



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

(11) BR 112018011683-1 B1



(22) Data do Depósito: 07/12/2016

(45) Data de Concessão: 10/08/2021

(54) Título: KIT DE PARTES PARA USO DENTAL E COMPOSIÇÃO DENTAL AUTOADESIVA, AUTOCURÁVEL E AUTOCONDICIONANTE PARA USO DENTAL OU ORTODÔNTICO

(51) Int.Cl.: A61K 6/083; A61K 6/00; C08F 4/40.

(30) Prioridade Unionista: 08/12/2015 EP 15198352.5.

(73) Titular(es): 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY.

(72) Inventor(es): MANFRED LUDSTECK; REINHOLD HECHT; KAI U. CLAUSSEN; HUBERT RENNSCHMID; LILLY VOGEL.

(86) Pedido PCT: PCT US2016065239 de 07/12/2016

(87) Publicação PCT: WO 2017/100231 de 15/06/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/06/2018

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DENTAL AUTOADESIVA COM DOIS COMPONENTES, SISTEMA INICIADOR ESTÁVEL DE ARMAZENAMENTO E USO DOS MESMOS A presente invenção se refere a um kit de partes que compreende uma Parte A e uma Parte B, sendo que a Parte A compreende: um componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido ascórbico, um estabilizante (ou estabilizantes) selecionado dentre sulfito (ou sulfitos), fosfato (ou fosfatos) ou misturas dos mesmos, opcionalmente, um componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) com porções ácidas e, opcionalmente, uma carga (ou cargas), a Parte B compreende um componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) sem porções ácidas, um componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) com porções ácidas, um componente de metal de transição (ou componentes de metal de transição), um peróxido orgânico (ou peróxidos orgânicos) e, opcionalmente, uma carga (ou cargas). A invenção se refere, também, a um sistema iniciador que compreende um componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido ascórbico, um estabilizante (ou estabilizantes) selecionado dentre sulfito (ou sulfitos), fosfato (ou fosfatos) ou misturas dos mesmos, um componente de metal de transição (ou componentes de metal de transição), um peróxido orgânico (ou peróxidos orgânicos). O kit de partes e sistema iniciador redox são particularmente úteis no campo dental e (...).

**"KIT DE PARTES PARA USO DENTAL E COMPOSIÇÃO DENTAL
AUTOADESIVA, AUTOCURÁVEL E AUTOCONDICIONANTE PARA USO DENTAL
OU ORTODÔNTICO"**

Campo da Invenção

[001] A presente invenção refere-se a um sistema iniciador estável de armazenamento que compreende ácido ascórbico ou derivados do mesmo, um agente oxidante, um componente de metal de transição, um estabilizante e uma composição autoadesiva de dois componentes que compreendem tal sistema iniciador. Além disso, a composição pode conter, opcionalmente, um fotoiniciador ou um sistema fotoiniciador para fornecer composições de cura dupla. O sistema iniciador e a composição que contém tal sistema iniciador podem ser usados para várias aplicações, incluindo aplicações dentais e ortodônticas, em particular, para formular composições autoadesivas, autocondicionantes e de autocura ou ortodônticas.

Antecedentes da Invenção

[002] Os compósitos dentais são bem conhecidos na odontologia e são amplamente usados como materiais restauradores (compósitos de obturação) ou como cimentos (cimentos resinosos) no campo da prostodontia. De modo geral, os compósitos são de natureza hidrofóbica e contêm, como partes principais da formulação, cargas inorgânicas, uma matriz de resina à base de (met)acrilato e iniciadores para a polimerização de radical.

[003] Sistemas iniciadores redox são bem conhecidos na indústria de compósito dental e são usados em uma variedade de materiais de auto cura e de dupla cura como, por exemplo, materiais para pontes e coroas temporárias, materiais de construção de núcleo e cimentos resinosos.

[004] Para obter adesão ao esmalte e à dentina, os compósitos tipicamente exigem um pré-tratamento da superfície do dente, mediante o uso de um agente de ligação ou um sistema de ligação. Isto pode resultar em um procedimento mais

complexo e demorado. Portanto, tentativas foram feitas para o desenvolvimento de compósitos autoadesivos que não exigem o uso de um agente/sistema de ligação adicional, resultando em materiais que são mais fáceis e mais rápidos de usar para o dentista.

[005] Enquanto isso, cimentos de resina autoadesiva são materiais bem estabelecidos atualmente. Um produto disponível comercialmente é, por exemplo, o RelyX™ Unicem 2 Automix (3M Oral Care; 3M ESPE). Esses materiais são formulados como sistemas com dois componentes e curados por um mecanismo de cura sofisticado.

[006] Várias composições dentais com cura por diferentes mecanismos são também descritas na literatura de patentes.

[007] O documento nº EP 2 153 811 (Kerr) se refere a uma composição restauradora dental autoadesiva fotocurável em parte única que compreende três diferentes monômeros polimerizáveis, um fotoiniciador e uma ou mais cargas.

[008] O documento nº US 2004/0110864 (Hecht et al.) se refere a uma composição autoadesiva que compreende um ou mais compostos ácidos mono ou polifuncionais etilenicamente insaturados, um ou mais compostos não ácidos mono ou polifuncionais etilenicamente insaturados, carga, iniciadores e aditivos.

[009] O documento nº US 6.953.535 (Hecht et al.) se refere a um sistema iniciador redox que permite que as formulações dentais sejam curadas em meio ácido por meio de uma polimerização de radical livre, no qual o sistema iniciador compreende um derivado de ácido barbitúrico ou de ácido tiobarbitúrico, peroxodissulfato, um composto de ácido sulfínico e um composto de cobre.

[010] O documento nº US 5.154.762 (Mitra et al.) descreve um cimento dental contendo água, carga reativa a ácido, polímero ácido miscível em água, uma porção etilenicamente insaturada, fotoiniciador, agente redutor solúvel em água e agente oxidante solúvel em água. O cimento é considerado como tendo três modos

de cura, especificamente uma reação iônica de carga ácida, uma reação de reticulação fotoiniciada e uma reação de reticulação iniciada por redox.

[011] O documento nº US 4.918.136 (Kawaguchi et al.) descreve uma composição adesiva que compreende uma mistura de monômeros, carga, um iniciador de polimerização e uma certa quantidade de ácido ascórbico ou de um derivado do mesmo.

[012] O documento nº US 5.501.727 (Wang et al.) se refere a uma composição dental de autocura que compreende uma porção etilicamente insaturada, um agente oxidante e um ácido ascórbico complexado com metal. A incorporação do ácido ascórbico complexado com metal fornece uma composição de autocura que exibe estabilidade de cores aprimorada.

[013] O documento nº US 5.338.773 (Lu et al.) descreve uma composição de cimento dental útil como cimento de vedação, revestimento, base e restaurador dental. Acredita-se que o cimento tenha adesão superior ao dente sem a necessidade de desbastar quimicamente com ácido a dentina ou o esmalte separadamente. O cimento pode ser fornecido sob a forma de uma composição em pó/líquida, sendo que o pó contém um pó de vidro de aluminofluorossilicato de estrôncio, peróxido de benzoíla, palmitato de ascorbila e acetilacetônato cúprico.

[014] J. M. Antonucci et al descreve novos sistemas iniciadores para resinas dentais. Os sistemas iniciadores sugeridos contêm perésteres e hidroperóxidos como oxidantes, agentes redutores naturais como ácido ascórbico como aceleradores em combinação com sistemas de metal redox (Journal of Dental Research, Volume 58, nº 9, setembro de 1979, páginas 1.887 a 1.899).

[015] O documento nº 2011/0245368 (Yarimizu et al.) descreve uma composição polimerizável do tipo pasta que compreende um peróxido, um composto de ácido ascórbico, um (met)acrilato que tem um grupo ácido, um (met)acrilato que

não tem um grupo ácido, uma carga que não reage com ácido, e água. A composição é considerada como estável para armazenamento.

[016] O documento n° US 2008/0207841 A1 (Koers et al.) descreve uma solução de aceleração adequada para formar um sistema redox com peróxidos e que tem alta estabilidade em armazenamento. A solução consiste essencialmente em um agente redutor selecionado dentre ácido ascórbico e sulfoxilato de formaldeído de sódio, um sal metálico selecionado dentre sais metais de transição, sais de lítio e sais de magnésio, e um solvente que contém oxigênio orgânico.

Sumário da Invenção

[017] Seria desejável ter um sistema iniciador estável para armazenamento que também funcione sob condições ácidas.

[018] Seria desejável ter, também, uma composição com dois componentes, de preferência, de cura dupla, que apresente boa adesão não somente ao esmalte, como também à dentina, combinada com boas propriedades mecânicas e, se possível, estéticas.

[019] Em particular, seria desejável ter uma composição com dois componentes que mostre boa adesão a superfícies de esmalte e dentina, combinada com boas propriedades mecânicas no modo de autocura.

[020] Esse objetivo pode ser alcançado por um sistema iniciador e um kit de partes, conforme descrito no presente texto.

[021] De acordo com uma modalidade, a invenção se refere a um kit de partes, conforme descrito no presente texto, que compreende uma Parte A e uma Parte B, sendo que a Parte A compreende:

um componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido ascórbico do mesmo,

um estabilizante selecionado dentre sulfito(ou sulfitos), fosfito(ou fosfitos) ou misturas dos mesmos,

opcionalmente, um componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) sem porções ácidas,

opcionalmente, um componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) com porções ácidas,

opcionalmente, uma ou mais cargas,

opcionalmente, um aditivo (ou aditivos),

a Parte B compreende:

um componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) sem porções ácidas,

um componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) com porções ácidas,

um componente de metal de transição (ou componentes de metal de transição),

um peróxido orgânico (ou peróxidos orgânicos),

opcionalmente, uma carga (ou cargas),

opcionalmente, um aditivo (ou aditivos).

sendo cada um dos componentes conforme descrito no presente texto.

[022] Uma modalidade adicional da invenção se refere a uma composição para uso dental ou ortodôntico como obtenível ou obtido misturando-se a composição de Parte A e Parte B do kit de partes descrito no presente texto e curando-se a mistura resultante, sendo que a composição é uma composição de autocura, autoadesiva e autocondicionantes.

[023] Uma modalidade da invenção adicional se refere a um componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido ascórbico, componente de metal de transição (ou componentes de metal de transição), peróxido (ou peróxidos), estabilizante (ou estabilizantes) selecionado dentre sulfito (ou sulfitos), fosfito (ou fosfitos) e misturas dos mesmos.

[024] Uma modalidade adicional da invenção se refere ao uso de um sistema iniciador, conforme descrito no presente texto, em particular, a um sistema iniciador que compreende ácido ascórbico ou derivado (ou derivados) do mesmo, componente de metal de transição (ou componentes de metal de transição), peróxido orgânico (ou peróxidos orgânicos) e estabilizante (ou estabilizantes), conforme descrito no presente texto, para curar uma composição dental que compreende um ou mais componentes polimerizáveis com porções ácidas.

[025] Uma modalidade adicional da invenção se refere a um método de uso do kit de partes descrito no presente texto, ou da composição obtida mediante a mistura das composições contidas na Parte A e na Parte B do kit de partes descrito no presente texto, em que o método compreende as etapas de aplicar a composição a uma superfície e curar a composição por meio de um mecanismo de autocura ou, opcionalmente, mediante a aplicação de radiação.

[026] Outras modalidades, características e vantagens da presente invenção ficarão evidentes a partir da descrição detalhada, dos desenhos e das reivindicações apresentados a seguir.

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

[028] “Componente único” significa que todos os componentes mencionados estão presentes na composição durante o armazenamento e o uso. Isto é, a composição a ser aplicada ou usada não é preparada mediante a mistura de diferentes partes da composição antes do uso. Ao contrário de composições de componente único, estas composições são muitas vezes chamadas de composições com dois componentes (por exemplo, sendo formuladas como composições de pó/líquido, líquido/líquido ou pasta/pasta).

[029] “Dois componentes” significa que o sistema ou kit de partes é fornecido em partes separadas uma da outra antes do uso. Ao contrário de um “sistema com

“dois componentes”, um “sistema com um componente” é fornecido como apenas uma parte.

[030] Uma “composição dental” ou uma “composição para uso dentário” ou uma “composição para uso no campo odontológico” é qualquer composição que pode ser usada no campo odontológico. Nesse aspecto, a composição precisa ser não prejudicial à saúde dos pacientes e, dessa forma, ser isenta de componentes perigosos e tóxicos capazes de migrar para fora da composição. Os exemplos de composições dentais incluem materiais de pontes e coroas temporárias e permanentes, coroas artificiais, materiais de obturação anterior ou posterior, adesivos, peças em bruto para esmerilhamento, materiais de laboratório, agentes de vedação e dispositivos ortodônticos. As composições dentais são tipicamente composições endurecíveis que podem ser endurecidas em condições ambientais, que incluem uma faixa de temperatura de 15 a 50°C ou de 20 a 40°C dentro de um período de 30, 20 ou 10 minutos. Temperaturas mais altas não são recomendadas visto que poderiam causar dor ao paciente e podem ser prejudiciais à saúde do paciente. As composições dentais são tipicamente fornecidas ao profissional em pequenos volumes comparáveis, isto é, volumes na faixa de 0,1 a 100 ml ou de 0,5 a 50 ml, ou de 1 a 30 ml. Dessa forma, o volume de armazenamento de dispositivos de embalagem úteis está dentro dessas faixas.

[031] O termo “composto” ou “componente” se refere uma substância química que tem uma identidade molecular específica, ou que é produzida a partir de uma mistura dessas substâncias, por exemplo, substâncias poliméricas.

[032] 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.

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

[034] Um “material ou componente endurecível” ou “componente polimerizável” é qualquer componente que pode ser curado ou solidificado, por exemplo, por aquecimento, para causar a polimerização, reticulação química, polimerização ou reticulação induzida por radiação por meio do uso de um iniciador redox. Um composto 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, entre outros, em um grupo (met)acrilato.

[035] O termo “compostos ácidos etilenicamente insaturados” está destinado a incluir monômeros, oligômeros e polímeros que têm instauração etilênica e funcionalidade ácida e/ou precursora de ácido. Funcionalidades precursoras de ácido incluem, por exemplo, anidridos, haletos ácidos e pirofosfatos. O grupo ácido comprehende, de preferência, um ou mais resíduos de ácido carboxílico, como $-\text{COOH}$ ou $-\text{CO-O-CO-}$, resíduos de ácido fosfórico, como $-\text{O-P(O)(OH)OH}$, resíduos de ácido fosfônico, como C-P(O)(OH)OH , resíduos de ácido sulfônico, como $-\text{SO}_3\text{H}$ ou resíduos de ácido sulfínico, como $-\text{SO}_2\text{H}$.

[036] Uma “carga” contém todos as cargas que estejam presentes na composição endurecível. Pode-se usar apenas um tipo de carga ou uma mistura de cargas diferentes.

[037] “Pasta” significa uma massa viscosa e macia de sólidos (isto é, partículas) dispersos em um líquido.

[038] 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 grão e distribuição de tamanho de grão.

[039] Um “pó” é caracterizado por conter somente componentes sólidos sob a forma de partículas.

[040] O termo “carga sem tratamento de superfície” é uma carga tendo uma superfície que não foi exposta a substâncias reativas para resultar em uma modificação da superfície da carga, para tornar a carga mais compatível ou reativa com outros componentes da composição.

