



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

(21) **BR 10 2014 010826-2 A2**



(22) **Data de Depósito:** 06/05/2014

(43) **Data da Publicação:** 23/12/2014
(RPI 2294)

(54) **Título:** MATERIAL DENTÁRIO DURÁVEL COM PROPRIEDADES TRANSPARENTES APRIMORADAS

(51) **Int.Cl.:** A61K6/00; A61K6/08; A61K6/083

(30) **Prioridade Unionista:** 08/05/2013 DE 10 2013 007 894.6

(73) **Titular(es):** HERAEUS KULZER GMBH

(72) **Inventor(es):** ALFRED HOHMANN, KLAUS RUPPERT

(57) **Resumo:** RESUMO

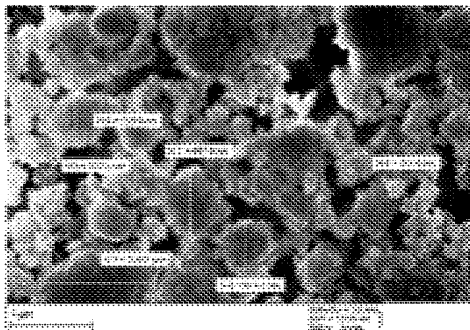
Patente de Invenção: "MATERIAL DENTÁRIO DURÁVEL COM PROPRIEDADES TRANSPARENTES APRIMORADAS".

Esta invenção descreve um material dentário incluindo (a) pelo menos um composto monomérico e/ou polimérico curável, e (b) pelo menos um componente de preenchimento compreendendo partículas de óxido aglomeradas possuindo uma matriz e um elemento dopante, onde a matriz contém dióxido de silício e o elemento dopante compreende dióxido de zircônio, onde as partículas de óxido aglomeradas são incorporadas na matriz de polímero curado do material dentário e sofrem abrasão apenas em camadas em conjunto com a matriz de polímero do material dentário durante um processo de abrasão e não se fragmentam em partículas individuais intactas. Além disso, o material dentário curado possui alta transparência.

21192838v1

1/1

21192838v1



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MATERIAL DENTÁRIO DURÁVEL COM PROPRIEDADES TRANSPARENTES APRIMORADAS"**.

[001] Esta invenção descreve um material dentário incluindo (a) pelo menos um composto monomérico e/ou polimérico curável, e (b) pelo menos um componente de preenchimento incluindo partículas de óxido aglomeradas possuindo uma matriz e um elemento dopante, onde a matriz contém dióxido de silício e o elemento dopante inclui dióxido de zircônio, onde as partículas de óxido aglomeradas são incorporadas na matriz de polímero curado do material dentário e sofrem abrasão camada por camada em conjunto com a matriz de polímero do material dentário durante um processo de abrasão e não se fragmentam em partículas individuais intactas. Além disso, o material dentário curado possui alta transparência.

[002] Com finalidade de cumprir com altos requisitos estéticos, os compósitos dentários, como por exemplo, compósitos de preenchimento ou compósitos laminados, necessitam possuir alta transparência. Tal transparência é geralmente alcançada através de adaptação ótima dos índices refrativos dos preenchedores e da matriz polimérica. Entretanto, os limites da seleção tanto dos preenchedores e monômeros são bastante estreitos neste contexto devido a várias restrições físicas e químicas.

[003] Preenchedores de vidro possuem tipicamente índices refrativos entre 1,50 e 1,54. Muitos monômeros apropriados também possuem um índice refrativo nesta faixa. Entretanto, compósitos que contêm apenas preenchedores de vidro possuem propriedades favoráveis de manuseio. Por este motivo, é comum a adição de modificadores de reologia, como, por exemplo, ácidos silícicos pirogênicos ("Aerosils"), a tais preparações. Entretanto, ácidos silícicos pirogênicos possuem índice refrativo de 1,46, o que é bem distante do índice refrativo ótimo

(>1,50) para materiais dentários. A adição de tais modificadores de reologia, logo, piora a transparência do material dentário produzido a partir destes.

[004] EP 1227 781 B1 descreve um material dentário de uma resina curável com partículas de dióxido de silício distribuídas na resina e pelo menos um óxido de metal pesado, onde partículas de dióxido de silício possuem um diâmetro médio de menos de 200 nm e estão presentes em uma quantidade em excesso de 40% em peso, baseado no peso do material dentário. O óxido de metal pesado é adicionado como um sol separado. EP 12258667B1 descreve um material dentário com partículas de óxido de metal não-pesado com um diâmetro médio de menos de 300 nm e um óxido de metal pesado modificado por ácido em uma resina curável. EP1229886B1 descreve outro material de preenchimento para materiais dentários. O material de preenchimento é um aglomerado amorfo de um índice de cristalinidade de menos de 0,1, incluindo um óxido de metal não-pesado e um óxido de metal pesado amorfo em forma particulada possuindo um diâmetro de 100 nm ou menos. EP0518454A2 discute que um material dentário com dióxido de zircônio com um tamanho de partícula de acima de 1 µm possui opacidade insuficiente.

[005] A invenção é baseada no objetivo de desenvolver um modificador de reologia, o qual não prejudica a transparência do compósito produzido dele, que é o caso conhecido do dióxido de silício. Além disso, uma opacidade suficiente é necessária, tal que um material deve ser fornecido, que, como um modificador de reologia, fornece um equilíbrio de um certo nível de opacidade e transparência necessários. É outro objetivo desenvolver um modificador de reologia que adicionalmente, possui um efeito benéfico nas propriedades abrasivas do compósito dentário produzido deste. Benéfico deve ser interpretado como significando que o perfil de profundidade gerado sob abrasão seja o

menor possível, ou seja, o menor volume possível sofre abrasão, a rugosidade do material dentário após cura completado é baixa e aumenta tão pouco quanto possível devido à abrasão e/ou a refletividade é mudada tão pouco quando possível. Baixa rugosidade minimiza a afinidade para a placa. A refletividade não deve mudar ou deve mudar apenas um pouco por um longo período de tempo até mesmo após exposição à tração pesada. Similarmente, a estabilidade de brilho do material dentário curado, ou seja, a diferença no nível de brilho antes e depois de um experimento de abrasão deve ser aprimorada de maneira acentuada.

[006] De acordo com esta invenção, o objetivo é cumprido através do uso de um ácido silícico dopado com ZrO_2 como modificador de reologia no componente de preenchimento. O conteúdo de ZrO_2 da mistura de óxido do modificador de reologia no componente de preenchimento é ajustado no contexto na faixa de aprox. 5-25% em peso de ZrO_2 com finalidade de ajustar o índice refrativo.

[007] O objetivo da invenção foi cumprido de acordo com a reivindicação 1 desta invenção, bem como de acordo com as reivindicações 19 e 22. Modalidades preferidas são descritas em detalhes nas sub-reivindicações e na descrição.

[008] Os objetivos mencionados anteriormente são cumpridos de acordo com a invenção, através do uso de pelo menos um componente de preenchimento compreendendo partículas primárias aglomeradas que possuem um tamanho de grão aglomerado médio de aproximadamente $0,1 - 10 \mu\text{m}$. Os ditos preenchedores não são dispensados a partir da matriz de polímero como partículas intactas durante a abrasão, por exemplo, em particular, são não são dispensados como aglomerados, mas sim friccionados camada por camada. De forma correspondente, isso não acarreta um aumento na rugosidade da superfície, brilho reduzido e afinidade por placa aumentada.

[009] De acordo com a invenção, os objetivos são cumpridos, por exemplo, através do uso dos produtos ZirkonSil 520 e ZirkonSil 535. É particularmente vantajoso para as partículas de óxido aglomeradas incluindo dióxido de silício e dióxido de zircônio a serem funcionalizados na superfície através de um silano organo-funcional que pode ser incorporado por polimerização. Neste contexto, um silano organo-funcional que pode reagir com os monômeros e polímeros orgânicos, preferivelmente um alcoxisilano olefínico, como um alcoxisilano metacrilóxi-funcionalizado ou vinil-funcionalizado, é preferido. A silanização pode se proceder in-situ durante a produção do material dentário ou anteriormente em uma etapa separada. Neste último caso, as partículas de óxido aglomeradas da invenção (aglomerados) têm sua superfície modificada pelo silano organo-funcional em uma etapa separada. As partículas de óxido aglomeradas modificadas podem então ser adicionadas ao material dentário como modificadores de reologia no componente de preenchimento.

[0010] Um objetivo da invenção é um material dentário, em particular um material dentário polimerizável/curado, incluindo (a) pelo menos um composto monomérico e/ou polimérico curável, e (b) pelo menos um componente de preenchimento incluindo partículas de óxido aglomeradas possuindo uma matriz e um elemento dopante, onde a matriz contém dióxido de silício e o elemento dopante inclui dióxido de zircônio. As partículas de óxido aglomeradas (aglomerados) são adicionadas como modificadores de reologia no componente de preenchimento.

[0011] Além disso, é preferido de acordo com a invenção que o componente dopante de dióxido de zircônio esteja presente em pelo menos um domínio, ou seja, pelo menos uma região das partículas de óxido. Além disso, pode ser preferido que o componente dopante esteja presente na matriz de dióxido de silício em forma cristalina, pelo

menos em parte. Além disso, o componente dopante é incorporado, pelo menos em parte, na matriz de dióxido de silício. Preferivelmente, o componente dopante forma pelo menos um domínio cristalino dentro das partículas primárias.

