

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 99.157

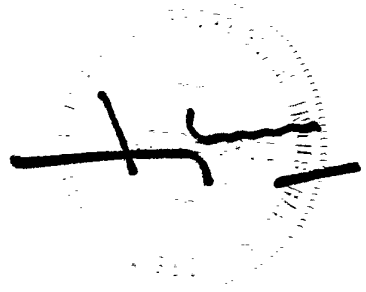
REQUERENTE: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial,
com sede em D-5090 Leverkusen, Bayerwerk,
Alemanha

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES
HIDROFILIZADAS PARA MOLDES DENTÁRIOS À BASE
DE POLISSILOXANOS"

INVENTORES: Reiner Voigt, Peter Schwabe, Gottfried
Knispel, Roland Flindt

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Republica Federal Alemã, 6 de Outubro de 1990, No.
P 40 31 759.5



MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

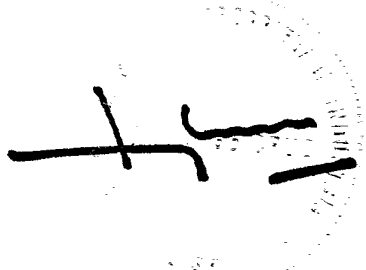
O presente invento refere-se a um processo para a preparação de composições de impressão e a composições para moldes dentários, hidrofílicas, contendo

(a) organo-polissiloxanos contendo, pelo menos, 2 grupos de vinilo na molécula,

=====

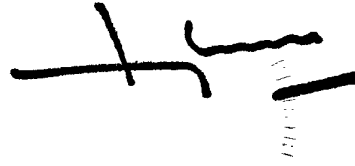
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES HIDROFILIZADAS PARA MOLDES DENTÁRIOS Á BASE DE POLISSILOXANOS"

- 
- (b) eventualmente, organo-polissiloxanos que não contêm quaisquer grupos reactivos,
 - (c) organo-polissiloxanos, contendo 2 ou mais grupos de Si-H na molécula,
 - (d) um catalisador,
 - (e) materiais de enchimento (cargas) e, eventualmente, outros aditivos, produtos auxiliares e corantes e,
 - (f) como agente de hidrofilização, um álcool gordo com 10 a 16 átomos de carbono, eventualmente acilado, que é alcoxlado com 2 a 10 unidades de alcoxi,

É essencialmente caracterizado por se preparar uma pasta de base A pela mistura de, eventualmente, fracções de quantidades, dos constituintes (a) a (f), com excepção de (d), se preparar uma pasta catalisante B pela mistura dos constituintes (a) a (f), com excepção de quaisquer quantidades parciais de (c), e se preparar a composição final de impressão pela mistura de quantidades equivalentes de A e B entre si, de preferência numa relação de 1:1 em volume ou em peso, para se obter uma composição homogénea.

Estas composições são utilizadas para a preparação de moldes dentários, moldes para membranas mucosas e moldes para modelos dentários.

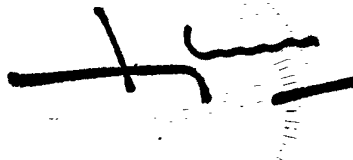


O presente invento refere-se a composições para duplicação e para moldes, à base de poli-siloxanos, hidrofilizadas, que se utilizam, em especial, no sector dentário, e se refere ainda a um processo para a sua preparação.

O presente invento refere-se sobretudo a pastas à base de vinilsilicone com ligações cruzadas por reacção de adição para a preparação de moldes exactos de maxilas com dentes, com alguns dentes e sem dentes, e para a preparação de modelos em gesso. Essas pastas constituem sistemas de borracha de organo-poli-siloxanos de dois componentes, com vulcanização a frio (vulcanização à temperatura ambiente (VIA)), nos quais a pasta de base é combinada com uma pasta catalisante e a mistura é submetida a uma reacção efectuada à temperatura ambiente, que dá origem à formação de ligações cruzadas (reticulação).

Conhecem-se já sistemas deste género (cf, por ex., R. G. Graig, Restorative Dental Materials, The C. V. Moosbe Company, St. Louis, 1980, pp. 195 ff.).

