo mais preferido, acima de 98 % em peso, de monômeros radicalmente polimerizáveis. De acordo com uma forma de 30 concretização preferida da invenção, o componente 1 do

material dental polimerizável contém mais de 50 % em peso, preferivelmente mais de 60 % em peso, de modo mais preferido, acima de 70 % em peso, de modo mais preferido, acima de 80 % em peso, de modo mais preferido, acima de 90
5 % em peso, de modo mais preferido, acima de 95 % em peso, de modo mais preferido, acima de 98 % em peso, de monômeros radicalmente polimerizáveis. De acordo com uma forma de concretização preferida da invenção, o componente 2 ou o material dental polimerizável não contém ao todo quaisquer
10 monômeros radicalmente polimerizáveis.

O material dental polimerizável de acordo com a invenção, pode conter o componente 1 em uma primeira pasta e o componente 2 em uma segunda pasta e em uma proporção de mistura prevista, as duas pastas podem ser misturadas em
15 uma proporção de 1:10 ou maior, preferivelmente de 1:4 ou maior, de modo mais preferido, de 1:2 ou maior, de modo particularmente preferido, de 1:1.

Como sal do composto CH-ácido do componente 1 prestam-se especialmente sais das α -benzoi-propionitrilas, ésteres
20 e amidas de ácido α -cianocarboxílico, β -oxonitrilas cíclicas, β -dicetonas, β -dicetonas cíclicas, ésteres de ácido β -oxocarboxílico, β -oxo-lactonas cíclicas, ácido malônico, derivados de ácido malônico, derivados de pirazol, ácido barbitúrico ou derivados de ácido
25 barbitúrico.

O sal do composto CH-ácido é preferivelmente um sal selecionado do grupo consistindo em sais monovalentes e bivalentes dos íons de metais alcalinos e alcalino-terrosos. O sal do composto CH-ácido pode ser, por exemplo,
30 um sal de sódio.

Como ácido do componente 2 no sentido da presente invenção, pode ser usado um ácido orgânico ou inorgânico, desde que sua força de acidez seja maior do que a do composto CH-ácido presente como sal no componente 1.

5 Como ácidos inorgânicos interessam os ácidos não oxidantes, tais como, por exemplo, ácido clorídrico ou ácido fosfórico.

Ácidos orgânicos particularmente adequados são ácidos monocarboxílicos, selecionados do grupo consistindo em
10 ácido fórmico, ácido acético e ácido benzóico ou derivados desses ácidos ou ácidos dicarboxílicos, selecionados do grupo consistindo em ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido
15 sórbico, ácido ftálico e ácido tereftálico ou derivados desses ácidos ou ácidos tricarboxílicos, selecionados do grupo consistindo em ácido hemimelítico, ácido trimelítico, ácido trimesínico, ácido agaricínico, ácido cítrico, ácido 1,2,3-propanotricarboxílico ou derivados desses ácidos ou
20 ácidos multicarboxílicos, selecionados do grupo consistindo em ácido piromelítico e ácido melítico ou derivados desses ácidos ou ácidos policarboxílicos, selecionados do grupo consistindo em ácido poliacrílico e ácido polimetacrílico ou derivados desses ácidos.

25 Nesse caso, o valor pK_a que se refere ao equilíbrio de dissociação em um meio aquoso, pode ser pelo menos utilizado como uma medida para a acidez do CH. Uma seleção de ácidos orgânicos no sentido da presente invenção, cujo valor pK_a é menor do que o valor pK_a do ácido barbitúrico
30 (4,01), são por exemplo, ácido 2,5-dihidroxibenzóico

(2,97), ácido fumárico (3,03), ácido maléico (1,83), ácido ftálico (2,89), ácido salicílico (2,97), ácido 2,4,6-trihidroxibenzóico (1,68) e ácido cinâmico (3,89).

O material dental polimerizável de acordo com a
5 invenção, pode conter, em pelo menos um dos componentes do material dental polimerizável, cátions de metais de transição, preferivelmente íons de Cu^{2+} e ânions adequados para a formação de radicais, preferivelmente íons de halogeneto, de modo mais preferido, íons de cloreto, que
10 iniciam, controlam e aceleram o processo de polimerização. Os cátions dos metais de transição que pertencem facultativamente ao sistema de partida, preferivelmente íons de Cu^{2+} e ânions adequados para a formação de radicais, preferivelmente íons de halogeneto, de modo mais
15 preferido, íons de cloreto, estão preferivelmente presentes na pasta básica (componente 1) do material dental polimerizável de acordo com a reivindicação, mas dependendo da necessidade, também podem ser acrescentados à pasta iniciadora (componente 2).