[0012] As partículas de óxido aglomeradas incluem essencialmente partículas primárias aglomeradas, em particular possuindo uma matriz feita de dióxido de silício. As partículas de óxido, em particular as partículas primárias, são dopadas com dióxido de zircônio, preferivelmente dopadas com dióxido de zircônio micro-cristalino. Preferivelmente, o componente dopante está presente em pelo menos um domínio, em particular como pelo menos um domínio cristalino.

[0013] Também é preferido um material dentário em que as partículas de óxido aglomeradas incluam partículas primárias de dióxido de silício aglomeradas dopadas com dióxido de zircônio, onde os aglomerados possuem tamanho de partícula de 0,1 μm ou mais a 12 μm ou menos, em particular de 0,6 a 12 μm ; preferivelmente, o diâmetro de partícula médio dos aglomerados é de 2,6 μm a 3,5 μm , aprox. 2,6 μm ou aprox. 3,5 μm , medidos através de uma distribuição volumétrica (pesadas em volume) em uma dispersão de aerossol. Os aglomerados contêm partículas primárias feitas de partículas de óxido de dióxido de silício dopadas com dióxido de zircônio.

[0014] Os materiais dentários, de acordo com esta invenção, são estética e particularmente agradáveis e parecem particularmente naturais, já que o índice refrativo das partículas de óxido aglomeradas está entre 1,49 e 1,55. Logo, as partículas de óxido aglomeradas particularmente preferidas possuem um índice refrativo de 1,49 e 1,55, em particular de 1,50 a 1,53, particular e preferivelmente de 1,51 a 1,53, mais preferivelmente de 1,516 a 1,524.

[0015] De acordo com uma modalidade da invenção, os materiais dentários e componentes de preenchimento preferidos são partículas

de óxido aglomeradas de partículas primárias contendo dióxido de zinco, onde as partículas primárias contêm domínios de dióxido de zircônio. De acordo com uma modalidade da invenção, os materiais dentários e componentes de preenchimento particularmente preferidos são partículas de óxido aglomeradas de partículas primárias contendo dióxido de silício, onde as partículas primárias são compostas de domínios micro-cristalinos (sinônimo de domínio) de 4 a 7 nm. Preferivelmente, as partículas de óxido são compostas de domínios micro-cristalinos contendo dióxido de zircônio, preferivelmente domínios consistindo em dióxido de zircônio, particular e preferivelmente domínios micro-cristalinos consistindo em dióxido de zircônio. Além disso, é preferido que as partículas de óxido aglomeradas da partícula primária sejam compostas de uma área superficial específica de 5 a 10 m²/g.

[0016] De acordo com outra modalidade, é preferido para o material dentário ou componente de preenchimento de partículas de óxido aglomeradas incluindo a matriz e o componente dopante a correspondência a uma mistura de dióxidos de metal selecionados de dióxido de silício e dióxido de zircônio.

[0017] Além disso, foi evidente que o material dentário ou componente de preenchimento cumpriu particularmente bem os objetivos desta invenção, como por exemplo, requisitos de transparência, baixa abrasão e baixa rugosidade, se as partículas de aglomerado incluírem de 1 a 25% em peso de dióxido de zircônio, relativo à composição total, ou seja, o componente dopante as partículas de óxido podem representar de 1 a 25% em peso, relativo à composição total (100% em peso) da partícula do óxido, preferivelmente o conteúdo de dióxido de zircônio sendo de 10 a 25% em peso, mais preferivelmente de 10 a 15% em peso.

[0018] Particular e preferivelmente, as partículas de óxido aglomeradas incluem de 85 a 90% em peso de dióxido de silício e de 10 a

15% em peso de dióxido de zircônio, relativo à sua composição total, onde é ainda mais preferido que as partículas primárias do óxido aglomeradas incluam domínios micro-cristalinos de 4 a 7 nm e é vantajoso que o índice cristalino seja de 0,6 a 0,7 – como determinado através do método de Windisch et al. (WO 01/30306A), e que as partículas de óxido aglomeradas estejam presentes em uma forma tal que o mesmo tenha sua superfície modificada por pelo menos um silano organo-funcional que seja reativo a pelo menos um componente monomérico e/ou polimérico. Tais partículas de óxido aglomeradas tratadas de acordo com a invenção mostram propriedades excelentes em medidas de abrasão, com respeito ao nível de brilho, excelente transparência e valores muito bons em medidas da reflexão e rugosidade após um teste com escova de dente.

[0019] Também é preferido que os materiais dentários incluindo pelo menos um componente de preenchimento ou componentes de preenchimento incluindo as partículas de óxido aglomeradas, onde as partículas de óxido aglomeradas estejam presentes em até 80% em peso, em particular de 5 a 80% em peso, vantajosamente a até 50% em peso, até 20% em peso, preferivelmente de 10 a 30% em peso, relativo à composição total. Alternativamente, também é preferida a faixa de 5 a 35% em peso, mais preferível de 5 a 30% em peso, ainda mais preferivelmente de 5 a 20% em peso, ainda mais preferivelmente de 10 a 25%, de 15 a 25% em peso, de 20 a 80% em peso, particular e preferivelmente de 20 a 30% em peso, mais particular e preferivelmente de 15 a 25% em peso, alternativamente, aproximadamente 20% em peso com uma faixa de variação de mais ou menos 2,5% em peso. De acordo com isso, o assunto tema da invenção são materiais dentários e/ou componentes de preenchimento incluindo partículas de óxido aglomeradas de um ácido silícico dopado com ZrO_2 , em particular presente no material dentário a uma concentração de até 80% em peso,

em particular de até 50% em peso, vantajosamente de até 20% em peso. Resultados excelentes são obtidos com um conteúdo de até 10 a 25% em peso. De partículas de óxido aglomeradas no material dentário. A vantagem clara de dopar ao invés de revestir ou simplesmente misturar com dióxido de zircônio é refletida na alta transparência e boa reatividade bem como com a baixa rugosidade até mesmo após o teste com escova de dente. Um ácido silícico revestido com dióxido de zircônio, como o produto JE340, mostra resultados acentuadamente piores em termos de transparência, reflexão e rugosidade após um teste com escova de dente.

[0020] Além disso, os materiais dentários envolvendo componentes de preenchimento ou componentes de preenchimento, que incluem partículas de óxido aglomeradas em uma razão molar de dióxido de silício e dióxido de zircônio de 1 para 9, em particular em uma razão molar de 1 para 8 até de 1 para 6, são preferidos.

[0021] Também é preferido um material dentário com um componente de preenchimento ou componentes de preenchimento que incluam partículas de óxido aglomeradas, que incluam partículas primárias compostas de dióxido de silício e dióxido de zircônio, onde os aglomerados possuem um tamanho de partícula d_{50} de 0,5 a 12 μm , de acordo com a invenção de 0,5 a 10 μm , em particular de 1 μm ou mais a aprox. 9 μm , em particular o d_{50} estando na faixa de 1,5 a 5 μm , preferivelmente o d_{50} estando na faixa de 2 a 4 μm , particular e preferivelmente na faixa de 2,6 a 3,5 μm . Além disso, é preferido que as partículas de óxido aglomeradas do componente de preenchimento tenham uma distribuição de tamanho de grão d_{90} de 12 μm ou menos em um tamanho de partícula médio d_{50} de aproximadamente 2,4 a 3,0 μm .

[0022] Além disso, é preferido que as partículas de óxido aglomeradas, em particular o aglomerado, mais preferivelmente as partículas primárias de aglomerado, sejam modificadas por silanos organo-

funcionais tal que vantajosa e essencialmente todas as partículas primárias estejam presentes e incorporadas no material dentário curado por polimerização, pelo menos em parte, em particular que estejam covalentemente ligadas se multipliquem ao polímero que as envolve. Dependendo do método de produção, as partículas de óxido aglomeradas podem também estar presentes como agregados. Uma vantagem de partículas de óxido usadas de acordo com a invenção é que elas não sejam clivadas nas partículas primárias por altas forças de cisalhamento, por exemplo, durante o processo de produção. Particularmente e independentes uns dos outros, nem (a) as partículas de óxido aglomeradas, nem (b) o aglomerado e as partículas de óxido agregadas e/ou nem (c) as partículas de óxido aglomeradas com superfície modificada, em particular as partículas primárias modificadas por produtos de conversão de silanos organo-funcionais, são clivadas em partículas primárias por altas forças de cisalhamento que ocorrem durante o processo de produção dos materiais dentários.

[0023] Tais altas forças de cisalhamento ocorrem, em particular, em um moinho de três rolos, misturador centrífugo, misturador ou dissolvente planetário, etc., que são utilizados frequentemente durante a produção de materiais dentários como, por exemplo, compósitos. De acordo com isto, as partículas de óxido aglomeradas de acordo com a invenção de acordo com a invenção vantajosamente também estão presentes como partículas de óxido agregadas, onde a agregação das partículas primárias pode ser ajustada através de ligações oxídicas logo após a produção das partículas de óxido e/ou por silanização.

[0024] Particularmente, a clivagem pode apenas ocorrer através de abrasão camada por camada no material dentário curado em um uso a longo prazo por um paciente.