[041] Um “adesivo” ou “adesivo dental” se refere a uma composição usada como um pré-tratamento em uma estrutura dentária (por exemplo, um dente) para aderir um “material dentário” (por exemplo, “restaurador”, um aparelho ortodôntico (por exemplo, bráquetes), ou um “adesivo ortodôntico”) a uma superfície dentária. Um “adesivo ortodôntico” se refere a uma composição utilizada para aderir o aparelho ortodôntico a uma superfície dentária (por exemplo, dente). De modo geral, a superfície dentária é pré-tratada, por exemplo, por desbaste químico, priming ou mediante a aplicação de um adesivo para aprimorar a adesão do “adesivo ortodôntico” à superfície dentária.

[042] Uma “superfície dentária” ou “superfície dental” refere-se à superfície de estruturas dentais (por exemplo, esmalte, dentina e cimento) e de ossos.

[043] Uma composição “autocondicionante” (*self-etching*) se refere a uma composição que se liga a uma superfície dentária sem pré-tratamento da superfície dentária com um desbastador químico. De preferência, uma composição autocondicionante pode também funcionar como um autoprimer, sendo que nenhum desbastador químico ou primer é utilizado.

[044] Uma composição “autoadesiva” refere-se a uma composição que é capaz aderir a uma superfície dentária sem pré-tratamento da superfície dentária com um agente de ligação ou primer. De preferência, uma composição autoadesiva

também é uma composição autocondicionante, sendo que nenhum desbastador químico separado é usado.

[045] Uma “composição de autocura” significa uma composição que se cura por meio de uma reação redox, sem aplicação de radiação.

[046] Conforme usado na presente invenção, uma superfície dentária “não tratada” se refere a uma superfície de dente ou osso que não foi tratada com um desbastador químico, primer ou agente de ligação antes da aplicação de um adesivo autocondicionante ou uma composição autoadesiva.

[047] Uma superfície de estrutura dental “não desbastada quimicamente” se refere a uma superfície de dente ou osso que não foi tratada com um desbastador químico antes da aplicação de um adesivo autocondicionante ou uma composição autoadesiva da presente invenção.

[048] Para uso na presente invenção, um “desbastador químico” refere-se a uma composição ácida que é capaz de solubilizar total ou parcialmente (isto é, desbastar quimicamente) uma superfície dentária. O efeito do condicionamento pode ser visível a olho nu e/ou ser detectável por meio de um instrumento (por exemplo, por microscopia de luz). Tipicamente, um condicionador é aplicado à superfície da estrutura dental durante um período de 10 a 30 segundos.

[049] Uma composição pode ser classificada como “estável para armazenamento” se permanece estável por um considerável período de tempo (de ao menos cerca de 4 semanas a mais que cerca de 12 meses, sob condições ambientes). Uma composição estável para armazenamento não mostra tipicamente a decomposição dos componentes ali contidos ou polimerização prematura ao longo do tempo. Além disso, as propriedades físicas e materiais da composição (como comportamento de cura, propriedades mecânicas e desempenho de adesão não devem diminuir mais do que o desejado durante o armazenamento.

[050] De modo ideal, o tempo de endurecimento (TF) de uma composição que foi armazenada a 50°C durante 4 semanas não deve ser prolongado por mais de 80% ou mais de 70% ou mais de 50% ou mais de 40% em comparação ao tempo de endurecimento (TF) de uma composição recém-preparada. Caso desejado, o tempo de endurecimento pode ser determinado conforme descrito na seção de exemplos.

[051] Uma “carga nanodimensionada” é uma carga cujas partículas individuais têm um tamanho na região de nanômetros, por exemplo um diâmetro médio de partícula menor que cerca de 200 nm. Exemplos úteis são apresentados em US 6.899.948 e US 6.572.693, o conteúdo das mesmas, especialmente com referência a partículas de sílica nanodimensionadas, é aqui incorporado a título de referência.

[052] Um “sistema iniciador” precisa incluir aqueles componentes da composição dental capazes de começar ou iniciar o processo de cura dos componentes endurecíveis, também descrito aqui como “cura dos componentes endurecíveis”.

[053] Os termos “cura”, “endurecimento” e “reação de 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 (por exemplo, aumentam) ao longo do tempo devido a uma reação química entre os componentes individuais.

[054] Uma composição é caracterizada como “de cura dupla” se contiver um ou mais sistemas iniciadores que permitam que a composição seja curada ou por radiação, ou sem radiação por uma reação redox, isto é, por um mecanismo de autocura.

[055] “Curável por radiação” significa que o componente (ou a composição, conforme o caso) pode ser curada pela aplicação de radiação, de preferência radiação eletromagnética com um comprimento de onda no espectro da luz visível, sob

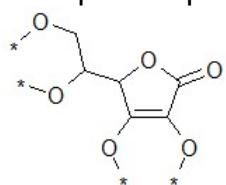
condições ambientes e dentro de um período de tempo razoável (por exemplo, durante cerca de 60, 30 ou 10 segundos).

[056] Um “derivado” ou “análogo estrutural” é um composto químico que exibe uma estrutura química que tem uma relação muito próxima do composto de referência correspondente e que contém todos os elementos estruturais apresentados pelo composto de referência correspondente, porém que tem pequenas modificações, como portar grupos químicos adicionais como, por exemplo, porções de alquila, Br, Cl ou F, ou não portar grupos químicos como, por exemplo, porções de alquila em comparação aos compostos de referência correspondente. Ou seja, um derivado é um análogo estrutural do composto de referência. Um derivado de um composto químico é um composto que comprehende a estrutura química do dito composto químico. Outro exemplo de um derivado é um sal formado por um composto químico, por exemplo em uma reação ácido-base.

[057] Os exemplos a seguir podem ilustrar isso: tetrametil-bisfenol A, que porta quatro grupos metila adicionais em relação ao composto de referência bisfenol A, e bisfenol F que não porta dois grupos metila adicionais em relação ao composto de referência bisfenol A, são derivados de bisfenol A dentro do significado desta definição.

[058] O componente (ou componentes) que comprehende uma determinada porção química pode ser frequentemente classificado como derivados ou análogos estruturais daquela porção química.

[059] Um componente que comprehende uma “porção de ácido ascórbico” é um componente que comprehende o seguinte elemento estrutural:



no qual o símbolo “ * ” indica uma conexão a outra porção química ou átomo.

[060] O termo “luz visível” é usado para se referir à luz que tem um comprimento de onda de 400 a 800 nanômetros (nm).

[061] “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 90 a 110 kPa (de 900 a 1100 mbar), uma temperatura de -10 a 60°C e uma umidade relativa de 10 a 100%. No laboratório, as condições ambientes são ajustadas para 23°C e 101,3 kPa (1.013 mbar). No campo ortodôntico e dental, as condições ambientes são razoavelmente compreendidas como pressão de 95 a 105 kPa (de 950 a 1050 mbar), temperatura de 15 a 40°C e umidade relativa de 20 a 80%.

[062] Uma composição é “essencialmente ou substancialmente isenta de” um determinado componente no significado da invenção se a composição ou solução não contiver o dito componente como uma característica essencial. Dessa forma, o dito componente não é adicionado intencionalmente à composição como tal ou em combinação com outros componentes ou ingrediente de outros componentes. Uma composição que é essencialmente isenta de um determinado componente normalmente contém o componente em uma quantidade menor que cerca de 1% em peso ou menor que cerca de 0,1% em peso ou menor que cerca de 0,01% em peso em relação à composição total. Idealmente, a composição ou solução 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.

[063] “Compreendem” inclui os termos “contêm”, “consiste essencialmente em” e “consiste em”. 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 as variações do mesmo não têm um significado limitador no modo em que esses termos aparecem na descrição e 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.).

[064] 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.).

[065] Exceto onde indicado em contrário, todos os números que expressam quantidades de ingredientes, medidas de propriedades, como descritas abaixo e assim por diante, usados no presente relatório descritivo e nas reivindicações, devem ser entendidos como sendo modificados em todas as ocorrências pelo termo “cerca de”.

Descrição Detalhada

[066] Iniciadores redox descritos na técnica anterior são, tipicamente, sistemas baseados em peróxido-amina, peróxido/hidroperóxido-tioureia, persulfato-ácido ascórbico e ácido barbitúrico-peróxido-cobre-cloreto (denominado sistema de Bredereck).

[067] No entanto, a maioria desses sistemas não funciona eficientemente sob condições ácidas e pode levar a uma cura insuficiente e, portanto, não podem ser usados para a formulação de composições autoadesivas ou adesivos de autocura.

[068] Além disso, sistemas iniciadores redox frequentemente não geram propriedades mecânicas comparáveis àquelas dos sistemas fotoiniciados. Essas desvantagens são evitadas com os sistemas e as composições descritos no presente texto. Esses materiais curam com eficiência mesmo sob condições ácidas, permitindo, assim, a formulação de composições autoadesivas com adesão aprimorada à dentina e ao esmalte e propriedades mecânicas comparáveis àquelas que podem ser obtidas com o uso de um fotoiniciador ou de um sistema fotoiniciador.

[069] Em contraste com os sistemas iniciadores redox do estado da técnica, o sistema iniciador redox descrito no presente texto permite o endurecimento de componentes não-saturados como, por exemplo, um ou mais (met)acrilatos, por meio de polimerização radicalar livre sob condições ácidas. O mesmo proporciona uma cura eficiente conforme indicado por propriedades mecânicas satisfatórias (por exemplo, resistência à flexão) e também promove adesão ao esmalte e à dentina. Portanto, esse sistema iniciador é bastante útil para o desenvolvimento de composições autoadesiva autocuráveis, inclusive materiais de obturação e vedação autoadesivos e autocuráveis.

[070] Dessa forma, a composição e o kit de partes descritos no presente texto são adequados para se alcançar ao menos um dos objetivos acima mencionados, por exemplo, fornecer uma composição dental com dois componentes autocondicionantes, autoadesiva, opcionalmente com cura dupla e que tem boas propriedades adesivas, especialmente em relação às superfícies de dentina.

[071] A composição e o kit de partes descritos no presente texto é também adequado para adesão a cerâmicas de alta resistência, como zircônia ou alumina, cerâmicas de vidro, materiais compósitos e metais preciosos (por exemplo Au) e não preciosos (por exemplo Ti) e suas respectivas ligas.

[072] Descobriu-se que a composição e o kit de partes descrito no presente texto é capaz de ligar-se às superfícies desses materiais mesmo sem uma etapa de pré-tratamento químico (como tratamento com primers de silanos, zircônia e/ou metal).

[073] Se for desejado, entretanto, uma etapa de pré-tratamento químico pode ser aplicada se caso seja necessária uma força de adesão ainda maior.

[074] O ácido ascórbico e muitos dos análogos estruturais dos mesmos são conhecidos por serem propensos à degradação ou descoloração ao longo do tempo. Dessa forma, a fim de assegurar que mesmo no final do prazo de validade, uma

quantidade suficiente de ácido ascórbico “ativo” esteja presente, o ácido ascórbico é frequentemente usado em excesso. Entretanto, isso é frequentemente não desejado e pode influenciar a estética geral da composição curada.

[075] Constatou-se, também, que com o uso do estabilizante (ou estabilizantes) descrito no presente texto, a quantidade (em relação a mol) do componente que compreende a porção de ácido ascórbico pode ser mantida baixa sem afetar o desempenho geral do sistema em um grau que não é desejado.

[076] A invenção descrita no presente texto permite a formulação de um kit estável de armazenamento de partes, isto é, as composições contidas nas respectivas partes permanecem “ativas” mesmo se armazenadas a temperaturas elevadas (por exemplo, a cerca de 50°C) durante algumas semanas. A composição obtida durante a combinação das respectivas partes ainda endurece dentro do período de tempo desejado, e a composição endurecida ainda mostra as propriedades físicas desejadas (por exemplo, propriedades mecânicas, desempenho de adesão, estética).

[077] As composições contidas na Parte A ou na Parte B do kit de partes descrito no presente texto podem estar em forma de pasta ou líquida. Assim, o kit de partes pode ser fornecido como a forma de uma formulação de pasta/pasta, pasta/líquido ou líquido/líquido.

[078] A composição contida na Parte A pode ser tipicamente caracterizada por ao menos uma, mais de uma ou todas as características apresentadas a seguir:

ser uma pasta ou um líquido;

valor de pH mediante o contato a água, de 3 a 10 ou de 3 a 8;

estável para armazenamento durante, ao menos, 3 semanas a 50°C.

[079] Constatou-se que a estabilidade em armazenamento pode ser adicionalmente aprimorada, se a Parte A que contém o componente com a porção de ácido ascórbico e o estabilizante tem um valor de pH próximo a neutro.

[080] A composição contida na Parte B pode ser tipicamente caracterizada por ao menos uma, mais de uma ou todas as características apresentadas a seguir:

- ser uma pasta ou um líquido
- ter um valor de pH mediante o contato com papel úmido sensível a pH: abaixo de 6 ou abaixo de 4 ou abaixo de 2.

[081] Além de estabilidade de armazenamento suficiente, a composição obtida pela mistura das composições contidas na Parte A e na Parte B do kit de partes descrito no presente texto é autocondicionante e/ou autoadesiva. Isto é, a composição adere às superfícies dentárias sem um pré-tratamento com o uso, por exemplo, de um desbastador e/ou um sistema de ligação.

[082] Além da característica autoadesiva, a composição possui, tipicamente, boas propriedades mecânicas gerais.

[083] A composição obtida mediante a mistura das composições contidas na Parte A e na Parte B do kit de partes descrito no presente texto pode ser tipicamente caracterizada por ao menos uma, mais de uma ou todas as seguintes características antes do endurecimento:

valor de pH, se colocado em contato com o papel único sensível a pH: abaixo de 7 imediatamente após a mistura,

viscosidade: de 0,01 a 1.000 Pa*s medida a 23°C.

[084] A composição obtida mediante a mistura das composições contidas na Parte A e na Parte B do kit de partes descrito no presente texto pode ser tipicamente caracterizada por ao menos uma, mais de uma ou todas as seguintes características após a cura:

Resistência à flexão determinada de acordo com a ISO 4049:2009 a ao menos 50 MPa, ou ao menos 70 MPa, ou ao menos 90 MPa;

Adesão à dentina determinada de acordo com o teste de força de colagem sob cisalhamento (consultar parte experimental): ao menos 5 MPa ou ao menos 7 MPa, ou ao menos 9 MPa;

Adesão ao esmalte determinada de acordo com o teste de força de colagem sob cisalhamento (consultar parte experimental): ao menos 5 MPa ou ao menos 7 MPa, ou ao menos 9 MPa.

[085] Dependendo do uso pretendido, a viscosidade da composição é tipicamente ajustada.

[086] Caso a composição seja usada como um compósito de um vedante de fissura dental ou material fluxível dental, as viscosidades adequadas incluem, por exemplo, de 1 a 150 Pa*s, ou de 10 a 120 Pa*s (23°C; taxa de cisalhamento: 100 1/s).

[087] Se for desejado, a viscosidade pode ser determinada conforme descrito na seção de Exemplos.

[088] A composição pode ser curada em um período de tempo aceitável pelo sistema iniciador redox contido na mesma, por exemplo dentro de menos que 300 segundos (s), ou menos que 180 s, ou menos que 120 s, a uma temperatura de 37°C.

[089] O valor de pH das pastas individuais ou da composição misturada pode ser determinado mediante o uso de papel sensível a pH umedecido.

[090] A composição descrita no presente texto é tipicamente fornecida como um kit de partes que contém uma Parte A e uma Parte B. Além dessas partes, tipicamente é incluída uma instrução de uso que contém sugestões de como usar o kit de partes e aplicar a composição obtida combinando-se as composições contidas nas partes individuais.

