



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

(21) **PI 0713512-2 A2**

(22) Data de Depósito: 29/06/2007
(43) Data da Publicação: 31/01/2012
(RPI 2143)



(51) *Int.Cl.:*
A61K 6/08
A61L 31/12
A61L 27/44
A61C 5/08

(54) **Título:** COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRA E MÉTODO PARA A SUA PRODUÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 30/06/2006 FI 20065465, 05/02/2007 FI 20075075, 05/02/2007 FI 20075075, 30/06/2006 FI 20065465

(73) **Titular(es):** Stick Tech Oy

(72) **Inventor(es):** Karri Airola, Lippo V. J. Lassila, Pekka Vallittu, Sufyan Garoushi

(74) **Procurador(es):** Di Blasi, Parente, Vaz e Dias & Al.

(86) **Pedido Internacional:** PCT FI2007050404 de 29/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/000917de 03/01/2008

(57) **Resumo:** COMPOSITOS REFORÇADOS COM FIBRA E MÉTODO PARA A SUA PRODUÇÃO. A presente invenção se refere aos compósitos reforçados com fibra, particularmente aos compósitos de aplicação orientada úteis em aplicações/dispositivos dentários e médicos, tais como compósitos dentários reforçados com fibra, e a um método para a sua produção. Particularmente, a invenção envolve resinas aleatórias de compósitos de restauração reforçados com fibra de vidro com matriz de rede polimérica semi-interpenetrante e seus usos em aplicações dentárias como enchimentos de cavidade, compósitos de núcleo, coroa provisória e semi-permanente e compósitos de ponte, cimentos e adesivos.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção Para:
**"COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRA E MÉTODO PARA A SUA
PRODUÇÃO"**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção se refere a um método para a
produção de compósitos reforçados com fibras (FC), usando
uma combinação de feixes de fibra de vidro altamente
viscosas, enchimento particulado e uma resina curável,
produzindo um produto FC, o qual quando curado tem
10 propriedades de aplicação orientada únicas. Além disso, a
invenção se refere aos compósitos reforçados de fibras (FC)
e compósitos de aplicação orientada úteis em
aplicações/dispositivos médicos e dentários, obteníveis
pelo referido processo. A invenção se refere ainda à
15 propriedade de aplicação-orientação de FC. A invenção
também envolve resinas de compósitos de restauração
reforçados de fibras com uma matriz de rede polimérica
semi-interpenetrante e seus usos em aplicações/dispositivos
dentários como preenchimentos de cavidade, compósitos de
20 núcleo, coroas provisórias e semi-permanentes e compósitos
de ponte, cimentos e adesivos.

ESTADO DA TÉCNICA

Resinas de compósitos de enchimento de restauração
dentária foram introduzidas na comunidade dentária já nos

anos 60, e ainda, depois de muitas melhorias significativas de materiais, os compósitos de restauração sofrem da falta de propriedades mecânicas e problemas relacionados com o encolhimento da polimerização. Estudos clínicos têm demonstrado que compósitos de enchimento direto falham predominantemente devido as três razões a seguir: desgaste de obstrução, cáries secundárias e fratura do compósito de enchimento de restauração. Devido a esses problemas, ainda é controverso se os compósitos de restauração devem ser usados em aplicações para suportar grandes estresses elevados, tais como em restaurações posteriores diretas. A fragilidade relativamente alta e a baixa resistência às fraturas dos atuais compósitos tornam seu uso em restaurações para suportar grandes estresses geralmente menos preferíveis.

A Patente Americana US 6.403.676 ensina o reforço de compósitos dentários com partículas de fibra de vidro S trituradas, com densidade aumentada e fragilizadas, obtidas pela trituração de partículas de fibra de vidro S, as quais tenham tido a sua densidade aumentada e fragilizadas pelo aquecimento numa temperatura abaixo do ponto de amaciamento das fibras de vidro. As partículas de fibra de vidro têm um tamanho de partícula médio menor do que cerca de 80 μm . O compósitos compreende também uma matriz polimérica

precursora e opcionalmente enchimentos convencionais, e é útil como um material de enchimento direto com o enchimento e capacidade de trabalho da amálgama amplamente utilizada.

Compósitos compreendendo reforço de fibra cortada são
5 revelados em US 6.270.348, contendo fibras individuais com comprimento de fibra de cerca de 1 a 3 mm adicionado aos compósitos. Fibras de quartzo adequadamente tratadas com silano, fibras de cerâmica e polietileno, opcionalmente com material radio-opaco, foram adicionadas aos compósitos
10 dentários. Compósitos contendo 10 a 22% em peso de fibras de quartzo exibiram força de flexão de mais de 200 MPa.

Fibras contínuas, pastas de fibra de resina e pré-formas reforçadas com fibra para inserir em cavidades dentárias para formar restaurações dentárias de elevada
15 força são descritas em US 6.334.775. Concordantemente, fibras contínuas são colocadas no fundo de uma cavidade dentária para alcançar pelo menos 60% da largura máxima da cavidade, e o resto da cavidade é preenchido com um compósitos dental convencional. 5 a 100% das fibras são
20 fibras contínuas, distintas das fibras curtas.

Um material de fibra pré-impregnado com polímero consistindo de fibras contínuas, também conhecido como prepreg, é apresentado na US 6.197.410. O prepreg é particularmente útil na odontologia de restauração. Também

uma matriz de rede polimérica (semi-IPN) semi-interpenetrante baseada em metacrilato de polimetila (PMMA) é revelada, a qual é adequada como uma matriz polimérica em materiais de base de dentadura.

5 Fibras de vidro foram sugeridas para o reforço em polímeros dentários por mais de 30 anos. Elas têm uma boa eficiência de reforço e qualidades estéticas comparáveis àquelas de fibras de carbono ou *aramid*. A eficiência de reforço das fibras depende de muitas variáveis, incluindo
10 resinas usadas, quantidade de fibras na matriz da resina, comprimento das fibras, forma das fibras, orientação das fibras e fator de reforço (fator Krenchel), adesão das fibras à matriz polimérica e impregnação das fibras com a resina.

15 Fibras aleatórias curtas proporcionam um efeito de reforço isotrópico em várias direções ao invés de em uma ou em duas direções, e deste modo um efeito de reforço muito limitado.

 Típicos materiais de restauração dentária comerciais
20 (conhecidos como composições prontas para usar) com fibras de reforço possuindo comprimento de fibra de 80 a 200 μm . Uma das maiores desvantagens desses compósitos de fibra curta conhecidos é o efeito de reforço muito limitado das fibras curtas. Embora proporcionem alguns benefícios para

os compósitos, o desempenho dos compósitos de fibra cortada lembra o desempenho dos compósitos dentários carregados com o típico enchimento de partícula com força de flexão e força de tensão inferiores. O comprimento ajustado das 5 fibras inevitavelmente ajusta limites ao desempenho, conforme pode ser visto no exemplo comparativo ilustrado na Figura 1.

Um problema comum dos compósitos reforçados com fibras de acordo com o estado da técnica é que eles têm uma 10 superfície áspera compreendendo partículas não-esféricas e relativamente grandes e fibras se projetando da superfície. Grandes partículas significam aqui que uma dimensão da partícula excede 10 μm . Isso resulta numa fraca capacidade de polimento de enchimentos prontamente polimerizados e 15 problemas com acabamento, por meio do que a superfície do enchimento permanece áspera e, deste modo, propensa à colonização bacteriana e para colonização. Para evitar os problemas relacionados com o acabamento dos enchimentos dentários, a US 6.197.410 e a US 6.334.775 sugerem outra 20 operação para cobrir os compósitos de reforço por qualquer material de enchimento dentário convencional com propriedades de acabamento próprias.

Também aparecem certas dificuldades relacionadas aos métodos de produção conhecidos de compósitos dentários

reforçados com fibras. Quando os compósitos contendo fibras longas com um comprimento de 1 mm ou mais são produzidos em condições de laboratório usando preparação manual suave em pequena escala, são obtidos produtos desejados. Entretanto, 5 a produção em grande escala de compósitos dentários é muito violenta para fibras individuais. As fibras longas são facilmente quebradas ou cortadas no processamento em fibras muito curtas, as quais não são capazes de proporcionar o efeito de reforço desejado. Além disso, as fibras tendem a 10 se aglomerar durante o processo, resultando em aglomerados fracamente umedecidos de partículas.

O aumento da fragilidade das fibras durante o processamento também é descrito como um método de produção alternativo na US 6.403.676.

15 Atualmente, nenhum compósito de restauração dentária com matriz de polímero semi-IPN, juntamente com fibras de vidro, foi descrito. Baseando-se no descrito acima, pode ser visto que ainda existe uma necessidade por compósitos reforçados com fibras e para um método para a sua produção.

20 **Objeto da invenção**

É um objeto da invenção um método para a produção de compósitos reforçados com fibras, particularmente compósitos reforçados com fibras aleatórias.

É outro objeto da invenção um método para a produção de compósitos reforçados com fibras, particularmente compósitos de aplicação orientada.

É outro objeto da invenção proporcionar compósitos reforçados com fibras melhoradas, particularmente de compósitos reforçados com fibras aleatórias.

É outro objeto da invenção proporcionar compósitos reforçados com fibras melhoradas, particularmente de compósitos de aplicação orientada.

É ainda outro objeto da invenção usar os referidos compósitos reforçados com fibras em aplicações/dispositivos dentários como enchimentos de restauração, compósitos de núcleo, coroas provisórias, semi-permanentes e permanentes e compósitos de ponte, cimentos, adesivos e blocos CAD/CAM.

Outro objeto da invenção é o uso dos referidos compósitos reforçados com fibras em aplicações biomédicas, tais como em cimentos de osso ortopédicos, dispositivos de suporte de osso e em cirurgia de pescoço e cabeça como materiais de osso artificial.

É ainda outro objeto da invenção o uso de compósitos reforçados com fibras na formação da estrutura do núcleo de dispositivos ortopédicos bioestáveis implantáveis, tais como placas de fixação, parafusos, pregos e juntas para quadril, joelho e ombro.

Ainda outro objeto da invenção é fibra de vidro preenchida e, particularmente, compósitos dentários preenchidos com fibra de vidro, vidro-E, com matriz polimérica semi-IPN.

5 **Resumo da invenção**

A presente invenção proporciona um método para a produção de compósitos reforçados com fibras e, particularmente, de compósitos com aplicação orientada. A presente invenção também proporciona compósitos reforçados com fibras e, particularmente, de compósitos de aplicação orientada, e seus usos em aplicações/dispositivos dentários e médicos. A aplicação com orientação ocorre quando os compósitos reforçados com fibras, particularmente os compósitos reforçados com fibras de vidro, são aplicados na cavidade dentária ou, de acordo com outra modalidade da invenção, num molde ou pré-forma, para a produção de, por exemplo, um dispositivo ortopédico.

Compósito de aplicação orientada significa aqui, que fibras aleatoriamente orientadas tridimensionalmente do compósito são preferivelmente orientadas bidimensionalmente ou mesmo unidimensionalmente durante a aplicação do compósito como camadas no local desejado.