[0025] Além disso, o assunto tema da invenção é um material dentário ou um componente de preenchimento incluindo partículas de óxi-

do aglomeradas com uma modificação de superfície, em particular uma modificação de superfície hidrofóbica, vantajosamente através de uma ocupação de superfície por um silano organo-funcional. Silanos preferidos são silanos organo-funcionais que são reativos com o componente monomérico e/ou polimérico e com as partículas de óxido, como alcoxisilanos olefínico-funcionalizados, como alcoxisilanos lineares, ramificados e/ou cíclicos de alquênio-, (met)acrilato-, em particular (met)acrilatoalqueno- ou uretano-funcionalizado ou os produtos de hidrólise e/ou de condensação destes. O grupo organo-funcional dos alcoxisilanos vantajosamente inclui de 2 a 20 átomos de C, em particular de 2 a 10 átomos de C, que podem ser interrompidos ou substituídos por heteroátomos.

[0026] Alcoxisilanos organo-funcionalizados preferidos ou produtos de conversão destes, em particular produtos de hidrólise e condensação destes, através dos quais as partículas de óxido aglomeradas, preferivelmente as partículas primárias têm sua superfície modificada, incluem metacriloxialquilenetrialquoxisilano, onde o grupo alqueno bifuncional inclui de 1 a 8 átomos de C, 3-metacriloxitrimetoxisilano, 3-metacriloxitrietoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano e alfa-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

[0027] Um assunto tema da invenção é um material dentário, em particular um material dentário curável, contendo: (a) pelo menos um componente monomérico e/ou polimérico, (b) pelo menos um componente de preenchimento incluindo (b.1) pelo menos partículas de óxido aglomeradas, em particular como modificador de reologia, com uma matriz e um componente dopante, onde a matriz inclui dióxido de silício e o elemento dopante inclui dióxido de zircônio, em particular (b.1) contabiliza por até 80% em peso, (b.2) vidros, em particular vidros dentários, contabilizando por de 30 a 65% em peso, preferivelmente de 30 a 60% em peso e, opcionalmente, (b.3) modificadores de reolo-

gia adicionais, que também são frequentemente listados também como preenchedores e vice-versa, como ácido salicílico, dióxido de silício, ácido salicílico pirogênico, em particular contabilizando por 0 a 5% em peso, preferivelmente de 0 a 1% em peso, e/ou misturas de pelo menos dois dos componentes preenchedores mencionados antes, e, opcionalmente, (c) pelo menos um iniciador, em particular contabilizando por de 1% ao peso, vantajosamente de 0,0001 a 1% em peso, e (d), opcionalmente, pelo menos um pigmento, em particular contabilizando por até 1% em peso, preferivelmente de 0,0001 a 0,1% em peso, relativo à composição total.

[0028] Vantajosamente, o componente preenchedor compreende até 80%, em peso, particularmente vantajosamente de 50 a 80%, em peso, preferivelmente de 55 a 80%, em peso, mais preferivelmente de 60 a 80%, em peso, ainda mais preferivelmente de 70 a 80%, em peso, de componentes b.1, b.2, b.3, em relação à composição total do material dentário, segundo o qual calcula para 30 a 60%, em peso, preferivelmente de 40 a 55%, em peso, em relação à composição total. A composição total dos materiais dentários totaliza até 100% em peso.

[0029] Não é preferido, de acordo com a invenção, o uso de modificadores de reologia comuns, que geralmente também são referenciados como preenchedores, como ácido silícico não-modificado, dióxido de silício e/ou ácido salicílico pirogênico. De acordo com a invenção, é preferivelmente suficiente para usar como componente preenchedor exclusivamente as partículas de óxido aglomeradas de acordo com a invenção possuindo uma matriz de dióxido de silicone e dióxido de zircônio como componentes dopantes no material dentário como modificador de reologia. Modificadores de reologia comum incluindo ácido salicílico não-modificado, dióxido de silicone e/ou ácido silícico pirogênico são utilizados, no máximo, em pequenas quantidades de 0 a 2,8% em peso, preferivelmente de 0,0001 a 1,75% em peso. De a-

cordo com isto, é preferível o uso de uma mistura de (b.1) e (b.2) ou, opcionalmente, uma mistura de (b.1), (b.2) e (b.3) no material dentário, em particular com o conteúdo sendo de até 80% em peso relativo à composição dentária, onde os componentes (b.1), (b.2) e/ou (b.3) podem estar presentes em quaisquer composições concebíveis. Vantajosamente, os componentes (b.1), (b.2) e (b.3) estão presentes individualmente silanizados uns dos outros.

[0030] Objetivos adicionais da invenção incluem um material dentário possuindo partículas de óxido aglomeradas e, tais partículas aglomeradas, possuindo uma matriz e um elemento dopante, onde a matriz inclui dióxido de silício e o elemento dopante inclui dióxido de zircônio, incluindo aglomerados de partículas primárias contendo dióxido de silício e dióxido de zircônio, onde as partículas primárias possuem um diâmetro de partícula médio de pelo menos aprox. 3 a 70 nm, em particular de 10 a 50 nm (nanômetros). De acordo com a invenção, o componente dopante está presente na forma de pelo menos um domínio na matriz de dióxido de silício. Misturas de apenas de dióxido de silício e dióxido de zircônio ou um dióxido de silício com um revestimento de dióxido de zircônio externo, não possuem as propriedades alcançadas de acordo com esta invenção, como evidenciado baseado nos exemplos. O componente de preenchimento dopado com ZrO_2 preferivelmente consiste de partículas primárias aglomeradas com um diâmetro de partícula predominante de aprox.. 10 – 50 nm (nanômetros). Além disso, o índice de cristalinidade das partículas de óxido aglomeradas de acordo com a invenção é de 0,6 a 0,7, como determinado de acordo com Windisch et al., WO01/30306, US 7.030.040, e EP 1229886B1.

[0031] O material dentário de acordo com a invenção pode ser um compósito de preenchimento, um compósito laminado, um compacto verde de um dente artificial, compacto verde de um laminado, compac-

to verde de um embutido, compacto verde de um implante, compacto verde de um material carreador para uma liberação local de substâncias farmacologicamente ativas, compacto verde de um material carreador para terapia local de antibióticos ou um compacto verde de um bloco de corte para a manufatura de próteses dentárias de acordo com a técnica CAD/CAM ou pelo menos uma parte dos materiais dentários mencionados anteriormente. Neste contexto, um compacto verde deve ser entendido como material dentário pré-formado e não-curado ou curado incompletamente. O compacto verde de um laminado pré-formado do material dentário pode subsequentemente ser curado completamente para ser processado adicionalmente por meios mecânicos de acordo com a necessidade.

[0032] De acordo com uma modalidade adicional da invenção, outro assunto tema da invenção é um componente de preenchimento incluindo partículas de óxido aglomeradas com uma matriz e um componente dopante, onde a matriz contém dióxido de silício e o componente dopante inclui dióxido de zircônio, e onde as partículas de óxido aglomeradas têm sua superfície modificada por um silano organofuncional, em particular pelo produto de conversão do silano. Devem ser entendidos como silanos organofuncionais os silanos mencionados anteriormente bem como seus produtos de conversão na superfície das partículas de óxido. Preferivelmente, as partículas de óxido aglomeradas têm sua superfície modificada por produtos de conversão de alcóxissilanos olefínicos, em particular 3-metacriloxipropiltrimetoxisolano e/ou 3-metacriloxipropiltriethoxisolano.

[0033] De acordo com esta invenção, o material dentário pode incluir um conteúdo de preenchedor total de (b) componentes de preenchimento com 20 a 98% em peso, em particular de 70 a 95% em peso, incluindo (b.1) pelo menos de 10 a 35% em peso, em particular de 10 a 30% em peso, preferivelmente de 10 a 25% em peso, particular e

preferivelmente de 15 a 25% em peso, em particular de 10 a 15% em peso, de 15 a 20 ou, alternativamente de 20 a 25% em peso de partículas de óxido aglomeradas e, em particular, partículas de óxidos silanizadas com uma matriz de dióxido de silicone e dióxido de zircônio como componente dopante com índice de cristalinidade de 0,6 a 0,7, e/ou (b.2) pelo menos um vidro dentário contabilizando por 0 a 75% em peso, em particular por 10 a 65% em peso, onde é preferível usar uma mistura de vidros dentários feitas de 50 a 90% de vidros dentários grossos e de 10 a 50% de finos, que possuem uma razão de tamanho, relativa ao tamanho de partícula médio (valor de d_{50}), de grosso para fino de 1:4 a 1:30 e, opcionalmente, (b.3) de 0,5 a 10% em peso de nano-preenchedores não-aglomerados de tamanhos de partícula de 1 a 50 nm.

[0034] É preferido selecionar como (a) componentes monoméricos e/ou poliméricos curáveis para o material dentário um ou mais monômeros da mistura de monômeros (i), (ii) e (iii):

[0035] pelo menos um monômero do grupo de bisglicidilacrilato, pentaeritritoltetraacrilato, TDC-di-HEMA ou TCD-di-HEA, em particular contabilizando por de 5 a 20% em peso, em particular de 9 a 20% em peso, preferivelmente por de 10 a 20% em peso, mais preferivelmente de 10 a 17% em peso, relativo a composição total, e

[0036] pelo menos de 5 a 20% do **"cross-linker"** multifuncional UDMA (diuretanodimetacrilato), em particular de 10 a 15% em peso, relativo à composição total, e

[0037] opcionalmente, TEDMA (trimetilenoglicoldimetacrilato) residual e/ou **"cross-linkers"** multifuncionais adicionais, em particular contabilizando por de 0 a 5% em peso, preferivelmente de 0,001 a 3% em peso ou menos, relativo à composição total, onde (i), (ii) e (iii) contabilizam por um total de 5 a 35% em peso do material dentário, preferivelmente de 15 a 35% em peso, particular e preferivelmente de 20 a

35% em peso, mais preferivelmente de 20 a 25% em peso,

[0038] c) até 1% de iniciador(es) e

[0039] (b.2) opcionalmente, no componente preenchedor, pelo menos um vidro dentário adicional de um tamanho de partícula diferente que os vidros dentários grossos e finos, onde a fração da composição total contabilizava por monômeros (i) seja de 9 ou 10 a 17% em peso.