De uma maneira geral, as referidas composições compreendem uma pasta de base contendo um óleo de silicone, um material de enchimento e agentes de reticulação, e bem assim uma pasta catalisante constituída por um óleo de silicone, um material de enchimento (carga) e um catalisador. Para os vários métodos de obtenção de moldes dentários, as referidas composições são fornecidas em diferentes graus de viscosidade, por ex., composições facilmente moldáveis e composições altamente viscosas para aplicações a partir de suportes, e ainda composições de viscosidade média e baixa destinadas, de preferência por injeção.



no momento da sua utilização combinam-se quantidades equivalentes da pasta de base e da pasta catalisante, de preferência numa razão de 1:1, em volume ou em peso, obtendo-se uma composição homogênea, que será aplicado à parte da maxila, da qual se pretende obter o molde, por meio de injeção ou mediante um suporte para moldes dentários. Após a reticulação por meio de uma reacção de poli-adição, remove-se a réplica que tem a consistência de borracha - da boca do doente e, em seguida vaza-se num molde com o auxilio de uma suspensão aquosa de gesso para modelar. Depois do endurecimento do gesso, forma-se uma perfeita reprodução do estado da maxila.

Muito embora as composições para moldes dentários, à base de silicones com reticulação por reacções de poliadição, apresentem uma excelente estabilidade dimensional, elas são, no entanto, hidrófobas. Assim, a aplicação da composição mista para moldes dentários sobre a superficie húmida dos dentes e das gengivas poderá impedir o fluxo livre ou, nas bolsas ou nos espaços periodontais, que contém liquido residual, poderá resultar numa deficiente remoção deste liquido, de maneira que o molde reticulado apresenta defeitos. Por outro lado, bolhas de ar eventualmente existentes poderão ficar retidas durante o vazamento do molde de organo-siloxano hidrófobo me diante o gesso para modelar, em consequência de incompatibilidades entre os meios da superficie utilizados; isto dá origem a um modelo de gesso defeituoso.

Estes defeitos podem ser eficazmente eliminados tornando hidrófilas as referidas composições de silicones para moldes dentários. Assim, as patentes norte-americanas nos. 4.691.039 e 4.752.633 descrevem siloxanos etoxilados e a patente norte-americana nº 4.657.953 revela silicones de poli-éteres

e compostos de silicones contendo fluor, como aditivos para as composições de silicones. De acordo com a primeira publicação da patente alemã nº DE-A-3.721.784, podem utilizar-se proteínas hidrossolúveis e proteínas pouco solúveis em combinação com siloxanos etoxilados, álcoois gordos, ácidos gordos, ésteres e derivados de cera de abelhas e ainda compostos contendo flúor. A especificação EP-A-0 231 420 descreve a adição de materiais de enchimento (cargas) higroscópicos adsorventes de água, tais como $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , K_2SO_4 , zeólitos e crivos moleculares em associação com poli-éteres de silicones. A patente norte-americana nº 4.782.101 e a patente europeia EP-A-0 268 347 descrevem composições para moldes dentários, à base de silicones com ligações cruzadas obtidas por reacção de poli-adição que contêm, como aditivos, ésteres de ácidos gordos de poliois e ésteres etoxilados e negro de platina. Este último composto actua como agente adsorvente de hidrogénio, dado que a reacção do agente de reticulação contendo grupos SiH, com os grupos OH do agente de hidrofilização durante o vazamento do molde reticulado mediante a suspensão aquosa de gesso, poderá dar origem à formação de hidrogénio e estas bolhas de gás provocam defeitos no modelo de gesso.

O presente invento refere-se a composições para moldes dentários, à base de silicones com reticulação por reacção de poli-adição, hidrofilizadas que contêm aditivos de álcoois gordos etoxilados, seleccionados, que, mesmo sem adição de proteínas hidrossolúveis ou pouco solúveis ou de materiais de enchimento adsorventes de água/absorventes de água, apresentam um ângulo de humectação de água consideravelmente reduzido, e fornecem um modelo de gesso perfeito sem adição de negro de platina.