[091] A composição obtida combinando-se a Parte A e a Parte B contidas nas partes individuais comprehende:

um componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido ascórbico,

um estabilizante (ou estabilizantes),

um peróxido orgânico (ou peróxidos orgânicos),

um componente de metal de transição (ou componentes de metal de transição),

um componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) sem porções ácidas,

um componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) com porções ácidas,

opcionalmente, uma carga (ou cargas),

opcionalmente, um fotoiniciador, e

opcionalmente, um aditivo (ou aditivos),

sendo que os componentes respectivos são conforme descrito no presente texto.

[092] A Parte A do kit de partes descrito no presente texto contém um componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido ascórbico, como sais e ésteres de ácido ascórbico, éteres, cetais ou acetais.

[093] Os sais adequados incluem os sais de metal alcalino e de metal alcalino-terroso, como Na, K, Ca e misturas dos mesmos.

[094] Os ésteres de ácido ascórbico incluem aqueles que são formados mediante a reação de uma das funções hidroxila do ácido ascórbico com um ácido carboxílico, em particular o C₂ a C₃₀ ácido carboxílico.

[095] Os exemplos adequados de C₂ a C₃₀ ácidos carboxílicos incluem os ácidos graxos, como ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido beênico, ácido lignocérgico, ácido cerótico, ácido miristoléico, ácido palmitoléico, ácido sapiênico, ácido oléico, ácido

elaídico, ácido vacênico, ácido linoléico, ácido linoelaídico, ácido α -linolênico, ácido araquidônico, ácido eicosapentaenóico, ácido erúcico e ácido docosaeaxenóico.

[096] Em particular, são preferenciais aqueles componentes que contêm porção de ácido ascórbico que possam ser facilmente dissolvidos ou misturados com a matriz de resina restante que compreende componentes polimerizáveis sem porções ácidas.

[097] Ou seja, o uso de um componente que contém uma porção de ácido ascórbico que tem adicionalmente uma porção hidrofóbica pode ser preferencial. As porções hidrofóbicas adequadas incluem resíduos alifáticos saturados e insaturados (por exemplo, de C₂ a C₃₀ ou de C₁₂ a C₃₀). Esses derivados de ácido ascórbico também podem funcionar como substâncias de superfície ativa (substâncias que têm uma então chamada “estrutura com cabeça/cauda”).

[098] São particularmente preferenciais o palmitato de ascorbila, estearato de ascorbila, misturas e sais dos mesmos.

[099] O componente que compreende uma porção de ácido ascórbico está tipicamente presente nas seguintes quantidades em relação ao peso total da composição:

- Limite inferior: ao menos 0,01% em peso ou ao menos 0,05% em peso, ou ao menos 0,1% em peso;
- Limite superior: máximo de 5% em peso, ou máximo de 3% em peso, ou máximo de 1% em peso;
- Faixa: de 0,01% em peso a 5% em peso, ou de 0,05% em peso a 3% em peso, ou de 0,1% em peso a 1% em peso.

[0100] Caso a quantidade do componente que compreende o ácido ascórbico seja muito alta, o tempo de endurecimento da composição pode ser muito rápido.

[0101] Caso a quantidade do componente que compreende o ácido ascórbico seja muito baixa, o tempo de endurecimento da composição pode ser muito lento.

[0102] O kit de partes descrito no presente texto contendo um sistema iniciador compreende um ou mais estabilizantes. Em geral, podem ser usados todos os estabilizantes que são adequados para se alcançar um ou mais dentre os objetivos identificados acima.

[0103] Caso o estabilizante seja usado em uma formulação dental ou ortodôntica, o estabilizante deve ser aceitável do ponto de vista toxicológico.

[0104] O estabilizante (ou estabilizantes) está contido na parte do kit de partes que contém o componente que compreende a porção de ácido ascórbico.

[0105] Em particular, constatou-se que o estabilizante (ou estabilizantes) selecionado dentre sulfito (ou sulfitos), fosfato (ou fosfatos) e misturas dos mesmos são úteis.

[0106] Ocasionalmente, um estabilizante orgânico (ou estabilizantes orgânicos), ou seja, um estabilizante (ou estabilizantes) que não é um sal, é preferencial. Sem se ater a uma teoria específica, acredita-se que a solubilidade do estabilizante na composição e/ou os valores de pK do estabilizante precisa ser considerada.

[0107] O uso de um estabilizante com alta solubilidade é, algumas vezes, preferencial. O uso de menos estabilizantes ácidos também é, algumas vezes, preferencial.

[0108] Constatou-se que o efeito estabilizante de sulfato orgânico ou de estabilizantes de fosfato orgânico é, algumas vezes, melhor que aqueles de estabilizantes de sulfato inorgânicos ou de fosfato inorgânico.

[0109] De acordo com uma modalidade, o estabilizante (ou estabilizantes) pode ser caracterizado por pelo menos um dentre os seguintes recursos:

- peso molecular: de 80 a 600 ou de 120 a 350 g/mol;
- ser um líquido a 23°C.

[0110] O estabilizante (ou estabilizantes) está presente, tipicamente, nas seguintes quantidades:

- Quantidade inferior: ao menos 0,01 ou ao menos 0,05 ou ao menos 5% em peso;
- Limite superior: até 5 ou até 3 ou até 1% em peso;
- Faixa: de 0,01 a 5% em peso ou de 0,05 a 3% em peso, ou de 0,1 a 1% em peso;

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

[0111] De acordo com uma modalidade, a razão entre o componente (ou componentes) que compreende a porção de ácido ascórbico e o estabilizante (ou estabilizantes) na Parte A do kit de partes está tipicamente em uma faixa de 1: 5 a 5: 1 ou de 1: 2 a 2: 1 em relação a mol.

[0112] De acordo com uma modalidade, o estabilizante (ou estabilizantes) é usado em excesso acima do componente (ou componentes) que compreende a porção de ácido ascórbico em relação a mol.

[0113] O uso de um excesso de estabilizante pode, algumas vezes, ser benéfico para estabilizar o sistema contra oxigênio que pode migrar através do sistema de embalagem durante o armazenamento do kit de partes.

[0114] Os exemplos de sulfito inorgânico incluem sulfito de lítio, sulfito de sódio, sulfito de potássio, sulfito de cálcio, bissulfito de sódio e misturas dos mesmos.

[0115] Os exemplos de sulfitos orgânicos incluem sulfitos diarila ou arila (por exemplo, de C1 a C12) sulfitos (por exemplo, sulfato dietílico, sulfato di-n-propílico, sulfato di-isopropílico, sulfato de glicol, sulfato de 1,3 propileno), dialilsulfitos e misturas dos mesmos.

[0116] As misturas de sulfitos orgânicos e inorgânicos também podem ser usadas, caso desejado.

[0117] Os exemplos de fosfato inorgânico (ou fosfatos inorgânicos) incluem hipofosfato de cálcio, fosfato de sódio e misturas dos mesmos.

[0118] Exemplos de fosfato orgânico (ou fosfatos orgânicos) incluem fosfatos dialquila ou arila (por exemplo, de C1 a C40), (por exemplo, dietilfosfato, dibutilfosfato, di-iso-propilfosfato, di-n-propilfosfato, tri-fenilfosfato, tri-alilfosfato) e misturas dos mesmos.

[0119] As misturas de fosfatos orgânicos e inorgânicos também podem ser usadas, caso desejado.

[0120] As misturas de sulfitos e/ou fosfatos orgânicos e inorgânicos também podem ser usadas, caso desejado.

[0121] De acordo com uma modalidade, o uso de estabilizantes selecionados dentre sulfitos orgânicos, fosfatos orgânicos e misturas dos mesmos é preferencial.

[0122] A Parte B do kit de partes descrito no presente texto contém um ou mais componentes de metal de transição.

[0123] O componente de metal de transição (ou componentes de metal de transição) adequado inclui sal orgânico e/ou inorgânico (ou sais orgânicos e/ou inorgânicos) de titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre e/ou zinco, sendo que cobre e ferro são às vezes preferenciais.

[0124] Sais úteis incluem acetatos, cloretos, sulfatos, benzoatos, acetil acetonatos, naftenatos, carboxilatos, complexos bis(1-fenilpentam-1,3-diona), salicilatos, complexos com ácido etilenodiamina tetra-acético de quaisquer dos metais de transição e misturas dos mesmos.

[0125] De acordo com uma modalidade, o componente de metal de transição está em um estágio de oxidação, o que permite que o componente seja reduzido. Estágios úteis da oxidação incluem +2, +3, +4, +5, +6 e +7, conforme aplicável.

[0126] Componentes de cobre são por vezes preferenciais. O estágio de oxidação do cobre no um ou mais componentes de cobre é, de preferência, +1 ou +2.

[0127] Exemplos típicos de um ou mais componentes de cobre que podem ser usados incluem sais e complexos de cobre incluindo acetato de cobre, cloreto de cobre, benzoato de cobre, acetil acetonato de cobre, naftenato de cobre, carboxilatos de cobre, complexos de cobre bis(1-fenilpentam-1,3-diona) (procetonato de cobre), salicilato de cobre, complexos de cobre com tioureia, ácido etilenodiaminotetracético e/ou misturas dos mesmos. Os compostos de cobre podem ser usados em forma hidratada ou livre de água. Acetato de cobre é especialmente preferencial.

[0128] A quantidade de componente de metal de transição que pode ser usada não é particularmente limitada. O sal do metal de transição deve ser usado em uma quantidade suficiente para alcançar o propósito pretendido.

[0129] Os um ou mais componentes de metal de transição estão tipicamente presentes nas seguintes quantidades:

- Limite inferior: ao menos 0,00001% em peso ou ao menos 0,0001% em peso, ou ao menos 0,001% em peso;

- Limite superior: máximo de 3% em peso, ou máximo de 2% em peso, ou máximo de 1,5% em peso;

- Faixa: de 0,00001% em peso a 3% em peso, ou de 0,0001% em peso a 2% em peso, ou de 0,001% em peso a 1,5% em peso.

% em peso em relação ao peso total da composição, obtido mediante a combinação das composições contidas na Parte A e na Parte B do kit de partes. Se a quantidade de componente de metal de transição usada for muito alta, o tempo de endurecimento da composição pode ser rápido demais.

[0130] Se a quantidade de componente de metal de transição usada for muito baixa, o tempo de endurecimento da composição pode ser lento demais, e a adesão pode ser reduzida.

[0131] Geralmente todos dentre o um ou mais peróxidos orgânicos podem ser usados, se forem adequados à obtenção do resultado desejado.

[0132] Em contraste com os peróxidos inorgânicos, o um ou mais peróxidos orgânicos não compreendem metais ou íons de metal. Dessa forma, os peróxidos orgânicos tipicamente compreendem apenas C, O, H e, opcionalmente, halogênios (por exemplo F, Cl, Br). Os peróxidos orgânicos que podem ser usados incluem um ou mais di-peróxidos e hidroperóxidos.

[0133] De acordo com uma modalidade, o peróxido orgânico é usado em excesso em relação ao peso do componente que compreende a porção de ácido ascórbico.

[0134] De acordo com uma modalidade, o peróxido orgânico é um diperóxido, de preferência, um diperóxido que compreende a porção R₁-O-O-R₂-O-O-R₃, na qual R₁ e R₃ são selecionados independentemente dentre H, alquila (por exemplo, de C₁ a C₆), alquila ramificada (por exemplo, de C₁ a C₆), cicloalquila (por exemplo, de C₅ a C₁₀), alquilarila (por exemplo, de C₇ a C₁₂) ou arila (por exemplo, de C₆ a C₁₀) e R₂ que é selecionado dentre alquila (por exemplo, de C₁ a C₆) ou alquila ramificada (por exemplo, de C₁ a C₆).

[0135] Exemplos de diperóxidos orgânicos adequados incluem 2,2-di-(terc-butilperóxi)-butano e 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperóxi)-hexano e misturas dos mesmos.

[0136] De acordo com outra modalidade, o peróxido orgânico é um hidroperóxido, em particular um hidroperóxido que compreende a porção estrutural



na qual R é (por exemplo, de C₁ a C₂₀) alquila, (por exemplo, de C₃ a C₂₀) alquila ramificada (por exemplo, de C₆ a C₁₂) cicloalquila, (por exemplo, de C₇ a C₂₀) alquilarila ou (por exemplo, de C₆ a C₁₂) arila.

[0137] Exemplos de hidroperóxidos orgânicos adequados incluem hidroperóxido de t-butila, hidroperóxido de t-amila, hidroperóxido de p-diisopropilbenzeno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de p-metano, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutila e misturas dos mesmos.

[0138] Outros peróxidos que são frequentemente descritos na literatura são peróxido de cetona (ou peróxidos de cetona), peróxido de diacila (ou peróxidos de diacila), peróxido de dialquila (ou peróxidos de dialquila), peroxicetal (peroxicetais), peroxiéster (ou peroxiésteres) e peroxidicarbonato (ou peroxidicarbonatos).

[0139] Os exemplos de peróxidos de cetona incluem peróxido de metil etil cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de metil ciclo-hexanona e peróxido de ciclo-hexanona.

[0140] Os exexemplos de peroxiésteres incluem alfa-cumilperoxineodecanoato, peroxyipivarato de t-butila, peroxineodecanoato de t-butila, hexanoato de 2,2,4-trimetilpentilperoxi-2-etila, hexanoato de t-amilperoxi-2-etila, hexanoato de t-butilperoxi-2-etil, di-t-butilperoxi isoftalato, di-t-butilperoxi hexahidrotereftalato, t-butilperoxi-3,3,5-trimetil-hexanoato, t-butilperoxi acetato, t-butilperoxi benzoato e ácido t-butilperoximaleico.

[0141] Exemplos de peroxidicarbonatos incluem di-3- metóxi peroxidicarbonato, di-2-etyl-hexil peroxidicarbonato, bis(4-t-butilcicloexil)peroxidicarbonato, diisopropil-1-peróxi-dicarbonato, di-n-propil peroxidicarbonato, di-2-etoxietil-peroxidicarbonato e peroxidicarbonato de dialila.

[0142] Exemplos de peróxidos de diacila incluem peróxido de acetila, peróxido de benzoíla, peróxido de decanoíla, peróxido de 3,3,5-trimetil hexanoíla, peróxido de 2,4-diclorobenzoíla e peróxido de lauroíla.

[0143] Exemplos de peróxidos de dialquila incluem peróxido de di-t-butila, peróxido de dicumila, peróxido de t-butilcumila, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno e 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-3-hexano.

[0144] Exemplos de peroxicetais incluem 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilcicloexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)cicloexano, 2,2-bis(t-butilperoxi)butano, 2,2-bis(t-butilperoxi)octano e ácido 4,4-bis(t-butilperoxi)valérico-n-butiléster.

[0145] Um ou mais peróxidos orgânicos estão tipicamente presentes nas seguintes quantidades:

- Limite inferior: ao menos 0,01% em peso ou ao menos 0,05% em peso, ou ao menos 0,1% em peso;
- Limite superior: máximo de 5% em peso, ou máximo de 4% em peso, ou máximo de 3% em peso;
- Faixa: de 0,01% em peso a 5% em peso, ou de 0,05% em peso a 4% em peso, ou de 0,1% em peso a 3% em peso.

% em peso se refere ao peso da composição total.

[0146] Se a quantidade do um ou mais peróxidos orgânicos for alta demais, o tempo de endurecimento da composição pode ser rápido demais.

[0147] Se a quantidade do um ou mais peróxidos orgânicos for baixa demais, o tempo de endurecimento da composição pode ser lento demais.