20 O material dental de acordo com a invenção, pode conter materiais de enchimento em pelo menos um dos componentes. No caso dos materiais de enchimento usados de acordo com a invenção, trata-se preferivelmente de materiais de enchimento nano- e/ou microscáligos
25 (parcialmente opacos aos raios X), preferivelmente de pós de vidro, pó de cerâmica de vidro, óxidos de metais, semi-metais ou metais mistos, compostos de silicato, nitreto, sulfato, titanato, zirconato, estanato, tungstato, de dióxidos silício ou de uma mistura desses compostos ou
30 materiais de enchimento esféricos, pós de quartzo ou uma

mistura desses pós ou polímeros fragmentados e/ou polímeros perolares. No caso dos materiais de enchimento nanoscáligos usados de acordo com a invenção, trata-se de modo particularmente preferido, de dióxido de silício, óxido de alumínio, dióxido de zircônio, dióxido de titânio, óxido de zinco, dióxido de estanho, óxido de cério, óxidos de alumínio-silício, óxidos de silício-zinco, óxidos de silício-zircônio, óxidos de ferro e suas misturas com dióxido de silício, óxidos de índio e suas misturas com dióxido de silício e/ou dióxido de estanho, nitreto de boro, sulfato de estrôncio, sulfato de bário, titanato de estrôncio, titanato de bário, zirconato de sódio, zirconato de potássio, zirconato de magnésio, zirconato de cálcio, zirconato de estrôncio, zirconato de bário, tungstato de sódio, tungstato de potássio, tungstato de magnésio, tungstato de cálcio, tungstato de estrôncio e/ou tungstato de bário.

De acordo com uma forma de concretização preferida da invenção, o material de enchimento pode ser um material de enchimento modificado superficialmente, preferivelmente um material de enchimento modificado superficialmente de forma orgânica. Após sua modificação superficial, por exemplo, uma silanização, o material de enchimento pode possuir grupos funcionais em sua superfície, por exemplo, grupos metacrilato reativos, que podem reagir quimica, preferivelmente radicalmente com os monômeros ou apresentam uma alta afinidade com a matriz do polímero formada a partir dos monômeros.

O material dental de acordo com a invenção, pode conter adicionalmente os chamados aditivos ou modificados

para ajustar determinadas propriedades. Não limitando a generalidade, mencionam-se a seguir alguns exemplos: pigmentos coloridos inorgânicos e/ou orgânicos ou corantes, estabilizadores (tais como, por exemplo, compostos 5 hidroaromáticos substituídos e não substituídos, tinuvinas, terpinenos, fenotiazina, os chamados HALS - Hindered Amine Light Stabilizers - e/ou capturadores de metais pesados, tal como EDTA), plastificantes (tais como, por exemplo, polietilenoglicóis, polipropilenoglicóis, poliésteres 10 insaturados, ftalatos, adipatos, sebacatos, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido fosfônico e/ou ésteres de ácido cítrico), substâncias distribuidoras de íons, especialmente aquelas que liberam íons de fluoreto (tais como, por exemplo, fluoreto de sódio, fluoreto de potássio, 15 fluoreto de ítrio, fluoreto de itérbio e/ou fluoretos de amônio quaternários), substâncias de ação bactericida ou antibiótica (tais como, por exemplo, clorexidina, sais de piridínio, penicilinas, tetraciclinas, cloranfenicol), macrolidas antibacterianas e/ou antibióticos de 20 polipeptídeos) e/ou solventes (tais como, por exemplo, água, acetona, etanol, i-propanol, butanona e/ou éster etílico de ácido acético).