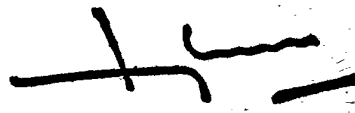
Por conseguinte, o presente invento refere-se a composições para moldes dentários, hidrofilizadas, à base de poli-siloxanos, que são submeti-

das a reticulação por uma reacção de adição, à temperatura ambiente e que contêm:

- a) organo-polissiloxanos contendo, pelo menos, 2 grupos de vinilo na molécula,
- b) eventualmente, organo-polissiloxanos que não contêm quaisquer grupos reactivos,
- c) organo-hidrido-polissiloxanos contendo 2 ou mais grupos de Si-H na molécula,
- d) um catalisador,
- e) materiais de enchimento, e eventualmente outros aditivos usuais, agentes auxiliares e corantes, e que se caracterizam ainda por conterem
- f) como agente de hidrofilização, um álcool gordo etoxilado específico e/ou um álcool gordo etoxilado, metilado ou acilado.

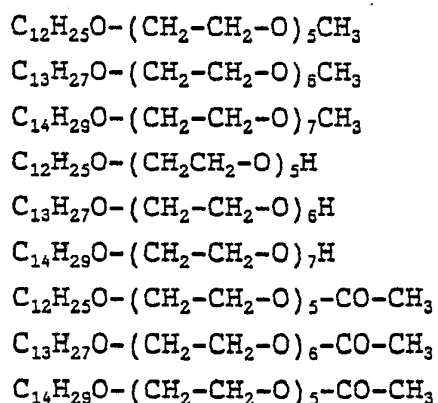
Tanto a pasta de base e a pasta catalisante são preparadas pela combinação dos componentes apropriados (a) a (f); a pasta de base poderá conter todos os componentes, menos o componente (d) e a pasta catalisante pode conter todos os constituintes, sem o componente (c). A fórmula óptima para a aplicação pretendida poderá ser determinada através de simples experiências prévias.

Os álcoois gordos alcoxilados específicos, e os álcoois gordos alcoxilados, acilados, específicos, que se utilizam de acordo com o presente invento como agentes de hidrofilização (f) são álcoois de



cadeia linear ou de cadeia ramificada contendo entre 10 e 16, de preferência entre 12 e 14 átomos de carbono, e que foram levados a reagir com 2 a 10 moles de óxido de alcileno, de preferência com 2 a 10 moles de óxido de etileno ou de óxido de propileno e, sobretudo, de preferência com 4 a 7 moles de óxido de etileno, e em seguida foram esterificadas com um ácido monocarboxílico com 2 a 4 átomos de carbono, de preferência ácido acético.

Exemplos específicos dos agentes de hidrofilização de acordo com o presente invento são:



e suas misturas.

Estes agentes de hidrofilização podem ser adicionados apenas à pasta de base ou, proporcionalmente podem ser adicionados à pasta de base e à pasta catalisante, em quantidades que variam entre 0,3 e 5,0% em peso, de preferência entre 0,5 e 3,0% em peso, com base na mistura total da pasta de base e da pasta catalisante.

Os seguintes materiais são apropriados como compostos de partida para as composições de acordo com o presente invento:

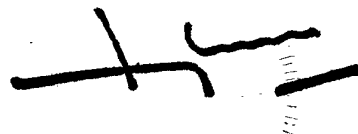
O óleo de silicone (a) é um polidimetil-siloxano contendo grupos de hidrocarbonetos insaturados, de preferência grupos de vinilo, em pelo menos dois átomos de silício e cuja viscosidade varia entre 500 e 200.000 mPa.s, a 20°C consoante o desejado grau de viscosidade das pastas formuladas.

Os óleos de silicone (b) são poli-dimetil-siloxanos com grupos trimetilsiloxi terminais cuja viscosidade varia entre 50 e 2000 mPa-s a 20°C.

O agente reticulante (c) é um poli-dimetil-siloxano que contém átomos de hidrogénio em pelo menos 2 átomos de silício na sua molécula.