Fator de reforço significa aqui, fator de reforço Krenchel conforme definido em Vishu, S: Handbook of plastic

testing technology, 2 ed. New York: John Wiley; 1998. pp. 546, de acordo com o que a orientação aleatória 3D tem um coeficiente de 0,2, enquanto que a orientação aleatória 2D tem um coeficiente de 0,38. Esse comportamento e fator de Krenchel pode ser aplicado também além do efeito de reforço, por exemplo, na expansão térmica e no enchimento higroscópico do compósito causado por água e encolhimento de polimerização.

Compósito reforçado com fibras aleatórias ou compósitos fibrosos significa aqui, que o fator de reforço das fibras na estrutura do compósito é maior do que 0,25 como nas fibras orientadas em paralelo em 45 graus contra a força de tensão e menos de 1,0 como ao longo do eixo da força de tensão. Uma faixa preferida do fator de reforço é de 0,25 a 0,5.

Cura se refere aqui, à polimerização e/ou reticulação.

Prepeg significa aqui, um produto semi-manufaturado, o qual é não- ou parcialmente polimerizado, no entanto ainda assim deformável.

Matriz significa aqui, fase contínua da composição, e por matriz não-curada significa que a matriz é deformável, porém pode ser curada até um estado endurecido.

Descrição detalhada da invenção

Surpreendentemente foi descoberto que os problemas relacionados com os compósitos reforçados com fibras de acordo com o estado da técnica e com os seus processos de produção podem ser evitados ou pelo menos substancialmente
5 reduzidos pelo compósito e método de acordo com a invenção, em que os compósitos reforçados com fibras desejadas adequados para aplicações/dispositivos dentários e médicos são obtidos. A invenção é agora descrita em maiores detalhes a seguir.

10 O compósito reforçado com fibras de acordo com a invenção compreende um sistema monomérico curável ou parcialmente curável, um sistema de enchimento e iniciadores e/ou aceleradores de polimerização convencionais. O sistema de enchimento compreende pelo
15 menos um prepreg contendo feixes de fibras altamente viscosas, o comprimento da fibra sendo de 0,5 a 100 mm, preferivelmente de 3 a 20 mm, e opcionalmente pelo menos um enchimento particulado selecionado dos enchimentos particulados convencionais com um tamanho de partícula de
20 0,1 a 100 μm e enchimentos particulados em nanoescala com um tamanho de partícula menor do que 0,1 μm . O prepreg está na forma de peças com um comprimento de 0,5 a 100 mm, preferivelmente de 3 a 20 mm, e as peças prepreg

compreendem fibras com um comprimento de fibra de 0,5 a 100, preferivelmente de 3 a 20 mm.

O compósito compreende de 5 a 70% em peso, preferivelmente de 10 a 60% em peso e, particularmente de preferência, de 15 a 30% em peso do sistema monomérico compreendendo pelo menos um monômero curável, e de 30 a 95% em peso, preferivelmente de 40 a 90% em peso e, particularmente, preferivelmente de 70 a 85% em peso do sistema de enchimento. O sistema de enchimento pode 5
10 opcionalmente compreender de 0 a 90% em peso, preferivelmente de 0 a 80% em peso, de pelo menos um enchimento particulado selecionado de enchimentos particulados convencionais e enchimentos particulados em nanoescala. Entretanto, deve ser notado que a porcentagem 15
do conteúdo em peso do enchimento particulado pode ter grandes variações de acordo com a densidade do enchimento particulado usado. Por exemplo, enchimentos de rádio-opacidade, tais como $BaAlSiO_2$, $BaSO_4$ e ZrO_2 , têm densidades muito maiores do que enchimentos convencionais como SiO_2 .

20 **Sistema de enchimento**

O sistema de enchimento compreende pelo menos um prepreg consistindo de uma matriz polimérica e de feixes de fibras, o comprimento da fibra no prepreg sendo de 0,5 a 100 mm, preferivelmente de 3 a 20 mm e, opcionalmente, de 0

a 90% em peso de pelo menos um enchimento particulado selecionado dentre enchimentos particulados convencionais com um tamanho de partícula de 0,1 a 100 μm e de enchimentos particulados em nanoescala com um tamanho de partícula menor do que 0,1 μm . O prepreg no compósito está na forma de peças com um comprimento de 0,5 a 100 mm, preferivelmente de 3 a 20 mm e o prepreg é talhado ou cortado em peças antes da produção do compósito. O prepreg e o método para a sua produção estão revelados em US 6.197.410, aqui incorporada por referência.

O prepreg compreende feixes de fibras compreendendo de 50 a 95% em peso, preferivelmente de 60 a 90% em peso e, particularmente de preferência de 65 a 75% em peso das fibras em 5 a 50% em peso, preferivelmente de 10 a 40% em peso, e particularmente de preferência de 35 a 45% em peso de uma matriz polimérica. Os feixes de fibras compreendem pelo menos dois, preferivelmente de 3 a 10000 fibras e, particularmente de preferência, a quantidade de fibras é de 1000 a 2000 fibras por feixe.

A fibra tem um diâmetro de 0,05 a 100 μm , preferivelmente de 1 a 25 μm e, particularmente de preferência, de 5 a 15 μm .

Fibras adequadas no prepreg são ou fibras inorgânicas ou orgânicas. Como exemplos de fibras adequadas podemos mencionar fibras de vidro bioativo, fibras de vidro, fibras de quartzo, fibras de alumina, fibras de zircônia, fibras metálicas e outras cerâmicas, fibras de carbono/grafite e 5 fibras poliméricas, tais como fibras UHMWPE, fibras de aramida, fibras poliméricas auto-reforçadas, fibras baseadas em polifenóis, fibras degradáveis e biodegradáveis e fibras de sílica sol-gel derivadas e quaisquer misturas 10 suas. Preferivelmente fibras de vidro silanizado como fibras de E-vidro (grau elétrico) são usadas. As fibras de vidro podem ter a superfície tratada por qualquer método conhecido na técnica usando compósitos convencionais para a silanização, tais como metoxipropiltrimetoxissilano. 15 Adequadamente as fibras também podem ser usadas como combinações, tais como combinações de fibras de vidro estáveis com fibras bioativas degradáveis.

A matriz polimérica de prepreg consiste de um primeiro componente de matriz, um segundo componente de matriz e um 20 terceiro componente de matriz consistindo de moléculas orgânicas de elevado peso molecular, por exemplo, termoplásticas. O terceiro componente de matriz é preferivelmente distribuído entre as fibras. O primeiro componente da matriz e o terceiro componente da matriz

formam um gel. O prepreg preferivelmente contém ingredientes necessários para iniciar a polimerização num ponto de tempo desejado. Todos os ingredientes necessários podem ser incluídos no prepreg, exceto para o caso onde o
5 processo de cura é baseado na auto-polimerização. Nesse caso, o sistema iniciador e ativador devem ser inseridos em compósitos separados, os quais são misturados juntos quase antes do uso.

O prepreg também pode conter aditivos, tais como
10 materiais de enchimento inerte ou bioativo, pigmentos de coloração ou materiais terapêuticos. Embora a membrana cobrindo as fibras possa ser feita somente por polimerização do monômero na camada de superfície do prepreg, é preferível criar a membrana mergulhando a pré-
15 forma numa solução separada de um polímero.

Um processo adequado para a preparação do prepreg compreende os seguintes passos:

a) impregnando as fibras com um líquido contendo moléculas orgânicas de alto peso molecular, tais como
20 moléculas de PMMA (metacrilato de polimetila) com peso molecular de 190.000 a 900.000 ou epsilo-caprolactona/PLA, epsilo-caprolactona, D-polilactídeo- e L-polilactídeo-, moléculas de PLA ou PGA ou outras moléculas poliméricas biocompatíveis termoplásticas com um peso molecular na

faixa de 5.000 a 400.000 num solvente orgânico de rápida evaporação, tal como tetraidrofurano (THF), acetona ou semelhantes; o referido líquido opcionalmente contendo aditivos, tais como enchimentos inertes ou bioativos diferentes contendo elementos, tais como Si, Ca, P, Ba, Mg, K, Ti, F, óxidos ou outros compósitos dos referidos elementos, pigmentos de coloração, cerâmicas inertes, hidroxiapatita (HA) ou outros fosfatos de Ca, Al_2O_3 , ZrO_2 , xerogéis, vidros bioativos ou moléculas terapêuticamente ativas ou funcionalmente bioativas, antígenos, antibióticos, desinfetantes, materiais rádio-opacos, ácidos orgânicos tais como ácidos maléicos, ácido poliacrílico ou semelhante;

b) evaporando o solvente, o qual resulta numa massa polimérica altamente porosa entre as fibras,

c) humidificando a pré-forma obtida no passo b) num sistema monomérico, tal como sistema BISGMA-TEGDMA, ou num reticulador multifuncional (moléculas hiper-ramificadas como dendrímeros, macrômeros multifuncionais, etc.), o referido sistema opcionalmente contendo compósitos químicos necessários requeridos para a subsequente polimerização dos monômeros ou dendrímeros, onde os referidos monômeros ou dendrímeros dissolvem pelo menos parcialmente a massa termoplástica altamente porosa entre as fibras,

d) pultrusando a pré-forma obtida no passo c) através de uma mistura de um solvente e moléculas orgânicas de elevado peso molecular para criar uma membrana IPN polimérica bem ligada para a cobertura das fibras do
5 prepreg,

e) opcionalmente a cobertura da membrana com partículas pequenas de polímero, enchimentos inertes ou bioativos contendo elementos tais como Si, Ca, P, Ba, Mg, K, Ti, F, óxidos ou outros compósitos dos referidos
10 elementos, pigmentos corantes, cerâmicas inertes, hidroxiapatita (HA) ou outros fosfatos de Ca, Al_2O_3 , ZrO_2 , xerogéis, vidros bioativos ou moléculas terapeuticamente ativas ou funcionalmente bioativas, antígenos, antibióticos, desinfetantes, materiais rádio-opacos, e

f) opcionalmente o empacotamento do prepeg numa
15 embalagem contendo fundo de folha metálica e opcionalmente duas camadas de cobertura de folha polimérica; a mais próxima da prepeg sendo uma folha translúcida clara e a folha mais externa sendo uma folha translúcida capaz de
20 evitar a iniciação de polimerização por luz por luz visível no caso de prepeg polimerizável por luz.

O prepeg, o qual está adequadamente na forma de fibras unidirecionais, contém um gel polimérico monomérico, o qual une as fibras de modo suficientemente forte, e uma

5 fina membrana termoplástica de alto peso molecular polimérica, a qual cobre e protege as fibras do prepreg. A membrana termoplástica altamente adesiva permite que as prepregs tenham uma adesão entre - filamentos antes da polimerização.

