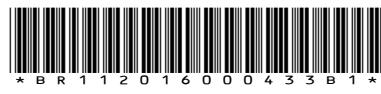




República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112016000433-7 B1



(22) Data do Depósito: 01/07/2014

(45) Data de Concessão: 08/12/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO DENTAL ENDURECÍVEL CONTENDO UMA MISTURA DE NANOPARTÍCULAS AGLOMERADAS E AGREGADAS

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

(30) Prioridade Unionista: 08/07/2013 EP 13175512.6.

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

(72) Inventor(es): REINHOLD HECHT; UWE H. HOHEISEL; ADRIAN S. ECKERT; BERNHARD HOFMANN.

(86) Pedido PCT: PCT US2014044985 de 01/07/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/006087 de 15/01/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/01/2016

(57) Resumo: RESUMO ?COMPOSIÇÃO DENTAL ENDURECÍVEL CONTENDO UMA MISTURA DE NANOPARTÍCULAS AGLOMERADAS E AGREGADAS, KIT DE PARTES E SEU USO? A presente invenção refere-se a uma composição dental que compreende: - enchimento (F1) que compreende partículas agregadas nanodimensionadas em uma quantidade de cerca de 30 a cerca de 70% em peso, - enchimento (F2) que compreende partículas aglomeradas, nanodimensionadas em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 20% em peso, - componente endurecível (A1) que é um uretano(met)acrilato com uma funcionalidade de ao menos 2 e que tem um peso molecular de cerca de 400 a cerca de 3.000 g/mol, - componente endurecível (A2) que é um (met)acrilato polimerizável via ra-dical com uma funcionalidade de ao menos 2 que é diferente do componente (A1), - sistema iniciador de cura redox, a composição dental não compreende enchimento não aglomerado, nano-dimensionado em uma quantidade acima de cerca de 10% em peso, porcentagem em peso com respeito ao peso da composição inteira. A composição dental é em particular útil como ou para produção de coroas e pontes, inlays, onlays e veneers permanentes.

“COMPOSIÇÃO DENTAL ENDURECÍVEL CONTENDO UMA MISTURA DE NANOPARTÍCULAS AGLOMERADAS E AGREGADAS”

Campo da invenção

[001]A presente invenção refere-se a uma composição dental que é útil como material de enchimento dental, particularmente como material de enchimento a granel (bulkfill), ou para a produção de restaurações de longa duração com compósitos permanentes como coroas e pontes, inlays, onlays e veneers permanentes.

Antecedentes da invenção

[002]Os materiais compósitos são bem conhecidos em odontologia e podem ser usados como materiais de enchimento, cimentos permanentes ou materiais para coroas e pontes temporárias. Dependendo da indicação, os diferentes materiais compósitos podem ser diferenciados por seus respectivos conteúdos de enchimentos.

[003]Tipicamente, os compósitos de enchimento são materiais altamente preenchidos, que são caracterizados por suas boas propriedades mecânicas como baixa abrasão (baixo desgaste). Infelizmente, devido à alta carga de preenchimento, estes materiais tendem, às vezes, a ser quebradiços.

[004]Os materiais de coroas e pontes temporárias têm um conteúdo de preenchimento mais baixo comparado aos compósitos de enchimento. Isso resulta, frequentemente, em uma melhor elasticidade e uma maior resistência à fratura, mas é frequentemente acompanhado de um aumento da abrasão ou desgaste, o que impede o uso em longo prazo desses materiais.

[005]Os materiais compósitos de laboratório que estão comercialmente disponíveis para a fabricação de restaurações dentais, como coroas, não podem ser usados em um procedimento no consultório (in-office) ou clínica dentária (chairside) e precisam do envolvimento de um laboratório dentário externo. Alternativamente,

blocos compósitos para fresagem, como Paradigm™ MZ 100 (3M ESPE) podem ser usados em um procedimento no consultório ou clínica dentária mas exigem um investimento consideravelmente alto em tecnologia CAD/CAM (computer-aided design/computer-aided manufacturing).

[006]Dessa forma, há uma necessidade de um material que combina as propriedades dos materiais descritos acima, que pode ser usado para uma fabricação de coroas e pontes à base de compósito no consultório ou clínica sem a necessidade de um investimento em tecnologia CAD/CAM. Adicionalmente, há uma demanda crescente dos pacientes e dentistas por restaurações dentárias estéticas e duráveis.

[007]EP 2 167 013 A1 (3M) refere-se às composições dentais que contêm um (met)acrilato polifuncional que compreende grupos uretano, ureia ou amido, aos métodos de produção e uso das mesmas.

[008]US 2005/0234148 A1 (Heraeus) descreve enchimentos inorgânicos aglomerados para materiais dentários que consistem em aglomerados de 0,5 a 50 µm de partículas inorgânicas de 200 a 7000 nm, cujas interfaces são fundidas a ao menos uma partícula adjacente. WO 2012/057917 A1 (3M) descreve um artigo dentário semiacabado preformado que compreende uma composição para restauração dental não curada que compreende um certo sistema de resina de ao menos 50% em peso de enchimento nanoaglomerado, sendo que a composição para restauração dental não curada tem um primeiro formato que é suficientemente maleável para ser formado em um segundo formato.

[009]US 6.730.156 B1 (Windisch et al.) refere-se a um enchimento que compreende um aglomerado substancialmente amorfo que compreende partículas de óxido de metal não pesado e óxido de metal pesado. O enchimento pode ser misturado em uma resina endurecível para fornecer materiais dentários radiopacos que têm resistência e caráter estético desejáveis.

Descrição da invenção

[010]Particularmente, seria desejável ter uma composição dental que fosse disponível com uma alta resistência à fratura, baixo desgaste e suficiente flexibilidade. Se possível, a composição dental deve também ser de fácil aplicação. Idealmente, a composição dental deve também ser esteticamente aceitável.

[011]Este objetivo pode ser atingido com a composição dental descrita no presente texto.

[012]Em uma modalidade, a presente invenção apresenta uma composição dental que compreende:

- enchimento (F1) que compreende partículas agregadas nanodimensionadas em uma quantidade de cerca de 30 a cerca de 70% em peso,
- enchimento (F2) que compreende partículas aglomeradas nanodimensionadas em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 20% em peso,
- componente endurecível (A1) que é um uretano(met)acrilato com uma funcionalidade de ao menos 2 e que tem um peso molecular acima de cerca de 450 g/mol,
- componente endurecível (A2) que é um (met)acrilato polimerizável via radical com uma funcionalidade de ao menos 2 que é diferente do componente (A1),
- sistema iniciador redox ou sistema iniciador de cura no escuro.

[013]A composição dental tipicamente não compreende um enchimento não aglomerado, nanodimensionado (por exemplo, tamanho médio de partícula de cerca de 50 nm) em uma quantidade acima de cerca de 10% em peso.

[014]A invenção refere-se também a um kit de partes que compreende a composição dental conforme descrita no presente texto e ao menos uma ou todas as seguintes partes:

- meios para misturação,

- material para impressão dental,
- cimento dentário.

[015]A invenção refere-se também ao uso da composição dental descrita no presente texto como ou para produção de coroa(s), ponte(s), inlay(s), veneer(s) e como material de enchimento a granel (bulkfill).

Definições

[016]A menos que definido de modo diferente, para esta descrição os seguintes termos devem ter o mesmo significado:

[017]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. Sobre esse assunto, a composição não deve ser prejudicial à saúde dos pacientes e, dessa forma, livre de perigos e os componentes tóxicos capazes de serem extraídos da composição. Os exemplos de composições dentais incluem materiais de pontes e coroas temporárias e permanentes, coroas artificiais, materiais de preenchimento anterior ou posterior, adesivos, peças em bruto para esmerilhamento, materiais de laboratório e dispositivos ortodônticos. As composições dentais são tipicamente composições endurecíveis, que podem ser endurecidas em condições ambientais, que incluem uma faixa de temperatura de cerca de 15 a 50°C ou de cerca de 20 a 40°C dentro de um período de cerca de 30, 20 ou 10 minutos. Temperaturas mais altas não recomendadas visto que elas 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 cerca de 0,1 a cerca de 100 ml ou de cerca de 0,5 a cerca de 50 ml ou de cerca de 1 a cerca de 30 ml. Dessa forma, o volume de armazenamento de dispositivos de embalagem úteis está dentro dessas faixas.

[018]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, isto é, em um grupo (metil)acrilato. Um “iniciador” é uma substância que é capaz de iniciar o processo de cura de uma composição endurecível.

[019]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.

[020]Como 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, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$).

[021]Os termos “reação de cura, endurecimento ou solidificação” são usados de forma intercambiável e se referem a uma reação na qual as propriedades físicas, como viscosidade e dureza, de uma composição mudam ao longo do tempo devido a uma reação química entre os componentes individuais.

[022]O termo “componente polimerizável que compreende um grupo ácido” destina-se a incluir monômeros, oligômeros e polímeros tendo insaturação etilênica e funcionalidade ácida e/ou precursora de ácido. Funcionalidades precursoras de ácido incluem, por exemplo, halatos ácidos e pirofosfatos. O grupo ácido compreende, de preferência, um ou mais resíduos de ácido carboxílico, como $-\text{COOH}$ ou $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$, resíduos de ácido fosfórico, como $-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{OH}$, resíduos de ácido fosfônico, como $\text{C}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{OH}$, resíduos de ácido sulfônico,

como $-\text{SO}_3\text{H}$ ou resíduos de ácido sulfínico, como $-\text{SO}_2\text{H}$.

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

[024]Uma “partícula” significa uma substância que é um sólido e tem um formato que pode ser geometricamente determinado. As partículas podem, tipicamente, ser analisadas em relação ao, por exemplo, tamanho ou o diâmetro do grão.

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

[026]Um “enchimento nanodimensionado” é um enchimento, as partículas individuais do mesmo têm um tamanho na região de nanômetros, por exemplo, um diâmetro médio de partícula menor que cerca de 200 nm ou menor que cerca de 100 nm ou menor que cerca de 50 nm. Exemplos úteis são apresentados 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.

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

[028]Amostras com aproximadamente 80 nm de espessura são colocadas em grades de cobre de 200 mesh com substratos formvar estabilizados com carbono (SPI

Supplies - uma divisão da Structure Probe, Inc., West Chester, PA, EUA). Uma micrografia eletrônica de transmissão (TEM) é feita, com o uso de JEOL 200CX (JEOL, Ltd. de Akishima, Japão e vendido por JEOL USA, Inc.) a 200 Kv. Um tamanho populacional de cerca de 50 a 100 partículas pode ser medido e um diâmetro médio é determinado.

[029]“Agglomerado” é a descrição de uma associação fraca de partículas normalmente mantidas juntas através de carga ou polaridade e que podem ser rompidas em entidades menores. A superfície específica de partículas aglomeradas não se desvia essencialmente da superfície específica das partículas primárias que compõem o agglomerado (cf. DIN 53206; 1972).

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

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

[032]Sílicas não aglomeradas, nanodimensionadas estão comercialmente disponíveis, por exemplo, junto à Nalco Chemical Co., Naperville, IL., EUA, sob a designação comercial “NALCO COLLOIDAL SILICA”, por exemplo, como produtos NALCO # 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 e 2329. Os enchimentos não aglomerados são usados e descritos, por exemplo, em EP 2 167 013 B1 (3M). O teor dessa referência está aqui incorporado a título de referência.

[033]“Agregado”, como usado na presente invenção, é a descrição de uma associação forte de partículas frequentemente ligadas umas às outras através de, por exemplo, tratamento químico residual ou sinterização parcial. A superfície específica das partículas agregadas é tipicamente menor que a superfície

específica das partículas primárias que compõem o agregado (cf. DIN 53206; 1972).

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

[035]Enchimentos agregados e processos para a produção e tratamento de superfície dos mesmos são descritos, por exemplo, em WO 01/30304 e US 6.730.156 (3M). O teor dessas referências está aqui incorporado a título de referência.

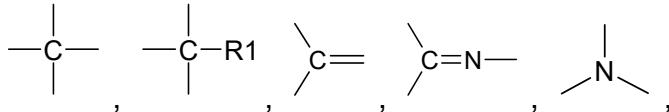
[036]“Disperso na resina” significa que as partículas de enchimento estão presentes na resina como partículas aglomeradas ou agregadas ou distintas (isto é, não associadas, não aglomeradas e não agregadas).

[037]Um “grupo uretano” é um grupo que tem a estrutura “-NH-CO-O-”.