[0148] Além do sistema iniciador redox descrito que compreende um componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido ascórbico, estabilizante (ou estabilizantes), componente de metal de transição (ou componentes de metal de transição) e peróxido orgânico (ou peróxidos orgânicos), o kit de partes

descrito no presente texto também pode compreender adicionalmente um fotoiniciador ou um sistema de fotoiniciador.

[0149] A natureza do fotoiniciador opcional não é particularmente limitada, a menos que o propósito ao qual se destina não seja negativamente afetado.

[0150] Incorporando-se um sistema fotoiniciador, é obtida uma composição que pode ser caracterizada como “de cura dupla”, ou seja, contém um sistema iniciador redox que é adequado para endurecer a composição sem radiação (“cura no escuro” ou “autocura”) e um sistema fotoiniciador que é adequado para endurecer a composição mediante a aplicação de radiação (“cura por luz”).

[0151] Os sistemas fotoiniciadores adequados para polimerização de radical são geralmente conhecidos pelo versado na técnica que lida com materiais dentários. Os fotoiniciadores típicos compreendem uma combinação de um agente sensibilizante e um agente redutor, que é frequentemente denominado como um sistema fotoiniciador.

[0152] Como agente sensibilizador, são preferenciais aqueles que possam polimerizar o um ou mais monômeros polimerizáveis mediante a ação de uma luz visível tendo um comprimento de onda de 390 nm a 830 nm.

[0153] Os agentes sensibilizantes adequados contêm frequentemente uma porção de alfa-di-ceto.

[0154] Exemplos dos mesmos incluem canforquinona, benzila, diacetila, benzil dimetil cetal, benzil dietil cetal, benzil di(2-metoxietil) cetal, 4,4,'-dimetilbenzil dimetil cetal, antraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-cloroantraquinona, 1,2-benzantraquinona, 1-hidroxi-antra-quinona, 1-metil-antraquinona, 2-etilantraquinona, 1-bromoantraquinona, tio-xantona, 2-isopropil tioxantona, 2-nitrotioxantona, 2-metil tioxantona, 2,4-dimetil tioxantona, 2,4-dietil tioxantona, 2,4-diisopropil tio-xantona, 2- cloro-7-trifluorometil tioxantona, tioxantona-10,10-dióxido, tio-xantona-10-óxido, éter metílico de benzoína,

éter etílico de benzoína, éter isopropílico, éter isobutílico de benzoína, benzofenona, bis(4-dimetil-amino-fenil)cetona, 4,4,'-bisdiethylamino-benzophenona.

[0155] Como agente redutor, são geralmente usadas as aminas terciárias e similares. Exemplos adequados das aminas terciárias incluem N,N-dimetil-p-toluidina, metacrilato de N,N-dimetil-aminoetila, trietanolamino, 4-dimetilaminobenzoato de metila, 4-dimetilaminobenzoato de etila, metildifenilamina e 4-dimetilaminobenzoato de isoamila. Como outros agentes redutores, também podem ser usados os derivados de sulfinato de sódio e os compostos organometálicos. Esses compostos podem ser usados por si sós ou em misturas.

[0156] Além disso, sistemas iniciadores de fotopolimerização ternários, que consistem em um sensibilizador, um doador de elétron e um sal de ônio, conforme descrito nos documentos n^{os} US 6.187.833, US 6.025.406, US 6.043.295, US 5.998.495, US 6.084.004, US 5.545.676 e WO 2009151957, bem como no pedido de patente n° de série US 10/050218, podem ser usados e estão aqui incluídos a título de referência.

[0157] No sistema fotoiniciador ternário, o primeiro componente é um sal de iodônio, isto é, um sal de diariiodônio.

[0158] O sal de iodônio é, de preferência, solúvel no monômero e estável para armazenamento (isto é, não promove polimerização espontaneamente) quando dissolvido no mesmo na presença do sensibilizante e doador. Consequentemente, a seleção de um sal de iodônio em particular pode depender, até certo ponto, do monômero, polímero ou oligômero, sensibilizante e doador em particular escolhido. Os sais de iodônio adequados são descritos em US 3.729.313, US 3.741.769, US 3.808.006, US 4.250.053 e US 4.394.403, estando as descrições do sal de iodônio aqui incorporadas a título de referência. O sal de iodônio pode ser um sal simples (por exemplo, contendo um ânion como Cl⁻, Br⁻, I⁻ ou C₄H₅ SO₃⁻), ou um sal de complexo metálico (por exemplo, contendo SbF₅OH⁻ ou AsF₆⁻). Misturas de sais de

iodônio podem ser usadas, desejado. Os sais de iodônio preferenciais incluem sais de difeniliodônio como cloreto de difeniliodônio, hexafluorofosfato de difeniliodônio e tetrafluoroborato de difeniliodônio.

[0159] O segundo componente em um sistema fotoiniciador ternário é um sensibilizante. O sensibilizante é desejavelmente solúvel no monômero e capaz de absorver luz em qualquer ponto da faixa de comprimentos de onda de maior que 400 a 1.200 nanômetros, com mais preferência maior que 400 a 700 nanômetros, e com a máxima preferência maior que 400 a de 600 nanômetros. O sensibilizante pode, também, ser capaz de sensibilizar 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-s-triazina, com o uso do procedimento de teste descrito na patente US n° 3.729.313, que é aqui incorporada, por referência. De preferência, além de ser aprovado nesse teste, um sensibilizante é também selecionado com base em parte nas considerações de estabilidade de prazo de validade. Consequentemente, a seleção de um sensibilizante em particular pode depender, até certo ponto, do monômero, oligômero ou polímero, sal de iodônio e doador específico escolhido.

[0160] Sensibilizantes adequados podem incluir compostos das seguintes categorias: cetonas, corantes de cumarina (por exemplo, cetocumarinas), corantes de xanteno, corantes de acridina, corantes de tiazol, corantes de tiazina, corantes de oxazina, corantes de azina, corantes de aminocetona, porfirinas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos de aminoestiril cetona p-substituídos, aminotriaril metanos, merocianinas, corantes de esquarílio e corantes de piridínio. Cetonas (por exemplo, monocetonas ou alfa-dicetonas), cetocumarinas, aminoarilcetonas e compostos de aminoestiril cetona p-substituídos são sensibilizantes preferenciais. Para aplicações que requeiram cura profunda (por exemplo, cura de compósitos com alta carga), é preferencial empregar sensibilizantes com um coeficiente de extinção abaixo de cerca de 1000, com mais preferência abaixo de cerca de 100, no comprimento de onda desejado de irradiação para fotopolimerização.

Alternativamente, corantes que apresentam redução na absorção da luz no comprimento de onda de excitação mediante irradiação podem ser usados.

[0161] Por exemplo, uma classe preferencial de sensibilizantes de cetona tem a fórmula: ACO(X)_b B, onde X é CO ou CR⁵R⁶, onde R⁵ e R⁶ podem ser iguais ou diferentes, e podem ser hidrogênio, alquila, alcarila ou aralquila, b é zero ou um, e A e B são diferentes e podem ser substituídos (tendo um ou mais substituintes não interferentes), podem ser iguais ou grupos arila, alquila, alcarila ou aralquila não substituídos, ou A e B juntos podem formar uma estrutura cíclica que pode ser um anel cicloalifático, aromático, heteroaromático ou aromático fundido, substituído ou não substituído.

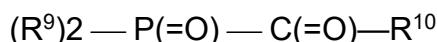
[0162] Cetonas adequadas da fórmula acima incluem monocetonas (b=0) como 2,2-, 4,4- ou 2,4-di-hidroxibenzofenona, di-2-piridil cetona, di-2-furanil cetona, di-2-tiofenil cetona, benzoína, fluorenona, calcona, cetona de Michler, 2-fluoro-9-fluorenona, 2-clorotioxantona, acetofenona, benzofenona, 1- ou 2-acetonaftona, 9-acetilantraceno, 2-, 3- ou 9-acetilfenantreno, 4-acetilbifenila, propiofenona, n-butirofenona, valerofenona, 2-, 3- ou 4-acetylpiridina, 3-acetilcumarina e similares. Dicetonas adequadas incluem aralquildicetonas como antraquinona, fenantrenoquinona, o-, m- e p-diacetilbenzeno, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- e 1,8-diacetilnaftaleno, 1,5-, 1,8- e 9,10-diacetilantraceno e similares. As alfa-dicetonas adequadas (b=1 e X=CO) incluem 2,3-butanodiona, 2,3-pantanodiona, 2,3-hexanodiona, 3,4-hexanodiona, 2,3-heptanodiona, 3,4-heptanodiona, 2,3-octanodiona, 4,5-octanodiona, benzila, 2,2'- 3 3' e 4,4'-di-hidroxilbenzila, furila, di-3,3'-indoliletanodiona, 2,3-bornanodiona (canforquinona), biacetila, 1,2-cicloexanodiona, 1,2-naftaquinona e similares.

[0163] O terceiro componente de um sistema iniciador ternário é um doador. Doadores preferenciais incluem, por exemplo, aminas (incluindo aminoaldeídos e aminossilanos), amidas (incluindo fosforamidas), éteres (incluindo tioéteres), ureias

(incluindo tioureias), ferroceno, ácidos sulfínicos e seus sais, sais de ferrocianeto, ácido ascórbico e seus sais, ácido ditiocarbâmico e seus sais, sais de xantatos, sais de ácido etilenodiamino tetra-acético e sais de ácido tetrafenilborônico. O doador pode ser não substituído ou substituído com um ou mais substituintes não interferentes. Doadores particularmente preferenciais contêm um átomo doador de elétron como um átomo de nitrogênio, oxigênio, fósforo ou enxofre, e um átomo de hidrogênio que pode ser abstraído, ligado a um átomo alfa de carbono ou silício ao átomo doador de elétron. Uma ampla variedade de doadores é revelada na US 5.545.676, que é incorporada na presente invenção por referência.

[0164] Alternativamente, iniciadores de radical livre úteis na invenção incluem a classe de óxidos de acilfosfina e óxidos de bisacilfosfina.

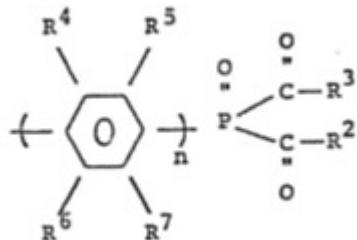
[0165] Os óxidos de acilfosfina adequados podem ser descritos pela fórmula geral:



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 alquíleno ou feníleno tendo de 2 a 6 átomos de carbono.

[0166] Os óxidos de acilfosfina preferenciais são aqueles nos quais os grupos R^9 e R^{10} são fenila ou fenila substituída por alquila inferior ou alcóxi inferior. Por “alquila inferior” e “alcoxi inferior” entende-se aqueles grupos tendo de 1 a 4 átomos de carbono. Exemplos podem também ser encontrados, por exemplo na patente US n°. 4,737,593.

[0167] Os óxidos de bisacilfosfina adequados podem ser descritos pela fórmula geral:



sendo que n é 1 ou 2, e R⁴, R⁵, R⁶ e R⁷ são H, alquila C1-4, alcoxila C1-4, F, Cl ou Br; R² e R³, que são iguais ou diferentes, correspondem a um radical ciclo-hexila, ciclopentila, fenila, naftila, ou bifenilila, um radical ciclopentila, ciclo-hexila, fenila, naftila, ou bifenilila substituído por F, Cl, Br, I, alquila C1-4 e/ou alcoxila C1-4, ou um anel heterocíclico de 5 ou 6 membros contendo S ou N; ou R² e R³ são unidos para formar um anel contendo de 4 a 10 átomos de carbono e sendo opcionalmente substituídos por 1 a 6 radicais de C1 a C4 alquila.

[0168] Exemplos adicionais incluem: óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)fenilfosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-2,5-dimetilfenilfosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-4-etoxi-fenil-fosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-4-bifenililfosfina, óxido de bis-(2,6-dicloro-benzoil)-4-propilfenilfosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-2-naftilfosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-1-naptifosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-4-clorofenil-fosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-2,4-dimetoxi-fenilfosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)decifosfina, óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-4-octilfenilfosfina, óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-2,5-dimetil-fenilfosfina, óxido de bis-(2,6-dimetoxi-benzoil)fenilfosfina, óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-2,5-dimetilfenilfosfina, óxido de bis-(2,6-dicloro-3,4,5-trimetoxi-benzoil)-2,5-dimetilfenilfosfina, óxido de bis-(2,6-dicloro-3,4,5-trimetoxi-benzoil)-4-etoxifenilfosfina, óxido de bis-(2-metil-1-naftoil)-2,5-dimetilfenilfosfina, óxido de bis-(2-metil-1-naftoil)-4-bifenilil-fosfina, óxido de bis-(2-metil-1-naftoil)-4-etoxifenilfosfina, óxido de bis-(2-metil-1-naftoil)-2-naftilfosfina,

óxido de bis-(2-metil-1-naftoil)-4-propilfenilfosfina, bis-(2-metil-1-naftoil)-2,5-dimetilfosfina óxido, bis-(2-metoxi-1-naftoil)-4-etoxifenilfosfina óxido, óxido de bis-(2-metoxi-1-naftoil)-4-bifenilil-fosfina, óxido de bis-(2-metoxi-1-naftoil)-2-naftilfosfina e óxido de bis-(2-cloro-1-naftoil)-2,5-dimetilfenilfosfina.

[0169] O óxido de acilfosfina óxido de bis(2,4,6-trimetil benzoil)fenil fosfina (IRGACURE™ 819, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, EUA) é, algumas vezes, preferencial.

[0170] Os agentes redutores à base de amina terciária podem ser usados em combinação com um óxido de acilfosfina. Exemplos ilustrativos de aminas terciárias úteis na invenção incluem etil 4-(N,N-dimetilamino)benzoato e N,N-dimetil amino etil metacrilato.

[0171] Os fotoiniciadores de óxido de fosfina comercialmente disponíveis capazes de iniciação de radical livre quando irradiados a comprimentos de onda maiores que 400 nm a 1.200 nm incluem uma mistura de 25:7, em peso, de óxido de bis(2,6-dimethoxybenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfina e 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona (IRGACURE™ 1700, Ciba Specialti Chemicals), 2-benzil-2-(N,N-dimetilamino)-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona (IRGACURE™ 369, Ciba Specialti Chemicals), titânio de bis(η 5-2,4-ciclopentadien-1-il)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil) (IRGACURE™ 784 DC, Ciba Specialti Chemicals), uma mistura de 1:1, em peso, de bis(2,4,6-óxido de trimetilbenzoil)fenil fosfina e 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropano-1-ona (DAROCUR™ 4265, Ciba Specialti Chemicals), óxido de etil-2,4,6-trimetilbenzilfenil fosfina (LUCIRIN™ LR8893X, BASF Corp., Charlotte, NC) e óxido de Bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (IRGACURE™ 819, BASF Corp., Charlotte, NC).

[0172] O agente sensibilizador e o agente redutor estão tipicamente presentes juntos em uma parte do kit de partes descrito no presente texto. Alternativamente, os

componentes de um sistema fotoiniciador podem ser separados entre a Parte A e a Parte B.

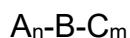
[0173] Por razões de estabilidade, pode ser preferencial que o fotoiniciador ou o sistema fotoiniciador esteja contido na Parte A, isto é, a parte que contém o ácido ascórbico ou um ou mais derivados do mesmo.

[0174] A Parte B do kit de partes descrito no presente texto contêm um ou mais componentes polimerizáveis com uma ou mais porções ácidas.

[0175] Caso desejado, o componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) com uma ou mais porções ácidas também podem estar contidos na Parte A do kit de partes, desde que o valor de pH da composição resultante da Parte A - caso colocado em contato com o papel úmido sensível a pH - esteja na faixa de 3 a 10.