Os monômeros usados no primeiro componente da matriz do prepreg pode ser qualquer tipo de monômero ou combinação de monômeros. Monômeros adequados são selecionados do grupo consistindo de bisfenol A-dimetacrilato de glicidila não-degradável (BISGMA), dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA), dimetacrilato de hidroxietila (HEMA), uretanodimetacrilato (UDMA), diéter de bisfenol A polietilenoglicol (BISEMA), dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, HDDMA, EGDMA, monometacrilatos, dimetacrilatos ou acrilatos oligoméricos. Opcionalmente o sistema monomérico pode ser baseado na abertura do anel, por exemplo, com a química baseada em epóxi. Sistemas de resina degradáveis e biodegradáveis também podem ser usados.

20 Dentre os monômeros preferidos podem ser mencionados 2,2-bis[4-(2-hidróxi-3-metacroilóxi)fenil]propano (BISGMA), dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA), metilmetacrilato (MMA), dimetacrilato de 1,3- ou 1,4-butanodiol (BDDMA), dimetacrilato de uretano (UDMA) e hidroxietilmetacrilato (HEMA).

O polímero usado no segundo componente da matriz de prepreg é preferivelmente um polímero termoplástico na sua forma dissolvida, tal como PMMA. Polímeros termoplásticos são preferidos porque eles podem dissolver em resinas aplicadas ao redor do prepreg. Polímeros adequados são 5 homo- ou copolímeros de acrilatos ou metacrilatos, preferivelmente metacrilato de polimetila, metacrilato de polietila, co-polímeros de metacrilatos de metila e etila, poli(2-etoxietil)metacrilatos. Também polifenóis, policaprolactama, D-polilactídeo, L-polilactídeo, moléculas 10 de PLA- e PGA-, poliortoésteres, polímeros bioativos e biocompatíveis são adequados para serem usados como polímeros termoplásticos.

O polímero usado no terceiro componente da matriz do prepreg pode ser qualquer polímero termoplástico na forma 15 dissolvida. Polímeros adequados são polímeros de alto peso molecular, tais como homo- ou copolímeros de acrilatos e metacrilatos, preferivelmente de metacrilato de polimetila (PMMA) mais freqüentemente usado em cirurgias ortopédicas e 20 odontológicas, metacrilato de polietila, copolímeros de metacrilatos de metila e etila, poli(2-etoxietil)metacrilatos, polímeros hiper-ramificados ou dendrímeros selecionados do grupo consistindo de reticuladores multifuncionais e hiper-ramificados

funcionalizados com acrilato ou metacrilato, tais como epóxidos, poliuretanos, poliésteres ou poliéteres insaturados, oligômeros. Polímeros adequados também são epsilo-caprolactona (PLA), epsilo-caprolactona, D-
5 polilactídeo e L-polilactídeo, moléculas de PLA- e PGA-, polioortoésteres, polifenolenos, policaprolactama e outros polímeros bioativos ou biocompatíveis.

Durante o processo de fabricação do prepreg, as cadeias poliméricas do polímero pré-impregnação (terceiro
10 componente da matriz) (por exemplo, PMMA) são dissolvidos pelos monômeros (por exemplo, BISGMA-TEGDMA) ou dendrímeros do primeiro componente da matriz e eles formam um gel altamente viscoso contendo moléculas de alto peso molecular (PMMA) na fase monomérica (BISGMA-TEGDMA). O gel e a
15 membrana de alto peso molecular fina (segundo componente da matriz) unem as fibras e elimina o desgaste das fibras durante o manuseio. Ou a fase monomérica ou a fase de moléculas com alto peso molecular ou ambas podem conter compósitos químicos requeridos para iniciar a reação de
20 polimerização. O componente de alto peso molecular do terceiro componente da matriz é distribuído entre as fibras.

O enchimento particulado é selecionado a partir de enchimentos particulados convencionais com um tamanho de

partícula de 0,1 a 100 μm e enchimentos particulados em nanoescala com um tamanho de partícula não maior do que 0,1 μm .

Enchimentos particulados convencionais são
5 selecionados de pigmentos coloridos, cerâmicas inertes, xerogéis, sais inorgânicos, tais como fosfatos e óxidos de Si, Ba, AL, Ca, P, Ba, Zr, Al, Mg, K, Na, Ti e F, preferivelmente de sílica fumigada, sílica coloidal, sílica amorfa, quartzo, silicato de alumina, vidro de silicato de
10 bário, vidro de fluorsilicato, zircônia, óxidos de cálcio, hidroxiapatitas, titânia, fosfato de cálcio, vidros bioativos ou bioassolúveis e combinações desses.

Os enchimentos particulados em nanoescala são selecionados a partir de enchimentos inorgânicos tais como
15 sílica, enchimentos de polímero orgânico e enchimentos baseados em silsesquioxano orgânico-inorgânico.

A viscosidade da matriz polimérica do prepreg altamente viscoso é de pelo menos 200 Pa s, preferivelmente de pelo menos 500 Pa s e particularmente preferivelmente de
20 1000 Pa s.

Sistema monomérico

O sistema monomérico do compósito de acordo com a invenção compreende pelo menos um monômero curável,

preferivelmente um monômero curável com luz ou quimicamente selecionado de metacrilato de hidroxietila, dimetacrilatos multifuncionais , acrilatos multifuncionais, metacrilatos multifuncionais, epóxidos multifuncionais, preferivelmente 5 bisfenol A - dimetacrilato de glicidila (BISGMA), diéter de bisfenol A polietilenoglicol (BISEMA), dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA), dimetacrilato de tetraetilenoglicol (TeEGDMA), dimetacrilato de neopentilglicol (NPGDMA), dimetacrilatos de 10 polietilenoglicóis, dimetacrilato de uretano (UDMA), dimetacrilato de 1,3- e 1,4-butanodiol (BDDMA), dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDMA), metacrilato de 2-hidroxietanol (HEMA) e resinas biodegradáveis curáveis leves.

15 O compósito contém ingredientes adicionais necessários para iniciar a polimerização, tais como iniciadores e/ou sensibilizadores de polimerização numa quantidade de 0,1 a 3% em peso, aceleradores e estabilizadores. O iniciador de polimerização pode ser um fotoiniciador tal como metiléter 20 de benzoína, benzilcetal, canforquinona ou acilfinóxido, ou um iniciador redox tal como peróxido de dibenzoíla/amina terciária aromática ou alifática, peroxibenzoato de butila terciário/ácido ascórbico/compósito metálico ou outro

iniciador/acelerador/sensibilizador de polimerização adequado ou uma mistura sua.

O compósito de acordo com a invenção compreende uma matriz polimérica de múltiplas fases compreendendo tipicamente um componente de matriz consistindo de pelo menos um monômero, oligômero, polímero hiper-ramificado ou dendrímero, e um segundo componente de matriz consistindo de pelo menos um compósito de alto peso molecular, tal como PMMA, e um terceiro componente de matriz opcional, formando juntamente uma rede polimérica semi-interpenetrante (IPN).

O compósito de acordo com a invenção é produzido pela composição de 5 a 70% em peso, preferivelmente de 10 a 60% em peso e, particularmente, preferivelmente de 15 a 30% em peso do sistema monomérico compreendendo pelo menos um monômero curável, 30 a 95% em peso, preferivelmente de 40 a 90% em peso e, particularmente preferivelmente, de 70 a 85% em peso do sistema de enchimento compreendendo o prepreg, talhado ou cortado em pedaços, e 0 a 90% em peso, preferivelmente de 0 a 80% em peso de pelo menos um enchimento particulado selecionado de enchimentos particulados convencionais e enchimentos particulados em nanoescala, e iniciadores e/ou aceleradores de polimerização usando equipamentos adequados conhecidos na técnica. Antes de compor as fibras contendo prepreg, os

feixes são talhados ou cortados com qualquer talhador ou cortador disponível de acordo com o estado da técnica em pedaços com um comprimento de 0,5 a 100 mm, preferivelmente de 3 a 20 mm, dependendo do uso desejado e da espessura da
5 camada aplicada.

Resinas de compósito de restauração reforçados com fibras com matriz de rede polimérica semi-interpenetrante são obtidas. A matriz polimérica de prepreg também é uma matriz polimérica semi-IPN, porém é essencialmente mais
10 viscosa e com uma viscosidade maior do que a matriz polimérica do compósito de acordo com a invenção, formada a partir de um sistema monomérico.

O compósito reforçado com fibras de acordo com a invenção é um produto estável e ele pode ser aplicado na
15 forma desejada e curado. Os compósitos reforçados com fibras, particularmente os compósitos reforçados com fibras aleatórias possuem aplicação orientada, quando o compósito é aplicado na cavidade do dente ou num molde ou pré-forma, quando, por exemplo, da produção de um dispositivo
20 ortopédico.

As fibras ou feixes de fibras tridimensionalmente orientadas aleatórias e longas do compósito são tipicamente orientadas em 2 ou mesmo em 1 dimensão durante a aplicação do compósito por um instrumento de aplicação, tal como um

instrumento de compressão ou nivelador, um instrumento manual adequado tal como uma espátula ou outro instrumento manual de dentista; escova, aplicador, seringa, ponta aplicadora, molde; ou outro adjuvante de compressão ou 5 transferência como liberador de papel ou filme, etc. Se a composição for aplicada num plano, camada por camada, a orientação obtida é tipicamente bidimensional.

A orientação de aplicação global pode também ser tridimensional, porém ainda a aplicação orientada em 10 comparação com um compósito orientado aleatoriamente em massa 3D convencional se a superfície ou plano revestido, nivelado ou coberto é contornado e a aplicação é executada com instrumentos de contorno semelhantes aos instrumentos de aplicação listados acima.

15 A orientação de aplicação unidimensional é alcançada se o compósito for aplicado, dispersado ou espalhado a partir da seringa com uma ponta e a ponta for movida ao longo do eixo longitudinal de fibras orientadoras durante a aplicação. Aplicando o compósito ao longo do eixo 20 longitudinal se obtém uma rede ou filamento "quase" unidimensional, onde o filamento unidimensional compreende fibras ou feixes individuais e paralelos de fibras e se esse filamento unidimensional for levemente espalhado na

outra dimensão, um filamento, fita ou tira bidimensional é obtida.

A polimerização e a cura do compósito pode ser efetuada com luz, quimicamente, com calor, com radiação
5 ultra-sônica, radiação gama, radiação por feixe de elétrons ou outra radiação eletromagnética ou por qualquer combinação dessas.

O compósito de acordo com a invenção tem várias vantagens. A pré-impregnação de feixes de fibras na
10 produção de prepreg permite a produção dos compósitos reforçados com fibras aleatórias com reduzida trituração e quebra das fibras e uma ótima pesagem das fibras. No compósito de fibra aleatória curada e aplicada resultante, as fibras são distribuídas uniformemente para produzir a
15 estrutura de fibras desejada.