O material dental de acordo com a invenção, pode ser usado para a odontologia protética, conservadora e 25 preventiva. Sem reivindicar a totalidade, sejam mencionados, de forma representativa, alguns exemplos de aplicação: material de enchimento, material estrutural do toco do dente, material de fixação, material de coroas e pontes provisórias e permanentes, materiais de ligação, 30 material odontológico para a preparação de inlays, onlays,

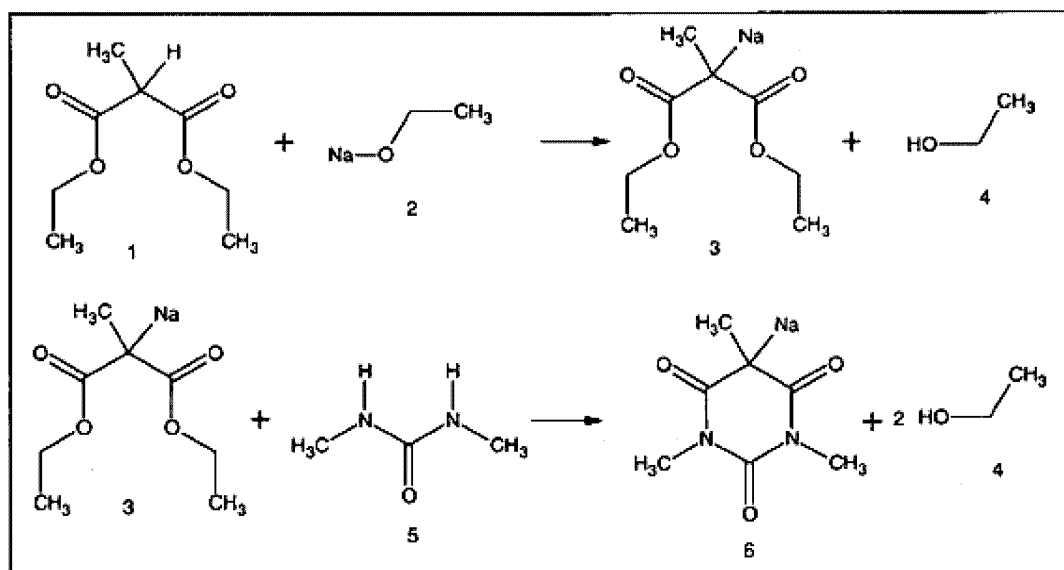
capas de revestimento, dentes artificiais, material de modelagem e material para selar fissuras e canais.

A invenção é esclarecida, a seguir, sem limitar a generalidade à vista de exemplos de concretização.

5 Exemplo 1: Síntese do sal de sódio do ácido 1,3,5-
trimetilbarbitúrico

A síntese foi descrita por A.C. Cope e colaboradores: "1,3-Dimethyl-5-alkyl Barbituric Acids": J. Amer. Chem. Soc. **63** 365 (1941). 0,1 mol (=17,420 g) de éster dietílico de ácido metilmalônico foram acrescentados a 97,214 g de solução de alcoolato de sódio a 21 % em etanol (= 0,3 mol de alcoolato de sódio) e os dois componentes são intimamente misturados uns com os outros. Nesse caso, formam-se éster dietílico de ácido metilmalônico de sódio e etanol. Em seguida, 0,1 mol (= 8,811 g) de N,N-dimetiluréia são dissolvidos em 15 ml de etanol (p.a.) e lentamente gotejados à solução, formando-se o sal de sódio do ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico. Em seguida, o preparado é fervido sob refluxo por 11,5 horas.

20



25

30 1 = éster dietílico de ácido metilmalônico

2 = alcoolato de sódio

3 = éster dietílico de ácido metilmalônico de sódio

4 = etanol

5 = N,N-dimetiluréia

5 6 = sal de sódio do ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico.

A solução foi concentrada à secura no evaporador rotativo e o resíduo retomado com 100 ml de água desionizada. Em seguida, foi extraído 5 vezes por agitação com 20 ml cada de éter. A fase aquosa é novamente
10 concentrada à secura no evaporador rotativo e em seguida, transferida para um funil filtrador de sucção. Aqui, o resíduo foi lavado com isopropanol, até que o isopropanol aspirado não apresentou mais nenhuma cor. Visto que o sólido ainda tinha uma cor levemente acastanhada, foi
15 lavado com pouco etanol (p.a.), até que também o etanol não apresentou mais nenhuma cor.

A pureza foi determinada por meio de HPLC com 99,59 %. O rendimento fez 65,30 %.