[0176] Um ou mais componentes polimerizáveis com uma ou mais porções ácidas podem estar presentes, se for desejado. A natureza e a estrutura daqueles componentes não são particularmente limitadas, a menos que o resultado desejado não possa ser atingido.

[0177] Os componentes polimerizáveis com porção ácida podem ser tipicamente representados pela seguinte fórmula



- na qual A é um grupo etenicamente insaturado, como uma porção de (met)acrilato,

- B é um grupo espaçador, como (i) de C₁ a C₁₂ alquila linear ou ramificada, opcionalmente substituído por outros grupos funcionais (por exemplo, halogenados (como Cl, Br, I), OH, ou misturas dos mesmos), (ii) de C₆ a C₁₂ arila, opcionalmente substituída por outros grupos funcionais (por exemplo, halogenados, OH, ou misturas dos mesmos), (iii) grupos orgânicos que têm de 4 a 20 átomos de carbono ligados

entre si por uma ou mais ligações éter, tioéter, éster, tioéster, tiocarbonila, amida, uretano, carbonila e/ou sulfonila e

- C é um grupo ácido ou precursor de um grupo ácido como anidrido ácido,
- m, n são selecionados independentemente dentre 1, 2, 3, 4, 5 ou 6,
- sendo que o grupo ácido compreende um ou mais resíduos de ácido carboxílico, como $-\text{COOH}$ ou $-\text{CO-O-CO-}$, resíduos de ácido fosfórico, como $-\text{O-P(O)(OH)OH}$, resíduos de ácido fosfônico, como C-P(O)(OH)(OH) , resíduos de ácido sulfônico, como $-\text{SO}_3\text{H}$ ou resíduos de ácido sulfínico como $-\text{SO}_2\text{H}$.

[0178] Os exemplos de componentes polimerizáveis com porção ácida incluem, mas não se limitam a, mono(met)acrilato de fosfato de glicerol, di(met)acrilato de fosfato de glicerol, fosfato de (met)acrilato de hidróxi etila (por exemplo, HEMA), fosfato de bis((met)acriloxietila), fosfato de ((met)acriloxipropila), fosfato de bis((met)acriloxipropila), fosfato de bis((met)acrilóxi)propilóxi, fosfato de (met)acrilóxi-hexila, fosfato de bis((met)acrilóxi-hexila), fosfato de (met)acriloxioctila, fosfato de bis((met)acriloxioctila), fosfato de (met)acriloxidecila, fosfato de bis((met)acriloxidecila), (met)acrilato fosfato de caprolactona, di ou tri-(met)acrilatos de ácido cítrico, ácido oligomaleico poli(met)acrilado, ácido polimaleico poli(met)acrilado, ácido poli(met)acrílico poli(met)acrilado, ácido policarboxil-polifosfônico poli(met)acrilado, ácido policlorofosfórico poli(met)acrilado, polissulfonato poli(met)acrilado, ácido polibórico poli(met)acrilado e similares. Derivados desses componentes endurecíveis contendo uma porção de ácido que pode reagir prontamente, por exemplo, com água para formar os exemplos específicos acima mencionados, como haletos ou anidridos ácidos, são também contemplados.

[0179] Também, monômeros, oligômeros, e polímeros de ácidos carboxílicos insaturados como ácidos (met)acrílicos, ácidos (met)acrilatados aromáticos (por exemplo, ácidos trimelíticos metacrilados), e anidridos dos mesmos podem ser usados.

[0180] Alguns desses compostos podem ser obtidos, por exemplo, como produtos da reação entre (met)acrilatos de isocianatoalquila e ácidos carboxílicos. Compostos adicionais deste tipo que têm tanto funcionalidade ácida quanto componentes etilenicamente insaturados são descritos na patente US nº 4.872.936 (Engelbrecht) e 5.130.347 (Mitra). Uma ampla variedade de tais compostos contendo tanto as porções etilenicamente insaturadas como as ácidas pode ser usada. Misturas de tais compostos podem ser usadas, se desejado.

[0181] O uso de ácidos polialquenoicos funcionalizados com (met)acrilato é frequentemente preferencial, já que esses componentes são úteis para melhorar propriedades como adesão ao tecido dentário duro, formação de uma camada homogênea, viscosidade, tolerância à umidade.

[0182] De acordo com uma modalidade, a composição contém ácidos polialquenoicos funcionalizados com (met)acrilato, por exemplo, AA:ITA:IEM (copolímero de ácido acrílico: ácido itacônico com metacrilatos pendentes).

[0183] Esses componentes podem ser produzidos pela reação, por exemplo, de um copolímero AA: ITA com metacrilato de 2-isocianato etila para converter uma porção dos grupos ácidos do copolímero em grupos metacrilato pendentes. Processos para a produção desses componentes são descritos, por exemplo, no Exemplo 11 da patente US nº 5.130.347 (Mitra); e aqueles citados nas patentes nº US 4.259.075 (Yamauchi et al.), nº US 4.499.251 (Omura et al.), nº US 4.537.940 (Omura et al.), nº US 4.539.382 (Omura et al.), nº US 5.530.038 (Yamamoto et al.), nº US 6.458.868 (Okada et al.), e no documento EP 0 712 622 A1 (Tokuyama Corp.) e no documento EP 1 051 961 A1 (Kuraray Co., Ltd.).

[0184] Caso esteja presente, o componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) com porção ácida (ou porções ácidas) deve estar presente em uma quantidade de modo que o valor de pH da Parte B esteja abaixo de 6, ou abaixo de 4 ou abaixo de 2, caso colocado em contato com água.

[0185] Caso esteja presente, o componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) com porção ácida (ou porções ácidas) está tipicamente presente nas seguintes quantidades:

- Limite inferior: ao menos 0,01% em peso ou ao menos 0,05% em peso, ou ao menos 0,1% em peso;
- Limite superior: máximo de 50% em peso ou máximo de 40% em peso, ou máximo de 30% em peso;
- Faixa: de 2% em peso a 50% em peso, ou de 3% em peso a 40% em peso, ou de 4% em peso a 30% em peso.

% em peso em relação ao peso total da composição, obtido mediante a combinação das composições contidas na Parte A e na Parte B do kit de partes.

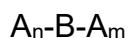
[0186] A Parte B e, opcionalmente, a Parte A do kit de partes descrito no presente texto contêm um ou mais componentes polimerizáveis sem uma ou mais porções ácidas.

[0187] Um ou mais componentes polimerizáveis sem uma ou mais porções ácidas podem estar presentes, se for desejado. A natureza e a estrutura daqueles componentes não são particularmente limitadas, a menos que o resultado desejado não possa ser atingido.

[0188] Os um ou mais componentes polimerizáveis sem uma ou mais porções ácidas contidas na Parte A do kit de partes pode ser igual aos, ou diferentes dos, um ou mais componentes polimerizáveis sem uma ou mais porções ácidas contidas na Parte B do kit de partes.

[0189] Os um ou mais componentes polimerizáveis sem uma ou mais porções ácidas são, tipicamente, um material polimerizável via radical livre, incluindo monômero, monômeros, oligômeros ou polímeros etenicamente insaturados.

[0190] Os um ou mais componentes polimerizáveis adequados sem uma ou mais porções ácidas podem ser caracterizados pela seguinte fórmula:



- na qual A é um grupo etenicamente insaturado, como uma porção de (met)acrila,

- B sendo selecionado dentre (i) de C₁ a C₁₂ alquila linear ou ramificada, opcionalmente substituída por outros grupos funcionais (por exemplo, halogenetos, Cl, Br, I), OH ou misturas dos mesmos) (ii) de C₆ a C₁₂ arila, opcionalmente substituída por outros grupos funcionais, (por exemplo, halogenetos, OH ou misturas dos mesmos), ou (iii) grupo orgânico que tem de 4 a 20 átomos de carbono ligados entre si por uma ou mais ligações de éter, tioéter, éster, tioéster, tiocarbonila, amida, uretano, carbonila e/ou sulfonila,

- m, n sendo selecionados independentemente dentre 0, 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, desde que n+m seja maior que 0, ou seja, desde que ao menos um grupo A esteja presente.

[0191] Tais materiais radicalmente polimerizáveis livres incluem mono, di ou poliacrilatos e metacrilatos como acrilato de metila, metacrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de isopropila, (met)acrilato de n-hexila, (met)acrilato de estearila, (met)acrilato de alila, di(met)acrilato de glicerol, o dimetacrilato de diuretano chamado UDMA (mistura de isômeros, por exemplo Röhm Plex 6661-0), sendo o produto de reação de metacrilato de 2-hidróxi etila (HEMA) e diisocianato de 2,2,4-trimetil hexametíleno (TMDI), tri(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de etíleno glicol, di(met)acrilato de dietíleno glicol, di(met)acrilato de trietíleno glicol, diacrilato de 1,3-propanodiol, dimetacrilato de 1,3-propanodiol, tri(met)acrilato de trimetilol propano, tri(met)acrilato de 1,2,4-butanotriol, di(met)acrilato de 1,4-ciclo hexanodiol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra-acrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de sorbitol, bis[1-(2-(met)acrilóxi)]-p-etóxi-fenildimetilmelano, bis[1-(3-metacrilóxi-2-hidróxi)]-p-propóxi-fenil-dimetil-metano (BisGMA), bis[1-(3-acrilóxi-2-hidróxi)]-p-propóxi-fenil-dimetil-metano e trimetacrilato de tris-hidroxietil-isocianurato; os bis-acrilatos e bis-metacrilatos de polietíleno glicóis

de peso molecular 200-500, misturas copolimerizáveis dos monômeros acrilados (vide a patente US n° US 4.652.274) e oligômeros acrilados (vide patente US n° 4.642.126); e compostos de vinila como estireno, ftalato de dialila, succinato de divinila, adipato de divinila e divinilftalato; (met)acrilatos polifuncionais incluem uretano, ureia ou grupos amido. Misturas de dois ou mais destes materiais polimerizáveis de radical livre podem ser usadas, se desejado.

[0192] Componentes polimerizáveis adicionais que podem estar presentes são di(met)acrilatos de bisfenol A etoxilado, por exemplo 2,2'-bis(4-(met)acrilóxi tetraetoxifenil)propanos, (met)acrilamidas e (met)acrilatos de uretano. Os monômeros usados podem ser adicionalmente ésteres de ácido [alfa]-cianoacrílico, ácido crotônico, ácido cinâmico e ácido ascórbico.

[0193] É também possível usar os ésteres metacrílicos mencionados em EP 0 235 826, como bis[3[4]-metacril-oximetil-8(9)-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decilmethyl triglicolato. São, também, adequados 2,2-bis-4(3-metacriloxi-2-hidroxipropoxi)fenilpropano (Bis-GMA), 2,2-bis-4(3-met-acril-oxi-propoxi)-fenil-propano, 7,7,9-tri-metil-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexa-decano-1,16-dioxidimet-acrilato (UDMA), (met)acrilatos de uretano e di(met)acrilatos de bis-hidroxi-metiltriciclo-(5.2.1.0^{2,6})decano.

[0194] Estes monômeros etenicamente insaturados podem ser empregados nas composições dentais tanto sozinhos quanto em combinação com o outro monômero etenicamente insaturado. Adicionalmente a, ou além de, aqueles componentes, outros componentes endurecíveis que podem ser adicionados incluem compostos oligoméricos ou poliméricos, como (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de policarbonato e (met)acrilatos de poliuretano. O peso molecular desses compostos é tipicamente menor que 20.000 g/mol, particularmente menor que 15.000 g/mol e, em particular, menor que 10.000 g/mol.

[0195] Os monômeros polimerizáveis que compreendem uma porção hidroxila e/ou uma porção 1,3-diceto também podem ser adicionados. Compostos adequados incluem (met)acrilato de 2-hidróxi etila (HEMA), (met)acrilato de 2 ou 3-hidróxi propila, (met)acrilato de 4-hidróxi butila, (met)acrilato de 5-hidróxi pentila, (met)acrilato de 6-hidróxi etila, (met)acrilato de 10-hidróxi decila, mono(met)acrilato de dialquíleno glicol, por exemplo, mono(met)acrilato de dietilenoglicol(met)acrilato de trietileno glicol, mono(met)acrilato de tetraetileno glicol, mono(met)acrilato de polietileno glicol, mono(met)acrilato de dipropileno glicol, mono(met)acrilato de polipropileno glicol e, adicionalmente, (met)acrilato de 1,2 ou 1,3 e 2,3-di-hidróxi propila, 2-hidróxi propil-1,3-di(met)acrilato, 3-hidróxi propil-1,2-di(met)acrilato, N-(met)acrioloil-1,2-di-hidróxi propilamina, N-(met)acrioloil-1,3-di-hidróxi propilamina, adutos de (met)acrilato de fenol e de glicidila, por exemplo, (met)acrilato de 1-fenóxi-2-hidróxi propila, (met)acrilato de 1-naftóxi-2-hidróxi propila, (met)acrilato de diglicidila de bisfenol A e similares, (met)acrilato de -2-hidróxi etila, (met)acrilato de -2-hidróxi propila e (met)acrilato de 2,3-di-hidróxi propila são particularmente preferenciais.

[0196] Um exemplo de um componente polimerizável com grupo 1,3-diceto é acetoacetoxi etilmétacrilato (AAEMA). Se desejado, misturas de um ou mais destes componentes podem ser usadas. A adição desses componentes pode ser usada para ajustar as propriedades reológicas ou para influenciar as propriedades mecânicas.

[0197] O componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) com uma ou mais porção ácida (ou porções ácidas) está tipicamente presente nas seguintes quantidades:

- Limite inferior: ao menos 5% em peso ou ao menos 10% em peso ou ao menos 20% em peso;
- Limite superior: máximo de 65% em peso ou máximo de 55% em peso ou máximo de 45% em peso;

- Faixa: de 5% em peso a 65% em peso, ou de 10% em peso a 55% em peso, ou de 20% em peso a 45% em peso.

% em peso em relação ao peso total da composição, obtido mediante a combinação das composições contidas na Parte A e na Parte B do kit de partes.

[0198] A Parte A e a Parte B do kit de partes descrito no presente texto podem conter uma ou mais cargas.

[0199] Uma ou mais cargas podem estar presentes, se for desejado. A natureza química das uma ou mais cargas não é particularmente limitada, a menos que o resultado desejado não possa ser atingido.

[0200] A adição de uma carga pode ser benéfica, por exemplo, para ajustar as propriedades reológicas, como a viscosidade. O teor de carga também tipicamente influencia as propriedades físicas da composição, como dureza ou resistência à flexão, após o endurecimento.

[0201] O tamanho das partículas de carga deve ser tal que possa ser obtida uma mistura homogênea com um componente endurecível formando a matriz de resina.

[0202] O tamanho médio de partícula da carga pode estar na faixa de 5 nm a 100 µm.

[0203] Se for desejado, a medição do tamanho de partícula das partículas de carga pode ser feita com um método de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, ou “transmission electron microscopy”), pelo qual uma população é analisada para se obter um diâmetro médio de partícula. Um método preferencial para medir o diâmetro da partícula pode ser descrito do seguinte modo:

[0204] As amostras com aproximadamente 80 nm de espessura são colocadas em grades de cobre de 74 micrômetros (200 mesh) com substratos Formvar estabilizados com carbono (SPI Supplies - uma divisão da Structure Probe, Inc., de West Chester, PA, EUA). Uma microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é realizada

com o uso de JEOL 200CX (JEOL, Ltd. de Akishima, Japão e vendida por JEOL EUA, Inc.) a 200 Kv. Um tamanho populacional de cerca de 50 a 100 partículas pode ser medido e um diâmetro médio determinado.