[038]Um “grupo ureia é um grupo que tem a estrutura “-NH-CO-NH-”.

[039]Um “grupo amida é um grupo que tem a estrutura “-NH-CO-”.

[040]Uma “unidade” é uma unidade estrutural simples de uma molécula química ou substrato da mesma. As unidades simples são conectadas umas às outras. As unidades típicas incluem: CH₃-, -CH₂-, -O-, -S-, -NR¹-, -CO-, -CR¹=,



-N=, -CR¹R²-, com ¹ e R² selecionados independentemente dentre hidrogênio, grupos alquila lineares (incluindo grupos C1, C2, C3, C4, C5, C6), grupos alquila substituídos (incluindo grupos C1, C2, C3, C4, C5, C6), grupos alquenila (incluindo grupos C1, C2, C3, C4, C5, C6), grupos cicloalquilas (incluindo grupos C4 a C14), grupos cicloalquila substituídos (incluindo grupos C4 a C14), grupos arilaquila (incluindo C7 a C20), grupos arila (incluindo C6 a C14) ou grupos arila substituídos (incluindo C7 a C20). Essas unidades poder formar estruturas lineares, ramificadas ou cíclicas, como

grupos alquila, cicloalquila, arila, éster, uretano ou amida.

[041]Um “elemento conector” é um elemento que age como um centro que conecta as cadeias laterais individuais contendo (met)acrilato. O elemento conector pode ter uma estrutura cíclica ou ramificada. O elemento conector pode mesmo ser um único átomo, incluindo N. Se o elemento conector tem uma estrutura cíclica, ele pode ser um homocíclico saturado, insaturado ou aromático, isto é, ele compreende apenas unidades hidrocarboneto ou hidrocarboneto substituído, ou ele pode ser um heterocíclico saturado, insaturado ou aromático, isto é, ele compreende unidades hidrocarboneto ou hidrocarboneto substituído e ao menos um heteroátomo, que inclui –O-, -N=, -NH-, -NR¹- e/ou -S-. Se o elemento conector tem uma estrutura ramificada, ele compreende um átomo central como C ou N a partir do qual se estendem ao menos três ou quatro cadeias laterais individuais contendo (met)acrilato. Independentemente da estrutura química do elemento conector, a disposição das cadeias laterais individuais contendo (met)acrilato com respeito ao elemento conector pode ser simétrica ou assimétrica.

[042]Um “grupo espaçador” é um grupo que conecta ao menos dois outros grupos em uma molécula quimicamente definida. Esse grupo pode ser uma cadeia carbônica substituída ou não substituída, que pode adicionalmente conter heteroátomos (incluindo O, N e S) ou funções como grupos carbonila.

[043]Um “material para impressão dental”, no significado da invenção, é um material usado para realizar impressões da estrutura dentária que incluem a gengiva. Um material para impressão dental é usualmente aplicado em uma bandeja de modelagem dentária. Um material para impressão dental pode ser produzido com diferentes substâncias químicas e de reticulação através de várias reações químicas (incluindo materiais de cura por adição e de cura por condensação). Exemplos típicos incluem materiais de impressão à base de silicone (por exemplo, materiais de VPS) e materiais de impressão à base de poliéster e

misturas dos mesmos.

[044]Um “material para coroas e pontes temporárias” é um material endurecível usado para confecção de coroas e pontes dentárias. Esses materiais são tipicamente usados durante o período de tempo necessário para que o técnico em próteses dentárias fabrique uma prótese permanente, como uma coroa ou uma ponte. Esses períodos de tempo podem durar de poucos dias (1 a cerca de 6 dias), algumas semanas (1 a cerca de 4 semanas) ou alguns meses (1 a cerca de 6 meses). Um material de ponte e coroa de longa duração é tipicamente usado durante um período de tempo de cerca de 6 a cerca de 24 meses.

[045]Em contraste com um material de ponte e coroa de longa duração, um “material de ponte e cora permanente” pode ser usado por um período de tempo maior que 2 anos e especificamente maior que 5 anos. O termo “luz visível” é usado para referir-se à luz que tem um comprimento de onda de cerca de 400 a cerca de 800 nanômetros (nm).

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

[047]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. O termo “que compreende” também inclui a expressão mais limitada “que consiste essencialmente em” e “consiste em”.

[048]Como usado na presente invenção, as menções de intervalos numéricos com extremos incluem todos os números contidos nessa faixa (por exemplo, 1 a 5 inclui 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.). 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.).

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

Descrição detalhada da invenção

[050]Foi descoberto que a composição descrita no presente texto satisfaz as necessidades dos profissionais dentários especialmente com respeito ao equilíbrio de propriedades como alta resistência à abrasão (isto é, baixo desgaste), suficiente flexibilidade e alta resistência à fratura. A combinação de diferentes enchimentos em quantidades certas em combinação com uma certa matriz de resina permite a produção de uma composição que tem, por um lado, uma carga alta de enchimento e, por outro, boas propriedades de manuseio combinadas com propriedades físicas bem equilibradas.

[051]Isso é normalmente difícil de ser alcançado. Uma carga alta de enchimento é tipicamente acompanhada de propriedades de misturação difíceis e uma flexibilidade insuficiente da composição endurecida. Por outro lado, uma carga baixa de enchimento tipicamente facilita a misturação e pode contribuir para uma flexibilidade melhor, mas usualmente produz uma resistência à abrasão insuficiente.

[052] Devido as suas propriedades de viscosidade, a composição é também fácil de ser aplicada uma vez que pode ser misturada e dispensada de sistemas de misturação e dispensação conhecidos. Se desejado, isso pode ser verificado com um teste de extrusão conforme descrito com mais detalhe abaixo. A composição descrita no presente texto permite que o profissional dentário proporcione ao paciente uma restauração dentária que pode ser usada por um período de tempo mais longo comparado com os materiais de ponte e coroa temporários ou de longa duração existentes. A composição pode ser usada não apenas para produzir coroas e pontes de longa duração, como também inlays, onlays e veneers à base de compósitos. Seu uso como um material de enchimento a granel também é possível.

[053] Adicionalmente, a restauração dentária pode ser produzida na clínica dentária, isto é, sem envolver um laboratório dentário. Além disso, não há nenhuma necessidade de investir em uma tecnologia CAD/CAM cara. A composição dental descrita no presente texto compreende ao menos dois tipos de enchimentos, enchimento (F1) e enchimento (F2). A composição dental é **CARACTERIZADA** por uma carga comparavelmente alta de enchimento. Para comparação, a carga de enchimento de materiais para coroas e pontes temporárias típicas situa-se na faixa de cerca de 30 a cerca de 40% em peso com respeito ao peso da composição inteira. Foi descoberto que uma carga de enchimento alta é benéfica para aumentar a resistência ao desgaste, desse modo permitindo a produção de um material dentário que pode ser usado por um longo prazo na boca de um paciente. O enchimento (F1) compreende partículas agregadas nanodimensionadas. A natureza química do enchimento (F1) não é particularmente limitada a menos que o propósito ao qual se destina não pode ser atingido.

[054] De acordo com uma modalidade, o enchimento (F1) pode ser caracterizado por ao menos uma das ou todas as seguintes características:

- Superfície específica: de cerca de 50 a cerca de 400 ou de 60 a cerca de

300 ou de 80 a cerca de 250 m²/g,

- compreende partículas de SiO₂, ZrO₂ e suas misturas.

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

[056]Se desejado, o tamanho médio de partícula pode ser determinado por dispersão de luz usando, por exemplo, um dispositivo Malvern Mastersizer 2000 disponível junto à Malvern Instruments. O enchimento (F1) pode ser produzido de acordo com os processos descritos, por exemplo, em WO 01/30304 ou US 6.730.156.

[057]O enchimento (F1) pode ser preparado a partir de um sol adequado e um ou mais precursores de soluções de composto de metal pesado contendo oxigênio, que podem ser sais, sóis, soluções, ou partículas nanodimensionadas; preferencialmente sóis. Para os fins desta invenção, um sol é definido como uma dispersão estável de partículas coloidais sólidas em um líquido. As partículas sólidas são tipicamente mais densas que o líquido circundante e pequenas o suficiente de modo que as forças de dispersão são maiores que a força gravitacional. Além disso, as partículas são de um tamanho pequeno o suficiente de modo que elas geralmente não há refração da luz visível. A escolha criteriosa dos sóis precursores resulta em um grau desejado de opacidade visual, resistência, etc. Os fatores que determinarão a escolha dos sóis dependerão da combinação das seguintes propriedades: a) o tamanho médio das partículas individuais, que é, de preferência, menor que 100 nm em diâmetro, b) a acidez: o pH do sol deve ser, de preferência, abaixo de 6 e, com mais preferência, abaixo de cerca de 4, e c) o sol deve ser isento de impurezas que causam agregação indevida (durante o processo de preparação do enchimento) das partículas individuais, distintas, durante as etapas subsequentes, como secagem por atomização ou calcinação, em partículas maiores que podem ter baixa dispersibilidade e mobilidade e,

portanto, com menor translucência e baixa polibilidade.

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

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

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

[061]Antes de misturar o sol de óxido de metal não pesado com o precursor de óxido de metal pesado, o pH do sol de óxido de metal não pesado é, de preferência, reduzido para fornecer uma solução ácida tendo um pH de cerca de 1,5 a cerca de 4,0. O sol de óxido de metal não pesado é, então, lentamente misturado com a solução contendo o precursor de óxido de metal pesado e vigorosamente agitado. A agitação vigorosa é, de preferência, realizada durante todo o processo de misturação. A solução é, então, secada para remover a água e outros componentes voláteis. A secagem pode ser feita de várias maneiras, incluindo, por exemplo,

secagem em bandeja, secagem de leito fluidizado e por atomização. No método preferencial em que é usado acetato de zirconila, a secagem é por atomização.

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

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

[064]Os enchimentos resultantes compreendem, contêm, consistem em essencialmente ou consistem em partículas agregadas nanodimensionadas. Se desejado, isso pode ser testado por microscopia TEM (microscopia eletrônica de

transmissão (TEM). A superfície das partículas do enchimento (F1) pode ser tratada. O tratamento de superfície pode ser feito da mesma maneira conforme descrito em mais detalhes para as partículas do enchimento (F2) abaixo ou de acordo com um processo conforme descrito em US 6.730.156 ou WO 01/30304.

[065]Uma vez disperso na resina, o enchimento (F1) permanece em um estágio agregado. Isto é, durante a etapa de dispersão, as partículas não se decompõem em partículas distintas (isto é, individuais) e não associadas (isto é, não aglomeradas, não agregadas). O enchimento (F1) está tipicamente presente em uma quantidade de ao menos cerca de 30 ou ao menos cerca de 35 ou ao menos cerca de 40% em peso com respeito ao peso da composição inteira. O enchimento (F1) está tipicamente presente em uma quantidade de no máximo cerca de 70 ou no máximo cerca de 60 ou no máximo cerca de 50% em peso com respeito ao peso da composição inteira. Dessa forma, o enchimento (F1) está tipicamente presente em uma quantidade de cerca de 30 a cerca de 70, ou de cerca de 35 a cerca de 60, ou de cerca de 40 a cerca de 50% em peso com respeito ao peso da composição inteira.

[066]A composição dental pode conter apenas um tipo de enchimento (F1) ou mais tipos de enchimentos (F1), por exemplo, dois, três ou quatro tipos diferentes. Sem o desejo de se ater a uma teoria específica, acredita-se que o enchimento (F1) contribua para o polibilidade da composição dental descrita no presente texto. Foi descoberto que os agregados das partículas do enchimento (F1) podem se romper durante uma etapa de polimento contribuindo para uma superfície lisa e uma dispersão de luz mais baixa em comparação a uma superfície áspera. De um ponto de vista clínico, isto tipicamente resulta em uma retenção de alto brilho e estabilidade de cor.

[067]Entretanto, foi descoberto que o uso de enchimentos não aglomerados, como aqueles usados nos exemplos do EP 2 167 013 (A1), não é adequado para atingir a resistência à abrasão desejada.

[068] Além disso, o uso de enchimento não aglomerado frequentemente é acompanhado de um aumento na viscosidade. Uma alta viscosidade, entretanto, afeta adversamente as forças necessárias para misturar e extrudar o material dentário a partir de um dispensador acionado manualmente. Além disso, devido à superfície muito específica, a incorporação de uma quantidade grande (por exemplo, maior que cerca de 40% em peso) de enchimento não aglomerado na matriz de resina não é, com frequência, possível.