Esse compósito reforçado com fibras aleatórias é particularmente útil em aplicações/dispositivos médicos e dentários, tais como em materiais protodônticos e restaurativos, como enchimentos restaurativos, compósitos
20 de núcleo, adesivos, materiais de revestimento, materiais de fechamento, materiais cimentadores e material de vedação, em materiais de enchimento de cavidade, materiais pós-cimento de canal de raiz, coroa provisória, semi-permanente e permanente e compósitos de ponte, adesivos e

bloco CAD/CAM. E ainda, o compósito reforçado com fibras aleatórias pode ser usado em outra aplicação biomédica, por exemplo, em cimento de osso ortopédico ou em dispositivos de suporte ósseo e em cirurgias maxilofaciais, de cabeça e
5 pescoço como materiais de osso artificial e como implantes.

Os compósitos reforçados com fibras aleatórias e os compósitos com aplicação orientada curados de acordo com a invenção têm várias vantagens. Os feixes de fibras orientadas aleatórias do prepreg proporcionam um efeito de
10 enrijecimento no produto curado final. Deste modo, por exemplo, os materiais dentários curados obtidos são menos propensos a fraturas e eles se alinham mais precisamente à cavidade dentária. As fibras irão reduzir o encolhimento da polimerização, resultando num menor vazamento marginal
15 entre o dente e a restauração.

Sabe-se da técnica anterior que os compósitos de restauração compreendendo microfibras sofrem de um extensivo desgaste e eles têm fracas propriedades mecânicas, o que pode ser parcialmente explicado baseando-
20 se no fato do comprimento das fibras usadas estarem bem abaixo do comprimento da fibra crítico. Comprimento de fibra crítico significa aqui o comprimento de fibra mínimo onde a transferência de estresse ótimo da matriz para a fibra ocorre. Para as fibras agirem como reforço efetivo

para os polímeros, a transferência de estresse da matriz polimérica para as fibras é essencial. Isso é alcançado se as fibras tiverem um comprimento igual ou maior do que o comprimento da fibra inicial. Na presente invenção, o comprimento da fibra na composição varia tipicamente entre 3 e 20 mm.

Um comprimento de fibra mais longo melhora também as propriedades de manuseio, uma vez que as fibras mantêm o compósito unido, e proporciona uma pressão de esvaziamento aumentada ao longo da cavidade do dente.

Além disso, o comprimento de fibra mais longo melhora o alinhamento das fibras ao longo da superfície. O alinhamento das fibras ao longo da superfície pode também ser melhorado pela aplicação de finas camadas com uma espessura de camada menor do que 0,5 mm, do compósito numa cavidade ou num local de qualquer outra aplicação. Quando as fibras são orientadas num ângulo que não excede 30° e preferivelmente aproximadamente horizontalmente, uma estrutura significativamente mais forte é alcançada de acordo com o princípio de Krenchel.

Sabe-se da técnica anterior que fibras curtas, de orientação 3D aleatória, proporcionam um fator de fortalecimento de 0,18, enquanto que fibras com orientação 2D proporcionam um fator de 0,38 e adicionalmente fibras na

orientação 1D unidirecional proporcionam um fator de 1. A orientação das fibras no compósito de acordo com a presente invenção, quando aplicado e curado, reduz também a expansão térmica, o inchaço causado pela absorção de água e o encolhimento de polimerização ao longo das fibras do material de restauração.

Os resultados dos testes mecânicos apresentados nos exemplos revelaram melhorias substanciais na capacidade de suportar carga e na força de flexão da resina do compósito dentário reforçado com enchimentos de fibra de E-vidro aleatórias em comparação com compósitos de restauração convencionais. Também compósitos produzidos a partir de prepreg compreendendo feixes de fibras altamente viscosas produziram propriedades mecânicas claramente melhoradas em comparação com compósitos produzidos a partir de feixes de fibras pré-impregnados com resina de baixa viscosidade, conforme pode ser visto a partir da Figura 1, exemplos a) e b).

O teste de flexão tem sido amplamente usado para caracterizar as propriedades mecânicas de materiais restaurativos dentários. Os compósitos de acordo com a invenção tinham uma força flexural de 211 MPa num teste de dobramento de 3 pontos, enquanto que compósitos feitos a partir dos feixes de fibra pré-impregnados com resina de

baixa viscosidade tinham uma força de flexão de somente 140 MPa, conforme pode ser visto na Figura 1.

Além disso, uma capacidade de suportar carga duas vezes mais alta do compósito de acordo com a invenção foi obtida em comparação com aquela dos compósitos de restauração de enchimento particulado convencional. O efeito de reforço dos enchimentos de fibra é principalmente baseado na transferência de estresse da matriz polimérica para as fibras, porém também o comportamento das fibras individuais como um interruptor de rachadura (**crack stopper**) tem efeito, conforme pode ser visto na Figura 5.

FTIR foi usado para monitorar a propagação da polimerização no fundo do material de teste. O compósito de acordo com a invenção apresentou um grau levemente mais alto de conversão, o que poderia ser devido a um conteúdo de enchimento mais baixo em comparação com o compósito convencional Z250. Entretanto, parte da diferença também poderia ser explicada por diferenças entre matrizes poliméricas das matrizes thermoset pura e semi-IPN.

O método de produção proporciona outra vantagem devido ao fato das fibras não se aglomerarem, uma vez que elas são circundadas pela matriz polimérica protetora viscosa do prepreg. As fibras são mais resistentes à quebra durante a

mistura e elas não são cortadas em pedaços tão pequenos, o que poderia levar à perda do efeito de fortificação.

Devido ao fato das fibras serem pré-impregnadas e protegidas por uma matriz, a umidificação desejada da fibra
5 é assegurada também com a resina da matriz do compósito.

Além disso, a orientação e anisotropia ótima das fibras resultam num aumento significativo no fator de reforço de Krenchel, de 0,2 a 0,38 e mesmo próximo de 1 num produto empacotável/compatível, em que o esvaziamento ou
10 empacotamento reforça a fibra na orientação desejada.

O compósito de acordo com a invenção e particularmente o compósito semi-IPN reforçado com fibra exhibe claras melhorias nas propriedades mecânicas em comparação com o compósito de restauração de enchimento particulado
15 convencional, resultando num melhor desempenho de compósitos reforçados com fibra de vidro em áreas de aplicação para suporte de alto estresse.

Além disso, o compósito tem encolhimento de polimerização reduzido em restaurações com compósito de
20 enchimento direto, resultando num menor vazamento entre o enchimento e as paredes da cavidade dos dentes.

A invenção é ilustrada a seguir com exemplos revelando algumas modalidades preferidas, para as quais, entretanto, a invenção não está limitada.

Exemplos

Materiais

Os materiais de resina usados nos exemplos estão listados na Tabela 1 a seguir.

5 **Tabela 1. Materiais de resina usados nos exemplos**

Material	Fabricante	Composição
Z250 (comparação) Compósito dentário de enchimento particulado convencional	3M ESPE, EUA	Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA
<i>EverStick</i>	StickTeck Ltd, Finlândia	PMMA, Bis-GMA
Resina <i>Stick</i>	StickTeck Ltd, Finland	60% Bis-GMA-40% TEGDMA

PMMA = metacrilato de polimetila, Pm 220.000.

Bis-GMA = bisfenol A-dimetacrilato de glicidila.

TEGDMA =dimetacrilato de trietilenoglicol.

10 UDMA = dimetacrilato de uretano.

Bis-EMA = diéter bisfenol-A-polietilenoglicol

Exemplo 1.

Produção de compósito reforçado com fibras aleatórias

a) Compósito reforçado com fibras aleatórias (FC) de acordo com a invenção foi preparado pela mistura de 22,5% em peso de fibras de vidro-E embebidas em resina viscosa (BisGMA-PMMA) (fibra prepreg, cortada em pedaços (feixes viscosos) com comprimento de 10 mm) com comprimento de 10 mm) até 22,5% em peso de matriz de resina dimetacrilato-PMMA e, a seguir, 55% em peso de partículas de enchimento silanizado de SiO₂ (3 ± 2 μm de tamanho) foram adicionadas gradualmente. O iniciador de polimerização canforquinona e o ativador DMAEMA foram adicionados na mistura. A mistura foi efetuada usando um misturador de alta velocidade por 5 minutos (SpeedMixer, DAC). As partículas de enchimento SiO₂ foram tratadas com silano com MPS usando a técnica convencional. Na polimerização iniciada leve, a matriz de resina de 4 dimetacrilato-PMMA formou a matriz de polímero semi-IPN para o compósito FC.

b) Como comparação (não pertencendo ao escopo da invenção) a mesma porcentagem em peso % de fibra de vidro E pura foi adicionada à matriz de resina dimetilacrilato-PMMA como acima e, a seguir, 55% em peso de partículas de enchimento silanizado de SiO₂ (3 ± 2 μm de tamanho) foram adicionadas gradualmente e misturadas de modo similar. Um

compósito de fibra comparativo sem semi-IPN foi obtido. Esse exemplo também mostra claramente que compósitos reforçados com fibra significativamente mais forte são obtidos com o processo de acordo com a presente invenção, em comparação com métodos de produção convencionais.

Exemplo 2.

Força de flexão, módulo de flexão, dureza de flexão e capacidade de suportar carga

Compósitos reforçados com fibras aleatórias (FC) produzidos no Exemplo 1a) e 1b) foram testados de acordo com o padrão ISO 4049 para propriedades mecânicas. Amostras de teste de dobradura de 3 pontos ($2 \times 2 \times 25 \text{ mm}^3$) e amostras de teste para suportar carga de compressão ($9,5 \times 5,5 \times 3 \text{ mm}^3$) foram feitas a partir do compósito de fibra experimental FC e do compósito dentário de enchimento particulado convencional como amostra comparativa (Z250, 3M-ESPE). Amostras em forma de barra foram feitas num molde de aço inoxidável de meia divisão entre folhas Mylar transparentes e amostras cúbicas num molde de silicone aberto coberto com Mylar. As amostras cúbicas foram fabricadas pela colocação incremental dos materiais num molde de silicone. Para estimular a condição clínica, um grupo de teste adicional foi feito pela colocação de uma camada do fundo de FC (2,0 mm) como uma subestrutura e, a

seguir, o compósito convencional (1,0 mm) foi aplicado subseqüentemente depois de uma polimerização iniciada leve do FC. A polimerização do compósito foi feita usando uma unidade de cura de luz manual (Optilux-501, Kerr) por 40s a partir de ambos os lados do molde de metal e incrementalmente a partir do topo do molde de silicone. O comprimento de onda da luz foi entre 380 e 520 nm com intensidade máxima a 470 nm e intensidade de luz foi de 800 mW/cm². As amostras de cada grupo (n = 6) foram ou armazenadas secas ou armazenadas em água (37 °C por 30 dias). As amostras armazenadas a seco (temperatura ambiente) foram testadas 24 h depois de sua preparação.

O teste de dobradura de três pontos foi efetuado de acordo com ISO 4049 (distância de teste: 20 mm, velocidade da cruzeta: 1,0 mm/min, denteado: 2 mm de diâmetro). Todas as amostras foram carregadas na máquina de testagem de material (modelo LRX, Lloyd Instrument Ltd) e as curvas de deflexão de carga foram registradas com o programa de computador para PC (Nexygen 4.0, Lloyd Instruments Ltd). O teste da fratura compressiva estática foi executado para determinar a capacidade de suportar carga de cada grupo usando uma máquina de teste universal. As amostras foram carregadas com uma bola de aço (ϕ 3,0 mm) até a fratura.