O catalisador (d) é preferencialmente um complexo de platina, preparado a partir de ácido hexacloro-platinico (IV). Também estes compostos são conhecidos per se. São também apropriados outros compostos de platina capazes de acelerarem a reacção de adição que dá origem à formação de ligações cruzadas (reacção de adição reticulante). Assim, por ex., são altamente apropriados os complexos de platina e de siloxanos tal como se refere por ex., na patente norte-americana, nº 3.715.334 na patente norte-americana nº 3.775.352 e na patente norte-americana nº 3.814.730.

Materiais de enchimento (cargas) (e) significam substâncias, tais como quartzo finamente triturado, cristobalite, sulfato de cálcio, carbonato de cálcio, terra de infusórios, sílica precipitada e pirogénica, com uma superfície tratada ou não-tratada.



Os corantes são empregados para distinguir a pasta de base da pasta catalisante e para verificar a operação de misturação. Utilizam-se, geralmente pigmentos corantes inorgânicos e orgânicos.

Quando apresentam uma consistência pastosa depois de acabada a misturação, as composições para moldes dentários, hidrofílicas, de acordo com o invento, têm uma boa afinidade para o esmalte dentário húmido e para as gengivas húmidas. Além disso, o molde dentário reticulado pode ser vazado com a suspensão aquosa de gesso durante um período normal de 30 minutos depois da sua remoção da boca do doente, sem desprendimento de hidrogénio que causaria um modelo de gesso defeituoso.

Os exemplos seguintes irão ilustrar melhor o conceito do presente invento. As fórmulas para as composições para moldes dentários, à base de organo-siloxanos que formam ligações cruzadas por reacção de poli-adição, e que apresentam uma viscosidade média, são também válidas para as composições para moldes dentários, plásticas, de baixa e elevada viscosidade, e para as composições de duplicação de baixa viscosidade. As partes referidas são partes expressas em peso.

EXEMPLO 1 (Comparação)

Num amassadouro, prepara-se uma pasta de base pela misturação de 290 partes de poli-dimetil-siloxano com grupos de vinilo terminais, cuja viscosidade é de 10.000 mPa.s, a 23°C, 180 partes de poli-dimetil-siloxano com grupos Si-H terminais, cuja viscosidade é de 300 mPa.s a 23°C, 515 partes de areia de quartzo fino, 10 partes de óleo de ricino hidrogenado com ponto de fusão de 85°C e 5 partes de um pigmento corante inorgânico. Durante o processo de misturação, a pasta é aquecida até a uma temperatura de 95°C e, seguidamente, é arrefecida até à temperatura ambiente.

A pasta catalisante é preparada num amassadouro pela misturação de 463 partes de poli-dimetil-siloxano com grupos de vinilo terminais, cuja viscosidade é de 5000 mPa.s a 23°C, 525 partes de areia de quartzo fino e 10 partes de óleo de ricino hidrogenado de ponto de fusão de 85°C. A pasta é aquecida até a uma temperatura de 95°C é arrefecido até à temperatura ambiente e, em seguida, é misturada com 2 partes de um complexo de platina e de divinil-tetrametil-dissiloxano.

EXEMPLOS 2 a 7 (de acordo com o invento)

A composição e preparação das duas pastas processam-se tal como se refere no exemplo prático 1. Misturam-se com cada 1000 partes da pasta de base os seguintes aditivos:

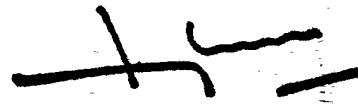
Exemplo		
2	10 partes	$C_{12}H_{25}O(CH_2-CH_2O)_5H$
3	10 "	$C_{12}H_{25}O(CH_2-CH_2O)_5CO-CH_3$
4	10 "	$C_{13}H_{27}O(CH_2-CH_2O)_6H$
5	20 "	$C_{13}H_{27}O(CH_2-CH_2O)_5H$
6	10 "	$C_{13}H_{27}O(CH_2-CH_2O)_5CO-CH_3$
7	20 "	$C_{13}H_{27}O(CH_2-CH_2O)_5CO-CH_3$
8 (Comparação).	10 "	$C_9H_{19}-C_6H_4-O(CH_2-CH_2O)_{12}H$