[069] Dessa forma, foi descoberto que o uso de enchimentos agregados nanodimensionados contribui para uma melhor resistência à abrasão da composição dental, permite uma carga maior de enchimento na matriz de resina da composição dental, facilita a produção de pastas devido às melhores propriedades de umedecimento do enchimento e contribui para melhores propriedades de manuseio.

[070] A composição dental pode conter apenas um tipo de enchimento (F2) ou mais tipos de enchimentos (F2), por exemplo, dois, três ou quatro tipos diferentes. O enchimento (F2) compreende partículas agregadas nanodimensionadas. A natureza química do enchimento (F2) não é particularmente limitada a menos que o propósito ao qual se destina não pode ser atingido. O tamanho das partículas de enchimento deve ser tal que uma mistura homogênea com o componente endurecível (A1) que forma a matriz de resina pode ser obtida.

[071] De acordo com uma modalidade, o enchimento (F2) pode ser caracterizado por ao menos uma das ou todas as seguintes características:

- Superfície específica das partículas aglomeradas, nanodimensionadas (BET de acordo com Brunauer, Emmet e Teller): de cerca de 30 a cerca de 400 ou de 50 a cerca de 300 ou de 70 a cerca de 250 m²/g;
- compreende partículas de SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ e suas misturas.

[072] Se desejado, a superfície específica pode ser determinada conforme

descrito acima.

[073]Nanopartículas aglomeradas adequadas incluem silicas pirolisadas, como os produtos vendidos sob o nome comercial Aerosil™, por exemplo, Aerosil OX-130, -150, e -200, Aerosil R8200 disponíveis junto à Degussa AG, (Hanau, Alemanha), CAB-O-SIL™ M5 disponível junto à Cabot Corp (Tuscola, IL, EUA), e HDK™, por exemplo, HDK-H 2000, HDK H15; HDK H18, HDK H20 e HDK H30 disponíveis junto à Wacker.

[074]A superfície das partículas de enchimento do enchimento (F2) pode ser tratada com um agente de tratamento de superfície de compatibilização com resina. 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 γ -metacriloxilpropiltrimetoxissilano, disponível comercialmente sob a designação comercial A-174, junto à Witco OSi Specialties (Danbury, CT, EUA) e γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano, um produto disponível sob a designação comercial G6720, disponível junto à United Chemical Technologies (Bristol, PA, EUA).

[075]Alternativamente, uma combinação de agentes modificadores de superfície pode ser útil, sendo que pelo menos um dos agentes tenha um grupo funcional copolimerizável com uma resina endurecível. Por exemplo, o grupo de polimerização pode ser etilicamente insaturado ou uma função cílica submetida à polimerização por abertura de anel. Um grupo de polimerização etilicamente insaturado pode ser, por exemplo, um grupo acrilato, metacrilato ou vinila. Um grupo funcional cílico submetido à polimerização por abertura de anel, em geral, contém um heteroátomo como oxigênio, enxofre ou nitrogênio e, de preferência, é um anel com 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, silanos funcionais de poliéteres de alquila ou arila, alquila, cicloalquila, hidroxialquila, arila, hidroxiarila ou aminoalquila.

[076]Sem o desejo de se ater a uma teoria específica, acredita-se que o enchimento (F2) contribua para o comportamento reológico da composição dental descrita no presente texto. O uso desse tipo de enchimento permite o fornecimento de uma composição dental de alto enchimento, que, no entanto, ainda é misturável com o uso de pontas de mistura estáticas. De um ponto de vista clínico, isso tipicamente resulta em propriedades de manuseio melhoradas, como misturação fácil das pastas e baixas forças de extrusão a partir de sistemas de cartucho. O enchimento (F2) está tipicamente presente em uma quantidade de ao menos cerca de 1 ou ao menos cerca de 3 ou ao menos cerca de 5% em peso com respeito ao peso da composição inteira. O enchimento (F2) está tipicamente presente em uma quantidade de no máximo cerca de 20 ou no máximo cerca de 15 ou no máximo cerca de 10% em peso com respeito ao peso da composição inteira. Dessa forma, o enchimento (F2) está tipicamente presente em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 20, ou de cerca de 3 a cerca de 15, ou de cerca de 5 a cerca de 10% em peso com respeito ao peso da composição inteira.

[077]A composição dental descrita no presente texto compreende ao menos dois tipos de componentes endurecíveis, componente (A1) e componente (A2). O componente (A1) e o componente (A2) são componentes da matriz de resina da composição dental curável no escuro. A composição dental compreende ao menos um componente endurecível (A1) que é um uretano(met)acrilato com uma funcionalidade de ao menos 2.

[078]Se desejado, a composição dental pode compreender ao menos dois, três, ou quatro tipos diferentes de componente endurecível (A1). O peso molecular do componente endurecível (A1) é de ao menos cerca de 450 ou ao menos cerca de 800 ou ao menos cerca de 1.000. Faixas úteis incluem de cerca de 450 a cerca

de 3.000 ou de cerca de 800 a cerca de 2.700 ou de cerca de 1.000 a cerca de 2.500. As moléculas que têm um peso molecular acima de cerca de 450 g/mol ou acima de cerca de 1000 g/mol são normalmente menos voláteis que as moléculas que têm um peso molecular mais baixo e, dessa forma, podem contribuir para fornecer uma composição biocompatível.

[079]Além disso, se o peso molecular não é suficientemente alto, a resistência à fratura desejada da composição dental endurecida pode não ser obtida.

[080]Os uretano(met)acrilatos usados na composição descrita no presente texto são tipicamente formados pela reação de um composto NCO-terminado com um monômero de (met)acrilato monofuncional adequado, como acrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila, de preferência, metacrilato de hidroxietila e de hidroxipropila.

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

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

[083]Quaisquer dos poli-isocianatos conhecidos, como alquil e alquileno poli-isocianatos, cicloalquil e cicloalquileno poli-isocianatos e combinações como alquileno e cicloalquileno poli-isocianatos podem ser usados.

[084]De preferência, di-isocianatos tendo a fórmula $X(NCO)2$ são usados em

que X representa um radical hidrocarboneto alifático com 2 a 12 átomos de carbono, um radical hidrocarboneto cicloalifático com 5 a 18 átomos de carbono, um radical hidrocarboneto aromático com 6 a 16 átomos de carbono ou um radical hidrocarboneto aralifático com 7 a 15 átomos de carbono.

[085] Exemplos de poli-isocianatos adequados incluem 2,2,4-trimetil-hexametileno-1,6-di-isocianato, hexametileno-1,6-di-isocianato (HDI), ciclo-hexil-1,4-di-isocianato, 4,4'metilene-bis(ciclo-hexil-isocianato), 1,1'-metilenebis(4-isocianato) ciclo-hexano, isoforona di-isocianato, 4,4'-metileno difenil di-isocianato, 1,4-tetrametileno di-isocianato, meta- e para-tetrametilxileno di-isocianato, 1,4-fenileno di-isocianato, 2,6-e 2,4-tolueno di-isocianato, 1,5-naftileno di-isocianato, 2,4' e 4,4'-difenilmetano di-isocianato e misturas dos mesmos.

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

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

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

[089] A razão equivalente entre grupos isocianato e compostos reativos vis-à-

vis de grupos isocianato é 1,1:1 a 8:1, de preferência 1,5:1 a 4:1. A reação de poliadição de isocianato pode acontecer na presença de catalisadores conhecidos da química de poliuretano, por exemplo, compostos de organotina, como catalisadores de dilaurato de bituilestanho ou de amina, como diazabiciclo[2.2.2]octano. Além disso, a síntese pode acontecer no material fundido ou em um solvente adequado, que pode ser adicionado antes ou durante a preparação do prepolímero. Solventes adequados são, por exemplo, acetona, 2-butanona, tetra-hidrofurano, dioxano, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona (NMP), acetato de etila, éteres alquílicos de glicol etilênico e propilênico e hidrocarbonetos aromáticos. O uso de acetato de etila como solvente é particularmente preferencial.

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

[091] De acordo com uma modalidade, o componente endurecível (A1) pode ser caracterizado do seguinte modo:

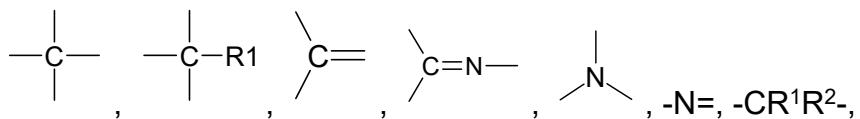
tendo a estrutura A-(-S1-U-S2-MA)_n, com

A sendo um elemento conector que compreende ao menos uma unidade,

S1 sendo um grupo espaçador que compreende ao menos 4 unidades conectadas uma à outra,

S2 sendo um grupo espaçador que compreende ao menos 4 unidades conectadas uma à outra,

as unidades de A, S1 e S2 sendo selecionadas independentemente dentre CH₃-, -CH₂-, -O-, -S-, -NR¹-, -CO-, -CR¹=,



com R^1 e R^2 selecionados independentemente dentre hidrogênio, alquila, alquila substituída, alquenila, cicloalquila, cicloalquila substituída, arilalquila, aria ou arila substituída, sendo que essas unidades podem formar estruturas lineares, ramificadas ou cíclicas, como grupos alquila, cicloalquila, arila éster, uretano ou amida,

U sendo um grupo uretano que conecta os grupos espaçadores S1 e S2,
 MA sendo um grupo acrilato ou metacrilato e
 n sendo 3 a 6.

[092]De acordo com uma modalidade, o componente endurecível (A1) da composição pode ser apresentado pela estrutura

$A-(-S1-U-S2-MA)_n$

com

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

S1 sendo um grupo espaçador compreendido de unidades conectadas uma à outra e compreendendo ao menos cerca de 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10 unidades,

S2 sendo um grupo espaçador compreendido de unidades conectadas uma à outra e compreendendo ao menos cerca de 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 20 ou 25 unidades,

U sendo um grupo uretano que conecta os grupos espaçadores S1 e S2,
 MA sendo um grupo acrilato ou metacrilato e
 n sendo cerca de 3 a 6 ou cerca de 4 a 6 ou cerca de 5 a 6.

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

[094]Isso pode ser ainda preferencial, se S1 tem uma estrutura linear ou ramificada e compreende ao menos cerca de 4 ou cerca de 6 unidades.

[095]Isso pode ser ainda preferencial, se S2 tem uma estrutura linear ou

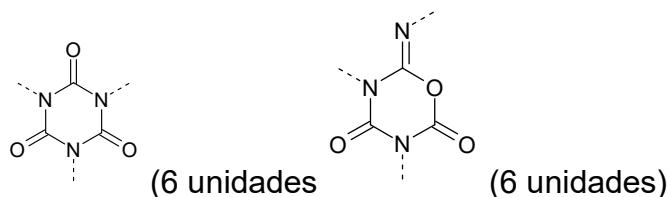
ramificada e compreende ao menos cerca de 6 ou cerca de 8 unidades.

[096] Pode também ser preferencial um composto endurecível (A1) em que A tem uma estrutura cíclica e compreende ao menos cerca de 6 unidades e S1 tem uma estrutura linear e compreende ao menos cerca de 4 unidades e S2 tem uma estrutura linear e compreende ao menos cerca de 8 unidades e U é um grupo uretano.