Exemplo 2: Preparação e estabilidade da pasta iniciadora ao
20 armazenamento

Três diferentes pastas iniciadoras foram preparadas e examinadas para sua estabilidade ao armazenamento à temperatura ambiente e a 40°C:

Pasta 1: pasta com polietilenoglicol com peso
25 molecular médio de 400 g/mol (PEG 400) como componente de resina não reativo e enchida com vidro dental, que foi superficialmente tratado com silano livre de grupos metacrilato e continha ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico como molécula de partida.

30 Pasta 2: pasta com metacrilatos e enchida com vidro

dental, que foi superficialmente tratado com silano portador de grupos metacrilato e continha ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico como molécula de partida.

Pasta 3: pasta com metacrilatos e enchida com vidro dental, que foi superficialmente tratado com silano portador de grupos metacrilato e que continha o sal de sódio do ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico como molécula de partida.

A seguinte tabela mostra as receitas das pastas. Nesse caso, a quantidade de molécula de partida acrescentada foi calculada de maneira tal, que todas as três pastas continham o mesmo número de moles.

componente	pasta 1	pasta 2	pasta 3
	% em peso	% em peso	% em peso
bis-GMA	-	37,2179	36,9790
TEDMA	-	16,7211	16,6138
PEG 400	53,9390	-	-
Aerosil R812	1,5000	1,5000	1,4904
vidro dental sil. sem grupos metacrilato	39,9350	-	-
vidro dental sil. com grupos metacrilato	-	39,9350	39,6785
sal de sódio do ácido 1,3,5- trimetilbarbitúrico	-	-	5,2383

Para obter uma informação sobre a estabilidade das pastas ao armazenamento, as pastas foram armazenadas à temperatura ambiente e a 40°C e examinadas em intervalos

regulares em relação às proporções polimerizadas. Enquanto a pasta 2 já estava completamente separada por polimerização após 90 minutos, as pastas 1 e 3 ainda não apresentaram quaisquer indícios de polimerização após mais de 6 meses. Isso demonstra, que pastas com monômeros reativos e ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico como molécula de partida ativa não são estáveis ao armazenamento, enquanto que ao usar o sal de sódio do ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico como pré-estágio da molécula de partida ativa ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico, resultam pastas estáveis ao armazenamento.

Exemplo 3: Pesquisa da capacidade de reação das pastas iniciadoras do exemplo 2

Para pesquisar a capacidade de reação das pastas iniciadoras preparadas no exemplo 2, essas foram misturadas manualmente com a pasta básica do produto Luxatemp Automix A2 da empresa DMG Hamburg na proporção de 10:1 (10 partes da pasta básica, 1 parte da pasta iniciadora) e determinado o tempo de endurecimento.

Com a pasta 1 contendo polietilenoglicol, o endurecimento iniciou-se após 1:40 minutos e estava concluído após 3:20 minutos. Isso significa, que essa pasta é estável ao armazenamento e capaz de reação.

Ao utilizar a pasta iniciadora 2, resulta um início de endurecimento de 1:50 minutos, do mesmo modo, aqui, o endurecimento está concluído após cerca de 3:20 minutos. Isto é, a pasta possui uma reatividade satisfatória, mas, tal como o exemplo 2 mostrou, não é estável ao armazenamento. Consequentemente, ela não é utilizável como pasta iniciadora.

A pasta iniciadora 3, que contém grupos metacrilato reativos e o sal de sódio do ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico, não endureceu de acordo com a invenção, após a mistura com a base mencionada acima. Por
5 isso, o sistema misturado (0,6 g de pasta básica + 0,06 g de pasta iniciadora) foi acrescido de 1 gota de ácido clorídrico a 32 %. O material polimerizou após 55 minutos.

Exemplo 4: Reação da pasta iniciadora 3 do exemplo 2 com
10 ácido clorídrico ou com uma pasta básica contendo ácido
clorídrico

A pasta iniciadora 3 do exemplo 2, que contém o sal de sódio do ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico e monômeros de metacrilato reativos, foi misturada com uma gota de ácido clorídrico. Depois de cerca de 90 minutos a pasta estava
15 endurecida.

Em um segundo ensaio, misturou-se à pasta iniciadora 3 do exemplo 2, além da gota de ácido clorídrico, a pasta básica contendo os monômeros de metacrilato reativos e co-iniciadores do produto Luxatemp Automix da empresa DMG
20 Hamburg na proporção de 1:1 em relação à pasta iniciadora. A pasta obtida polimerizou após 20 minutos.