Ensaio de aplicação na prática dentária:

o critério da utilidade e idoneidade das composições para moldes dentários pressupõe de que elas venham a satisfazer as condições consignadas na norma ISO 4823 e na especificação nº 19 da Associação Dentária Americana. Além disso, determina-se o ângulo de humectação como demonstração do efeito de hidrofilição e a resistência à formação de riscas ou arranhaduras nas amostras de gesso é determinada como demonstração da compatibilidade do modelo de gesso com as composições reticuladas para moldes dentários. Estes últimos dois métodos de ensaio vão ser descritos seguidamente:

Verificação da resistência à formação de riscas:

Num bloco de misturação, combinam-se de forma homogénea 10 g de pasta de base e 10 g de pasta catalisante, dentro de 30 segundos, a 23°C e a uma humidade atmosférica relativa de 50%, utilizando uma espátula, em seguida, a mistura resultante é introduzida num bloco dotado de entalhes ou sulcos (DIN 13913, figura 3). O disco de silicone reticulado é removido 15 minutos depois do início da misturação, sendo armazenado, a 23°C, e a uma humidade atmosférica relativa de 50% durante um período de 30 minutos. Em seguida, recobre-se o disco de silicone por um anel de material plástico com o mesmo diâmetro e uma altura de 2 cm, no qual se introduz uma suspensão aquosa de gesso (100 g de Geostone^(R)/23 g de água) e que é coberto por uma chapa de vidro. Passada 1 hora sobre a misturação

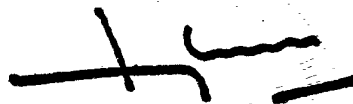


do gesso, num vazio, separa-se a amostra de gesso da chapa de silicone.

Para simular a formação de riscas ou arranhaduras com uma ferramenta de modelação, arrasta-se uma argola de aço com um diâmetro de 4,3 mm e munida de uma lâmina em ∇ , em posição vertical, da argola, através da superfície do gesso, num percurso de 4,8 mm, a uma velocidade de avanço de 26 mm/min sob uma carga de 70 g (peso de 100 g) e de 35 g (peso de 50 g) com formação de riscas em forma de arco. Mede-se a largura da risca (corda) à luz de incidência oblíqua, ao estereocópio, com uma amplificação de 20 X, com o auxílio de uma ocular micrométrica roscada. As medições são reprodutíveis com uma margem de insegurança de 15 μm .

Os valores médios das larguras das riscas vêm expressos em μm . Cada média baseia-se em 3 medições realizadas em três riscas adjacentes. O desvio-padrão da média e da máxima dos valores médios são respectivamente de 8 μm e de 22 μm .

Os produtos são considerados como sendo resistentes à formação de riscas desde que as larguras das riscas, sob ambas as cargas aplicadas, sejam de $<300 \mu\text{m}$. Os produtos classificados como "não-resistentes à formação de riscas" são aqueles cujas larguras das riscas, sob carga de 100 g, sejam de $>400 \mu\text{m}$.



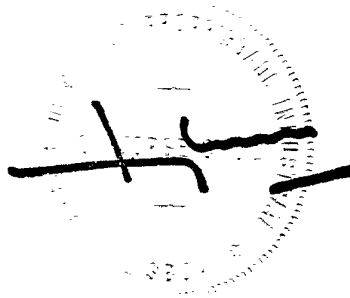
Medição do ângulo de humectação:

Num bloco de misturação, combinam-se, mediante uma espátula, 20 g de pasta de base e 20 g de pasta catalisante até se formar uma massa homogénea, durante 30 segundos, a 23°C e uma humidade relativa atmosférica de 50%, em seguida, a mistura é colocada no interior de um cesto de material plástico (9 x 5 x 0,5 cm), ligado a uma chapa de vidro, e é recoberta por uma película de poli-éster. Decorridos 15 minutos sobre a misturação, removeu-se a placa de silicone reticulado. Após um período de armazenamento de 24 horas, a 23°C e uma humidade atmosférica relativa de 50%, depositou-se uma gota de água sobre o lado da placa de silicone, virado para o vidro, e procedeu-se à determinação do ângulo de humectação.