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

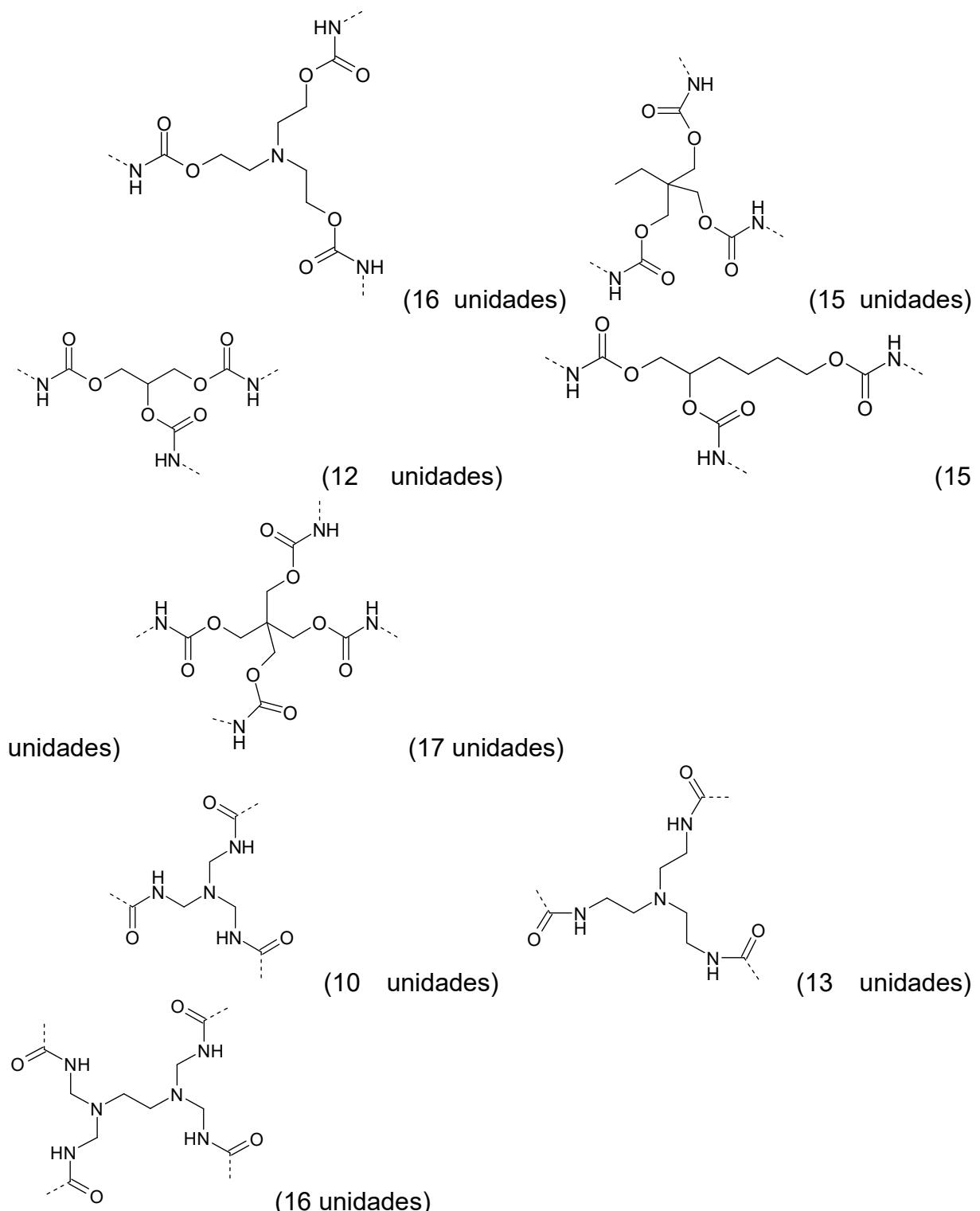
[098]A natureza e a estrutura do elemento conector não são particularmente limitadas. O elemento conector pode conter unidades saturadas (nenhuma ligação dupla) ou insaturadas (ao menos um ou duas ligações duplas), unidades aromáticas ou heteroaromáticas (estrutura aromática contendo átomos incluindo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

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



[0100] Exemplos específicos de elemento conector A tendo uma estrutura não cíclica mas ramificada incluem:



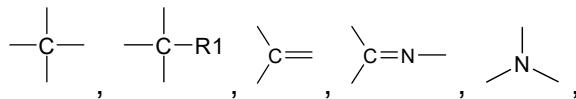


[0101]As linhas pontilhadas indicam as ligações ao grupo espaçador S1.

[0102]A natureza e a estrutura dos grupos espaçadores S1 ou S2 também não são particularmente limitadas.

[0103]Os grupos espaçadores são compreendidos de unidades conectadas

uma com a outra. As unidades típicas incluem: CH_3- , $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^1-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CR}^1=$,



$-\text{N}=$, $-\text{CR}^1\text{R}^2-$, com R^1 e R^2 selecionados independentemente dentre hidrogênio, alquila, alquila substituída, alquenila, cicloalquila, cicloalquila substituída, arilalquila, arila ou arila substituída.

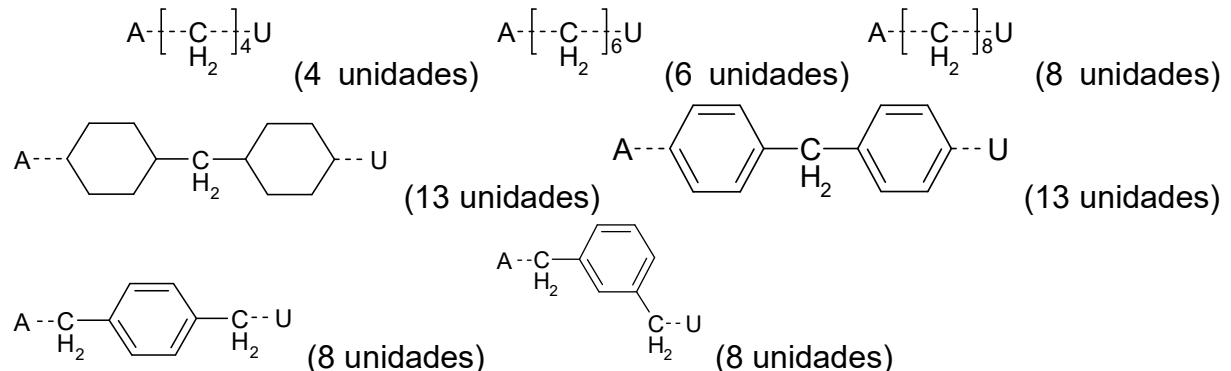
[0104]Essas unidades podem formar estruturas lineares, ramificadas ou cíclicas, como grupos alquila, cicloalquila, arila, éster, uretano ou amida.

[0105]A estrutura de S1 pode ser idêntica à estrutura de S2. Entretanto, em algumas modalidades, a estrutura de S1 é diferente de S2. Em uma modalidade específica, o número de unidades presentes em S1 é menor ou igual ao número de unidades presentes em S2.

[0106]Em uma modalidade específica, S1 pode ter uma estrutura hidrocarbonada saturada.

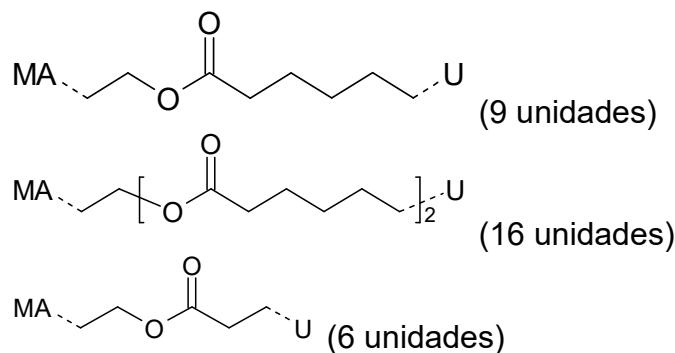
[0107]Em uma outra modalidade específica, S2 pode ter uma estrutura hidrocarbonada saturada.

[0108]Exemplos típicos de grupos espaçadores úteis para S1 incluem:



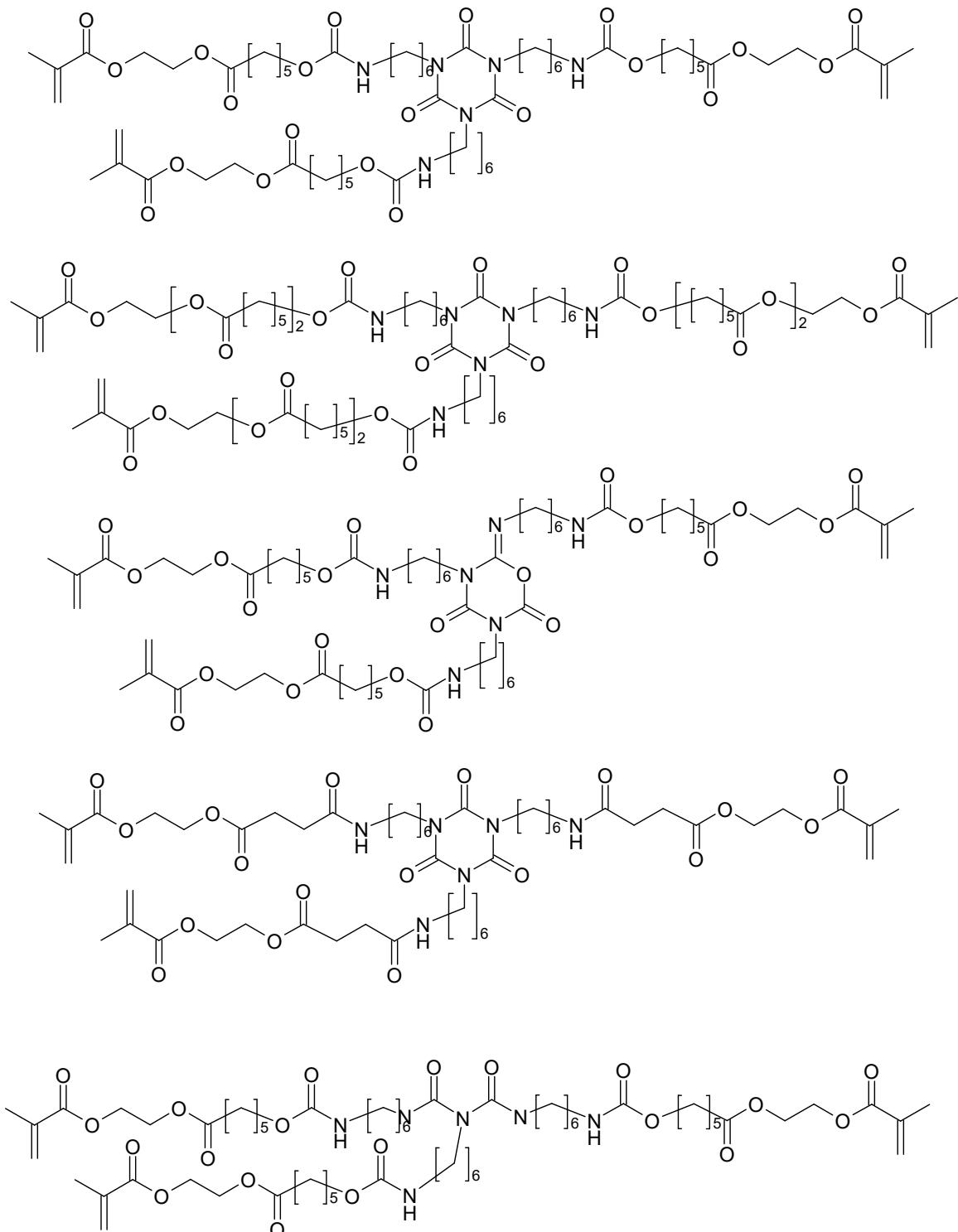
[0109]As linhas pontilhas indicam a ligação química ao grupo A ou ao grupo U.

[0110]Exemplos típicos de grupos espaçadores úteis para S2 incluem:



[0111]As linhas pontilhadas indicam a ligação química ao grupo (met)acrilato ou ao grupo U. O número das unidades a ser contado de acordo com a invenção é dado em bráquetes.

[0112]Exemplos específicos de componente endurecível (A1) incluem:



[0113] Uretano(met)acrilatos adicionais adequados são baseados em poli(met)acrilatdiols α,ω -terminados (conforme descrito em EP 1242493 B1) ou podem ser um poliéster, poliéter, polibutadieno ou policarbonato uretano(met)acrilato (por exemplo, conforme descrito em US 6936642 B2).

[0114]O componente endurecível (A1) está tipicamente presente em uma quantidade de ao menos cerca de 1 ou ao menos cerca de 3 ou ao menos cerca de 4,5% em peso com respeito ao peso da composição inteira.

[0115]O componente endurecível (A1) está tipicamente presente em uma quantidade de no máximo cerca de 20 ou no máximo cerca de 15 ou no máximo cerca de 10% em peso com respeito ao peso da composição inteira.

[0116]Dessa forma, o componente endurecível (A1) está tipicamente presente em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 20, ou de cerca de 3 a cerca de 15, ou de cerca de 4,5 a cerca de 10% em peso com respeito ao peso da composição inteira.

[0117]Foi descoberto que o uso de um componente uretano(met)acrilato endurecível e mais particularmente, dos componentes descritos acima, é benéfico para fornecer a composição endurecível com flexibilidade suficiente e funções como um tipo de agente de tenacidade útil para melhorar a tenacidade à fratura da composição dental curada.