Os ensaios confirmam, que o sal de sódio do derivado de ácido barbitúrico é convertido *in situ* para o ácido livre após a adição do ácido clorídrico e após a formação
25 da acidez CH as pastas polimerizam após pouco tempo em consequência da subsequente autoxidação. Os ensaios mostram, além disso, que os tempos de polimerização podem ser consideravelmente reduzidos através dos co-iniciadores contidos na pasta básica, por exemplo, cloretos de
30 alquilamônio e compostos de Cu(II), tais como estão

contidos na pasta básica do produto Luxatemp Automix.

Exemplo 5: Reação da pasta iniciadora 3 do exemplo 2 com ácidos orgânicos

Uma seleção de ácidos orgânicos, cujo valor pK_a está
5 abaixo daquele do ácido barbitúrico, foram examinados para
sua capacidade, de converter o sal de sódio da pasta 3 de
acordo com o exemplo 2 para o ácido 1,3,5-
trimetilbarbitúrico livre. Como medida para a
convertibilidade serviu o tempo de endurecimento da mistura
10 de pastas. A concentração dos ácidos orgânicos utilizados
foi calculada de maneira tal, que esta era equimolar ao
índice molar da molécula de partida utilizada na pasta
iniciadora com uma mistura de 10:1. Na mistura da pasta
iniciadora com os ácidos orgânicos mencionados a seguir
15 ácido 2,5-dihidroxibenzóico,
ácido fumárico,
ácido maléico,
ácido ftálico,
ácido salicílico,
20 ácido 2,4,6-trihidroxibenzóico e
ácido cinâmico
observou-se uma gelificação dentro de 30 minutos, isto é,
polimerização.

Isso é exemplarmente descrito a seguir para a
25 reatividade da pasta iniciadora 3 do exemplo 2 após adição
de ácido fumárico ou de ácido 2,5-dihidroxibenzóico.

0,5 g da pasta básica mencionada acima foi misturada
com 0,05 g da pasta iniciadora 3 do exemplo 2 e
acrescentada com 1 gota de ácido fumárico dissolvido em
30 metacrilato de hidroxietila (0,1 g em 10 ml). O material

polimerizou após 6 minutos.

Em um outro ensaio, então, a solução de ácido fumárico foi incorporada à pasta básica. Nesse caso, ajustou-se uma proporção molar de ácido fumárico : sal de sódio do ácido 5 1,3,6-trihidroxibarbitúrico de 1:1 (após misturar as pastas na proporção de 10:1). O material polimerizou após 19 minutos.

Em um outro ensaio, utilizou-se o ácido 2,5-dihidroxibenzóico de melhor solubilidade no metacrilato de 10 hidroxietila. Para isso, 0,1 g do ácido 2,5-dihidroxibenzóico foi dissolvido em 1 ml de metacrilato de hidroxietila. Uma gota da solução (0,0248 g) foram incorporados em 0,5 g da pasta básica mencionada acima. Em seguida, acrescentam-se 0,05 g da pasta iniciadora 3 do 15 exemplo 2 e mistura-se profundamente. A mistura de pastas endureceu após 9 minutos.

Exemplo 6 (de acordo com a invenção)

Para pesquisar a capacidade de reação e a resistência à flexão como medida para a estabilidade mecânica do 20 material dental de acordo com a invenção, preparou-se a pasta iniciadora 4 especificada a seguir e misturou-se com a pasta básica do exemplo 3, na qual foram incorporados 1,53 % em peso, de ácido 2,5-dihidroxibenzóico, na proporção de 1:1.

componente	pasta 4
	% em peso
bis-GMA	38,5
TEDMA	17,1
PEG 400	-
Aerosil R812 (ácido silícico pirogênico)	1,6

tratado superficialmente)	
vidro dental sil. com grupos metacrilato (D50 : 1,5 µm)	42,1
ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico	-
1,3,5-trimetilbarbiturato de Na	0,7

O endurecimento começou após 2:30 minutos e estava concluído após 5:30 minutos. A resistência média à flexão per fez 72,11 MPa (+/- 6,00, 10 medições). A resistência máxima à flexão per fez 81,97 MPa.