Através do sistema de vídeo se torna possível medir e avaliar directamente o perfil dinâmico de humectação (poder molhante) de líquidos sobre substratos sólidos. Durante 15 segundos realizam-se 49 medições do ângulo de humectação. O ângulo de humectação inicial foi definido como sendo o valor deste ângulo obtido após 1 segundo (média de 3 valores). Passados 13 segundos, obtém-se a média do ângulo de humectação das últimas 10 medições (intervalo de tempo de cerca de 11 a 15 segundos).

Resultados:

Exemplo	Agente de hidrofilição	Largura da risca determinada no ensaio para a resistência à formação de riscas na superfície de gesso (μm)	Ângulo de humectação t=1 sec. t=13 sec.	
1	Nenhum	322 \pm 17	99 \pm 2	100 \pm 3
2	1% C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ -CH ₂ O) ₅ H	357 \pm 17	74 \pm 4	44 \pm 2
3	1% C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ -CH ₂ O) ₅ -CO-CH ₃	364 \pm 17	77 \pm 3	45 \pm 2
4	1% C ₁₃ H ₂₇ O(CH ₂ -CH ₂ O) ₆ H	331 \pm 13	79 \pm 5	62 \pm 3
5	2% C ₁₃ H ₂₇ O(CH ₂ -CH ₂ O) ₆ H	344 \pm 17	58 \pm 2	33 \pm 3
6	1% C ₁₃ H ₂₇ O(CH ₂ -CH ₂ O) ₆ -CO-CH ₃	348 \pm 13	72 \pm 3	53 \pm 2
7	2% C ₁₃ H ₂₇ O(CH ₂ -CH ₂ O) ₆ -CO-CH ₃	363 \pm 13	61 \pm 4	40 \pm 1
8	1% C ₉ H ₁₉ -C ₆ H ₅ -O(CH ₂ -CH ₂ O) ₁₀ H	490 \pm 14	84 \pm 3	48 \pm 4



REIVINDICAÇÕES:

1ª. - Processo para a preparação de composições hidrofilizadas para o sector dentário à base de polissiloxanos contendo:

(a) organo-polissiloxanos contendo, pelo menos, 2 grupos de vinilo na molécula,

(b) eventualmente, organo-polissiloxanos que não contêm quaisquer grupos reactivos,

(c) organo-polissiloxanos, contendo 2 ou mais grupos de Si-H na molécula,

(d) um catalisador,

(e) materiais de enchimento (cargas) e, eventualmente, outros aditivos, produtos auxiliares e corantes e,

(f) como agente de hidrofilização, um álcool gordo com 10 a 16 átomos de carbono, eventualmente acilado, que é alcoxilado com 2 a 10 unidades de alcoxi,

caracterizado por se preparar uma pasta de base A pela mistura de, eventualmente, fracções de quantidades, dos constituintes (a) a (f), com excepção de (d), se preparar uma pasta catalisante B pela mistura dos constituintes (a) a (f), com excepção de quaisquer quantidades parciais de (c), e se preparar a composição final de impressão pela mistura de quantidades equivalentes de A e B entre si, de preferência numa relação de 1:1 em volume ou em peso, para se obter uma composição homogénea.

e B entre si, de preferência numa relação de 1:1 em volume ou em peso, para se obter uma composição homogénea.

2^a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os agentes promotores de hidrofília serem álcoois gordos com 10 a 16 átomos de carbono, de cadeia linear ou ramificada, que foram submetidos a reacção com 2 a 10 moles de óxidos de etileno ou óxido de propileno e, eventualmente, foram submetidos a metilação ou esterificação com um ácido monocarboxílico com 2 a 4 átomos de carbono.

3^a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os agentes promotores de hidrofília serem álcoois gordos com 12 a 14 átomos de carbono, de cadeia linear ou ramificada, que foram submetidos a reacção com 4 a 7 moles de óxido de etileno e, eventualmente, foram submetidos a metilação ou esterificação com ácido acético.

4^a. - Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 e 2, caracterizado por os agentes de hidrofilização serem adicionados em quantidades que variam entre 0,3 e 5,0%, em peso, referidos à mistura total.

Lisboa, 4 de Outubro de 1991



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A 3.º
1200 LISBOA