[0205] As uma ou mais cargas tipicamente compreendem cargas não reativas a ácido. Uma carga não reativa a ácido é uma carga que não sofre uma reação ácido/base com um ácido.

[0206] As cargas não reativas a ácido úteis incluem sílica pirolisada, cargas à base de vidros de fluoroaluminossilicato não reativos a ácido, quartzo, vidros moídos, fluoretos não solúveis em água como CaF₂, géis de sílica como ácido silícico, em particular ácido silícico pirogênico e granulados do mesmo, cristobalita, silicato de cálcio, silicato de zircônio e zeólitas, incluindo as peneiras moleculares.

[0207] Sílicas pirolisadas adequadas incluem, por exemplo, os produtos vendidos sob o nome comercial Aerosil™ série OX-50, -130, -150 e -200, Aerosil R8200, -R805 disponíveis junto à Degussa AG (Hanau, Alemanha), CAB-O-SIL™ M5 disponível junto à Cabot Corp (Tuscola, IL, EUA) e os tipos HDK, por exemplo HDK-H2000, HDK H15, HDK H18, HDK H20 e HDK H30, disponíveis junto à Wacker.

[0208] As cargas que também podem ser usadas e que fornecem radiopacidade aos materiais dentários descritos no presente texto incluem óxido de metal pesado (ou óxido de metal pesado) e fluoreto (ou fluoretos). Para uso na presente invenção, “radiopacidade” descreve a capacidade de um material dental endurecido ser distinguido de uma estrutura dental com o uso de equipamento de raios X dental padrão de maneira convencional. A radiopacidade em um material dental é vantajoso em certas instâncias em que os raios X são usados para diagnosticar uma condição dental. Por exemplo, um material radiopaco permitiria a detecção de cáries secundárias que poderiam ter se formado no tecido dental que circunda uma obturação. O grau desejado de radiopacidade pode ser variado, dependendo da aplicação particular e das expectativas do profissional que avalia o filme para raios X.

[0209] 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 conferidas 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, fluoreto de ítrio e fluoreto 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. As partículas de óxido de metal pesado podem ser agregadas. Se assim for, é preferencial que as partículas agregadas tenham menos que cerca de 200 nm e, mais preferencialmente, tenham menos que cerca de 90 nm de diâmetro médio.

[0210] Outras cargas adequadas para aumentar a radiopacidade são sais de bário e de estrôncio, especialmente sulfato de estrôncio e sulfato de bário.

[0211] Uma ou mais cargas que também podem ser usadas incluem cargas nanodimensionadas, como sílica nanodimensionada.

[0212] Partículas nanodimensionadas adequadas tipicamente têm um tamanho médio de partícula na faixa de cerca de 5 a cerca de 80 nm.

[0213] As sílicas nanodimensionadas preferenciais estão disponíveis comercialmente junto à Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill., EUA) sob a designação de produto NALCO COLLOIDAL SILICAS (por exemplo, as partículas de sílica preferenciais podem ser obtidas com o uso de produtos NALCO 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 e 2329), Nissan Chemical America Company, Houston, Texas, EUA (por exemplo, SNOWTEX-ZL, -OL, -O, -N, -C, -20L, -40 e -50); Admatechs Co., Ltd., Japão (por exemplo, SX009-MIE, SX009-MIF, SC1050-MJM, e SC1050-MLV); Grace GmbH & Co. KG, Worms, Alemanha (por exemplo, aqueles disponíveis sob a designação de produto LUDOX, por exemplo, P-W50, P-W30, P-X30, P-T40 e P-T40AS); Akzo Nobel Chemicals GmbH, Leverkusen, Alemanha (por exemplo, aqueles disponíveis sob a designação de produto LEVASIL, por exemplo, 50/50%, 100/45%, 200/30%, 200A/30%, 200/40%, 200A/40%, 300/30% e 500/15%), e Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemanha (por exemplo, aqueles disponíveis sob a designação de produto DISPERCOLL S, por exemplo, 5005, 4510, 4020 e 3030).

[0214] O tratamento de superfície das partículas de sílica nanodimensionadas antes de carregá-las no material dental pode fornecer uma dispersão estável na resina. De preferência, o tratamento de superfície estabiliza as partículas nanodimensionadas, de modo que as partículas sejam bem dispersas na resina endurecível e resultem em uma composição substancialmente homogênea. Adicionalmente, é preferencial que a sílica seja modificada em pelo menos uma porção de sua superfície com um agente de tratamento de superfície de modo que a partícula estabilizada possa copolimerizar ou, de outro modo, reagir com a resina endurecível durante a cura.

[0215] Dessa forma, as partículas de sílica, bem como outras cargas não reativas a ácido adequadas podem ser tratadas com um agente de tratamento de superfície compatibilizador para resina.

[0216] Agentes de modificação de superfície ou de tratamento de superfície particularmente preferenciais incluem agentes de tratamento com silano capazes de polimerização com uma resina. O agente de tratamento com silano preferencial inclui gama-metacriloxilpropiltrimetoxissilano, disponível comercialmente sob a designação comercial A-174, disponível comercialmente junto à Witco OSi Specialties (Danbury, CT, EUA) e gama-glicidoxipropiltrimetoxissilano, um produto disponível sob a designação comercial G6720, disponível junto à United Chemical Technologies (Bristol, PA, EUA).

[0217] Alternativamente, uma combinação de agentes modificadores de superfície pode ser útil, sendo que ao menos um dos agentes tenha um grupo funcional copolimerizável com uma resina endurecível. Por exemplo, o grupo polimerizante pode ser etenicamente insaturado ou um grupo funcional cíclico submetido à polimerização por abertura de anel. Um grupo polimerizante etenicamente insaturado pode ser, por exemplo, um grupo acrilato, metacrilato ou vinila. Um grupo funcional cíclico submetido à polimerização por abertura de anel, em geral, contém um heteroátomo como oxigênio, enxofre ou nitrogênio e, de preferência, é um anel de 3 membros que contém oxigênio como um epóxido. Outros agentes modificadores de superfície que geralmente não reagem com resinas endurecíveis podem ser incluídos para melhorar as propriedades reológicas ou a dispersibilidade. Exemplos de silano deste tipo incluem, por exemplo, poliéteres de arila ou alquila, alquila, hidroxi alquila, hidroxi arila ou silanos com funcionalidade aminoalquila.

[0218] Além de um material inorgânico, as uma ou mais cargas podem, também, ter por base um material orgânico. Exemplos de partículas de carga orgânica adequadas incluem policarbonatos, poli(met)acrilatos e poliepóxidos pulverizados, com ou sem carga, e similares.

[0219] Se a parte A do kit de partes descrito no presente texto não contiver um ou mais componentes polimerizáveis com porções de ácido, cargas reativas a ácido podem estar contidas na Parte A, se for desejado.

[0220] Exemplos de cargas reativas a ácido que podem estar presentes na Parte A do kit de partes incluem vidros de fluoroaluminossilicato reativos a ácido (às vezes também chamados de vidros GIC), cargas básicas como os óxidos, hidróxidos e carbonatos de cálcio, magnésio, lantânio, estrôncio, zinco ou misturas dos mesmos. Essas cargas podem também receber tratamento de superfície. As cargas reativas a ácido também são descritas, por exemplo, na patente GB 1.316.129 e Wo 95/22956 (Wang et al.).

[0221] A quantidade de carga a ser usada na matriz de carga geralmente depende do propósito para o qual a composição seria usada.

[0222] Se estiver presente, a carga estará tipicamente presente nas seguintes quantidades. A quantidade é dada em relação ao peso do total da composição.

- Limite inferior: ao menos 1% em peso ou ao menos 5% em peso ou ao menos 10% em peso;
- Limite superior: máximo de 90% em peso ou máximo de 80% em peso ou máximo de 70% em peso;
- Faixa: 1% em peso a 90% em peso, ou de 5% em peso a 80% em peso, ou de 10% em peso a 70% em peso.

[0223] Se a quantidade de carga for baixa demais, a resistência mecânica da composição curada pode ser baixa demais para a aplicação pretendida.

[0224] Se a quantidade de carga for alta demais, podem ocorrer propriedades de manuseio indesejáveis, como viscosidade demasiadamente alta, ou umedecimento e penetração insatisfatórios de um tecido dental duro.

[0225] Além dos componentes mencionados acima, a composição descrita no presente texto, ou as partes do kit de partes podem conter, ainda, um, dois ou mais aditivos.

[0226] Aditivos de adjuvantes que podem ser utilizados incluem aceleradores, inibidores ou retardadores, absorvedores, estabilizadores, pigmentos, corantes, depressores de tensão superficial e auxiliares de umedecimento, antioxidantes e outros ingredientes bem conhecidos pelos versados na técnica. As quantidades e tipos de cada ingrediente na composição devem ser ajustadas a fim de fornecer as propriedades de manuseio e físicas antes e depois da polimerização.

[0227] Exemplos de corantes ou pigmentos que podem ser utilizados incluem dióxido de titânio ou sulfeto de zinco (litoponas), óxido de ferro vermelho 3395, Bayferrox 920 Z amarelo, Neazopon azul 807 (corante à base de ftalocianina de cobre) ou Helio Fast amarelo ER. Estes aditivos podem ser usados para coloração individual das composições dentárias.

[0228] Exemplos de corantes fotobranqueadores que podem estar presentes incluem rosa de bengala, violeta de metíleno, azul de metíleno, fluoresceína, amarelo de eosina, eosina Y, etil eosina, azulado de eosina, eosina B, eritrosina B, blenda amarelada de eritrosina, azul de toluidina, 4',5'-dibromofluoresceína e misturas dos mesmos. Exemplos adicionais de corantes fotodegradáveis podem ser encontrados na patente US n° 6.444.725. A cor das composições da invenção pode ser adicionalmente conferida por meio de um composto sensibilizante.

[0229] Exemplos de agentes de liberação de fluoreto que podem estar presentes incluem minerais de ocorrência natural ou fluoreto sintético. Estas fontes de fluoreto podem opcionalmente ser tratadas com agentes de tratamento de superfície.

[0230] Os aditivos adicionais, que podem ser adicionados, incluem estabilizantes, especialmente sequestrantes de radical livre, como hidroxiaromáticos

substituídos e/ou não substituídos (por exemplo, hidroxitolueno butilado (BHT), 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-(dimetil-amino)-metilfenol ou 2,5-di-terc-butil hidroquinona, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-t-octilfenil)-2H-benzotriazol, 2-hidroxi-4-metoxi-benzo-fenona (UV-9), 2-(2'-hidroxi-4',6'-di-terc-pentil-fenil)-2H-benzotriazol, 2-hidroxi-4-n-octoxi-benzo-fenona, 2-(2'-hidroxi-5'-metacril-oxi-etylfenil)-2H-benzotriazol, fenotiazina e HALS (estabilizantes de luz de amina impedida). Tais compostos auxiliares podem, opcionalmente, compreender porções reativas, de modo que os mesmos serão copolimerizados com a resina.

[0231] Aditivos adicionais que podem ser adicionados incluem retardantes, (como 1,2-difeniletíleno), plastificantes (inclusive derivados de polietíleno glicol, polipropileno glicóis, poliésteres de baixo peso molecular, dibutila, dioctila, dinonila e ftalato de difenila, di(adipato de isononila), fosfato de tricresila, óleos de parafina, triacetato de glicerol, diacetato de bisfenol A, diacetato de bisfenol A etoxilado e óleos de silicone), flavorizantes, antimicrobianos, fragrância, e agentes que conferem fluorescência e/ou opalescência.

[0232] Para que a flexibilidade do material dental aumente, também é possível adicionar polímeros orgânicos solúveis, incluindo acetato de polivinila e copolímeros dos mesmos.

[0233] Não há nenhuma necessidade destes compostos auxiliares ou aditivos estarem presentes, então compostos auxiliares ou aditivos podem não estar presentes sob nenhuma forma. Entretanto, se estiverem presentes, eles estão tipicamente presentes em uma quantidade que não é prejudicial ao propósito pretendido.

[0234] Se estiver presente, o um ou mais aditivos estão tipicamente presentes nas quantidades apresentadas a seguir. A quantidade é dada em relação ao peso do total da composição.

- Limite inferior: ao menos 0,01% em peso ou ao menos 0,05% em peso, ou ao menos 0,1% em peso;
- Limite superior: máximo de 15% em peso ou máximo de 10% em peso ou máximo de 5% em peso;
- Faixa: de 0,01% em peso a 15% em peso, ou de 0,05% em peso a 10% em peso, ou de 0,1% em peso a 5% em peso.

[0235] De acordo com uma modalidade, o kit de partes descrito no presente texto compreende:

a Parte A que compreende:

Um componente ou (ou componentes) que compreendem uma porção de ácido ascórbico, de preferência, em uma quantidade de 0,1 a 2% em peso,

Um estabilizante (ou estabilizantes) selecionado dentre sulfito (ou sulfitos), fosfato (ou fosfitos) e misturas dos mesmos, de preferência, em uma quantidade de 0,1 a 1% em peso,

Um fotoiniciador, de preferência, em uma quantidade de 0,01 a 0,2% em peso,

Uma carga (ou cargas), de preferência, em uma quantidade de 60 a 85% em peso,

Um componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) sem porções ácidas, de preferência, em uma quantidade de 15 a 35% em peso,

a Parte B que compreende:

Um componente de metal de transição (ou componentes de metal de transição) que compreende sais que contêm íons de cobre ou de ferro, de preferência, em uma quantidade de 0,005 a 0,5% em peso,

Um peróxido orgânico (ou peróxidos orgânicos) que contém a estrutura R-O-O-H, em que R é (por exemplo, de C₁ a C₂₀) alquila, (por exemplo, de C₃ a C₂₀) alquila ramificada (por exemplo, de C₆ a C₁₂) cicloalquila, (por exemplo, de C₇ a C₂₀) alquilarila ou (por exemplo, de C₆ a C₁₂) arila, de preferência em uma quantidade de 0,5 a 3% em peso,

Uma carga (ou cargas), de preferência, em uma quantidade de 50 a 70% em peso,

Um componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) sem porções ácidas, de preferência, em uma quantidade de 10 a 45% em peso,

Um componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) com porções ácidas, de preferência, em uma quantidade de 3 a 20% em peso,

sendo que a % em peso está relacionada ao peso da Parte A ou da Parte B respectiva,

a composição obtida imediatamente após a mistura da Parte A e da Parte B tem um valor de pH abaixo de 7, ao entrar em contato com a água,

nem a Parte A nem a Parte B compreendem componentes selecionados dentre componente (ou componentes) que compreendem uma porção de sulfinato,

componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido barbitúrico,

componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido tiobarbitúrico,

componente (ou componentes) que compreende uma porção de borato de arila,

componente (ou componentes) que compreende uma porção de tioureia, as composições contidas na Parte A e na Parte B formam, combinando-se uma composição dental autoadesiva, autocondicionante, de autocura ou, opcionalmente, de cura dupla.

[0236] A composição (ou composições) contida no kit de partes descrita no presente texto pode ser obtida combinando-se (incluindo mistura e amassamento) dos componentes individuais da composição, de preferência, sob condições de “luz de segurança”.

[0237] Os solventes inertes adequados podem ser empregados, se for desejado, ao fornecer a mistura. Qualquer solvente pode ser usado que não reaja apreciavelmente com os componentes das composições da invenção.

[0238] Exemplos de solventes incluem, mas não se limitam a, álcoois ramificados ou cílicos, saturados ou insaturados, cetonas, ésteres ou misturas de dois ou mais dos ditos tipos de solventes com 2 a 10 átomos C. Solventes alcoólicos preferenciais incluem metanol, etanol, isopropanol e n-propanol.