5

Exemplo 7 (exemplo comparativo)

Para pesquisar a resistência à flexão de um material dental não de acordo com a invenção, preparou-se a pasta iniciadora 5 especificada a seguir e misturou-se com a pasta básica do exemplo 3 na proporção de 1:1.

componente	pasta 5
	% em peso
bis-GMA	-
TEDMA	-
PEG 400	56,1
Aerosil R812 (ácido silícico pirogênico tratado superficialmente)	1,6
vidro dental sil. com grupos metacrilato (D50 : 1,5 µm)	41,5
ácido 1,3,5-trimetilbarbitúrico	0,8
1,3,5-trimetilbarbiturato de Na	-

10

A resistência média à flexão do material dental endurecido per fez 16,89 MPa (+/- 2,25, 10 medições) e a resistência máxima à flexão per fez 19,03 MPa.

A resistência do material dental à flexão do exemplo 6 de acordo com a invenção com uma resistência média à flexão

de 72,11 MPa e uma resistência máxima à flexão de 81,97 MPa era, dessa maneira, nitidamente acima dos valores correspondentes do exemplo comparativo 7 e confirma a extrema capacidade de carga do material dental de acordo com a invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Material dental polimerizável a partir de pelo menos dois componentes, caracterizado pelo fato de compreender os seguintes componentes:

5 componente 1 contendo

 a) o sal de um composto CH-ácido, em que o composto CH-ácido pode causar uma polimerização radical,

 componente 2 contendo

 b) um ácido, cuja força de acidez é maior do que a do
10 composto CH-ácido presente como sal no componente 1,

 sendo que o componente 1 e o componente 2 do material dental polimerizável contêm monômeros radicalmente polimerizáveis.

2. Material dental polimerizável, de acordo com a
15 reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material dental polimerizável contém ao todo acima de 50 % em peso, preferivelmente acima de 60 % em peso, de modo mais preferido, acima de 70 % em peso, de modo mais preferido, acima de 80 % em peso, de modo mais preferido, acima de 90
20 % em peso, de modo mais preferido, acima de 95 % em peso, de modo mais preferido, acima de 98 % em peso, de monômeros radicalmente polimerizáveis.

3. Material dental polimerizável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo
25 fato de que o componente 1 contém acima de 50 % em peso, preferivelmente acima de 60 % em peso, de modo mais preferido, acima de 70 % em peso, de modo mais preferido, acima de 80 % em peso, de modo mais preferido, acima de 90 % em peso, de modo mais preferido, acima de 95 % em peso,
30 de modo mais preferido, acima de 98 % em peso, de monômeros

radicalmente polimerizáveis.

4. Material dental polimerizável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o componente 1 e/ou o componente 2 ou o material dental polimerizável no total não compreendem nenhum monômero que não possa ser polimerizado sob condições radicais.

5. Material dental polimerizável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que os monômeros no componente 1 podem ser radicalmente polimerizados com os monômeros no componente 2 com uma mistura dos dois componentes.

6. Material dental polimerizável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que o componente 1 está contido em uma primeira pasta e o componente 2 está contido em uma segunda pasta e que a proporção de mistura prevista perfaz 1:10 ou mais, preferivelmente 1:4 ou mais, de modo mais preferido, 1:2 ou mais, de modo particularmente preferido, 1:1.

7. Material dental polimerizável, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que as pastas são estáveis à cor e/ou ao armazenamento por mais de 3 meses, preferivelmente por mais de 6 meses, de modo particularmente preferido, por mais de 24 meses.

8. Material dental polimerizável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que o sal do composto CH-ácido do componente 1 é um sal das α -benzoil-propionitrilas, ésteres e amidas de ácido α -ciano-carboxílico, β -

oxonitrilas cíclicas, β -dicetonas, β -dicetonas cíclicas, ésteres de ácido β -oxocarboxílico cíclicos, β -oxo-lactonas cíclicas, ácido malônico, derivados de ácido malônico, derivados de pirazol, ácido barbitúrico ou derivados de
5 ácido barbitúrico.

9. Material dental polimerizável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que o sal do composto CH-ácido é um sal selecionado do grupo consistindo em sais
10 monovalentes e bivalentes dos íons de metais alcalinos e alcalino-terrosos, preferivelmente é um sal de sódio.

10. Material dental polimerizável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que o ácido do componente 2 é
15 um ácido inorgânico, preferivelmente ácido fosfórico e/ou ácido clorídrico.