[0118]A composição dental compreende ao menos um componente endurecível (A2) que é um met)acrilato polimerizável via radical com uma funcionalidade de ao menos 2. O componente endurecível (A2) é diferente do componente (A1, por exemplo, com respeito à funcionalidade, porções químicas, peso molecular, ou combinações dos mesmos. O componente endurecível (A2) tipicamente não compreende uma porção uretano.

[0119]Se desejado, a composição dental pode compreender ao menos dois, três, ou quatro tipos diferentes de componente endurecível (A2). O peso molecular do componente endurecível (A2) é de ao menos cerca de 170 ou ao menos cerca de 200 ou ao menos cerca de 300 g/mol.

[0120]O peso molecular do componente endurecível (A2) situa-se tipicamente em uma faixa de cerca de 170 a cerca de 3.000, ou de cerca de 200 a

cerca de 2.500 ou de cerca de 300 a cerca de 2.000 g/mol.

[0121]O componente endurecível (A2) tem grupos funcionais ativos radicalmente livres e inclui monômeros, oligômeros e polímeros tendo dois ou mais grupos etilnicamente insaturados.

[0122]Tais materiais polimerizáveis via radicais livres incluem di- ou poliacrilatos e metacrilatos, como diacrilato de glicerol, triacrilato de glicerol, diacrilato de glicol etilênico, diacrilato de glicol dietilênico, dimetacrilato de glicol trietilênico, diacrilato de 1,3-propanodiol, dimetacrilato de 1,3-propanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de 1,2,4-butanotriol, diacrilato de 1,4-ciclohexanodiol, triacrilato de pentaeritritol, tetra-acrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, hexacrilato de sorbitol, bis[1-(2-acriloxy)]-p-etoxifenildimetilmelano, bis[1-(3-acriloxy-2-hidroxi)]-p-propoxifenildimetilmelano; os bis-acrilatos e bis-metacrilatos de poli(glicóis etilênicos) de peso molecular 200 a 500, misturas copolimerizáveis de monômeros acrilados como aqueles em US 4.652.274, e oligômeros acrilados, como aqueles de US 4.642.126; e compostos vinílicos como ftalato de dialila, succinato de divinila, adipato de divinila e ftalato de divinila.

[0123]Monômeros etilnicamente insaturados preferenciais são monômeros de metacrilato e acrilato, como di(met)acrilatos de propanodiol, butanodiol, hexanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol e eicosanodiol, di(met)acrilatos de glicol etilênico, de poli(glicóis etilênicos) e de poli(glicóis propilênicos), di(met)acrilatos de bisfenol A etoxilato, por exemplo, 2,2'-bis(4-(met)acriloxitetraetoxifenil)propanos, e (met)acrilamidas. Os monômeros usados podem ser adicionalmente ésteres de ácido [alfa]-cianoacrílico, ácido crotônico, ácido cinâmico e ácido ascórbico.

[0124]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}]decilmetil

triglicolato. Particularmente adequados são 2,2-bis-4(3-metacriloxi-2-hidroxipropoxi)fenilpropano (Bis-GMA), 2,2-bis-4(3-metacriloxipropoxi)fenilpropano, dimetacrilato de glicol trietilênico (TEGDMA), e di(met)acrilatos de bis-hidroximetiltriciclo-(5.2.1.0^{2,6})decano.

[0125]Foi descoberto que o uso de um componente endurecível (A2) e, mais particularmente, dos componentes descritos acima, pode ser benéfico para fornecer a composição endurecida com resistência mecânica suficiente uma vez que ela pode funcionar como um tipo de agente de reticulação útil para melhorar as propriedades mecânicas da composição dental curada.

[0126]O componente endurecível (A2) está tipicamente presente em uma quantidade de ao menos cerca de 5 ou ao menos cerca de 10 ou ao menos cerca de 15% em peso com respeito ao peso da composição inteira.

[0127]O componente endurecível (A2) está tipicamente presente em uma quantidade de no máximo cerca de 60 ou no máximo cerca de 50 ou no máximo cerca de 45% em peso com respeito ao peso da composição inteira.

[0128]Dessa forma, o componente endurecível (A2) está tipicamente presente em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 60, ou de cerca de 10 a cerca de 50, ou de cerca de 15 a cerca de 45% em peso com respeito ao peso da composição inteira. A composição dental descrita no presente texto compreende componentes ou sistemas iniciadores de cura redox ou no escuro.

[0129]Uma classe de iniciadores capazes de iniciar a polimerização de grupos funcionais radicalmente livres inclui sistemas iniciadores químicos convencionais como uma combinação de um peróxido orgânico e uma amina. Esses iniciadores, que dependem de uma reação redox, são frequentemente chamados de “catalisadores de autocura”. Eles são tipicamente fornecidos como sistemas de duas partes nos quais os reagentes (agentes de redução e oxidação) são armazenados separados um do outro e, então, combinados imediatamente antes do uso.

[0130]Em uma outra alternativa, calor pode ser usado para iniciar o endurecimento, ou polimerização, dos grupos ativos radicalmente livres. Exemplos de fontes de calor adequadas para os materiais dentais da invenção incluem indutivo, convectivo e radiante. As fontes térmicas devem ser capazes de gerar temperaturas de ao menos 40°C a 150°C sob condições normais. Este procedimento é preferencial para iniciar a polimerização de materiais que ocorre fora do ambiente bucal.

[0131]Os compostos de peróxido orgânicos junto com os chamados ativadores também são adequados como iniciadores de sistema redox. Em particular, os compostos, como peróxido de lauroíla, peróxido de benzoíla e peróxido de p-clorobenzoíla e peróxido de p-metilbenzoíla, podem ser considerados como compostos de peróxido orgânicos.

[0132]Adequados como ativadores são, por exemplo, aminas aromáticas terciárias, como as N,N-bis-(hidroxialquil)-3,5-xilidinas conhecidas da US 3.541.068 bem como N,N-bis-(hidroxialquil)-3,5-di-t-butilanilinas, em particular N,N-bis-([beta]-oxibutil)-3,5-di-t-butilanilina bem como N,N-bis-(hidroxialquil)-3,4,5-trimetilanilina.

[0133]Os ativadores bem adequados também são os ácidos barbitúricos e os derivados de ácido barbitúrico conforme descrito em US 2003/008967, DE 14 95 520 bem como as sulfamidas de malonila descritas na US 4.544.742 (que corresponde à EP 0 059 451). As sulfamidas de malonila preferenciais são sulfamida 2,6-dimetil-4-isobutilmalonila, sulfamida 2,6-di-isobutil-4-propilmalonil, sulfamida 2,6-dibutil-4-propilmalonila, sulfamida 2,6-dimetil-4-etilmalonila e sulfamida 2,6-dioctil-4-isobutil malonila. Para aceleração adicional, a polimerização é, de preferência executada na presença de compostos de metal pesado e halogênio ionogênico ou pseudo-halogênio.

[0134]O metal pesado é adequadamente usado sob a forma de compostos orgânicos solúveis. De modo semelhante, os íons haleto e pseudo-haleto são

adequadamente usados sob a forma de sais solúveis, como exemplos, podem ser chamados de cloridratos de amina solúveis, bem como compostos de cloreto de amônio quaternários. Os aceleradores adequados são em particular metais a partir do grupo ferro ou cobre, de preferência complexos de cobre e ferro e, em particular, complexos de cobre. O metal pesado é, de preferência, usado sob a forma de compostos orgânicos solúveis. Adequados são, por exemplo, carboxilatos de ferro, carboxilatos de cobre, procetonato de ferro, procetonato de cobre, naftenato de cobre, acetato de cobre e naftenato de ferro.

[0135]Sistemas de iniciação redox adequados adicionais são descritos em G. Misra et al., Prog. Polym. Sci. Vol. 8, p. 61-131 (1982). Para motivos de vida útil, os componentes de cura no escuro do sistema de iniciação exigem armazenamento separado dos agentes oxidantes e redutores. Portanto, a composição dental descrita no presente texto é tipicamente fornecida como um sistema em duas partes.

[0136]Alguns componentes do sistema de cura no escuro (mais adiante chamados de (X)) são contidos na parte ou pasta base de um kit de partes, alguns componentes do sistema de cura no escuro (mais adiante chamados de (Y)) são contidos na parte ou pasta catalisador de um kit de partes.

[0137]Exemplos típicos de componentes iniciadores de cura no escuro (X), contidos em uma parte base, incluem cloridratos de aminas (por exemplo, cloridrato de dibutilfeniletilamina) e componentes contendo cobre (por exemplo, complexo de cobre (II) bis(1-fenilpentan-1,3-diona)). Exemplos típicos de componentes iniciadores de cura no escruto (Y), contidos em uma base parte catalisador, incluem componentes compreendendo uma porção ácido barbitúrico (por exemplo, ácido 1-benzil-5-fenilbarbitúrico) e malonil sulfamidas, peróxidos (por exemplo, terc- butilperoxi-3,5,5-trimetil-hexanoato).

[0138]Além do componente iniciador de cura no escuro, a composição dental descrita no presente texto pode também conter, em adição, componentes

iniciadores de cura por ação da luz visível, se desejado.

[0139]Tais iniciadores tipicamente podem ser capazes de gerar radicais livres para polimerização mediante exposição à energia da luz que tem um comprimento de onda entre cerca de 400 e cerca de 800 nm. Exemplos de componentes iniciadores de cura por luz visível incluem, por exemplo, sistemas baseados em um amina e uma α -dicetona. Sistemas adequados são descritos, por exemplo, em US 4.071.124 e WO 2009151957. O conteúdo dessas referências é aqui incorporado a título de referência.

[0140]A composição dental pode compreender adicionalmente ao menos um dos ou todos os seguintes componentes:

- plastificante,
- partículas visíveis em raios X,
- aditivos.

[0141]A adição de um componente plastificante é opcional.

[0142]Os plastificantes que podem ser adicionados tipicamente incluem componentes sem porções polimerizáveis. Exemplos de plastificantes úteis incluem derivados de poli(glicol etilênico), poli(glicóis propilênicos), ftalatos de dibutila, dioctila, dinonila, e difenila, ésteres de ácidos adipínico, sebacínico e cítrico, fosfatos como fosfato de tricresila, óleos de parafina, triacetato de glicerol, diacetato de bisfenol A etoxilado e propoxilado, e óleos de silicone, e misturas dos mesmos.

[0143]O peso molecular do plastificante situa-se tipicamente em uma faixa de cerca de 200 a cerca de 2.500, ou de cerca de 300 a cerca de 2.000 g/mol. Se presente, os plastificantes estão tipicamente presentes em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 10, ou de cerca de 0,5 a cerca de 7,5, ou de cerca de 1 a cerca de 5% em peso com respeito ao peso da composição inteira. O uso de um plastificante tipicamente pode facilitar a formulação da composição, particularmente se a

composição deve ser fornecida na forma de pasta.

[0144]A adição de partículas visíveis no raio X à composição dental é benéfica em que isso permite que o profissional dentário melhor identifique o material dentário na boca de um paciente e seja capaz de distinguir entre a estrutura dentária do dente saudável e o material de restauração dentária. O material dentário se torna radiopaco.

[0145]A radiopacidade de um material dental é vantajosa em certas instâncias em que raios X são usados para diagnosticar uma condição dental. Por exemplo, um material radiopaco permitiria a detecção de cáries secundárias que poderiam se formar no tecido dental que circunda um preenchimento. O grau desejado de radiopacidade pode ser variado, dependendo da aplicação particular e das expectativas do profissional que avalia o filme para raios X.

[0146]As partículas visíveis em raios X incluem partículas de óxidos de metal e fluoretos de metal. Óxidos ou fluoretos de metais pesados que têm um número atômico maior que cerca de 28 podem ser preferenciais. O óxido ou o fluoreto de metal pesado pode ser escolhido de tal modo que sombreamento ou cores indesejadas não sejam 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. Outros enchimentos adequados para aumentar a radiopacidade são sais de bário e estrôncio, especialmente sulfato de estrôncio e sulfato de bário. A superfície das partículas de óxido de metal pesado ou de fluoreto de metal pode ser tratada.

[0147]O tamanho médio de partícula das partículas visíveis em raios X (em estado não agregado) está tipicamente em uma faixa de cerca de 20 a cerca de 500 ou de cerca de 50 a cerca de 300 nm. Se presentes, as partículas visíveis em raios X estão tipicamente presentes em uma quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 15, ou de cerca de 1 a cerca de 10, ou de cerca de 2 a cerca de 5% em peso com respeito ao peso da composição inteira.