[0040] Nano-preenchedores não-aglomerados são geralmente conhecidos e são descritos, por exemplo, em WO 01330305 A1 ou em DE 196 17 931 A1 usando SiO_2 como exemplo. Eles podem ser preferivelmente selecionados do grupo SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 e misturas de pelo menos duas destas substâncias. Eles podem estar dispersos em solventes orgânicos – como descrito em DE 196 17 931 A1 – ou podem estar adicionados em misturas de água ou de solventes contendo água.

[0041] Particularmente bem-apropriados para vidros dentários são pós de vidro de bário, preferivelmente pós de vidros de bário de vidro-alumínio-borosilicato e/ou pós de vidro de estrôncio. O tamanho de partícula médio dos vidros dentários grossos preferivelmente é de 5-10 [micro]m, em particular aprox. 7 [micro]m, e o tamanho de partícula médio dos vidros dentários finos é de 0,5 a 2 [micro]m, em particular 1 [micro]m. Vidros dentários adicionais que podem estar opcionalmente presentes possuem tamanhos de grão médios, por exemplo, de 2 – 5 ou de 10 – 50 [micro]m.

[0042] De acordo com isto, o componente de preenchimento pode incluir vidros dentários possuindo um total de três ou mais frações de grão. Ele também pode conter preenchedores convencionais adicionais, que são comumente utilizados no campo de dentária, como cerâmicas de quartzo, cerâmicas de vidro ou misturas destas. Além disso, os compósitos podem conter preenchedores para alcançar uma

radiopacidade aumentada. O tamanho de partícula médio do preenchedor radiopaco é de preferivelmente na faixa de 100 a 300 nm, em particular 180 a 300 nm. Preenchedores radiopacos bem apropriados são, por exemplo, os fluoretos de metais terrosos raros, ou seja, os trifluoretos dos elementos de 57 a 71, descritos em DE 35 02 594 A1. Trifluoreto de itérbio é um preenchedor que é usado particular e preferivelmente, em particular trifluoreto de itérbio possuindo um tamanho de partícula médio de aprox. 300 nm. A quantidade de preenchedor radiopaco é de preferivelmente 10 a 50% em peso, particular e preferivelmente de 20 a 30% em peso, relativo ao conteúdo de preenchimento total (b) do material dentário. De acordo com a invenção, é preferível o uso, além das partículas de óxido aglomeradas possuindo uma matriz de dióxido de silício e dióxido de zircônio como componente dopante, de um preenchedor comum, em particular ácido silícico silanizado tornado hidrofóbico, em um conteúdo bem pequeno de menos de 5% em peso, preferivelmente menos de 2,5% em peso, mais preferivelmente menos de 1,5% em peso.

[0043] O material dentário preferivelmente inclui os seguintes monômeros ou polímeros como componente monomérico e/ou polimérico curado:

[0044] Monômeros que são comuns no campo da dentária são concebíveis como monômeros. Exemplos incluem monômeros monofuncionais para polimerização por radical, como por exemplo, mono(met)acrilatos, metil-, etil-, butil-, benzil-, furfuril- ou fenil(met)acrilato, monômeros polifuncionais como, por exemplo, acrilatos e/ou metacrilatos polifuncionais, por exemplo, bisfenol-A-di(met)acrilato, bis-GMA (um produto da adição de ácido metacrílico a bisfenol-A-diglicidiléter), UDMA (uretanodimetacrilato), por exemplo, um produto da adição de 2-hidroxietilmetacrilato a 2,2,4-hexametilenodiisocianato), di-, tri- ou tetraetilenoglicoldi(met)acrilato, decanodioldi(met)acrilato,

dodecanodiol di(met)acrilato, hexildecandiol di(met)acrilato, trimetilolpropanotri(met)acrilato, pentaeritritol tetra(met)acrilato bem como butanodiol di(met)acrilato. Bis-GMA, TEDMA (tri(etileno)glicol dimetacrilato), UDMA (uretanodimetacrilato), em particular 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxycarbonilamino)-2,4,4-trimetilhexano (UDMA), TCD-di-HEMA (bis(metacrililoximetil)tríciclo-[5.2.1.0^{2,6}]decano) e TCD-di-HEA (bis(acrililoximetil)tríciclo[5.2.1.0^{2,6}] decano) são particularmente preferidos.

[0045] Pelo menos um monômero selecionado dos seguintes ou de misturas destes pode ser usado como monômero **"cross-linker"** preferido: 2,2-bis-4-(3-metacriloxi-2-hidroxipropil)-fenilpropano (Bis-GMA), ou seja, o produto de conversão de bisfenol-A (contendo o grupo OH), e 7,7,9-trimetil-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecano-1,16-diildimetacrilato (UDMA), ou seja, o uretanodimetacrilato de 2 mols de 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) e 1 mol de 2,2,4-trimetilhexametilenodiisocianato (contendo o grupo uretano). Além disso, os produtos de conversão de glicidilmetacrilato e outros bisfenóis, como, por exemplo, bisfenol-B(2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-butano), bisfenol-F(2,2'-metilenodifenol) ou 4,4'-diidroxidifenil, bem como produtos de conversão de 2 mols de HEMA ou 2-idroxipropil(met)acrilato e, em particular, 1 mol, de diisocianatos conhecidos, como, por exemplo, hexametilenodiisocianato, m-xililenodiisocianato ou toluilenodiisocianato, são bem apropriados como monômeros **"cross-linkers"**.

[0046] Os seguintes **"cross-linkers"** multifuncionais são concebíveis além de TEDMA e UDMA: dietilenoglicol-di(met)acrilato, decanodiol di(met)acrilato, trimetilolpropanotri(met)acrilato, pentaeritritol tetra(met)acrilato, bem como butanodiol di(met)acrilato, 1,10-decanodiol di(met)acrilato, 1,12-dodecanodiol di(met)acrilato.

[0047] O material dentário pode preferivelmente também incluir os seguintes monômeros e/ou polímeros como componentes de monô-

meros e/ou polímeros curáveis: um ou mais componente(s) etilenicamente insaturado(s) com ou sem função ácida. Por exemplo, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico hidroxi-funcionais, ésteres de ácido metacrílico hidroxi-funcionais e combinações destes, bem como mono-, di- or poli-(met)acrilatos, ou seja, acrilatos e metacrilatos, como, por exemplo, metil(met)acrilato, etilacrilato, isopropilmetacrilato, n-hexilacrilato, estearilacrilato, allilacrilato, gliceroltriacrilato, etilenoglicoldiacrilato, dietilenoglicoldiacrilato, trietilenoglicoldimetacrilato, 1,3-propanodiol(met)acrilato, trimetilolpropano-triacrilato, 1,2,4-butanotrioltrimetacrilato, 1,4-ciclohexanodiol-diacrilato, pentaeritritol-tetra(met)acrilato, sorbitolhexacrilatos, tetrahidrofurfuril(met)-acrilato, bis[l-(2-acriloxi)]-p-etoxifenildimetilmetano, bis[l-(3-acriloxi-2-hidroxi)]-p-propoxifenildimetilmetano, bisfenol A-di(met)acrilato etoxilado e trishidroxietilisocianurato-isocianurato trimetacrilato, (met)acrilamidas (ou seja, acrilamidas e metacrilamidas), como, por exemplo, (met)acrilamida, metileno-bis-(met)acrilamida e diacetona (met)acrilamida; uretano(met)acrilatos; os bis-(met)acrilatos de polietileno glicóis (preferivelmente possuindo um peso molecular de 200-500), misturas co-polimerizáveis de monômeros acrilados, e compostos de vinila, como estireno, dialilftalato, divinilsuccinato, diviniladipato e divinilftalato. Outros compostos bem apropriados para polimerização radical incluem (met)acrilatos siloxano-funcionais e (met)acrilatos fluoropolímero-funcionais ou misturas de dois ou mais componentes para polimerização radical podem ser utilizados de acordo com a necessidade.

[0048] O componente polimerizável pode também incluir grupos hidroxila e grupos etilenicamente insaturados em uma única molécula. Exemplos de tais materiais incluem hidroxialquil(met)acrilatos, como, por exemplo, 2-hidroxietil(met)acrilato e 2-hidroxipropil(met)acrilato; glicerol-mono- ou di-(met)acrilato; trimetilolpropano mono- ou di-

(met)acrilato; pentaeritritol mono-, di- e tri-(met)acrilato; sorbitol mono-, di-, tri-, tetra- ou penta-(met)acrilato e 2,2-bis [4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]propano (BisGMA) ou misturas de componentes etilenicamente insaturados. O componente curável ou polimerizável pode incluir PEGDMA (polietileneglicoldimetacrilato possuindo um peso molecular de aprox. 400), GDMA (gliceroldimetacrilato), TEGDMA (trietileneglicoldimetacrilato) e/ou NPGDMA (neopentilglicoldimetacrilato) bem como misturas contendo estes.