A força de flexão (σ_f) e o módulo de flexão (E_f) foram calculados a partir da seguinte fórmula,

$$\sigma_f = 3F_m I / (2bh^2)$$

$$E_f = SI^3 / (4bh^3)$$

5 onde F_m é a carga aplicada (N) no ponto mais elevado da curva de deflexão de carga, I é o comprimento da extensão (20,0 mm), b é a largura das amostras de teste e h é a espessura das amostras de teste. S é a dureza (N/m) $S = F/d$ e d é a deflexão correspondendo à carga F num ponto na
10 porção da linha reta no traçado. A dureza foi calculada como a integral da área sob a curva de estresse/força e reportada como unidades de MPa.

As propriedades mecânicas do compósito FC aleatório, produzido no exemplo 1a), 1b) e do compósito comercial
15 estão apresentadas na Tabela 2 a seguir e na Figura 1.

Tabela 2. Propriedades mecânicas de FC e do compósito comercial

Compósito	Força de flexão MPa	Módulo de flexão GPa	Dureza de flexão GPa	Capacidade de suportar carga N
FC do exemplo 1a)	210	13,5	0,23	1881
Z250, comercial	111	10,5	0,07	1031

A força de flexão média, o módulo de flexão e a dureza, juntamente com a capacidade de suportar carga e o grau de conversão dos grupos testados com desvios padrões (SD) estão resumidos nas Figuras 2a - 2c. ANOVA revelou que o compósito FC tinha uma força de flexão estatisticamente significativamente maior de (210 MPa) e capacidade de suportar carga compressiva (1881 N) em comparação com o compósito comparativo Z250 (111 MPa, 1031 N) ($p < 0,001$) em condições secas. A armazenagem de água reduziu a força de flexão e a capacidade de suportar carga em ambos os materiais e com ambos os testes ($p < 0,001$) por uma média de 20%.

Na Figura 1 é apresentada uma comparação das propriedades mecânicas, particularmente da força de flexão do compósito de enchimento de partícula convencional (Z250) e dos compósitos reforçados com fibra com vários comprimentos de fibra e a técnica de produção. FC 1a) é produzido com feixes de fibras altamente viscosas, enquanto que FC 1b) com feixes de fibras com baixa viscosidade. Alert se refere a compósitos dentários reforçados com fibras comerciais (Pentron Inc., EUA) com tamanho em microescala (80 - 200 μm) de fibra.

Na Figura 2a, a força de flexão do compósito FC (Ex. 1a) e do compósito restaurativo convencional comercial Z250

é apresentada. Grupos: armazenado a seco, armazenado com água e armazenado com água desidratado. As linhas verticais representam desvios padrões. (Seco = depois da polimerização e condicionamento, água = depois de saturação com água por 30 dias a 37 °C, desidratado = desidratação a 60 °C).

Na Figura 2b, os módulos de flexão do compósito FC (Ex. 1a) e do compósito restaurativo convencional Z250 é apresentado. As linhas verticais representam desvios padrões. Grupos: armazenado a seco, armazenado com água e armazenado com água desidratado.

Na Figura 2c, a dureza de flexão do compósito FC e do compósito restaurativo convencional Z250 é apresentada. As linhas verticais representam desvios padrões. Grupos: armazenado a seco, armazenado com água e armazenado com água desidratado.

Na Figura 3, a capacidade de suportar carga compressiva de FC, um controle comercial Z250 e uma combinação de compósito comercial com FC é apresentada. Z250 + FC se refere a uma amostra que é combinada com uma camada de fundo (2,0 mm) de FC e é coberta com uma camada de 1,0 mm de Z250. As linhas verticais representam desvios padrões. Grupos: armazenado a seco e armazenado com água.

Na Figura 4, a capacidade de suportar carga compressiva de FC, um controle comercial Z250 e uma combinação de compósito comercial com FC é apresentada. Z250 + FC se refere a uma amostra que foi combinada com uma
5 camada de fundo (2,0 mm) de FC e coberta com uma camada de 1,0 mm de Z250. As linhas verticais representam desvios padrões. Grupos: armazenado a seco e armazenado com água.

Exemplo 3

Grau de conversão do monômero

10 O grau de conversão do monômero (DC%) de um compósito FC é de Z250 comparativo durante e depois da polimerização foto-iniciada foi monitorado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) com um acessório de amostragem de reflectância total atenuada
15 (ATR). FTIR provou ser uma técnica útil para a análise do grau de conversão monomérica nos compósitos dentários. O ajuste usado foi projetado para estimular as condições durante a fabricação das restaurações diretas. A superfície superior do material de teste foi exposta à fonte de luz e
20 a superfície inferior foi posta em contato com o cristal de ATR. Conseqüentemente, o design experimental aqui proporciona a informação acerca de como a polimerização se propaga no fundo do material de teste. Os materiais foram colocados em moldes de anel de 1,8 mm de espessura com um

diâmetro de 6,5 mm no sensor de ATR (cristal de ZnSe). A superfície superior da amostra foi coberta com uma folha de Mylar e uma lâmina de vidro de 1 mm de espessura e levemente pressionada contra ATR para assegurar um bom contato da amostra. A fonte de luz foi colocada em contato com a superfície do vidro. O substrato foi polimerizado por luz com uma unidade de cura por luz manual (Freelight 2, 3M ESPE) por 40s. O espectro durante o processo de polimerização foi registrado a cada 6s até 5 min. O DC% foi calculado a partir do pico C=C alifático a 1638 cm⁻¹ e normalizado contra o pico C=C aromático a 1608 cm⁻¹ para a seguinte fórmula:

$$\text{SDC\%} = \left[1 - \frac{C_{\text{alifático}} / C_{\text{aromático}}}{U_{\text{alifático}} / U_{\text{aromático}}} \right] 100\% \quad 1$$

onde:

15 $C_{\text{alifático}}$ = pico de absorção a 1638 cm⁻¹ da amostra curada.

$C_{\text{aromático}}$ = pico de absorção a 1608 cm⁻¹ da amostra curada.

20 $U_{\text{alifático}}$ = pico de absorção a 1638 cm⁻¹ da amostra não-curada.

$U_{\text{aromático}}$ = pico de absorção a 1608 cm⁻¹ da amostra não-curada.

A fração das duplas ligações remanescentes para cada espectro foi determinada por técnicas de linha de base padrões usando a comparação de alturas máximas de picos alifáticos e de referência para os cálculos.

5 O grau de conversão do monômero depois de 5 min de polimerização por luz do compósito FC produzido no Exemplo 1a) foi de 58% (1.8) e do compósito Z250 de 55% (1.2). Na Figura 4, o grau da conversão do monômero (DC%) do compósito FC e do compósito Z250 polimerizado por luz com a
10 unidade de cura por luz para 40s está apresentado.

Exemplo 4

Microscopia eletrônica por varredura

A microscopia eletrônica por varredura (SEM, Jeol, Ltd) foi usada para avaliar a estrutura da matriz
15 polimérica, a orientação das fibras e a superfície de fratura do compósito FC. As seções cruzadas das amostras de teste foram trituradas usando papel moído de carboneto de silício por uma máquina de trituração LaboPol-21 (Struers A/S). Os valores médios das propriedades de flexão,
20 capacidade de suportar carga, grau de conversão monomérica e absorção de água foram estatisticamente analisados com análise de variância (ANOVA) num nível de significância de $P < 0,05$ para determinar as diferenças entre os grupos.

As micrografias SEM da superfície revelaram uma microestrutura de combinação de fibras e de enchimentos particulados. As fibras agiram como interruptores de rachadura e proporcionaram um aumento na resistência à fratura e na interrupção da fratura. Nas Figuras 5A - 5D são apresentadas fotografias SEM da superfície polida do compósito FC com uma rachadura se propagando (A). A superfície de fratura com diferentes aumentos apresentando uma fibra de vidro fraturada é apresentada em (B), (C) e (D).

Exemplo 5

Encolhimento da polimerização

O FC aleatório produzido no Exemplo 1a) e um compósito comercial foram testados quanto ao encolhimento na polimerização. Dois métodos diferentes foram aplicados para observar o efeito da orientação de aplicação para FC aleatório. O encolhimento volumétrico foi medido com um dilatômetro de volume LAUDA C6 CP. O dilatômetro de volume determina a redução do volume de acordo com a lei de Arquimedes.

O capilar de vidro do dilatômetro foi preenchido com uma amostra não-polimerizada. O tamanho da amostra exatamente pesada foi de 0,3 a 0,5 gramas. As amostras foram degaseificadas e o resto do capilar foi preenchido

com mercúrio. A coleta dos dados de volume se iniciou e a amostra foi curada com a unidade de cura manual (Optilux-501, Kerr) através da parede de vidro do capilar por 60 segundos para iniciar a reação de polimerização. O registro da alteração volumétrica foi encerrado depois de 48 horas a partir da polimerização. Exatamente antes do fim do período, as lacunas possíveis nas amostras foram removidas pelo mergulho dos capilares em nitrogênio líquido, permitindo que as amostras se aqueçam até a temperatura ambiente novamente e então o registro foi interrompido. Os valores de encolhimento da polimerização volumétrica para o compósito FC aleatório produzido no Exemplo 1a) e para alguns compósitos comerciais estão listados na Tabela 3 abaixo. O encolhimento depois da orientação de aplicação é medido usando a técnica de medida de esforço, onde o compósito é aplicado como uma camada fina de 1,0 mm no aferidor de esforço. A Tabela 3 revela que FC tem um encolhimento volumétrico claramente maior, enquanto que o encolhimento do compósito FC depois da técnica de aplicação orientada resulta no mesmo nível do compósito de partícula comercial Z250.

Tabela 3. Valores do encolhimento de FC e do compósito dentário comercial.

	Encolhimento volumétrico (% vol)	Esforço do encolhimento (Esforço μ)
FC	3,05 % (\pm 0,25 %)	0,67% (\pm 0,15 %)
Z250	1,80 % (\pm 0,25 %)	0,65 (\pm 0,03 %)

A partir dos valores de deslocamento do encolhimento se observa que FC aleatório após a aplicação da técnica de orientação tem o mesmo encolhimento do que o compósito de enchimento de partícula convencional.

5 **Exemplo 6.**

Preparação do compósito de fibras bioativas

A força de flexão de FC foi medida depois da adição de 20% ou de 40% em peso% da partícula de vidro bioativa (BAG) (Vivoxid, Turku) em FC. Pela adição das partículas BAG
10 forma obtidas grandes propriedades mecânicas. FC bioativo pode ser usado em aplicações dentárias (por exemplo, para tratar dentes hipersensíveis) e em aplicações médicas, tais como em cimento ósseo ou em dispositivos de suporte ósseo na reconstrução maxilofacial ou em placas de suporte. Na
15 Figura 6, a força de flexão de FC depois da adição ou de 20% ou de 40% em peso% das partículas de vidro bioativas é ilustrada.