[0148]Aditivos adicionais, que podem ser opcionalmente adicionados, incluem retardador(es), antimicrobiano(s), pigmento(s), corante(s), colorante(s) fotobranqueador(es), estabilizante(s), e materiais de liberação de fluoreto.

[0149]Exemplos de pigmento(s) e corante(s) que podem ser usados 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.

[0150]Exemplos de corantes fotodegradáveis 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.

[0151] 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. 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, hidroquinona monometil éter (MEHQ), 3,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol (2,6-di-terc-butil-4-etoxifenol), 2,6-di-terc-butil-4-(dimetilamino)metilfenol ou 2,5-di-terc-butil-hidroquinona, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-octilfenil)-2H-benzotriazol, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (UV-9), 2-(2'-hidroxi-4',6'-di-terc-pentilfenil)-2H-benzotriazol, 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona, 2-(2'-hidroxi-5'-metacriloxietilfenil)-2H-benzotriazol, fenotiazina e HALS (estabilizadores de luz de amina impedida). Tais compostos auxiliares podem, opcionalmente, compreender porções reativas, de modo que os mesmos serão copolimerizados com a resina.

[0152] Um retardador adequado é, por exemplo, 1,2-difeniletíleno. Aditivos adicionais, que podem ser adicionados, incluem absorventes, emulsificantes, antioxidantes, e agentes umectantes. 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.

[0153] Quantidades úteis de aditivos incluem:

- ao menos cerca de 0,1%, em peso, ou ao menos cerca de 0,5%, em peso, ou pelo menos cerca de 1%, em peso, e/ou
 - até cerca de 15%, em peso, ou até cerca de 10%, em peso, ou até cerca de 5%, em peso.

[0154] Faixas típicas incluem de cerca de 0,1% a cerca de 15%, em peso,

ou de cerca de 0,5% a cerca de 10%, em peso, ou de cerca de 1%, em peso, a cerca de 5% em peso.

[0155]Todos os componentes usados na composição dental descrita no presente texto devem ser suficientemente biocompatíveis, isto é, a composição não deve produzir uma resposta tóxica, lesiva ou imunologia em tecido vivo. A composição descrita no presente texto tipicamente não compreende componentes selecionados dentre

o componente polimerizável compreendendo um grupo ácido, por exemplo, em uma quantidade acima de cerca de 5% em peso,

o (met)acrilatos monofuncionais, por exemplo, em uma quantidade acima de cerca de 5% em peso,

o solvente, por exemplo em uma quantidade acima de cerca de 5% em peso,

o enchimento reativo ácido, por exemplo em uma quantidade acima de cerca de 5% em peso,

o partículas de enchimento tendo um tamanho médio de partícula de cerca de 1 a cerca de 100 μm , por exemplo, em uma quantidade acima de cerca de 10% em peso ou acima de cerca de 5% em peso,

o enchimentos não aglomerados, nanodimensionados, por exemplo, em uma quantidade acima de cerca de 10% em peso ou acima de cerca de 5% em peso,

e misturas dos mesmos.

[0156]Isto é, esses componentes não são tipicamente, intencionalmente adicionados e, portanto, não estão presentes em uma quantidade acima de cerca de 10 ou acima de cerca de 8 ou acima de cerca de 5 ou acima de cerca de 2% em peso com respeito ao peso da composição inteira.

[0157]Entretanto, dependendo das matérias-primas escolhidas, às vezes pode ser inevitável que a composição contenha traços de qualquer dos

componentes acima.

[0158] Exemplos de enchimentos reativos ácidos que tipicamente não estão presentes incluem vidros de fluoroaluminassilicato (às vezes também chamado de vidros GIZ), hidróxidos, óxidos e carbonatos de metais alcalino-terrosos como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaO , MgO , CaCO_3 , MgCO_3 .

[0159] A adição de enchimento tendo um tamanho médio de partícula na faixa mencionada acima em uma quantidade acima de cerca de 10% em peso pode influenciar negativamente propriedades como polibilidade e retenção de brilho.

[0160] Exemplos de tais tipos de enchimentos incluem vidros de fluoroaluminossilicato, quartzo, vidros esmerilhados, fluoretos não solúveis em água, como CaF_2 , cristobalita, silicato de cálcio, zeólicas, incluindo as peneiras moleculares, pós de óxidos metálicos, como alumínio ou zircônia ou misturas de seus óxidos, sulfato de bário, carbonato de cálcio. A adição de tal enchimento em uma quantidade alta pode influenciar negativamente as propriedades estéticas da composição dental endurecida.

[0161] Exemplos de solventes que estão tipicamente não presentes incluem álcoois saturados ou insaturados, lineares, ramificados ou cílicos, cetonas, ésteres ou misturas de dois ou mais dos ditos tipos de solventes com 2 a 10 átomos, como metanol, etanol, iso-propanol, n-propanol, THF, acetona, cetona metílica e etílica, ciclo-hexanol, tolueno, alcanos e ésteres alquílicos de ácido acético.

[0162] A composição dental descrita no presente texto pode conter os componentes nas seguintes quantidades:

- enchimento (F1): de cerca de 30 a cerca de 70% em peso, ou de cerca de 35 a cerca de 60% em peso,
- enchimento (F2): de cerca de 1 a cerca de 20% em peso ou de cerca de 3

a cerca de 15% em peso,

- componente endurecível (A1): de cerca de 1 a cerca de 20% em peso, ou de cerca de 3 a cerca de 15% em peso, ou de cerca de 4,5 a cerca de 10% em peso,
- componente endurecível (A2): de cerca de 5 a cerca de 60% em peso, ou de cerca de 10 a cerca de 50% em peso, ou de cerca de 15 a cerca de 45% em peso,
- componentes iniciadores de cura no escuro: de cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso, ou de cerca de 0,3 a cerca de 4% em peso, ou de cerca de 0,5 a cerca de 3% em peso,
- plastificante: de cerca de 0,1 a cerca de 10% em peso, ou de cerca de 0,5 a cerca de 7,5% em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 5% em peso,
- partículas visíveis em raios X: de cerca de 0,1 a cerca de 15% em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 10% em peso, ou de cerca de 2 a cerca de 5% em peso,
- aditivos: de cerca de 0,1 a cerca de 15% em peso, ou de cerca de 0,5 a cerca de 10% em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 5% em peso, porcentagem em peso com relação ao peso da composição inteira.

[0163]A composição descrita no presente texto é tipicamente fornecida como um sistema de duas partes.

[0164]Uma parte é tipicamente chamada da parte base, enquanto que a outra parte é tipicamente chamada de a parte catalisador. Após a combinação das duas partes, obtém-se uma composição de endurecimento.

[0165]Se as partes individuais são fornecidas sob a forma de pasta, a viscosidade das pastas individuais está tipicamente em uma faixa de cerca de 1 a cerca de 100 Pa.s ou de cerca de 10 a cerca de 75 Pa.s (medida a 23°C; taxa de cisalhamento de 30 1/s usando um reômetro Physica).

[0166] Dessa forma, de acordo com uma modalidade adicional, a composição dental é fornecida como um kit de partes que compreende uma parte base (A) e uma parte catalisador (B),

a parte base (A) compreendendo:

- enchimento (F1) em uma quantidade de cerca de 30 a cerca de 70% em peso,
- enchimento (F2) em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 20% em peso,

- componente endurecível (A1),

- componente endurecível (A2),

- componente(s) iniciador(es) de cura no escuro (X),

porcentagem em peso com relação ao peso da parte base,

a parte catalisador (B) compreendendo:

- enchimento (F2),

- componente(s) iniciador(es) de cura no escuro (Y),

os componente(s) iniciador(es) de cura no escuro (X) e os componente(s) iniciador(es) de cura no escuro (Y) formando um sistema iniciador redox.

[0167] De acordo com uma modalidade adicional, a composição dental descrita no presente texto é descrita como um kit de partes que compreende uma parte base (A) e uma parte catalisador (B),

a parte base (A) compreendendo:

- enchimento (F1) em uma quantidade de cerca de 30 a cerca de 70% em peso,
- enchimento (F2) em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 20% em peso,
- componente endurecível (A1) em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 20% em peso,

- componente endurecível (A2) em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 60% em peso,

- componente(s) iniciador(es) de cura no escuro (X), porcentagem em peso com relação ao peso da parte base, e uma parte catalisador (B) que compreende:

- enchimento (F2 de cerca de 1 a cerca de 20% em peso,

- componente(s) iniciador(es) de cura no escuro (Y), porcentagem em peso com relação ao peso da parte catalisador, os componente(s) iniciador(es) de cura no escuro (X) e os componente(s) iniciador(es) de cura no escuro (Y) formando um sistema iniciador redox.

[0168]De acordo com uma modalidade adicional, a composição dental é fornecida como um kit de partes que compreende uma parte base (A) e uma parte catalisador (B),

a parte base (A) compreendendo:

- enchimento (F1) em uma quantidade de cerca de 30 a cerca de 70% em peso,

- enchimento (F2) em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 20% em peso,

- componente endurecível (A1),

- componente endurecível (A2),

- componente(s) iniciador(es) de cura no escuro (X),

porcentagem em peso com relação ao peso da parte base,

a parte catalisador (B) compreendendo:

- enchimento (F1) em uma quantidade de cerca de 30 a cerca de 70% em peso,

- enchimento (F2) em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 20% em peso,

- componente endurecível (A1),
 - componente endurecível (A2),
 - componente(s) iniciador(es) de cura no escuro (Y),
 porcentagem em peso com relação ao peso da parte catalisador,
 os componente(s) iniciador(es) de cura no escuro (X) e os componente(s)
 iniciador(es) de cura no escuro (Y) formando um sistema iniciador redox,

a parte base A ou a parte catalisador B não compreendem nenhum dos seguintes componentes:

- componente polimerizável compreendendo um grupo ácido acima de cerca de 5% em peso,
- (met)acrilatos monofuncionais acima de 5% em peso,
- solvente uma quantidade acima de cerca de 5% em peso,
- enchimento reativo ácido acima de cerca de 5% em peso,
- partículas de enchimento tendo um tamanho médio de partícula de cerca de 1 a cerca de 100 µm, em uma quantidade acima de cerca de 10% em peso.

[0169]Além de enchimento e de componente iniciador de cura no escuro, a parte catalisador (B) contém, opcionalmente, um plastificante para facilitar a produção de uma pasta. Os plastificantes que podem ser usados são descritos acima.

[0170]Em certas modalidades, a composição curável de reação redox ou curável no escuro satisfaz ao menos um ou mais, às vezes todos dos seguintes parâmetros:

- tempo de trabalho: de cerca de 30 seg a cerca de 1,5 min, ou de cerca de 45 seg a cerca de 1 min,
- tempo de endurecimento: de cerca de 2,5 a cerca de 6 min, ou de cerca de 3 a cerca de 5 min,
- resistência à flexão após a cura: de cerca de 50 a cerca de 200 MPa (medida

de acordo com a norma ISO 4049),

- trabalho de fratura após a cura: de cerca de 5 a cerca de 15 KJ/m²,
- resistência ao impacto após a cura: de cerca de 5 a 15 KJ/m² (medida de acordo com a norma ISO 179-1),
- abrasão após a cura: menor que cerca de 20 ou menor que cerca de 15 ou menor que cerca de 10 mm³ (medida conforme descrito na seção de Exemplos).

[0171]Em certas modalidades, a combinação das seguintes características é desejável: alta resistência à flexão, alto trabalho de fratura, e baixa abrasão. Caso desejado, as características acima podem ser determinadas conforme descrito na seção de Exemplos acima.

[0172]A composição descrita no presente texto pode ser produzida por misturação de seus respectivos componentes. A misturação é tipicamente feita com o uso de equipamento mecânico, que inclui um misturador ou dissolvedor de velocidade disponível junto à, por exemplo, Hauschild + Co KG, Alemanha. Os componentes enchimentos são normalmente incorporados como pós ou partículas. Se for desejado, o(s) componente(s) enchimento(s) podem ser dispersos em um componente líquido da primeira composição.

[0173]Em um aspecto adicional, a invenção refere-se a um kit de partes que compreende a composição dental descrita no presente texto, fornecida em pasta ou forma de pasta e preenchida nas câmaras de um cartucho de câmara dupla ou duas seringas individuais, e ao menos uma ou todas as seguintes partes:

- material para impressão dental,
- cimento dentário,
- adesivo.