[0049] Para a iniciação da polimerização, os compósitos contêm um iniciador de polimerização, por exemplo, um iniciador para polimerização por radicais. Dependendo do tipo de iniciador usado, as misturas podem ser **"cross-linked"** a frio, por radiação, ou seja, **"cross-linked"** por UV, ou podem ser polimerizáveis através de suprimento de calor.

[0050] Peróxidos conhecidos, como dibenzoilperóxido, dilauroilperóxido, terc.-butilperoctoato or terc.-butilperbenzoato, mas também alfa, alfa'-azo-bis(isobutiroetiléster), benzpinacol e 2,2'-dimethylbenzpinacol, podem ser utilizados como iniciadores para a polimerização induzida por temperatura.

[0051] Fotoiniciadores concebíveis são, por exemplo, benzoinalquiléteres ou ésteres destes, benzilmonocetais, acilfosfinóxidos ou 1,2-dicetocompostos alifáticos e aromáticos, como, por exemplo, 2,2-dietoxiacetofenona, 9,10-fenantrenequinona, diacetil, furil, anisil, 4,4'-diclorobenzil e 4,4'-dialcoxibenzil ou canforaquinona. Os fotoiniciadores são preferivelmente utilizados em conjunto com um agente redutor. Exemplos de agentes redutores incluem aminas como aminas terciárias alifáticas ou aromáticas, por exemplo, N,N-dimetil-p-toluidina ou trietanolamina, cianoetilmetilanilina, trietilamina, N,N-dimetilanilina, N-metildifenilamina, N,N-dimetil-sim.-xilidina, N,N-3,5-tetrametilalanilina e 4-etiléster de ácido dimetilaminobenzóico ou fosfitos orgânicos. Siste-

mas de fotoiniciadores comuns incluem, por exemplo, canforaquinona mais etil-4-(N,N-dimetilamino)benzoato, 2-(etilhexil)-4-(N,N-dimetilamino)benzoato ou N,N-dimetilaminoetilmetacrilato.

[0052] 2,4,6-Trimetilbenzoildifenilfosfinóxido é particularmente bem apropriado como iniciador para a polimerização induzida por luz UV. Fotoiniciadores UV podem ser utilizados sozinhos, em conjunto com um iniciador para luz visível, um iniciador para cura a frio e/ou um iniciador para cura induzida por temperatura.

[0053] Sistemas formadores de radicais, por exemplo, peróxido de benzoila e/ou lauroila, são utilizados em combinação com aminas, como N,N-dimetil-sim-xilidina ou N,N-dimetil-p-toluidina, como iniciadores para a polimerização a frio. Sistemas de cura duplos também podem ser utilizados, por exemplo, fotoiniciadores em combinação com aminas e peróxidos. Os iniciadores são preferivelmente utilizados em quantidades de 0,01 a 1% em peso, relativo à massa total da mistura.

[0054] Pode ser expediente que na polimerização a frio o material compósito tenha que ser subdividido em dois componentes que são intencionados para serem misturados para cura. É também praticável o fornecimento do material apropriadamente, tal que ele seja curado tanto por luz UV ou VIS e por mistura dos dois componentes.

[0055] Também é um assunto tema da invenção um método para a produção de material dentário de acordo com a invenção, e um material dentário obtenível de acordo com tal método, onde (a) pelo menos um monômero e/ou polímero curável, e (b) um componente de preenchimento incluindo (b.1) pelo menos partículas de óxido aglomeradas com uma matriz e um componente dopante incluem dióxido de zircônio, em particular contabilizando por até 80% em peso, e, opcionalmente (b.2) vidros, (b.3) modificadores de reologia e/ou misturas de pelo menos dois dos componentes de preenchimento mencionados antes e, opcionalmente (c) um iniciador e, opcionalmente (d) pelo me-

nos um pigmento estão sendo misturados.

[0056] Subsequentemente, o material dentário pode vantajosamente ser formado inicialmente em uma etapa (1) e ser opcionalmente polimerizado em uma etapa adicional (2) e opcionalmente ser laqueado ou processado mecanicamente em uma etapa adicional (3).

[0057] Materiais dentários que podem ser curados de acordo com a invenção obteníveis, em particular, através de polimerização, possuem transparência de 55% ou mais, preferivelmente de 58% ou mais, 58,5% ou mais, 59,5% ou mais, mais preferivelmente de 60% ou mais, particular e preferivelmente de 62% ou mais (iluminação 8 min, Palatray CU, ambos os lados, HiLite Power 108 seg. em ambos os lados), uma diferença em nível de brilho de 80 ou menos após abrasão com escova de dente (superfície polida com lixa de polimento com granulometria de até 1000/2500/4000, suspensão de diamantes amarelo/vermelho/branco, simulação de abrasão com escova de dente Willytec/SD-Mechatronik, escova de dente Hager & Werken, Odolmed-3, 10.000 ciclos, perfil de dente de serra, equivalente a aproximadamente 3-6 meses de escovação), em particular de 60 ou menos, preferivelmente de 55 ou menos, particular e preferivelmente de 50 ou menos, de acordo com a invenção, 45 ou menos, até 40 ou menos. Além disso, os materiais dentários curados de acordo com a invenção incluem um, mais ou todos os parâmetros mencionados anteriormente, individualmente independentes. Materiais dentários que são curados de acordo com a invenção e são obtidos, em particular, vantajosamente através de polimerização possuem um perfil de um perfil de 35 μm ou menos, em particular 30 μm ou menos, particular e preferivelmente 25 μm de profundidade ou menos, após abrasão com semente de papoula, como determinado a seguir de acordo com as modalidades exemplares correspondentes. Adicionalmente ou alternativamente, materiais dentários curados possuem uma rugosidade com um volume de

0,4000 mm³ ou menos, preferivelmente um volume de 0,3500 mm³ ou menos, preferivelmente um volume de 0,3000 mm³ ou menos, particular e preferivelmente um volume de 0,2500 mm³ ou menos, como determinado através do teste de abrasão com semente de papoula, de volume na textura da superfície.

[0058] Materiais dentários que são curados de acordo com a invenção e que são obteníveis, em particular, através de polimerização vantajosamente possuem uma reflexão de 1,5% ou mais, em particular de 2,0% ou mais, preferivelmente de 2,5% ou mais, particular e preferivelmente de 3% ou mais, mais particular e preferivelmente de 4,0% ou mais, ainda mais preferivelmente de 4,5% ou mais, determinada, em particular, após uma abrasão com escova de dente. Materiais dentários curados que são preferidos de acordo com a invenção incluem pelo menos de dois até todos os parâmetros mencionados anteriormente.

[0059] O componente de preenchimento de acordo com a invenção é vantajosamente produzido in situ, tal que o componente de preenchimento incluindo as partículas de óxido aglomeradas possuindo uma matriz e um elemento dopante, onde a matriz contém dióxido de silício e o elemento dopante inclui dióxido de zircônio, tem sua superfície modificada com um silano organo-funcional, como por exemplo um silano organo-funcional etilenicamente modificado. Um componente de preenchimento preferido inclui partículas de óxido aglomeradas que têm sua superfície modificada por produtos de conversão de alcóxissilanos olefínicos, em particular de 3-metacriloxitrimetoxissilano e/ou 3-metacriloxitrietoxissilano, mais preferivelmente 3-metacriloxialquilanotrimetoxissilano e/ou 3-metacriloxialquilanotrietoxissilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano e/ou 3-metacriloxipropiltrietoxissilano.

[0060] De acordo com um assunto tema adicional, esta invenção

descreve um material dentário curado obtenível por polimerização de um material dentário mencionado anteriormente ou obtenível por mistura, opcionalmente pela formação e polimerização de um material dentário mencionado anteriormente.

[0061] Além disso, um assunto tema da invenção é um material dentário obtenível pela mistura e formação opcional bem como através de polimerização, onde as partículas de óxido agregadas e/ou aglomeradas, preferivelmente partículas de óxido agregadas, estão presentes covalentemente incorporadas por polimerização em uma matriz de polímero do material dentário, preferivelmente as partículas de óxido estão presentes agregadas e/ou covalentemente incorporadas na matriz de polímero, e são removidas camada por camada junto com a matriz de polímero do material dentário durante um processo de abrasão, ao invés de se fragmentar em partículas individuais intactas.

[0062] Além disso, um assunto tema da invenção é um material dentário, em particular um material dentário curado, obtenível por polimerização, onde as partículas de óxido agregadas e/ou aglomeradas, preferivelmente partículas de óxido agregadas, estão presentes covalentemente incorporadas por polimerização em uma matriz de polímero de um material dentário, preferivelmente as partículas de óxido estão presentes agregadas e/ou covalentemente ligadas na matriz de polímero, e são removidas camada por camada junto com a matriz de polímero do material dentário durante um processo de abrasão, ao invés de se fragmentarem como partículas individuais intactas. O material dentário obtenível através de polimerização, onde as partículas de óxido aglomeradas estão presentes agregadas em uma matriz de polímero do material dentário e são preferivelmente incorporadas covalentemente em uma matriz de polímero. O material dentário obtenível através de polimerização, onde as partículas de óxido aglomeradas estão opcionalmente presentes agregadas em uma matriz de polímero

do material dentário e são incorporadas covalentemente na matriz de polímero.