Quando a aplicação é cimento ósseo, o sistema iniciador/ativador da auto-polimerização é adequadamente

usado pela adição do iniciador e do ativador para separar compósitos, os quais são misturados juntos exatamente antes da operação.

Exemplo 7.

5 **Compósito de fibra curada duplo**

Cimento curado duplo de FC é preparado usando tanto o sistema iniciador de luz (canforquinona)/ativador (DMAEMA) quanto o sistema de auto-polimerização juntos. O sistema curado duplo é necessário especialmente quando FC é usado para cimentar próteses dentárias ou colunas de canal de raiz. Também coroas temporárias e compósitos de ponte são tipicamente usados como um sistema curado duplo.

Exemplo 8.

Aplicação de FC usando seringa

15 Quando FC é aplicado usando seringa, FC é altamente orientado alcançando um fator de Krenchel próximo de 1. Dessa forma, FC pode ser usado, por exemplo, ao manter os dentes unidos ou inserir FC no canal da raiz formando o poste do canal da raiz polimerizado *in situ*.

REIVINDICAÇÕES

1. Compósito reforçado com fibra curável **caracterizado pelo** fato de que o composto compreende um sistema monomérico compreendendo pelo menos um monômero curável, um sistema de enchimento compreendendo pelo menos um prepreg compreendendo fibras com um comprimento de fibra de 0,5 a 100 mm e uma matriz polimérica, e opcionalmente pelo menos um enchimento particulado, o prepreg estando na forma de peças com um comprimento de 0,5 a 100 mm, e um iniciador(es) de polimerização e/ou acelerador(es) de polimerização.

2. Compósito reforçado com fibra curável, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o prepreg compreende fibras com comprimento de fibra de 3 a 20 mm.

3. Compósito reforçado com fibra curável, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo** fato de que compreende de 5 a 70% em peso do sistema monomérico, de 30 a 95% em peso do sistema de enchimento e o sistema de enchimento compreende de 0 a 90% em peso do enchimento particulado.

4. Compósito reforçado com fibra curável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelo** fato de que compreende de 10 a 60% em peso do

sistema monomérico, de 40 a 90% do sistema de enchimento e o sistema de enchimento compreende de 0 a 80% em peso do enchimento particulado.

5 5. Compósito reforçado com fibra curável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado pelo** fato de que compreende de 15 a 30% em peso do sistema monomérico e de 70 a 85% em peso do sistema de enchimento.

10 6. Compósito reforçado com fibra curável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo** fato de que as fibras são selecionadas a partir de fibras com um diâmetro de 0,05 a 100 μm , preferivelmente de 1 a 25 μm .

15 7. Compósito reforçado com fibra curável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado pelo** fato de que as fibras são selecionadas a partir de fibras de vidro bioativo, fibras de vidro, fibras de quartzo, fibras de alumina, fibras de zircônio, fibras metálicas, fibras de cerâmica, fibras de carbono/grafite, fibras poliméricas, fibras poliméricas auto-reforçadas, fibras baseadas em polifenóis, fibras degradáveis e biodegradáveis, fibras de sílica sol-gel derivadas e suas misturas.

20

8. Compósito reforçado com fibra curável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado pelo** fato de que o enchimento particulado é selecionado de enchimentos particulados convencionais com um tamanho de partícula de 0,1 a 100 μm e enchimentos particulados em nanoescala com um tamanho de partícula menor do que 0,1 μm .

9. Compósito reforçado com fibra curável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado pelo** fato de que os monômeros curáveis do sistema monomérico são selecionados a partir de dimetacrilatos multifuncionais, acrilatos multifuncionais, metacrilatos multifuncionais, epóxidos multifuncionais, dimetacrilatos de polietilenoglicóis e resinas biodegradáveis curáveis por luz.

10. Compósito reforçado com fibra curável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado pelo** fato de que os monômeros curáveis do sistema monomérico são selecionados a partir de bisfenol A-dimetacrilato de glicidila, diéter de bisfenol A polietilenoglicol, dimetacrilato de trietilenoglicol, dimetacrilato de tetraetilenoglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, metacrilato de hidroxietila,

metacrilato e acrilato de metila, dimetacrilato de uretano, dimetacrilato de 1,3- e 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, metilmetacrilato e metacrilato de 2-hidroxietanol.

5 11. Compósito reforçado com fibra curável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **caracterizado pelo** fato de que o enchimento particulado convencional é selecionado a partir de pigmentos coloridos, cerâmicas inertes, xerogéis, sais
10 inorgânicos, vidros bioativos ou biossolúveis e suas combinações e os enchimentos particulados em nanoescala são selecionados a partir de enchimentos inorgânicos, enchimentos poliméricos orgânicos e enchimentos baseados em silsesquioxano orgânico-inorgânico.

15 12. Compósito reforçado com fibra curável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizado pelo** fato de que o enchimento particulado convencional é selecionado a partir de fosfato e óxidos de Si, Ba, AL, Ca, P, Ba, Zr, Al, Mg, K, Na, Ti e F,
20 preferivelmente sílica fumê, sílica coloidal, sílica amorfa, quartzo, silicato de alumina, vidro de silicato de bário, vidro de fluorsilicato, zircônia, óxidos de cálcio, hidroxiapatitas, titânia e fosfato de cálcio.

13. Método para a produção de compósitos reforçados com fibras curáveis, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado pelo** fato de que de 5 a 70% em peso de um sistema monomérico compreendendo pelo menos um monômero curável, de 30 a 95% em peso de um sistema de enchimento compreendendo um prepreg contendo feixes de fibras com um comprimento de fibra de 0,5 a 100 mm e uma matriz polimérica, e opcionalmente de 0 a 90% em peso de pelo menos um enchimento particulado selecionado a partir de enchimentos particulados convencionais e enchimentos particulados em nanoescala, o prepreg sendo cortado em pedaços com um comprimento de 0,5 a 100 mm, e iniciador(es) e/ou acelerador(es) de polimerização são compostos.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado pelo** fato de que o prepreg compreende fibras com o comprimento de fibra de 3 a 20 mm.

15. Método, de acordo com a reivindicação 13 ou 14, **caracterizado pelo** fato de que de 10 a 60% em peso do sistema monomérico compreendendo, de 40 a 90% em peso do sistema de enchimento compreendendo o prepreg e de 0 a 80% em peso de pelo menos um enchimento particulado, e o(s) iniciador(es) e/ou acelerador(es) de polimerização são compostos.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 15, **caracterizado pelo** fato de que de 15 a 30% em peso do sistema monomérico, de 70 a 85% em peso do sistema de enchimento e o(s) iniciador(es) e/ou acelerador(es) de polimerização são compostos.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 16, **caracterizado pelo** fato de que as fibras são selecionadas a partir de fibras com um diâmetro de 0,05 a 100 μm , preferivelmente de 1 a 25 μm .

18. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 17, **caracterizado pelo** fato de que as fibras são selecionadas a partir de fibras de vidro bioativo, fibras de vidro, fibras de quartzo, fibras de alumina, fibras de zircônia, fibras metálicas, fibras de cerâmica, fibras de carbono/grafite, fibras poliméricas, fibras poliméricas auto-reforçadas, fibras baseadas em polifenóis, fibras degradáveis e biodegradáveis, fibras de sílica sol-gel derivadas e suas misturas.

19. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 18, **caracterizado pelo** fato de que o enchimento particulado é selecionado a partir de enchimentos particulados convencionais com um tamanho de partícula de 0,1 a 100 μm e enchimentos particulados em

nanoescala com um tamanho de partícula menor do que 0,1 μm .

20. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 19, **caracterizado pelo** fato de que os monômeros curáveis do sistema monomérico são selecionados a partir de dimetacrilatos multifuncionais, acrilatos multifuncionais, metacrilatos multifuncionais, epóxidos multifuncionais, dimetacrilatos de polietilenoglicóis e resinas biodegradáveis curáveis com luz.

21. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 20, **caracterizado pelo** fato de que os monômeros curáveis do sistema monomérico são selecionados a partir de bisfenol A-dimetacrilato de glicidila, diéter de bisfenol A polietilenoglicol, dimetacrilato de trietilenoglicol, dimetacrilato de tetraetilenoglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, metacrilato de hidroxietila, metacrilato e acrilato de metila, dimetacrilato de uretano, dimetacrilato de 1,3- e 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, metilmetacrilato e metacrilato de 2-hidroxietanol.

22. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 21, **caracterizado pelo** fato de que o enchimento particulado convencional é selecionado a

partir de pigmentos coloridos, cerâmicas inertes, xerogéis, sais inorgânicos, vidros bioativos ou biossolúveis e combinações desses e os enchimentos de particulado em nanoescala são selecionados a partir de enchimentos inorgânicos, enchimentos de polímero orgânico e enchimentos baseados em silsesquioxano orgânico-inorgânico.

23. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 22, **caracterizado pelo** fato de que o enchimento particulado convencional é selecionado a partir de fosfato e óxidos de Si, Ba, AL, Ca, P, Ba, Zr, Al, Mg, K, Na, Ti e F, preferivelmente sílica fumê, sílica coloidal, sílica amorfa, quartzo, silicato de alumina, vidro de silicato de bário, vidro de fluorsilicato, zircônia, óxidos de cálcio, hidroxiapatitas, titânia e fosfato de cálcio.

24. Método para a produção de compósitos de aplicação orientada, **caracterizado pelo** fato de que o compósito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12 ou produzido de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 23 é curado com luz, quimicamente, por calor, com radiação ultra-sônica, radiação gama, outra radiação eletromagnética ou por qualquer combinação destes.

25. Uso do compósito reforçado com fibra curável, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12 ou produzido de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 23, **caracterizado pelo** fato de ser em aplicações e dispositivos dentários e médicos.

26. Uso, de acordo com a reivindicação 25, **caracterizado pelo** fato de que a aplicação dentária é de um material protodôntico restaurativo, compósito de núcleo, adesivo, revestimento, material de cimento e luto, material de preenchimento de cavidade, material pós-cimento de canal de raiz, coroa provisória e semi-permanente e material de compósito de ponte e bloco CAD/CAM, e a aplicação médica é de cimento ortopédico de osso, dispositivo de suporte de osso na cirurgia maxilofacial, de cabeça e pescoço ou implante.