[0174]Durante o uso, o cartucho de câmara dupla é tipicamente equipado com uma ponta de mistura estática e age como ou meio para misturação e aplicação. A razão em volume entre a câmara (I) e a câmara (II) se situa

tipicamente em uma faixa de cerca de 1: 1 a cerca de 20: 1, especificamente preferencial 1:1 a cerca de 10:1. Cartuchos úteis são descritos em 2007/0090079 ou US 5.918.772, a revelação das mesmas está aqui incorporada a título de referência. Os cartuchos que podem ser usados estão comercialmente disponíveis junto à SulzerMixpac AG (Suíça). Pontas de mistura estática úteis são descritas em 2006/0187752 ou US 5.944.419, a revelação das mesmas está aqui incorporada a título de referência. As pontas de mistura que podem ser usadas estão comercialmente disponíveis junto à SulzerMixpac AG (Suíça).

[0175]Devido à formulação escolhida, a composição dental descrita no presente texto pode ser facilmente misturada e liberada a partir de um cartucho de câmara dupla conhecido na técnica usando uma engrenagem acionada manualmente. Alternativamente, mas menos preferencial, a pasta/composição em pasta descrita no presente texto pode ser fornecida em duas seringas individuais e as pastas individuais podem ser misturadas manualmente antes do uso. Se desejado, para determinar se as forças de extrusão que necessitam ser aplicadas estão em uma faixa aceitável, o seguinte teste pode ser realizado:

[0176]Um cartucho de câmara dupla tendo um volume de 50 ml (razão em volume de 1:1 a 10:1) contendo o catalizador e a pasta base é equipado com uma ponta de mistura (Sulzer Mixpac) em um êmbolo e então colocado em um suporte de uma máquina universal de teste (Zwick Z 010) equipado com um célula de carga de 10 kN. Um propulsor é colocado de uma maneira que ele exerce uma força na placa de acionamento do propulsor a fim de extrudar a composição dental. A velocidade do propulsor é ajustada a 25 mm/min. Se uma força de > 2 N (software textXpert V 8.1) é registrada, o registro dos dados se inicia. A medição é concluída quando a placa de acionamento/propulsor moveu-se um total de 20 mm para frente no cartucho. Uma força de extrusão abaixo de cerca de 1000 N ou abaixo de cerca de 800 N ou abaixo de cerca de 600 N é considerada aceitável. Se as forças de extrusão se estende em

um certo volume, a composição não pode ser expressada adequadamente ou misturada com o uso de um sistema de automistura acionado manualmente.

[0177] Exemplos de materiais de impressão dental que podem ser usados incluem os materiais à base de alginato(s), tecnologia de poliéter, materiais de silicone curáveis por adição (por exemplo, materiais VPS) e materiais de silicone curáveis por condensação.

[0178] Os materiais de silicone curáveis por adição e os materiais de poliéter curáveis por adição são às vezes preferenciais devido ao seu melhor desempenho e maior exatidão.

[0179] O material de impressão dental é tipicamente caracterizado por ao menos uma, mais ou todas dentre as seguintes características:

- Consistência (de acordo com a norma ISO 4823): 0,1,2,3,
- Tempo de endurecimento: em cerca de 15 min após misturação em condições ambientes (por exemplo, 23°C),
- Dureza Shore A (de acordo com a norma ISO 4823; 24h): ao menos cerca de 20 ou ao menos cerca de 40,
- Resistência à flexão (de acordo com a norma DIN 53504): ao menos cerca de 0,2 MPa ou ao menos cerca de 3,0 MPa,
- Alongamento na ruptura (de acordo com a norma ISO 53504): ao menos cerca de 30% ou ao menos cerca de 150% ou ao menos cerca de 200%,
- Recuperação da deformação (de acordo com a norma ISO 4823): ao menos cerca de 90% ou ao menos cerca de 95% ou ao menos cerca de 98%.

[0180] Os materiais para impressão dental são também descritos em EP 2 072 029 B1, US 6.677.393, EP1 512 724 B1, US 6.127.449, WO 2008/014224 e US 5.569.691. O conteúdo dessas referências é aqui incorporado a título de referência. Os materiais para impressão dental estão disponíveis para comercialização junto à, por exemplo, 3M ESPE sob as marcas registradas Impregum™ ou Imprint™. A

fixação da composição dental endurecida à superfície de uma estrutura dental a ser restaurada é tipicamente feita com o uso de um adesivo/ou cimento dentário.

[0181]A natureza e as propriedades do adesivo e/ou do cimento dentário não são particularmente limitadas, a menos que o resultado desejado não pode ser atingido. Especialmente preferencial são adesivos e cimentos de resina dental autoadesivos. O adesivo ou os sistemas de cimento de resina dental autoadesivo tipicamente incluem um monômero polimerizável, um componente ácido que opcionalmente compreende uma porção polimerizável, um enchimento, opcionalmente um enchimento básico e um sistema iniciador redox.

[0182]Cimentos adequados são também descritos em WO 2007/140440 (A2), US 2010/0016466, US 2004/0110864. O conteúdo dessas referências é aqui incorporado a título de referência. O adesivo e os cimentos de resina dental autoadesivos estão disponíveis para comercialização, por exemplo, junto à 3M ESPE sob as marcas comerciais RelyXTM Unicem, ou RelyXTM Ultimate.

[0183]As composições dentais descritas no presente texto são particularmente úteis como materiais par coroas ou de pontes de longa duração ou permanentes. O material para coroas e pontes de longa duração pode ser colocado diretamente na boca e curado (endurecido) localmente, ou alternativamente, pode ser fabricado em uma prótese externamente à boca e subsequentemente colocado no local dentro da boca.

[0184]As composições dentais também podem ser usadas para produzir inlays, onlays, veneers ou como material a granel. Em um outro aspecto, a invenção refere-se a um método de produção de uma ponte ou coroa de longa duração ou permanente, o método compreendendo as etapas de colocar a composição conforme descrita no presente texto nos moldes de um material de impressão dental endurecido. O material de impressão dental pode ser um alginato, um silicone (VPA) ou um material de impressão dental de poliéster.

[0185]Materiais de impressão dental de alginato disponíveis para comercialização incluem Palgat™ (3M ESPE). Materiais de impressão dental de silicone disponíveis para comercialização incluem Express™, Imprint™ e Position™ (3M ESPE). Materiais de impressão dental de poliéster disponíveis para comercialização incluem Impregum™ (3M ESPE).

[0186]Um processo típico na prática dentária compreende uma ou mais etapas de:

- a) fazer uma impressão da estrutura dental rígida a ser restaurada usando um material de impressão dental, desse modo obtendo um molde negativo da estrutura dental,
- b) esperar até que o material de impressão dental endureça,
- c) remover o material de impressão dental endurecido da estrutura dental rígida,
- d) colocar a composição curável descrita no presente texto no molde negativo do material de impressão dental,
- e) reposicionar o molde negativo preenchido na estrutura dental a ser restaurada,
- f) esperar até que a composição curável seja ao menos parcialmente curada, de modo que a composição pode ser removida da estrutura dental a ser restaurada sem deixar resíduos da composição na estrutura dental preparada ou formatada,
- g) remover a composição curada do material de impressão endurecido,
- h) fixar de maneira adesiva a composição removida na estrutura dental a ser restaurada usando um cimento dentário.

[0187]A descrição completa das patentes, documentos de patente e publicações citados na presente revelação estão aqui incorporados, em sua totalidade, a título de referência como se cada um estivesse individualmente

incorporado.

[0188]Os exemplos a seguir destinam-se a ilustrar a invenção.

Exemplos

[0189]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; 101,3 kPa (1013 mbar).

Medições

Resistência à flexão e trabalho de fratura

[0190]A resistência à flexão foi determinada realizando-se um teste de resistência à flexão de três pontos, de acordo com a norma ISO 4049 usando amostras de teste tendo o tamanho de 2*2*25 mm. Com base nos dados obtidos, pode-se calcular o trabalho de fratura. O trabalho de fratura é dado em [kJ/m²]. A resistência à flexão é dada em MPa.

Abrasão

[0191]A abrasão [mm³] foi medida do seguinte modo:

[0192]Os testes de abrasão foram realizados em amostras específicas com um coeficiente angular de 30°. Para aquele propósito, os materiais foram preenchidos na depressão de parafusos inbus (com cabeça hexagonal) M12 e curados de acordo com as instruções do fabricante.

[0193]As amostras foram moídas usando uma serra diamantada de 75 µm e armazenadas em água destilada durante 4 dias a 36°C. A seguir iniciou-se a simulação de mastigação sob as seguintes condições:

[0194]Força de mastigação: 80 N; Movimento lateral: 4 mm; Movimento deslizante: 10 mm; Antagonista: bola de esteatita; Número de ciclos de mastigação: 1.200.000; Termociclos (5/55°C): 5.000.

[0195]Após a simulação de mastigação, a abrasão foi determinada medindo-se a perda de volume com o uso de microscopia de varredura a laser VK-X200 (Keyence Company).

[0196]Informações adicionais sobre o teste de abrasão podem ser encontrados em M. Rosentritt et al., Materialprüfung 39 (1997), p. 77-80.

Composições

Abreviações

Tabela 1

Nome	Descrição	Disponibilidade
Nanoenchimento de sílica	Nanoenchimento de sílica silanizada não aglomerado (50 nm)	Produzido de acordo com os procedimentos descritos em US 6.899.948 B2
HDK H-2000	Sílica pirolisada tratada com silano (nanopartículas aglomeradas; enchimento (F2))	Wacker
Aerosil R 711	Sílica pirolisada (nanopartículas aglomeradas; enchimento (F2))	Evonik Degussa GmbH
Nanoaglomerado de Zr/Si	(partículas agregadas; enchimento (F1))	Síntese, veja abaixo
SG-YBF100	Pó de fluoreto de itérbio	
Cu-procetonato	Complexo de cobre (II) bis(1-fenilpentan-1,3-diona)	
Ionol	2,6-diterc-butil-4-metilfenol	
BZPBS	Ácido 1-benzil-5-fenilbarbitúrico	

TBPIN	terc- Butilperoxi-3,5,5-trimetil-hexanoato)	
Amina-HCl	cloridrato de dibutilfeniletilamida	
Z-Aacetato	Diacetato de bisfenol A etoxilado	
D-Zetacrilato	Diacetato de bisfenol A etoxilado	
DESMA	uretano(met)acrilato	cf. Exemplo 1 de EP 2 167 013 B1 (p. 20)
Plex 6661	7,7,9-)trimetil-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12- diaza-hexadecano-1,16-doxi- dimetacrilato	
TEGDMA	Dimetacrilato de glicol trietilênico	
GDMA)	Dimetacrilato de glicerol	
BPO	Peróxido de benzoíla	
DHEPT	Di-hidroxi-para-toluidina	

Sínteses típicas de enchimentos agregados (F1):

[0197]O enchimento nanoagregado de Zr/Si foi produzido conforme descrito em 6.730.156 B1, coluna 25, exemplo preparatório A. A superfície das partículas de enchimento foi tratada de acordo com um processo conforme descrito no exemplo preparatório B US 6.730.156 B1.

Processo geral para produção de composição dental

[0198]Os componentes respectivos foram misturados usando um misturador de velocidade (Hasschild). A pasta base e a pasta catalisador foram colocadas em um cartucho de câmara dupla (SulzerMixpac). No cartucho uma ponta de mistura extática (SulzerMixpac) foi montada e a composição dispensada com o uso de uma engrenagem acionada manualmente. A razão de misturação entre a pasta base e a pasta catalisador foi 10:1 para os Exemplos 1 e 2 e os Exemplos Comparativos 1 a 3 e 1:1 para o Exemplo 3. As propriedades das pastas curadas foram analisadas. Os

resultados são fornecidos na Tabela 8.