[0063] Preferivelmente, o material dentário curado é um dos produtos dentários especificados abaixo ou é usado para a fabricação deste, incluindo: material de dente artificial, laminado, embutido e carreador para uma liberação local de substâncias farmacologicamente ativas, material carreador para terapia por antibiótico local ou um bloco de corte para a fabricação de próteses dentárias, dentes, dentaduras, pontes e em particular uma ponta de 2 a 9 unidades, ou um bloco de corte para a fabricação de próteses dentárias de acordo com a técnica CAD/CAM ou pelo menos uma parte dos materiais dentários mencionados anteriormente.

[0064] O material dentário pode ser processado em produtos dentários através de cura, por exemplo, em preenchimento de dentes, lacunas dentárias, coroas e pontes dentárias, próteses dentárias, dispositivos ortodônticos e similares.

[0065] Materiais dentários também incluem, por exemplo: adesivos (por exemplo, adesivos ortodônticos e/ou dentários), cimentos (por exemplo, cimentos de ionômero de vidro, cimentos de ionômero de vidro modificados por resina, e/ou cimentos ortodônticos), iniciadores (por exemplo, iniciadores ortodônticos), compostos de reparação, agentes de reforço (por exemplo, um material de preenchimento restaurador), fileiras, compostos selantes (por exemplo, selantes ortodônticos) e revestimentos.

[0066] O material dentário incluindo o componente monomérico e/ou polimérico curado pode também estar presente na forma de uma pasta ou massa moldável que está sendo curada com finalidade de formar um produto dentário. Produtos dentários podem também incluir uma dentadura restaurada ou parte desta. Exemplos pertinentes incluem materiais de preenchimento, um dente artificial, dentes artificiais,

embutidos, revestidos, laminados, coroas parciais ou totais, pontes, implantes, pilares de dentes, cimalthas, preenchimentos anteriores, inserções de cavidade, materiais de fileiras, selantes (revestimentos para o dente), próteses dentárias, infraestrutura de pontes e outras estruturas de pontes bem como partes destes, ou aparelhos e dispositivos ortodônticos, e próteses (por exemplo, próteses dentárias parciais ou totais).

[0067] A invenção é ilustrada em mais detalhes através dos exemplos apresentados a seguir, embora os mesmos não limitem o escopo da invenção.

[0068] Figura 1: mostra as partículas de óxido aglomeradas possuindo uma matriz de dióxido de silício e componente dopante de dióxido de zircônio a uma resolução de 1 μm ;

[0069] Figura 2: mostra as partículas de óxido aglomeradas e preferivelmente agregadas covalentemente incorporadas no material dentário "**cross-linked**" como superfície abrasiva a uma resolução de 1 μm ;

[0070] Figura 3: corresponde à Figura 2 exceto que a uma resolução maior;

[0071] Figura 4: mostra as partículas de óxido aglomeradas incluindo as partículas primárias contendo a matriz de dióxido de silício e domínios dióxido de zircônio a uma resolução de 200 nm.

[0072] As Figuras 2 e 3 mostram imagens de SEM do preenchedor de ácido salicílico dopado com ZrO_2 incorporado em uma matriz de metacrilato, com sua superfície umedecida e polido com papel de polimento de tamanho de grão decrescente (até a granulometria de 4.000); na Figura 3, a estrutura interna do preenchedor e a remoção da superfície camada por camada por abrasão/polimento é claramente evidente.

Medida das propriedades de abrasão

[0073] As propriedades de abrasão dos materiais dentários foram determinadas usando máquinas de teste produzidas por Willytec/SD-Mechatronik. Geralmente, o desgaste e rompimento de dentes naturais ou de materiais dentários por abrasão in vivo podem ocorrer devido a uma variedade de mecanismos, como através do dente antagonista, desgaste devido a partículas de abrasão no alimento mastigado e/ou desgaste devido à limpeza com escova de dente e/ou pasta de dente. Tais mecanismos de desgaste e rompimento podem ser simulados em condições de laboratório por vários métodos de simulação.

[0074] Abrasão por 3 meios (método-ACTA) para simulação de abrasão devido a alimento mastigado: O material a ser testado é posicionado em um volante rotativo com 12 câmaras e o volante é rotacionado a 180 min^{-1} na direção oposta do volante antagonista produzido com aço (240 min^{-1}). Ambos volantes são suportados com um mancal em uma suspensão de água e semente de papoula (abrasão da semente de papoula, MA) (110 g papoula : 200 g de água). O volante antagonista é pressionado contra o volante do corpo de teste com uma força de 20 N. Sementes de papoula podem se mover através do vão formado pelo volante do corpo de teste e o volante antagonista e causar danos superficiais na superfície do compósito. Máquina de teste de abrasão de 3 meios / fabricante: Willytec/SD-Mechatronik.

[0075] Teste de abrasão: Após 2×150.000 revoluções do volante de corpo de teste (corresponde à duração do uso na boca do paciente de aprox. 3 anos), o dano ao compósito causado pelas sementes de papoula é medido em cada câmara e determinado e analisado em termos de profundidade e volume com um scanner a laser. A detecção do perfil de profundidade é sem contato; o volume em mm^3 e a profundidade média em μm (micrômetros) são medidas.

[0076] O propósito da abrasão com escova de dente é simular a abrasão que ocorre por escovação com uma escova de dente com

pasta de dente: As escovas de dente (um total de 8 por pacote) são pressionadas contra a superfície do corpo de teste em um padrão de dente de serra. Uma mistura de pasta de dente-água serve como meio abrasivo (Odol-med 3, 2:1). Após 10.000 ciclos (simulando uma duração de uso de aprox. 3 a 6 meses), as mudanças na superfície do compósito então causadas são medidas e analisadas para rugosidade (em alemão, Rauigkeit, atualmente Rauheit, anteriormente Rauhigkeit, Rauheit: termo do campo de física de superfícies denotando discrepância de altura de uma superfície) e reflexão. Aparelho para teste de abrasão por escova de dente/fabricante: Willytec/SD-Mechatronik.

[0077] A simulação de mastigação (método CoCoM, método CoCoM / Mastigação Controlada por Computador) simula a abrasão devido a um antagonista durante um movimento de mastigação. Neste contexto, uma esfera de cerâmica feita de Al_2O_3 é produzida para agir na superfície do corpo de teste com uma força de 50 N. Uma vez que a esfera toca na superfície do corpo de teste, o corpo de teste é movido lateralmente em 0,8 mm e a esfera gera abrasão na superfície do corpo de teste. Além disso, os corpos de teste são sujeitos a uma mudança de carga na temperatura antes do teste (aprox. 5.000 ciclos entre 5° (1 min.)/55C (1 min)). Um total de 16 corpos de teste é testado para cada material. Após 200.000 ciclos (simulando a duração do uso de aprox. 5 anos), o dano causado ao compósito é medido e analisado para profundidade e volume. Aparelho de teste de simulação de mastigação/fabricante: Willytec/SD-Mechatronik; o volume em mm^3 e a profundidade média em μm (micrômetros) são medidas.

[0078] Nível de brilho: dispositivo de medição de brilho Tri-Gloss de Byk-Gardner, ângulo de medição de 60°.

[0079] A seguir, as propriedades vantajosas de acordo com a invenção são evidenciadas baseadas nos exemplos de 1 a 4 de acordo com a invenção versus os exemplos de referência VG1, VG2, VG3 e

VG4. Os exemplos resumidos em uma tabela contendo os mesmos componentes ou compostos foram produzidos individualmente usando essencialmente as mesmas quantidades de tais componentes ou compostos. Os componentes das composições são sempre relativos a 100% em peso (composição total).

Tabela 1:

Modalidade do exemplo: base em massa

		VG1	1
Monômeros	Bisglicidilacrilato	3-7	3- 7
	Uretanodimetacrilato (UDMA)	10 – 15	10 – 15
	Tetracrilato de pentaeritritol alco- xilado	7 – 10	7 – 10
	TEDMA (trietileneglicoldimetacri- lato)	< 3	< 3
Iniciadores	Butilhidroxitolueno	< 1	<1
	DL-Canforaquinona	<1	<1
	Benzildimetilcetal	< 1	< 1
	Amina terciária	< 0.5	<0.5
Modificador de reologia	Ácido filosilícico	14 - 18	X
	Ácido silícico nano-particulado modificado por trimetilsililoxi	X	< 2
	(d ₅₀ : 2.6 µm) ZrO ₂ -SiO ₂ (d ₅₀ : 2.6 µm)	X	20 – 25
	Gama-metacriloxipropil- trimetoxisilano	< 3	< 3
Preenche- dores	Pó de vidro não-sil. (vidro de bá- rio-alumínio-borosilicato)	50 - 60	X
	Pó de vidro sil. (vidro de bário- alumínio-borosilicato)	X	45-50

Tabela 2:

Aprimoramento da resistência de abrasão: DA3		VG2	2
Monômeros	Bisglicidilacrilato	3 - 7	3 - 7
	UDMA Uretanodimetacrilato	10 - 15	10 - 15
	Tetracrilato de pentaeritritol alco- xilado	7 - 10	7-10
	TEDMA trietileneglicoldimetacri- lato	< 3	< 3
Iniciadores	Butilhidroxitolueno	< 1	< 1
	DL-Canforaquinona	< 1	< 1
	Benzildimetilcetal	< 1	< 1
	Amina terciária	< 1	< 1
Modificador de reologia	Ácido filosilícico	14 - 18	X
	Ácido silícico nano-particulado modificado por trimetilsililoxi	X	< 2
	ZrO ₂ -SiO ₂ (d ₅₀ 2.6 µm)	X	20 - 25
	Gama-metacriloxipropil- trimetoxisilano	< 3	< 3
Preenche- dores	Pó de vidro não-sil. (vidro de bá- rio-alumínio-borosilicato)	50 - 60	X
	Pó de vidro sil. (vidro de bário- alumínio-borosilicato)	X	45 - 50
	Pigmentos (total)	< 1	< 1

[0080] O uso do preenchedor de acordo com a invenção resulta em aprimoramentos acentuados em abrasão de escova de dente (ZB), abrasão de papoula (MA) e abrasão de mastigação (KM).