[0239] Outros solventes orgânicos adequados são tetra-hidrofuran (THF), acetona, cetona metílica e etílica, ciclo-hexanol, tolueno, alcanos e ésteres de alquila de ácido acético, em particular éster de etila de ácido acético.

[0240] É possível usar os solventes mencionados acima por si sós ou sob a forma de uma mistura de dois ou mais de quaisquer destes solventes, se as misturas de solvente não prejudicarem as propriedades adesivas a um ponto em que os resultados desejados não possam ser obtidos.

[0241] A invenção também se refere a uma composição obtenível ou obtida combinando-se (por exemplo, mistura ou mescla) o componente (ou componentes) contido no kit de partes descrito no presente texto.

[0242] Tal composição pode conter o sistema iniciador, conforme descrito no presente texto, componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) com porção ácida, componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) sem porção ácida, opcionalmente, uma carga (ou cargas) e opcionalmente um aditivo (aditivos).

[0243] A composição pode compreender os componentes nas seguintes quantidades:

componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido ascórbico: de 0,01% em peso a 5% em peso ou de 0,05 a 3% em peso ou de 0,1 a 1% em peso,

estabilizante (ou estabilizantes) selecionado dentre sulfito (ou sulfitos), fosfato (ou fosfitos) e misturas dos mesmos: de 0,01% em peso a 5% em peso, ou de 0,05 a 3% em peso ou de 0,1 a 1% em peso,

componente de metal de transição (ou componentes de metal de transição) de 0,00001% em peso a 3% em peso ou de 0,0001% em peso a 2% em peso ou de 0,001% em peso a 1,5% em peso,

peróxido orgânico (ou peróxidos orgânicos) de 0,01% em peso a 5% em peso, ou de 0,05% em peso a 4% em peso, ou de 0,1% em peso a 3% em peso,

componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) sem porções ácidas: de 5% em peso a 65% em peso ou de 10 a 55% em peso ou de 20 a 45% em peso,

componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) com porções ácidas: de 2% em peso a 50% em peso ou de 3 a 40% em peso ou de 4 a 30% em peso,

carga (ou cargas) de 1% em peso a 90% em peso ou de 5% em peso a 80% em peso ou de 10% em peso a 70% em peso,

aditivo (ou aditivos) de 0,01% em peso a 15% em peso, ou de 0,05% em peso a 10% em peso, ou de 0,1% em peso a 5% em peso,

sendo que a % em peso está relacionada à quantidade total da composição.

[0244] De acordo com uma modalidade, a composição dental descrita no presente texto e que é obtenível ou obtida combinando-se as composições da Parte A e da Parte B compreende os componentes nas seguintes quantidades:

componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido ascórbico: de 0,1% em peso a 1% em peso,

estabilizante (ou estabilizantes) selecionado dentre sulfito (ou sulfitos), fosfito (ou fosfitos) e misturas dos mesmos: de 0,1% em peso a 1% em peso,

componente de metal de transição (ou componentes de metal de transição): de 0,001% em peso a 1,5% em peso,

peróxido orgânico (ou peróxidos orgânicos): de 0,1% em peso a 3% em peso,

componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) sem porções ácidas: de 20% em peso a 45% em peso,

componente polimerizável (ou componentes polimerizáveis) com porções ácidas: de 4% em peso a 30% em peso,

carga (ou cargas): caso esteja presente, de 10% em peso a 70% em peso,

aditivos (ou aditivos): caso esteja presente, de 0,1% em peso a 5% em peso, sendo que a % em peso está relacionada à quantidade total da composição.

[0245] As composições descritas no presente texto são particularmente bem adaptadas para uso como uma ampla variedade de materiais dentais e ortodônticos que podem ser com carga ou sem carga.

[0246] Tais materiais incluem materiais restauradores estéticos diretos (por exemplo, restauradores anteriores e posteriores), adesivos para tecidos duros bucais, selantes, forros para cáries, adesivos para bráquetes ortodônticos para uso com qualquer tipo de bráquete (como metal, plástico e cerâmica), cimento para coroa e ponte, e similares.

[0247] Estes materiais são usados na boca e são dispostos adjacentes aos dentes naturais. A frase “dispostos adjacentes aos”, para uso na presente invenção, refere-se à colocação de um material dental em uma ligação temporária ou permanente (por exemplo, adesiva) ou contato aproximado (por exemplo, oclusal ou proximal) com um dente natural. O termo “compósito”, para uso na presente

invenção no contexto de um material dental, refere-se a um material dental obturado. O termo “restaurador”, como usado aqui, refere-se a um compósito dental que é polimerizado após ser disposto adjacente a um dente. O termo “prótese”, como usado na presente invenção, refere-se a um compósito que é conformado e polimerizado para seu uso final (por exemplo, como uma coroa, ponte, facetas, *inlay*, *onlay* ou similares) antes de o mesmo ser disposto adjacente a um dente. O termo “selante”, como usado aqui, refere-se a um compósito dental com carga leve ou a um material dental sem carga, que é curado após ser disposto adjacente a um dente.

[0248] Possíveis usos da composição descrita no presente texto no campo dental ou ortodôntico incluem o uso como obturação anterior ou posterior, adesivo, forro cavitário, elemento fluxível, cimento, composição de revestimento, obturação do canal radicular, vedante do canal radicular ou material de construção de núcleo.

[0249] A composição dentária descrita no presente texto pode ser aplicada à superfície de tecido dental duro e curada por um mecanismo de autocura ou, opcionalmente, mediante a aplicação de radiação.

[0250] Um processo de aplicação típico da composição descrita no presente texto inclui tipicamente as seguintes etapas na ordem desejada:

fornecer uma composição obtida combinando-se (por exemplo, misturando-se) as composições contidas na Parte A e na Parte B do kit de partes descrito no presente texto,

colocar essa composição em contato com tecido dental duro, especialmente sua superfície,

curar esta composição por um mecanismo de autocura ou, opcionalmente, mediante a aplicação de radiação (por exemplo, luz visível) à composição durante um período de tempo suficiente para iniciar o processo de polimerização (por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 20 s).

[0251] Uma vez que a composição é autoadesiva, não é necessária uma etapa autocondicionante anterior ou o uso de um adesivo/primer. Dessa forma, a composição descrita no presente texto pode ser usada como um cimento autoadesivo autocondicionante.

[0252] Caso desejado, entretanto, a aplicação de uma etapa autocondicionante anterior ou o uso de um adesivo/primer também é possível. Dessa forma, a composição descrita no presente texto pode também ser usada em um procedimento de cimentação adesiva (isto é, composição de cimento em combinação com um adesivo).

[0253] Surpreendentemente, descobriu-se que as propriedades físicas/mecânicas da composição curada descrita no presente texto não são negativamente afetadas se, por exemplo, a superfície de um dente for tratada com um adesivo autocondicionante antes de ser aplicada à composição descrita no presente texto. Entretanto, caso seja realizada uma etapa anterior de desbaste químico e/ou união adesiva, a força de adesão da composição curada descrita no presente texto é, tipicamente, aprimorada adicionalmente.

[0254] Dessa forma, de acordo com uma modalidade, o processo de aplicação para a composição descrita no presente texto inclui as seguintes etapas:

aplicar um adesivo autocondicionante à superfície do tecido dental duro,
opcionalmente, curar o adesivo autocondicionante,
fornecer uma composição obtida combinando-se (por exemplo, misturando-se)
as composições contidas na Parte A e na Parte B do kit de partes descrito no presente
texto,

colocar essa composição em contato com o tecido dental duro que foi tratado
com o adesivo autocondicionante de autocura,

curar essa composição por um mecanismo de autocura ou, opcionalmente,
mediante a aplicação de radiação (por exemplo, luz visível) à composição durante um

período de tempo suficiente para iniciar o processo de polimerização (por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 20 s).

[0255] Os adesivos autocondicionantes têm, tipicamente, uma viscosidade mais baixa em comparação aos cimentos dentais. Os adesivos autocondicionantes adequados que podem ser usados incluem, por exemplo, ScotchbondTM Universal Adhesive ou AdperTM PromptTM L-Pop (ambos disponíveis junto à 3M ESPE). Um adesivo autocondicionante é um adesivo que não exige uma etapa separada de desbaste químico (por exemplo, por ácido fosfórico).

[0256] De acordo com outra modalidade (procedimento de desbaste químico total), o processo de aplicação para a composição descrita no presente texto inclui as seguintes etapas:

condicionar a superfície do tecido dental duro (por exemplo, com o uso de ácido fosfórico) e enxágue com água,

aplicar um adesivo à superfície do tecido dental duro condicionado,

opcionalmente, curar o adesivo,

fornecer uma composição obtida combinando-se (por exemplo, misturando-se) as composições contidas na Parte A e na Parte B do kit de partes descrito no presente texto,

colocar a composição em contato com o tecido dental duro que foi tratado com o adesivo,

curar essa composição por um mecanismo de autocura ou, opcionalmente, mediante a aplicação de radiação (por exemplo, luz visível) à composição durante um período de tempo suficiente para iniciar o processo de polimerização (por exemplo, de cerca de 5 a cerca de 20 s),

[0257] Os adesivos têm, tipicamente, uma viscosidade mais baixa em comparação aos cimentos dentais. Os adesivos de condicionamento total adequados

incluem, por exemplo, Adper™ Scotchbond™ 1XT e Adper™ Scotchbond™ Multipurpose (ambos da 3M ESPE).

[0258] Ferramentas adequadas para aplicar a radiação incluem luzes de cura dental. As luzes de cura dental são descritas, por exemplo, na patente nº US 2005/0236586. O conteúdo deste documento está aqui incorporado a título de referência. As lâmpadas para cura dental adequadas também estão comercialmente disponíveis, por exemplo, sob os nomes comerciais Elipar™ S10 (Oral Care; 3M ESPE).

[0259] A Parte A e a Parte B do kit de partes descrito no presente texto podem estar contidas em vasos vedantes separados (por exemplo, produzidos a partir de plástico ou vidro).

[0260] Para uso, o profissional pode tomar porções adequadas das composições contidas a partir dos vasos e misturar as porções manualmente em uma placa de mistura.

[0261] De acordo com uma modalidade preferencial, a Parte A e a Parte B estão contidas em compartimentos separados de um dispositivo de armazenamento.

[0262] O dispositivo de armazenamento compreende, tipicamente, dois compartimentos para armazenar as respectivas partes, sendo que cada compartimento é equipado com um bocal para entregar a respectiva parte. Uma vez entregues em porções adequadas, as partes podem, então, ser misturadas manualmente em uma placa de mistura.

[0263] De acordo com outra modalidade preferencial, o dispositivo de armazenamento tem uma interface para receber uma ponta misturadora estática. A ponta misturadora é usada para misturar as respectivas pastas. As pontas de mistura estáticas estão disponíveis comercialmente, por exemplo, junto à Sulzer Mixpac Company.

[0264] Os dispositivos de armazenamento adequados incluem cartuchos, seringas e tubos.

[0265] O dispositivo de armazenamento compreende tipicamente dois alojamentos ou compartimentos que têm uma extremidade frontal com um bocal e uma extremidade posterior, e ao menos um pistão móvel no alojamento ou compartimento.

[0266] Os cartuchos que podem ser usados são descritos, por exemplo, na patente nº US 2007/0090079 ou US 5.918.772, a descrição das mesmas estando aqui incorporadas a título de referência. Alguns dos cartuchos que podem ser usados estão comercialmente disponíveis, por exemplo, junto à Sulzer Mixpac AG (Suíça). As pontas para mistura estática que podem ser usadas são descritas, por exemplo, na patente nº US 2006/0187752 ou na US 5.944.419, a descrição das mesmas estando aqui incorporadas a título de referência. As pontas de mistura que podem ser usadas estão comercialmente disponíveis junto, também, à SulzerMixpac AG (Suíça).

[0267] Outros dispositivos de armazenamento adequados, por exemplo, no documento nº WO 2010/123800 (3M), WO 2005/016783 (3M), WO 2007/104037 (3M), WO 2009/061884 (3M), em particular, o dispositivo mostrado na Figura 14 do documento nº WO 2009/061884 (3M) ou nº WO 2015/073246 (3M), em particular, o dispositivo mostrado na Figura 1 do documento nº WO 2015/07346. Esses dispositivos de armazenamento têm o formato de uma seringa. O conteúdo dessas referências também está aqui incorporado a título de referência.

[0268] Alternativamente, porém com menor preferência, as composições em pasta/pastas descritas no presente texto podem ser fornecidas em duas seringas individuais, e as pastas individuais podem ser misturadas manualmente antes do uso.

[0269] Dessa forma, a invenção também se refere a um dispositivo para armazenar o kit de partes descrito no presente texto, sendo que o dispositivo

compreende dois compartimentos, Compartimento A e Compartimento B, o Compartimento A contendo a Parte A e o Compartimento B contendo a Parte B, sendo que a Parte A e a Parte B são conforme descritas no presente texto, sendo que tanto o Compartimento A quanto o Compartimento B compreendem um bocal ou uma interface para receber um orifício de entrada de uma ponta misturadora estática.

[0270] A razão de mistura entre a Parte A e a Parte B é tipicamente de 3: 1 a 1: 3 em relação ao volume, de preferência de 2: 1 a 1: 2, com mais, preferência de 1: 1.

[0271] A composição de baixa viscosidade pode também ser armazenada em um recipiente formado por duas folhas, interconectadas por termocolagem e que cooperam para formar um compartimento para receber o líquido e um bolso para receber um pincel. Esse tipo de dispositivo é descrito, por exemplo, no documento nº US 6.105.761.

[0272] O volume do recipiente está tipicamente na faixa de cerca de 0,1 a 100 ml, ou de 0,5 a 50 ml, ou de 1 a cerca de 30 ml.

[0273] Dependendo da formulação escolhida, as composições descritas no presente texto podem ser fornecidas como formulações líquidas/líquidos ou em pasta/pastas.

[0274] A invenção se refere, também, a um sistema iniciador que compreende:

um componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido ascórbico,

um estabilizante (ou estabilizantes) selecionado dentre sulfito (ou sulfitos), fosfato (ou fosfitos) e misturas dos mesmos,

um sal que contém íon de cobre ou ferro,

um peróxido orgânico (ou peróxido orgânico) que compreende, de preferência, um componente que contém uma porção de hidroperóxido ou de diperóxido,

sendo que os componentes individuais são conforme descrito no presente texto.

[0275] A invenção se refere, também, a um sistema iniciador que compreende:

um componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido ascórbico,

um estabilizante (ou estabilizantes) selecionado dentre sulfito (ou sulfitos), fosfato (ou fosfatos) e misturas dos mesmos

um ou mais componentes de metal de transição, de preferência compreendendo sais que contêm um íon de cobre ou de ferro,

um componente que porta uma porção hidroperóxido ou diperóxido,

sendo que os componentes individuais são conforme descrito no presente texto.

[0276] A invenção se refere, também, a um sistema iniciador que compreende:

um componente (ou componentes) que compreende uma porção de ácido ascórbico,

um estabilizante (ou estabilizantes) selecionado dentre sulfito (ou sulfitos), fosfato (ou fosfatos) e misturas dos mesmos,

um sal que contém íon de cobre ou ferro,

um componente que porta uma porção hidroperóxido ou diperóxido,

um agente sensibilizante (por exemplo, um componente que compreende uma porção de alfa-diceto) e um agente redutor (por exemplo, uma amina terciária),

sendo que os componentes individuais são conforme descrito no presente texto.