11. Material dental polimerizável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o ácido é um ácido
20 orgânico.

12. Material dental polimerizável, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o ácido orgânico é um ácido monocarboxílico, selecionado do grupo consistindo em ácido fórmico, ácido acético e ácido
25 benzóico ou derivados desses ácidos ou um ácido dicarboxílico, selecionado do grupo consistindo em ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido sórbico, ácido ftálico e
30 ácido tereftálico ou derivados desses ácidos ou um ácido

tricarboxílico, selecionado do grupo consistindo em ácido hemimelítico, ácido trimelítico, ácido trimesínico, ácido agaricínico, ácido cítrico, ácido 1,2,3-propanotricarboxílico ou derivados desses ácidos ou um
5 ácido multicarboxílico, selecionado do grupo consistindo em ácido piromelítico e ácido melítico ou derivados desses ácidos ou um ácido policarboxílico, selecionado do grupo consistindo em ácido poliacrílico e ácido polimetacrílico ou derivados desses ácidos.

10 13. Material dental polimerizável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que os monômeros radicalmente polimerizáveis são selecionados do grupo consistindo em éster de ácido acrílico e éster de ácido
15 metacrílico.

14. Material dental polimerizável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que pelo menos um dos componentes do material dental polimerizável contém
20 cátions de metais de transição, preferivelmente íons de Cu^{2+} e ânions adequados para a formação de radicais, preferivelmente íons de halogeneto, de modo mais preferido, íons de cloreto.

15. Material dental polimerizável, de acordo com
25 qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que o componente 1 contém cátions de metais de transição, preferivelmente íons de Cu^{2+} e ânions adequados para a formação de radicais, preferivelmente íons de halogeneto,
30 de modo mais preferido, íons de cloreto.

16. Material dental polimerizável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que pelo menos um dos componentes do material dental polimerizável é um material de enchimento, selecionado do grupo consistindo em materiais de enchimento micro- e/ou nanoscáligos, preferivelmente óxidos de metais, semi-metais ou metais mistos, silicatos, nitretos, sulfatos, titanatos, zirconatos, estanatos, tungstatos, dióxidos de silício ou uma mistura desses compostos ou materiais de enchimento esféricos, pós de quartzo, pós de vidro, pós de cerâmica de vidro ou uma mistura desses pós ou polímeros fragmentados não enchidos e/ou polímeros perolares.

17. Material dental polimerizável, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o material de enchimento é um material de enchimento modificado superficialmente, preferivelmente um material de enchimento modificado superficialmente de forma orgânica.

18. Material dental polimerizável, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que material de enchimento modificado superficialmente possui grupos funcionais em sua superfície que podem reagir quimica, preferivelmente radicalmente com os monômeros ou têm uma alta afinidade com a matriz do polímero formada a partir dos monômeros.

19. Material dental polimerizável, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o material de enchimento é modificado superficialmente com silano portando grupos acrilato ou metacrilato reativos.

20. Uso do material dental polimerizável de qualquer

uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 ou 19, caracterizado pelo fato de ser como material de enchimento, material de formação de toco de dente, material de fixação, material de ligação, material de coroa e ponte provisória e permanente, material odontológico para a preparação de inlays, onlays, capas de revestimento, dentes artificiais, material de modelagem e material para selar fissuras e canais.

21. Material dental endurecido, caracterizado pelo fato de ser obtenível a partir de um material dental polimerizável de qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 ou 19.

RESUMO**MATERIAL DENTAL POLIMERIZÁVEL**

O objetivo da invenção é um material dental radicalmente polimerizável que apresenta pelo menos dois componentes. Um primeiro componente do material dental contém o sal de um composto CH-ácido e um outro componente de um ácido, cuja força de acidez é maior do que a do composto CH-ácido no primeiro componente. Os dois componentes contêm monômeros radicalmente polimerizáveis.

5

10 Na mistura dos dois componentes, o sal do composto CH-ácido do primeiro componente é convertido através do ácido do outro componente para uma molécula CH-ácida, a qual provoca a polimerização radical dos monômeros. Além das vantagens de compostos CH-ácidos nos materiais dentais à base de uma

15 matriz de resina reativa, a invenção obtém uma longa estabilidade ao armazenamento e o aumento da proporção da matriz de resina reativa no material dental polimerizável.