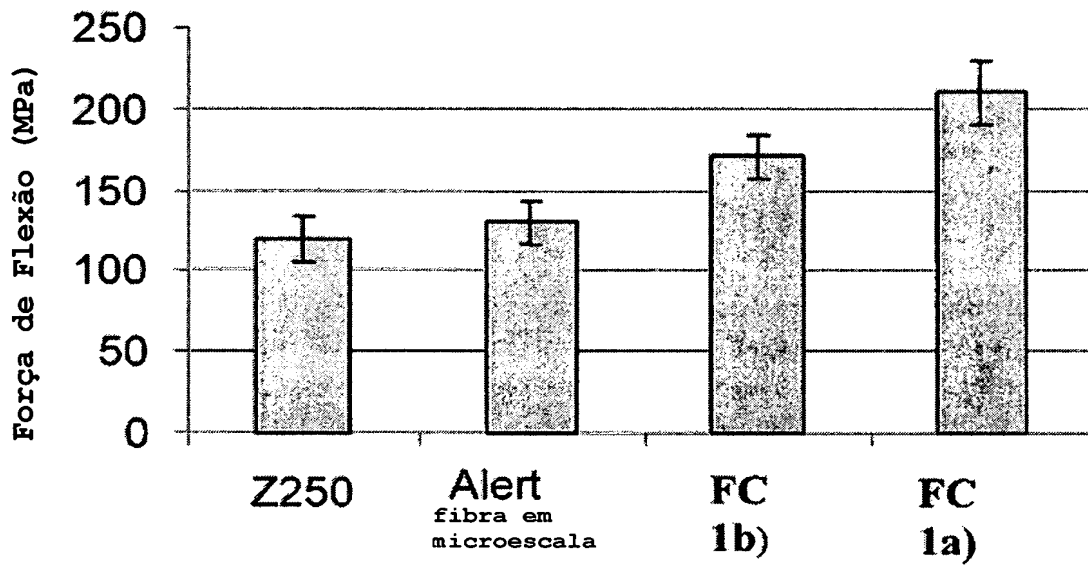


FIGURA 1

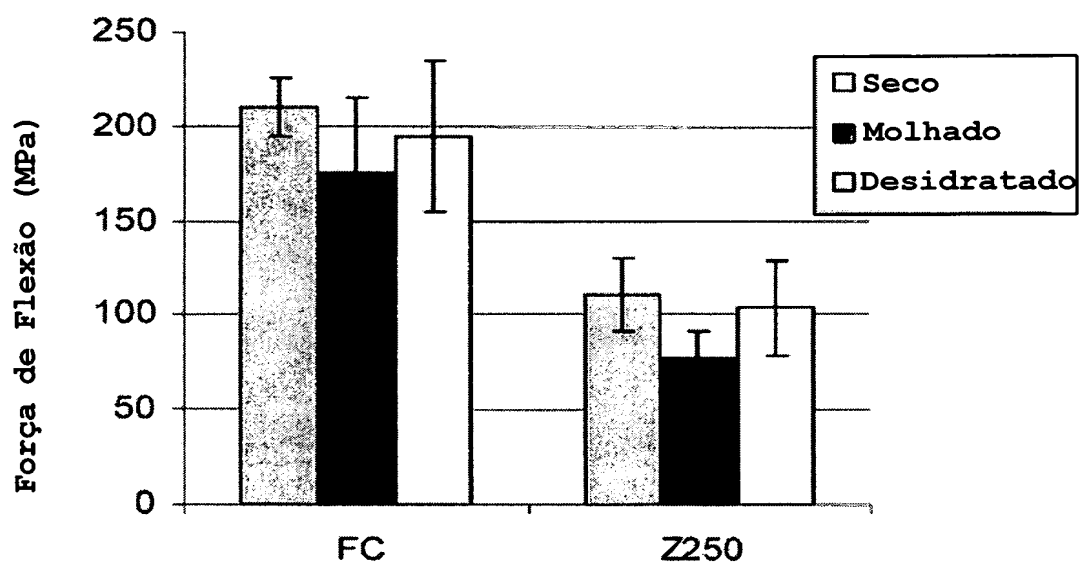


FIGURA 2a

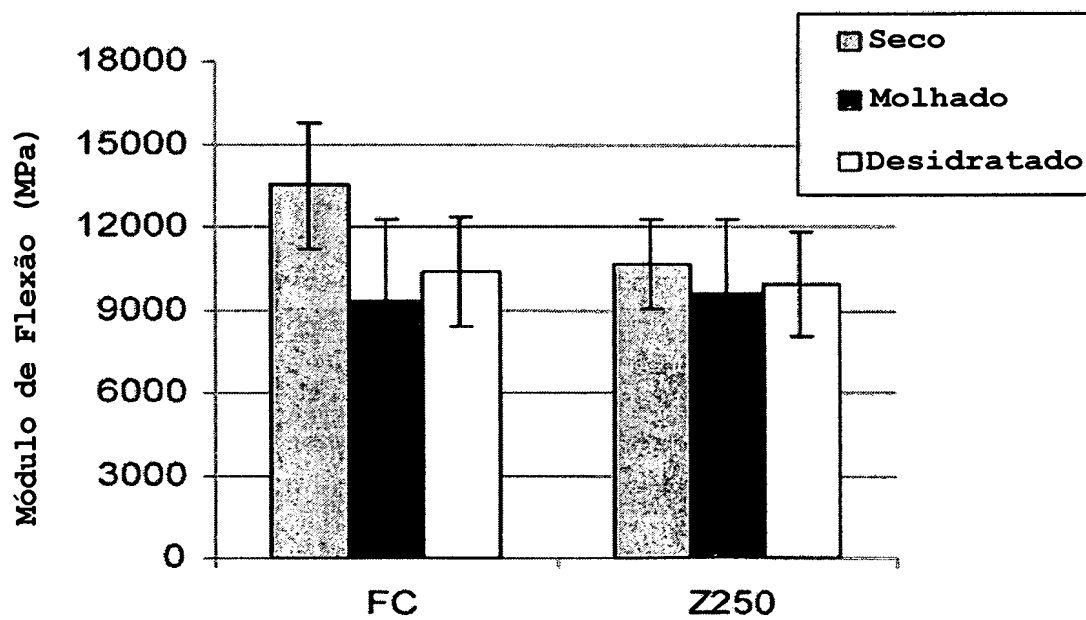


FIGURA 2b

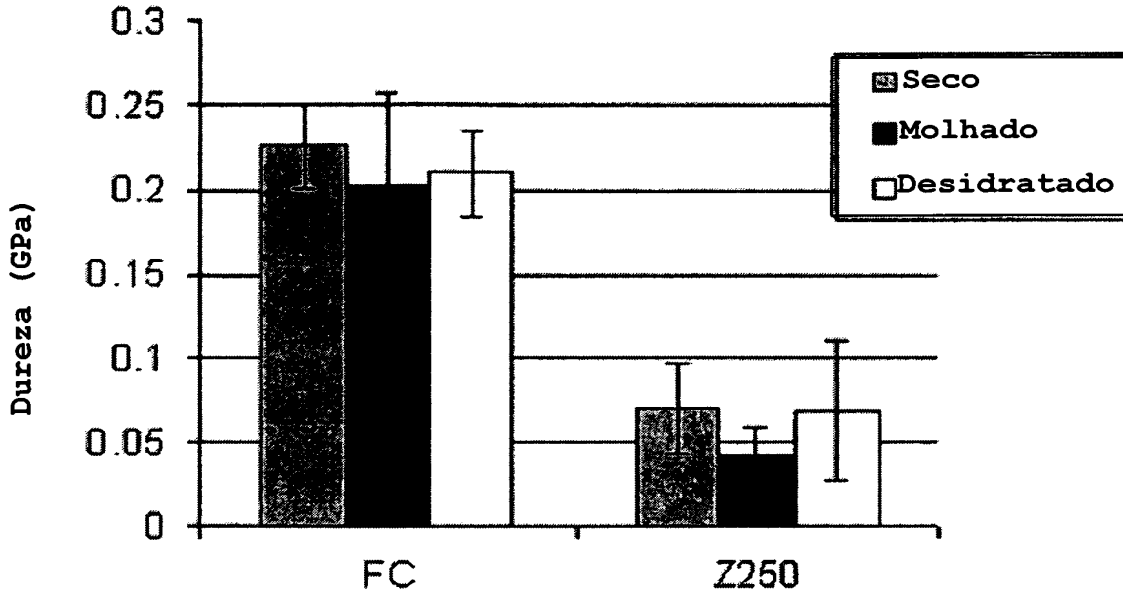


FIGURA 2c

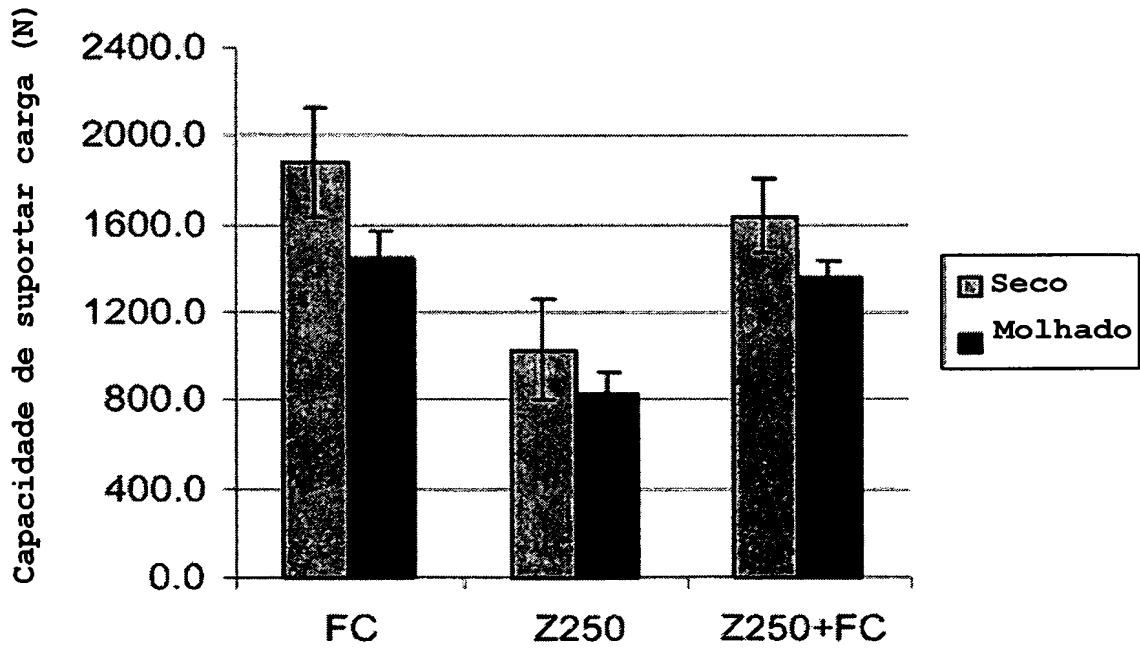


FIGURA 3

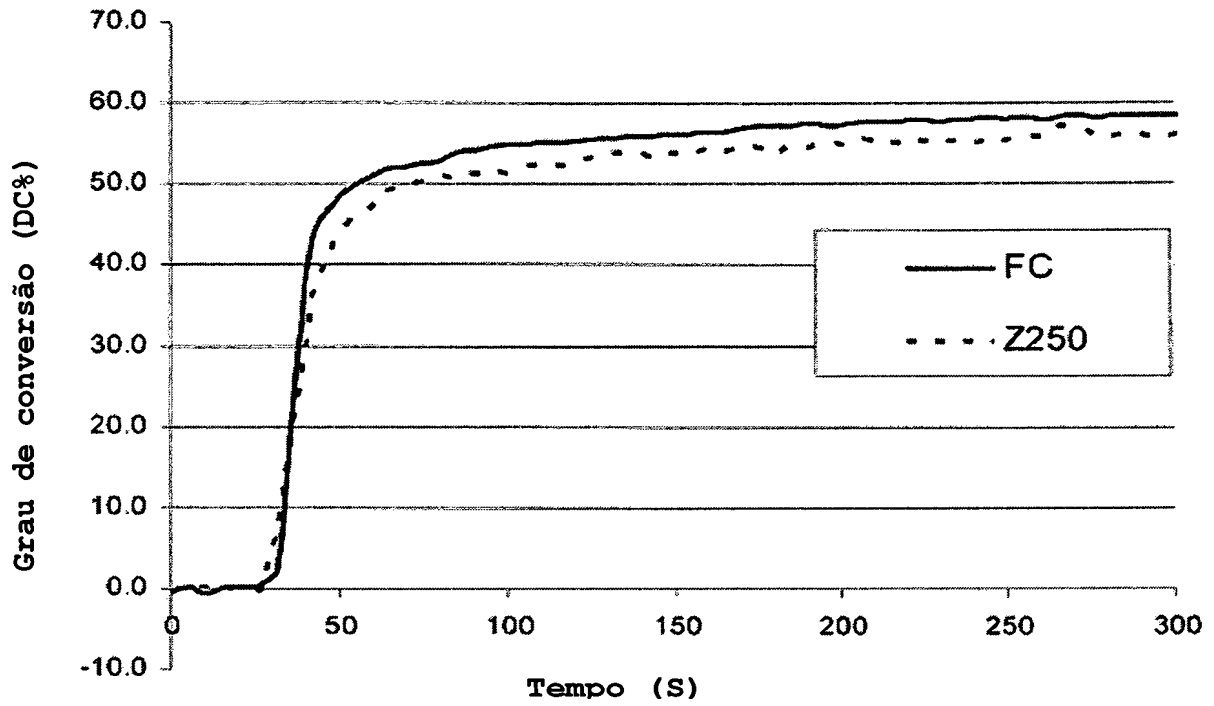


FIGURA 4

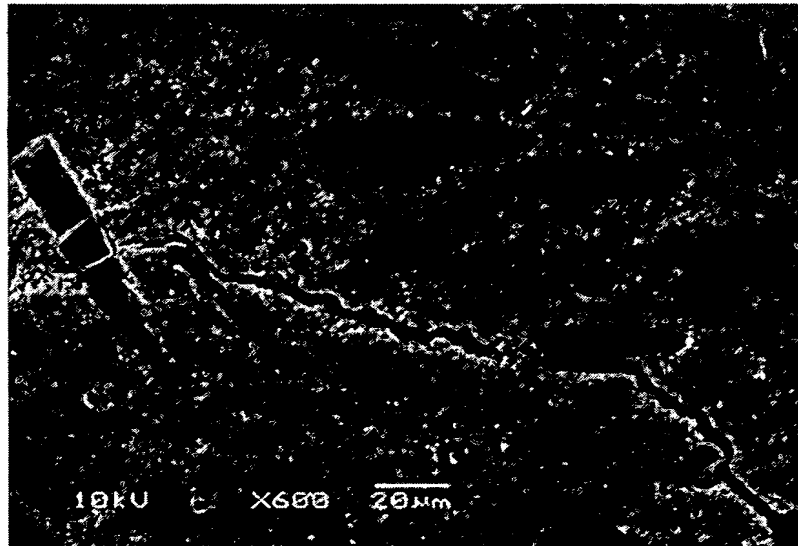


FIGURA 5 (A)

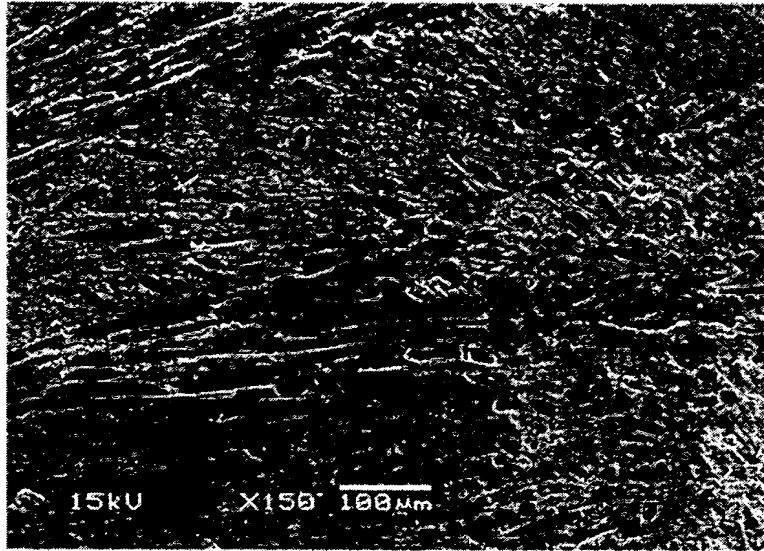


FIGURA 5 (B)

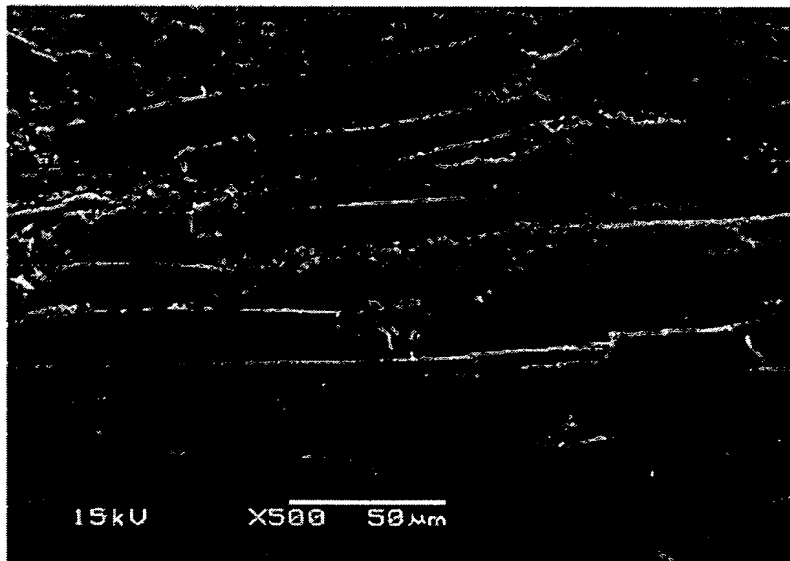


FIGURA 5 (C)

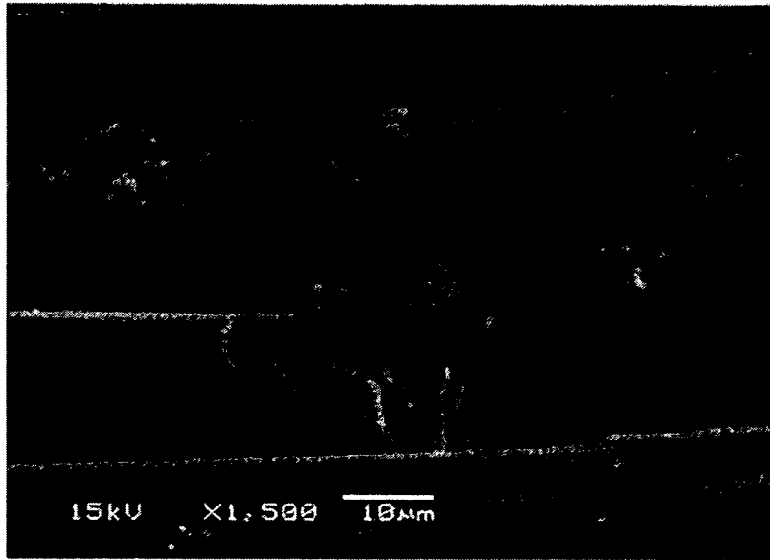


FIGURA 5 (D)

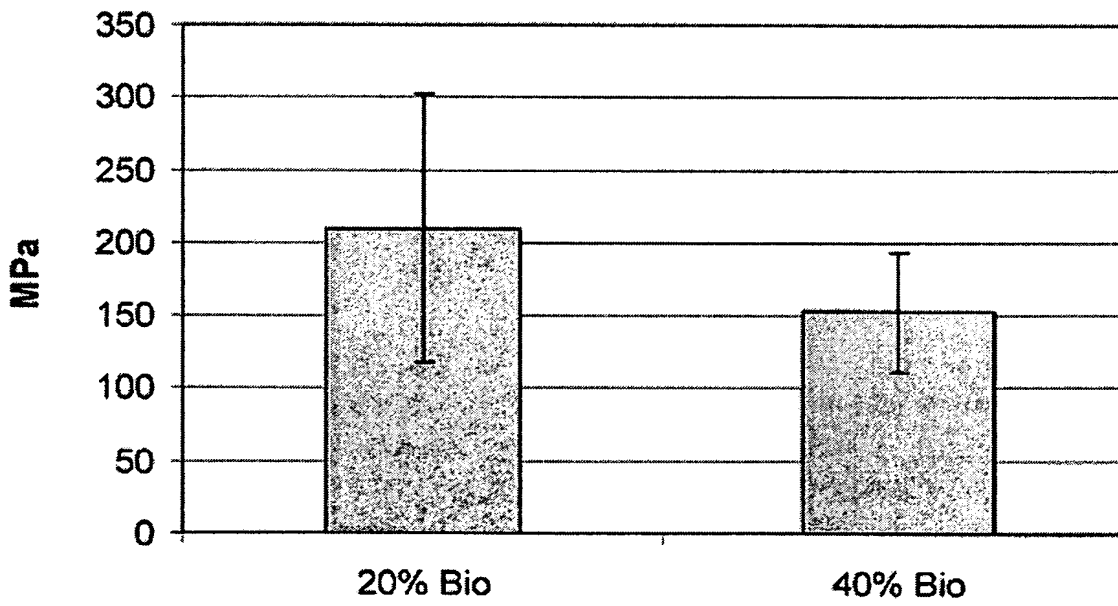


FIGURA 6

Resumo da Patente de Invenção para: **"COMPÓSITOS REFORÇADOS
COM FIBRA E MÉTODO PARA A SUA PRODUÇÃO"**.

A presente invenção se refere aos compósitos reforçados com fibra, particularmente aos compósitos de aplicação orientada úteis em aplicações/dispositivos dentários e médicos, tais como compósitos dentários reforçados com fibra, e a um método para a sua produção. Particularmente, a invenção envolve resinas aleatórias de compósitos de restauração reforçados com fibra de vidro com matriz de rede polimérica semi-interpenetrante e seus usos em aplicações dentárias como enchimentos de cavidade, compósitos de núcleo, coroa provisória e semi-permanente e compósitos de ponte, cimentos e adesivos.