[0277] Tais sistemas iniciadores são, em particular, úteis para curar composições ácidas e, em particular, para formular composições autoadesivas, autocondicionantes e/ou de autocura, incluindo aquelas descritas no presente texto.

[0278] Portanto, a invenção também se refere ao uso de um sistema iniciador conforme descrito no presente texto para a cura de uma composição que compreende um ou mais componentes polimerizáveis com porções ácidas, conforme descrito no presente texto, ou de uma composição que compreende um ou mais componentes polimerizáveis com porções ácidas e um sistema iniciador conforme descrito no presente texto.

[0279] A invenção se refere, também, a um processo de endurecimento de uma composição dental que compreende um ou mais componentes polimerizáveis com porções ácidas, conforme descrito no presente texto, com o uso de um sistema iniciador, conforme descrito no presente texto.

[0280] A invenção se refere, também, a uma composição que compreende um ou mais componentes polimerizáveis com porções ácidas, mais de 20%, em peso, de carga e um sistema iniciador conforme descrito no presente texto. Esse tipo de composição é útil, em particular, como material compósito ou obturação dental.

[0281] A invenção se refere, também, a uma composição que compreende um ou mais componentes polimerizáveis com porções ácidas, menos de 15%, em peso, de carga e um sistema iniciador conforme descrito no presente texto. Esse tipo de composição é útil, em particular, como um material adesivo dental.

[0282] Os componentes individuais do sistema iniciador são conforme descrito no presente para o kit de partes.

[0283] A composição ou sistema iniciador descrito no presente texto não contém tipicamente componentes que compreendem uma porção de sulfinato (especialmente sais de sulfinato como tolueno sulfinato de sódio), porção de ácido

barbitúrico, porção de ácido tiobarbitúrico, porção de borato de arila, porção de tioureia ou misturas dos mesmos.

[0284] Dessa forma, de acordo com uma modalidade adicional, a composição ou sistema iniciador no presente texto pode não compreender qualquer dos seguintes componentes ou combinações dos mesmos:

um componente que compreende uma porção de ácido barbitúrico ou tiobarbitúrico,

um componente que compreende uma porção de borato de arila,

um componente que compreende uma porção de sulfinato,

uma porção de tioureia,

um componente que compreende uma porção de borato de arila e componente que compreende uma porção de sulfinato.

[0285] De acordo com uma modalidade, a composição descrita no presente texto não compreende Bis-GMA em uma quantidade de mais de 1, ou 3 ou 5%, em peso, em relação ao peso total da composição. De acordo com uma modalidade, a composição descrita no presente texto é essencialmente isenta de Bis-GMA.

[0286] De acordo com uma modalidade adicional, a composição descrita no presente texto não compreende HEMA em uma quantidade de mais de 1, ou 3 ou 5%, em peso, em relação ao peso total da composição. De acordo com uma modalidade, a composição descrita no presente texto é essencialmente isenta de HEMA.

[0287] De acordo com uma modalidade adicional, a composição descrita no presente texto não compreende água em uma quantidade maior que 0,5, ou 1 ou 5% em peso, em relação ao peso total da composição. De acordo com uma modalidade, a composição descrita no presente texto é essencialmente isenta de água. Manter a quantidade de água baixa pode ajudar a reduzir o risco de inchamento indesejado da composição e pode ajudar a obter as propriedades físicas desejadas como resistência à flexão suficiente.

[0288] De acordo com uma modalidade adicional, a composição descrita no presente texto não compreende um poliácido em uma quantidade maior que 0,5, ou 0,2 ou 0,1% em peso, em relação ao peso total da composição. Os poliácidos são usados tipicamente nas chamadas composições de cimento ionômero de vidro que cura pela reação de um poliácido com uma carga reativa ácida na presença de água. Dessa forma, a composição descrita no presente texto não cura por uma reação de um poliácido com uma carga reativa ácida na presença de água.

[0289] Traços inevitáveis destes componentes podem estar presentes (por exemplo, devido às impurezas nos materiais brutos utilizados). Entretanto, estes componentes são tipicamente adicionados de modo não intencional em uma quantidade para participar na reação de cura.

Exemplos

[0290] 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). Além disso, quase todas as etapas de processo são conduzidas sob uma atmosfera de cerca de 50% de umidade relativa.

Métodos

Viscosidade

[0291] Se for desejado, a viscosidade pode ser medida com o uso de um reômetro Physica MCR 301 (Anton Paar, Graz, Áustria) com uma geometria de cone/placa CP25-1 sob taxa de cisalhamento controlada a 23°C. O diâmetro é de 25 mm, o ângulo cônico é de 1°, e a separação entre a ponta do cone e a placa é de 49 µm. A taxa de cisalhamento é rebaixada logaritmicamente de 100 s⁻¹ até 0,001 s⁻¹.

Resistência à Flexão e Módulo de Elasticidade

[0292] Esta medição foi conduzida de acordo com a norma ISO 4049:2000.

Adesão (Força de Colagem Sob Cisalhamento)

[0293] Esta medição foi conduzida da seguinte forma: Como substratos, dentes bovinos foram incorporados em resina epóxi de cura a frio e desbastados para expor a dentina ou esmalte com uma lixa de SiC de grana 320. Finalmente a superfície de cada dente foi enxaguada com água e gentilmente submetida a secagem com ar. O cimento misturado foi aplicado a uma haste de aço inoxidável silanizada e jateada com areia com um diâmetro de 4 mm e uma altura de 2 mm. A haste foi colocada sobre a superfície dental, uma pressão de 0,2 MPa (20 g/mm^2) foi aplicada à haste com um dispositivo. O cimento em excesso foi removido imediatamente. No caso de autocura, um gel de inibição de oxigênio (por exemplo, gel de glicerina) foi aplicado e o aparelho foi armazenado a 36°C por 10 minutos. No caso de cura por luz, o cimento foi curado por luz de 4 lados (cada uma por 10 segundos com Elipar TM S10), e o dispositivo também foi colocado a 36°C durante 10 minutos. Após 10 minutos a 36°C , a amostra unida foi removida do aparelho e armazenada a 36°C e 100% de umidade relativa por 24 horas. A força de colagem sob cisalhamento (SBS) foi, então, medida com uma máquina de teste universal (Zwick) com uma velocidade de tração de 0,75 mm/min.

[0294] A fim de determinar a resistência à flexão (FS) e adesão ao esmalte e à dentina, a Parte A e a Parte B respectivas foram misturadas em uma razão de 1:1 (em volume).

Determinação da Estabilidade Em Armazenamento:

[0295] A estabilidade em armazenamento pode ser determinada medindo-se o tempo de trabalho (Ta) e o tempo de endurecimento (Tf) da composição durante o armazenamento. De modo ideal, esses parâmetros devem ser constantes durante a prazo de validade.

[0296] A fim de simular um prazo de validade longo, as respectivas partes foram preenchidas em um cartucho e armazenadas da seguinte forma: A Parte A foi armazenada a 50°C, a Parte B foi resfriada a 23°C.

[0297] O tempo de trabalho e o tempo de endurecimento foram determinados da seguinte forma:

[0298] Um Reômetro Physica MCR 301 (Anton Paar, Graz, Áustria) com uma geometria de placa/placa de 8 mm de diâmetro a uma temperatura de 28°C foi usado. O cimento foi aplicado entre as placas, e o vão foi ajustado para 0,75 mm. A frequência foi 1,25 Hz, oscilação com 1,75% de deflexão

[0299] O tempo de trabalho (Ta) é definido como o tempo entre o início da mistura e o tempo de atingir o ponto de intersecção entre G' e G". O tempo de endurecimento (TF) é definido como o tempo entre o início da mistura e o tempo para as pastas misturadas alcançarem uma tensão de cisalhamento de 100.000 Pa.

Abreviações

Vidro de G018-053 de Schott, tratado com silano

BaO:

Vidro de GM32087 de Schott, tratado com silano

Sr:

R 805: Sílica piroslidada tratada com silano

UDMA: Dimetacrilato de uretano (Plex 6661)

TEGDMA Dimetacrilato de trietenoglicol

:

GDP: Fosfato de dimetacrilato de glicerol

MDPA: Metildifenilamina

CC: Canforquinona

AP:	Palmitato de ascorbila
CaAP:	Sal de cálcio de palmitato de ascorbila
AHP:	terc- Amilhidroperóxido
BHT:	2,6-diterc-butil-4-metilfenol
Cu:	Monoidrato de acetato de cobre
PS:	Sulfito de Di-n-propila
NaCl:	Cloreto de sódio

Tabela 1: Composição dos Exemplos 1 e 2

Parte A	Ex. 1	Ex. 2
Componente	% em peso	% em peso
UDMA	18,00	18,00
TEGDMA	9,00	9,00
MDPA	0,02	0,02
CC	0,20	0,20
CaAP	1,00	1,00
PS	0,50	-
R 805	2,50	2,50
Vidro de Sr	68,78	69,28

Parte B	Ex. 1	Ex. 2
Componente	% em peso	% em peso
GDP	10,00	10,00
UDMA	21,50	21,50
TEGDMA	9,00	9,00

AHP	1,72	1,72
Cu	0,013	0,013
BHT	0,40	0,40
H ₂ O	0,28	0,28
R 805	6,50	6,50
Vidro de BaO	50,572	50,572
NaCl	0,015	0,015

[0300] As composições da Parte A e da Parte B foram misturadas 1:1 em volume para obter a Composição da Invenção 1 (IC 1) e a Composição Comparativa 2 (CC 2). Ta, assim como Tf, foi determinado.

	IC 1		CC 2	
	Ta [min]	Tf [min]	Ta [min]	Tf [min]
INÍCIO	2,0	3,6	1,9	3,3
1 semana	1,9	3,5	2,3	4,0
2 semanas	2,5	4,3	2,6	4,8
3 semanas	2,7	5,1	3,1	5,8
4 semanas	3,1	5,9	4,6	8,8

[0301] Constatção: A composição que contém um estabilizante mostrou um aumento reduzido de Ta e Tf após 4 semanas em comparação à composição que não contém um estabilizante.

[0302] As composições de IC 1 e CC 2 foram, também, testadas em relação à resistência à flexão e à força de colagem sob cisalhamento.

	IC 1	CC 2
FS [MPa] autocurada	96 ± 8	108 ± 12
FS [MPa] curada por luz	105 ± 16	108 ± 13
SBS [MPa] autocurada	19 ± 3	14 ± 7
SBS [MPa] autocurada	15 ± 5	16 ± 7

REIVINDICAÇÕES

1. Kit de partes para uso dental **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende Parte A e Parte B:

Parte A compreendendo:

componente(s) comprendendo uma porção de ácido ascórbico, estabilizante selecionado a partir de sulfito(s), fosfato(s) ou misturas destes, opcionalmente, componente(s) polimerizável(is) sem porções ácidas, opcionalmente, componente(s) polimerizável(is) com porções ácidas, opcionalmente, carga(s), opcionalmente, aditivo(s),

Parte B compreendendo:

componente(s) polimerizável(is) sem porções ácidas, componente(s) polimerizável(is) com porções ácidas, componente(s) de metal de transição, peróxido orgânico(s), opcionalmente, carga(s), opcionalmente, aditivo(s).

2. Kit de partes, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

Parte A compreende:

componente(s) comprendendo uma porção de ácido ascórbico, estabilizante selecionado a partir de sulfito(s), fosfato(s) ou misturas dos mesmos,

componente(s) polimerizável(is) sem porções ácidas, carga(s), opcionalmente, componente(s) polimerizável(is) com porções ácidas, opcionalmente aditivo(s),

Parte B compreendendo:

componente(s) polimerizável(is) sem porções ácidas,

componente(s) polimerizável(is) com porções ácidas,

componente(s) de metal de transição,

peróxido orgânico(s) selecionado(s) a partir de hidroperóxido(s) e diperóxido(s),

carga(s),

opcionalmente aditivo(s),

o kit de partes sendo fornecido como um sistema de pasta/pasta.

3. Kit de partes, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a razão do(s) componente(s) compreendendo a porção de ácido ascórbico e o(s) estabilizante(s) na Parte A do kit de partes sendo em uma faixa de 1:5 a 5:1 em relação ao mol.

4. Kit de partes, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que:

a composição da Parte A tem um valor de pH de 6 a 8, se colocada em contato com um papel úmido sensível a pH, e

em que a composição da Parte B tem um valor de pH abaixo de 4, se colocada em contato com um papel úmido sensível a pH.

5. Kit de partes, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o(s) peróxido orgânico(s) é(são) um hidroperóxido compreendendo a porção estrutural R-O-O-H, com R sendo uma porção alquila, alquila ramificada, cicloalquila, alquilarila ou arila.

6. Kit de partes, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o(s) peróxido(s) orgânico(s) é(são) um diperóxido compreendendo a porção $R_1-O-O-R_2-O-O-R_3$, com R_1 e R_3 sendo selecionados, independentemente, a partir de H, alquila, alquila ramificada,

cicloalquila, alquilarila ou arila, e R₂ sendo selecionado a partir de alquila ou alquila ramificada.

7. Kit de partes, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o componente de metal de transição compreende como metal de transição Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Fe, Zn em forma hidratada ou seca e misturas destes, o(s) componente(s) de metal de transição sendo selecionado(s) preferencialmente a partir de acetato de cobre, cloreto de cobre, benzoato de cobre, acetilacetonato de cobre, naftenato de cobre, carboxilatos de cobre, bis(1-fenilpentan-1,3-diona) de cobre, complexos de cobre, em forma hidratada ou seca e misturas dos mesmos.

8. Kit de partes, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o estabilizante é um sulfito orgânico ou um fosfito orgânico ou misturas dos mesmos.

9. Kit de partes, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a Parte A ou a Parte B compreende, adicionalmente, um fotoiniciador, o fotoiniciador compreende, de preferência, um sensibilizante e um agente redutor adicional sendo diferente do componente compreendendo a porção de ácido ascórbico.

10. Composição para uso dental ou ortodôntico **CARACTERIZADA** pelo fato de que é como obtêvel por misturar as composições da Parte A e Parte B do kit de partes, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, e curar a mistura resultante, a composição sendo uma composição de autocura, autoadesiva e autocondicionante (*self-etching*).

11. Composição dental, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição obtida imediatamente após misturar Parte A e Parte B tem um valor de pH abaixo de 7, se colocada em contato com papel úmido sensível a pH.

12. Composição dental, de acordo com a reivindicação 10 ou 11, **CARACTERIZADA** pelo fato de que é para uso como material de obturação anterior ou posterior, adesivo, forro cavitário, elemento fluxível, cimento, composição de revestimento, carga para canal radicular, vedante para canal radicular, material de construção de núcleo ou uma combinação dos mesmos.

13. Composição dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 12, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende os componentes nas seguintes quantidades:

componente(s) compreendendo uma porção de ácido ascórbico: de 0,01% em peso a 5% em peso,

estabilizante(s) selecionado(s) a partir de sulfito(s), fosfato(s) e misturas dos mesmos: de 0,01% em peso a 5% em peso,

componente(s) de metal de transição: de 0,00001% em peso a 3% em peso,

peróxido(s) orgânico(s): de 0,01% em peso a 5% em peso,

componente(s) polimerizável(is) sem porções ácidas: de 5% em peso a 65% em peso,

componente(s) polimerizável(is) com porções ácidas: de 2% em peso a 50% em peso,

carga(s): se presente, de 1% em peso a 90% em peso,

aditivo (s): se presente, de 0,01% em peso a 15% em peso,

% em peso em relação à quantidade da composição total.

14. Composição dental, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 13, **CARACTERIZADA** pelo fato de que não compreende água em uma quantidade maior que 2% em peso, em relação ao peso total da composição.