Exemplo 1:

Tabela 2

Componente	Pasta A Porcentagem em peso	Pasta B Porcentagem em peso
Nanoaglomerado de Zr/Si	42,5	HDK H-2000 10,0
Aerosil R 711	2,0	Z-Aacetato 79,7
SG-YBF100	2,5	BZPBS 10,0
HDK H-2000	4,0	TBPIN 0,3
D-Zetacrilato	43,964	
DESMA	4,813	
Cobre-proctonato	0,003	
Amina-HCl	0,19	
Ionol	0,03	
Total:	100	Total 100

Exemplo comparativo 1:

(Uso de nanoenchimentos não aglomerados)

Tabela 3

Componente	Pasta A Porcentagem em peso	Pasta B Porcentagem em peso
Nanoenchimento de sílica	24,0	HDK H-2000 10,0
HDK H-2000	8,7	Z-Aacetato 79,7
D-Zetacrilato	53,677	BZPBS 10,0

DESMA	13,4
Cu-procetonato	0,003
Amina-HCl	0,19
Ionol	0,03
Total:	100

TBPIN	0,3
Total	100

Exemplo comparativo 2:

(Uso de nanopartículas não aglomeradas em uma maior quantidade em comparação com o Exemplo comparativo 1)

Tabela 4

Componente	Pasta A
	Porcentagem em peso
Nanoenchimento de sílica	42,5
HDK H-2000	8,5
D-Zetacrilato	43,977
DESMA	4,8
Cu-procetonato	0,003
Amina-HCl	0,19
Ionol	0,03
Total:	100

Componente	Pasta B
	Porcentagem em peso
HDK H-2000	10,0
Z-Aacetato	79,7
BZPBS	10,0
TBPIN	0,3
Total	100

Exemplo 2:

Tabela 5

Componente	Pasta A
	Porcentagem em peso
Nanoaglomerado de	42,5

Componente	Pasta B
	Porcentagem em peso
HDK H-2000	10,0

Zr/Si	
Aerosil R 711	2,0
SG-YBF100	2,5
HDK H-2000	4,0
D-Zetacrilato	43,964
Plex 6661	4,813
Cobre-procetonato	0,003
Amina-HCl	0,19
Ionol	0,03
Total:	100

Z-Aacetato	79,7
BZPBS	10,0
TBPIN	0,3
Total	100

Exemplo comparativo 3:

(Formulação livre de uretano(met)acrilato)

Tabela 6

Componente	Pasta A
	Porcentagem em peso
Nanoaglomerado de Zr/Si	42,5
Aerosil R 711	2,0
SG-YBF100	2,5
HDK H-2000	4,0
D-Zetacrilato	10,0
TEGDMA	38,777
Cobre-procetonato	0,003
Amina-HCl	0,19
Ionol	0,03
Total:	100

Componente	Pasta B
	Porcentagem em peso
HDK H-2000	10,0
Z-Aacetato	79,7
BZPBS	10,0
TBPIN	0,3
Total	100

Exemplo 3:(formulação 1:1)Tabela 7

Componente	Pasta A Porcentagem em peso	Componente	Pasta B Porcentagem em peso
Nanoaglomerado de Zr/Si	42,5	Nanoaglomerado de Zr/Si	42,5
Aerosil R 711	1,0	Aerosil R 711	1,0
SG-YBF100	2,5	SG-YBF100	2,5
HDK H-2000	4,0	HDK H-2000	4,0
GDMA)	29,7	GDMA)	29,0
DESMA	19,0	DESMA	19,0
BPO	1,3	DHEPT	2,0
Total:	100	Total	100

Tabela 8

	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo Comparativo 1	Exemplo Comparativo 2	Exemplo Comparativo 3
Resistência à flexão [MPa]	99,0	111,2	144,4	78,4	Não mensurável	79,8
Trabalho de fratura [KJ/m ²]	7,9	9,4	6,5	10,4	Não mensurável	4,2
Abrasão [mm ³]	8,3	9,6	6,9	33,9	Não mensurável	Não determinado

Resultados:

[0199] Os Exemplo 1 a 3 mostraram valores altos de resistência à flexão e

de trabalho de fratura combinados com baixa abrasão. O uso de nanoenchimentos não aglomerados no Exemplo comparativo 1 também resultou em alto trabalho de fratura mas desempenho de abrasão insatisfatório. O aumento de nanoenchimentos não aglomerados no Exemplo comparativo 2 resultou em uma formulação que em contraste com os Exemplos 1 a 3 não podia mais ser dispensada e misturada com um misturador estático. O Exemplo comparativo 3 sem uretano(met)acrilato mostrou propriedades mecânicas baixas e um valor baixo de trabalho de fratura que indicava uma certa fragilidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição dental **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende:
 enchimento (F1) compreendendo partículas agregadas nanodimensionadas em uma quantidade de 30 a 70% em peso,
 enchimento (F2) compreendendo partículas aglomeradas nanodimensionadas em uma quantidade de 1 a 20% em peso,
 componente endurecível (A1) que é um uretano(met)acrilato com uma funcionalidade de ao menos 2 e que tem um peso molecular de 400 a 3.000 g/mol,
 componente endurecível (A2) que é um (met)acrilato polimerizável via radical com uma funcionalidade de ao menos 2 que é diferente do componente (A1),
 sistema iniciador de cura redox,
 a composição dental não compreendendo enchimento não aglomerado nanodimensionado em uma quantidade acima de 10% em peso, porcentagem em peso com respeito ao peso da composição inteira;
 o componente endurecível (A1) sendo selecionado dentre:
 compostos que tem a estrutura $A-(-S1-U-S2-MA)_n$
 A sendo um elemento conector que compreende ao menos uma unidade,
 S1 sendo um grupo espaçador que compreende ao menos 4 unidades conectadas uma à outra,
 S2 sendo um grupo espaçador que compreende ao menos 4 unidades conectadas uma à outra,
 U sendo um grupo uretano que conecta grupos espaçadores S1 e S2,
 MA sendo um grupo acrilato ou metacrilato,
 n sendo 3 a 6,
 as unidades de A, S1 e S2 sendo selecionadas independentemente dentre CH_3- , $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-CO-$, $-CR^1=$,

$$\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array}, \begin{array}{c} | \\ -C-R1 \\ | \end{array}, \begin{array}{c} \backslash \\ C= \\ / \end{array}, \begin{array}{c} \backslash \\ C=N- \\ / \end{array}, \begin{array}{c} | \\ N \\ | \end{array}, -N=, -CR^1R^2-,$$

com R¹ e R² selecionados independentemente dentre hidrogênio, alquila, alquila substituída, alquenila, cicloalquila, cicloalquila substituída, arilalquila, arila ou arila substituída, em que essas unidades podem formar estruturas lineares, ramificadas ou cíclicas e misturas destas.

2. Composição dental, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o enchimento (F1) possui ao menos uma das ou todas as seguintes características:

Superfície específica: de 50 a 400 m²/g,

compreendendo partículas selecionadas dentre SiO₂, ZrO₂ e suas misturas.

3. Composição dental, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o enchimento (F2) possui pelo menos uma das ou todas as seguintes características:

Superfície específica: de 30 a 400 m²/g,

compreendendo partículas selecionadas dentre SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ e suas misturas.

4. Composição dental, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o componente endurecível (A2) é selecionado dentre diacrilato de glicerol, triacrilato de glicerol, diacrilato de etilenoglicol, diacrilato de dietilenoglicol, dimetacrilato de trietileneglicol, diacrilato de 1,3-propanodiol, dimetacrilato de 1,3-propanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de 1,2,4-butanotriol, diacrilato de 1,4-ciclo-hexanodiol, triacrilato de pentaeritritol, tetra-acrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, hexacrilato de sorbitol, bis[1-(2-acriloxy)]-p-etoxifenil-dimetilmelano, bis[1-(3-acriloxy-2-hidroxi)]-p-propoxifenildimetilmelano, bis-acrilatos e di(met)acrilatos de etilenoglicol, de poli(etilenoglicol) e de poli(propilenoglicol) de peso molecular 200 a 500, di(met)acrilatos de bisfenol A etoxilado, 2,2'-bis(4-(met)acriloxitetraetoxifenil)propanos, triglicolato de bis[3[4]-metacril-oximetil-8(9)-

triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decilmetila, 2,2-bis-4(3-metacriloxipropoxi) fenilpropano, di(met) acrilatos de bis-hidroximetiltriciclo-(5.2.1.0^{2,6})decano e misturas dos mesmos.

5. Composição dental, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o sistema iniciador de cura redox compreende componentes selecionados dentre peróxido(s), componentes compreendendo uma porção de ácido barbitúrico, malonil sulfamida(s) e misturas dos mesmos.

6. Composição dental, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende adicionalmente ao menos um dos ou todos os seguintes componentes:

plastificante,

partículas visíveis em raios X,

pigmentos,

aditivos selecionados dentre retardador(es), antimicrobiano(s), estabilizante(s), material(s) de liberação de fluoreto, absorvente(s), emulsificante(s), antioxidante(s) e agente umectante(s) e misturas destes.

7. Composição dental, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende um plastificante selecionado dentre componente(s) contendo uma porção de poli(etilenoglicol), poli(propilenoglicol), ftalato(s) de dibutila, dioctila, dinonila, e difenila, éster(es) de ácido adipínico, sebacínico e cítrico, óleo(s) de parafina, triacetato de glicerol, diacetato de bisfenol A etoxilado e propoxilado, e óleo(s) de silicone e misturas destes.

8. Composição dental, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição possui pelo menos um dos ou todos os seguintes parâmetros:

tempo de trabalho: de 30 seg a 1,5 min,

tempo de fixação: de 2,5 seg a 6 min,

resistência à flexão após a cura: de 50 a 200 MPa, medida de acordo com a norma ISO 4049,

trabalho de fratura após a cura: de 5 a 15 KJ/m²,

resistência ao impacto após a cura: de 5 a 15 KJ/m², medida de acordo com a norma ISO 179-1,

abrasão após a cura: menor que 20 mm³.

9. Composição dental, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que não comprehende pelo menos um dos ou todos os seguintes componentes:

componente polimerizável compreendendo um grupo ácido em uma quantidade acima de 5% em peso,

(met)acrilatos monofuncionais em uma quantidade acima de 5% em peso,

solvente em uma quantidade acima de 5% em peso,

enchimento reativo ácido em uma quantidade acima de 5% em peso,

partículas de enchimento tendo um tamanho médio de partícula de 1 a 100 µm em uma quantidade acima de 10% em peso.

10. Composição dental, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que:

quantidade de enchimento (F1): de 30 a 70% em peso,

quantidade de enchimento (F2): de 1 a 20% em peso,

quantidade de componente endurecível (A1): de 1 a 20% em peso,

quantidade de componente endurecível (A2): de 5 a 60% em peso,

porcentagem em peso com relação ao peso da composição inteira.

11. Composição dental, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que é fornecida como um kit de partes que comprehende uma parte de base (A) e uma parte de catalisador (B),

a parte de base (A) comprehendendo:

enchimento (F1) em uma quantidade de 30 a 70% em peso,
enchimento (F2) em uma quantidade de 1 a 20% em peso,
componente endurecível (A1),
componente endurecível (A2),
componente(s) iniciador(es) de cura escuro(s) (X),
porcentagem em peso com relação ao peso da parte base,
a parte de catalisador (B) compreendendo:
enchimento (F2),
componente(s) iniciador(es) de cura escuro(s) (Y),
o(s) componente(s) iniciador(es) de cura escuro(s) (X) e o(s) componente(s)
iniciador(es) de cura escuro(s) (Y) formam um sistema iniciador redox.

12. Composição dental, de acordo com a reivindicação 1,
CARACTERIZADA pelo fato de que é fornecida como um kit de partes que
compreende uma parte de base (A) e uma parte de catalisador (B),
a parte de base (A) compreendendo:
enchimento (F1) em uma quantidade de 30 a 70% em peso,
enchimento (F2) em uma quantidade de 1 a 20% em peso,
componente endurecível (A1) em uma quantidade de 1 a 20% em peso,
componente endurecível (A2) em uma quantidade de 5 a 60% em peso,
componente(s) iniciador(es) de cura escuro(s) (X),
porcentagem em peso com relação ao peso da parte base,
a parte de catalisador (B) compreendendo:
enchimento (F1) em uma quantidade de 30 a 70% em peso,
enchimento (F2) em uma quantidade de 1 a 20% em peso,
componente(s) iniciador(es) de cura escuro(s) (Y),
porcentagem em peso com relação ao peso da parte de catalisador,

o(s) componente(s) iniciador(es) de cura escuro(s) (X) e o(s) componente(s) iniciador(es) de cura escuro(s) (Y) formando um sistema iniciador redox,

a parte de base (A) ou a parte de catalisador (B) não compreendendo qualquer dos seguintes componentes:

componente polimerizável compreendendo um grupo ácido acima de 5% em peso,

(met)acrilatos monofuncionais acima de 5% em peso,

solvente em uma quantidade acima de 5% em peso,

enchimento reativo ácido acima de 5% em peso,

partículas de enchimento tendo um tamanho médio de partícula de 1 a 100 μm em uma quantidade acima de 10% em peso,

enchimentos não aglomerados nanodimensionados em uma quantidade acima de 10% em peso.

13. Composição dental, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^1 e R^2 é cada um independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em grupos alquila, cicloalquila, arila, éster, uretano e amida.