Tabela 3:

Medidas de abrasão	ZB, profundidade (μm , micrômetro)	1.29	1.04
	ZB, Refl (%)	2.6	4.6
	Nível de brilho (diferença antes-depois)	87.9	39.5
	MA, profundidade (μm , micrômetro)	42.6	24.1
	MA, Vol (mm^3)	0.4294	0.2213
	KM novo, profundidade (μm)	151.7	134.3
	KM novo, Vol (mm^3)	0.2108	0.1623

Tabela 4:

	VG3	3	4	VG4
Bisglicidilacrilato	3 - 7	3 - 7	3 - 7	3 - 7
UDMA Uretanodimetacrilato	10 - 15	10 - 15	10 - 15	10 - 15
Tetracrilato de pentaeritritol alco-xilado	6 - 10	6 - 10	6 - 10	6 - 10
TEDMA	< 3	< 3	< 3	< 3
DL-Canforaquinona	< 1	< 1	< 1	< 1
Butilhidroxitolueno	< 1	< 1	< 1	< 1
Benzildimetilcetal	< 1	< 1	< 1	< 1
Amina terciária	< 1	< 1	< 1	< 1
ZrO ₂ -SiO ₂ (d ₅₀ 2.6 μm)		18 - 25	11 - 15	
Merck JE340 4-8 μm (micrômetro)				14
Gama-metacriloxipropil-trimetoxisilano	< 3	< 3	< 3	
Ácido silícico nano-particulado modificado por trimetilsililoxi			< 2	< 2
Ácido filosilícico	14 - 18			
Pó de vidro sil. (vidro de bário-alumínio-borosilicato)	50-65	50-65	50-65	50-65
% em peso	100	100	100	100

Tabela 5:

		VG3	3	4	VG4
Teste flexural de 3 pontos [MPa] (HiLite Power 180/90 seg., ambos lados)		141.2	142.4	139.1	147
		10224	10919	9024	10720.0
Valores de cor (8 min Palatray CU – iluminação em ambos lados.) (HiLite Power 180 seg. ambos lados)	L (claridade)	91.12	91.43	91.58	87.21
	a (verm./verde)	-2.75	-1.01	-1.43	-1.88
	b (amar./azul)	13.73	6.22	6.17	10.13
	C (Saturação)	14	6.3	6.34	10.3
	h (matiz)	101.32	99.19	103.03	100.49
	T (Transparência) [%]	57.2	64.15	59.44	41.16
Reflexão de escova de dente [%]		4.70	7.90	7.60	7.30
Rugosidade de escova de dente [µm]		0.5200	0.38	0.49	0.54
MA, profundidade (µm)		39.80		20.9	
MA, Vol. (mm ³)		0.3886		0.1753	

Nível de brilho: dispositivo de medição de brilho Tri-Gloss de Byk-Gardner, ângulo de medição de 60°.

[0081] O uso de preenchedor de acordo com a invenção resulta em aprimoramentos acentuados na transparência de massa de base não-pigmentada. Produtos contendo dióxido de silício e dióxido de zircônio (ZrO_2-SiO_2) de outros fabricantes não mostram estes efeitos positivos.

REIVINDICAÇÕES

1. Material dentário, caracterizado pelo fato de que inclui (a) pelo menos um composto monomérico e/ou polimérico curado, e (b) pelo menos um componente preenchedor, em que (b) pelo menos um componente de preenchimento inclui partículas de óxido aglomeradas, em que as partículas de óxido compreendendo uma matriz e um componente dopante, onde a matriz inclua dióxido de silício e o componente dopante inclua dióxido de zircônio.

2. Material dentário de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas de óxido aglomeradas incluem aglomerados de partículas primárias de dióxido de silício dopadas com dióxido de zircônio, onde os aglomerados possuem um tamanho de partícula de 0,1 μm ou mais até 12 μm ou menos.

3. Material dentário de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que as partículas de óxido sejam partículas primárias contendo dióxido de silício compreendendo domínios microcristalinos de 4 a 7 nm, em particular, as partículas de óxido compreendem domínios microcristalinos contendo dióxido de zircônio.

4. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que as partículas de óxido aglomeradas compreendendo a matriz e o componente dopante compreendem uma mistura de dióxidos metálicos selecionados de dióxido de silício e dióxido de zircônio.

5. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que as partículas de óxido aglomeradas incluam de 1 a 25% em peso de dióxido de zircônio, relativo a sua composição total.

6. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que as partículas de óxido aglomeradas incluam de 75 a 80% em peso de dióxido de silício e de 20 a

25% em peso de dióxido de zircônio, relativo a sua composição total.

7. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que as partículas de óxido aglomeradas incluam dióxido de silício e dióxido de zircônio em uma razão molar de 1 para 9, em particular de 1 para 8 a 1 para 6.

8. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o índice refrativo das partículas de óxido aglomeradas seja de entre 1,49 a 1,55.

9. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o componente de preenchimento inclua partículas de óxido aglomeradas, que incluem aglomerados de partículas primárias constituídas de dióxido de silício e dióxido de zircônio, onde os aglomerados possuem um tamanho de partícula d_{50} de 0,5 a 10 μm .

10. Material dentário, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que as partículas de óxido aglomeradas possuem uma modificação de superfície, em particular uma modificação de superfície hidrofóbica, através da ocupação de superfície por um sinal organo-funcional.

11. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que as partículas de óxido aglomeradas tenham sua superfície modificada por produtos de conversão de metacriloalcoisilano, 3-metacriloalcoisilano e/ou 3-metacriloalcoisilano, preferivelmente de 3-metacriloalcoisilano.

12. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que as partículas de óxido aglomeradas possuam uma distribuição de tamanho de grão d_{90} de 12 μm ou menos e um tamanho de partícula médio d_{50} de aproximadamente 2,4 a 3,0 μm .

13. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que as partículas de óxido aglomeradas estejam presentes em até 80% em peso, preferivelmente de 5 a 30% em peso, relativo à composição total do material dentário.

14. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o material dentário contenha:

(a) pelo menos um componente monomérico e/ou polimérico curável;

(b) pelo menos um componente de preenchimento compreendendo (b.1) pelo menos partículas de óxido aglomeradas possuindo uma matriz e um componente dopante, onde a matriz compreende dióxido de silício e o componente dopante compreende dióxido de zircônio, (b.2) vidros e/ou misturas de pelo menos dois dos componentes de preenchimento mencionados anteriormente e, opcionalmente, (c) pelo menos um iniciador.

15. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que o componente de preenchimento incompreendendo partículas de óxido aglomeradas contenha aglomerados de partículas primárias de dióxido de silício e dióxido de zircônio, onde as partículas primárias possuem um diâmetro de partícula médio de pelo menos aprox. 3 a 70 nm, em particular de 10 a 50 nm (nanômetros).

16. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que (a) as partículas de óxido aglomeradas, (b) as partículas de óxido agregadas ou aglomeradas e/ou (c) as partículas de óxido aglomeradas com superfície modificada, (a), (b) ou (c) em cada caso, não sejam clivadas nas partículas primárias por altas forças de cisalhamento que ocorrem durante a

produção de materiais dentários.

17. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que as partículas de óxido aglomeradas possuam um índice de cristalinidade de 0,6 a 0,7.

18. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que o material dentário seja um compósito de preenchimento, um compósito laminado, um compacto verde de um dente artificial, compacto verde de um laminado, compacto verde de um embutido, compacto verde de um implante, compacto verde de um material carreador para uma liberação local de substâncias farmacologicamente ativas, compacto verde de um material carreador para terapia local de antibióticos ou um compacto verde de um bloco de corte para a manufatura de próteses dentárias de acordo com a técnica CAD/CAM ou pelo menos uma parte dos materiais dentários mencionados anteriormente.

19. Método para a produção de material dentário, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo fato de que (a) pelo menos um componente monomérico e/ou polimérico curável, e

(b) pelo menos um componente de preenchimento compreendendo

(b.1) pelo menos partículas de óxido aglomeradas possuindo uma matriz e um componente dopante, onde a matriz compreende dióxido de silício e o componente dopante compreende dióxido de zircônio sejam misturados.

20. Método de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que, adicionalmente, como componente de preenchimento (b), (b.2) vidros e/ou misturas de pelo menos dois dos componentes de preenchimento mencionados anteriormente e, opcionalmente, (c), um iniciador, sejam misturados.

21. Método de acordo com a reivindicação 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que o material dentário (1) seja formado e (2) opcionalmente polimerizado.

22. Material dentário, curado, caracterizado pelo fato de que é obtenível por polimerização, como definido em qualquer uma das reivindicações 19 a 21, ou obtenível por mistura, opcionalmente formando e polimerizando, um material dentário, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 18.

23. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizado pelo fato de que é obtenível por polimerização e que possua uma transparência em excesso de 58 (iluminação: 8 min, Palatray CU, ambos os lados, HiLite Power 108 seg. em ambos os lados), uma diferença em nível de brilho de 45 ou menos após abrasão com escova de dente (superfície polida com lixa de polimento com granulometria de até 1000/2500/4000, suspensão de diamantes amarelo/vermelho/branco, simulação de abrasão com escova de dente Willytec/SD-Mechatronik, escova de dente Hager & Werken, Odolmed-3, 10.000 ciclos, perfil de dente de serra, equivalente a aproximadamente 3-6 meses de escovação), uma rugosidade de menos de 30 μm de profundidade após abrasão com papoula, uma rugosidade de volume de 0,3500 mm^3 ou menos e/ou com uma reflexão em excesso de 2,5% conforme determinado após uma abrasão com escova de dente ou um material dentário compreendendo pelo menos dois dos parâmetros mencionados anteriormente.

24. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, caracterizado pelo fato de que é obtenível por polimerização ou como definido na reivindicação 22 ou 23, as partículas de óxido agregadas e, opcionalmente, aglomeradas sejam incorporadas em uma matriz de polímero do material dentário e sejam removidas camada por camada junto com a matriz de polímero do material

dentário durante um processo de abrasão, ao invés de se fragmentarem como partículas individuais intactas.

25. Material dentário de acordo com qualquer uma das reivindicações 22 a 24, caracterizado pelo fato de que o material dentário seja um dente artificial, laminado, embutido, implante, carreador material para uma liberação local de substâncias farmacologicamente ativas, material carreador para uma terapia por antibiótico local ou um bloco de corte para a fabricação de próteses dentárias, para a fabricação de próteses dentárias, de acordo com a técnica CAD/CAM ou pelo menos uma parte dos materiais dentários mencionados anteriormente.

26. Componente de preenchimento, caracterizado pelo fato de que compreende partículas de óxido aglomeradas possuindo uma matriz e um componente dopante, onde a matriz contenha dióxido de silício e o componente dopante compreende dióxido de zircônio, e onde as partículas de óxido aglomeradas tenham sua superfície modificada por um silano organo-funcional.

27. Componente de preenchimento de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que as partículas de óxido aglomeradas tenham sua superfície modificada por produtos de conversão de alcóxissilanos olefínicos, em particular 3-metacriloxitrimetoxissilano e/ou 3-metacriloxitrietoissilano.

28. Uso de um material dentário, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 21, ou produzido, como definido na reivindicação 19, caracterizado pelo fato de ser para a produção de um compósito de preenchimento, compósito laminado, laminado, dente artificial, embutidos, cimentos, próteses dentárias, para a produção de materiais carreadores para terapia por antibiótico local ou como material carreador para uma liberação local de substâncias farmacologicamente ativas, ou um bloco de corte para próteses dentárias, como definido na técnica CAD/CAM.

FIG. 1

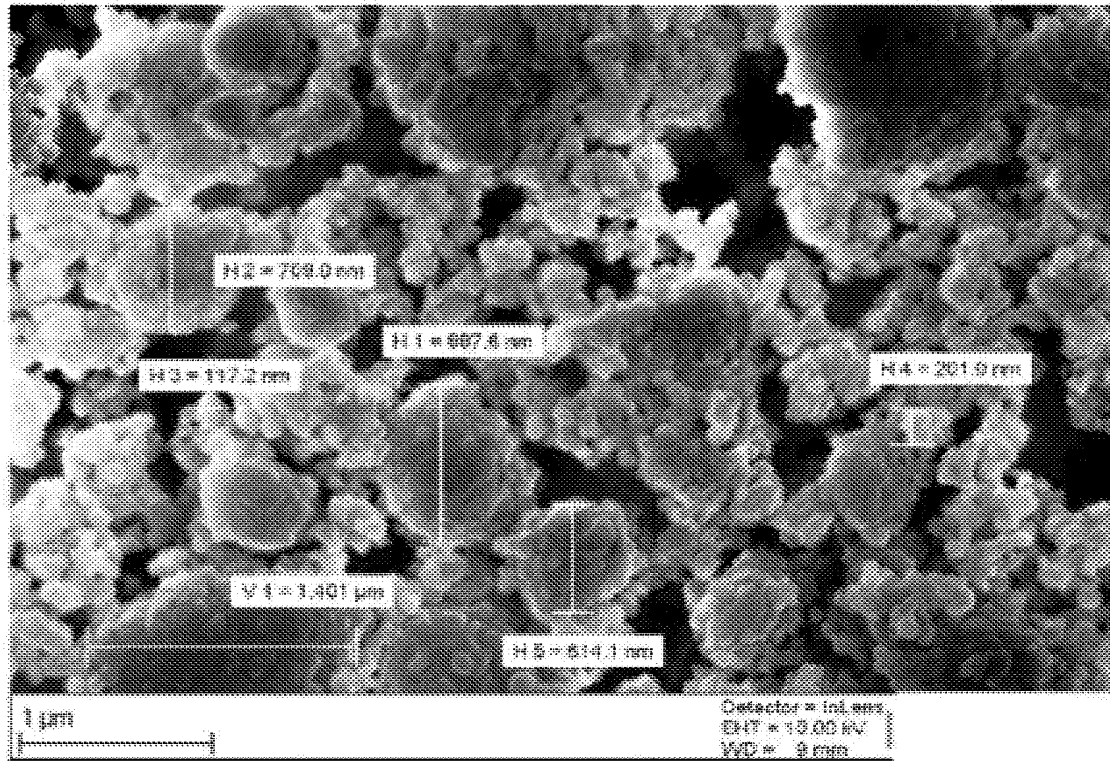
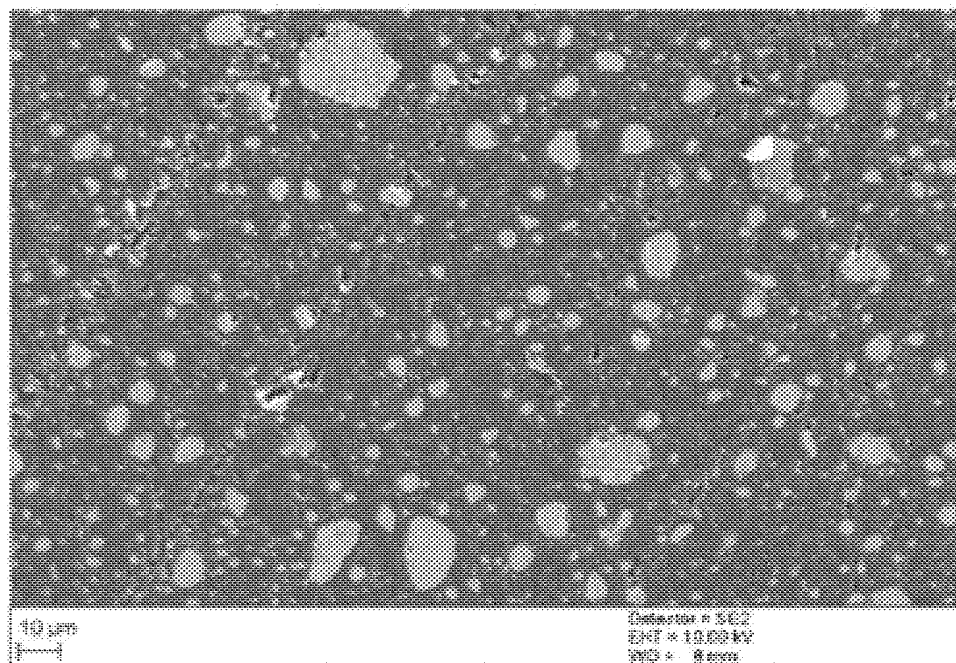


FIG. 2



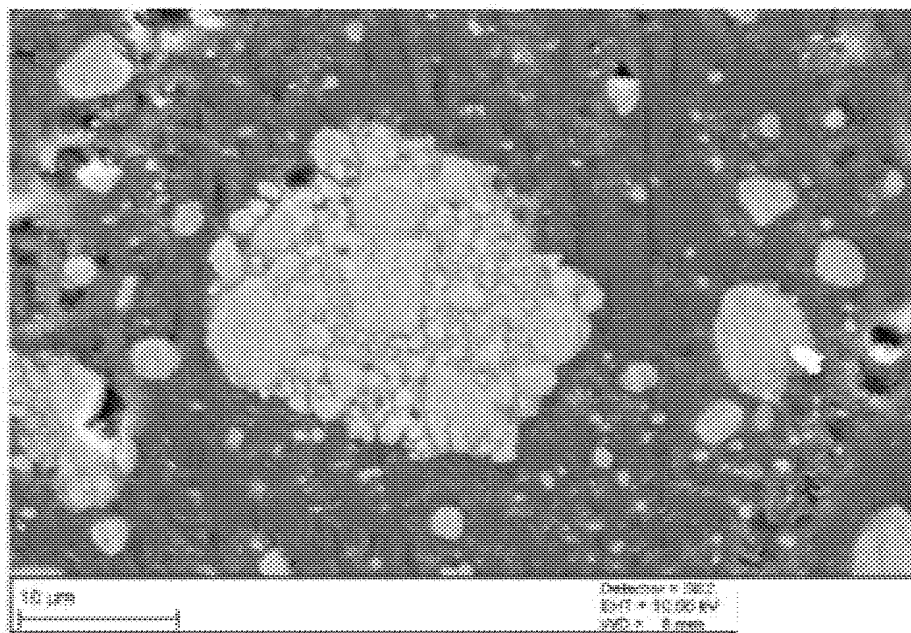


FIG. 3

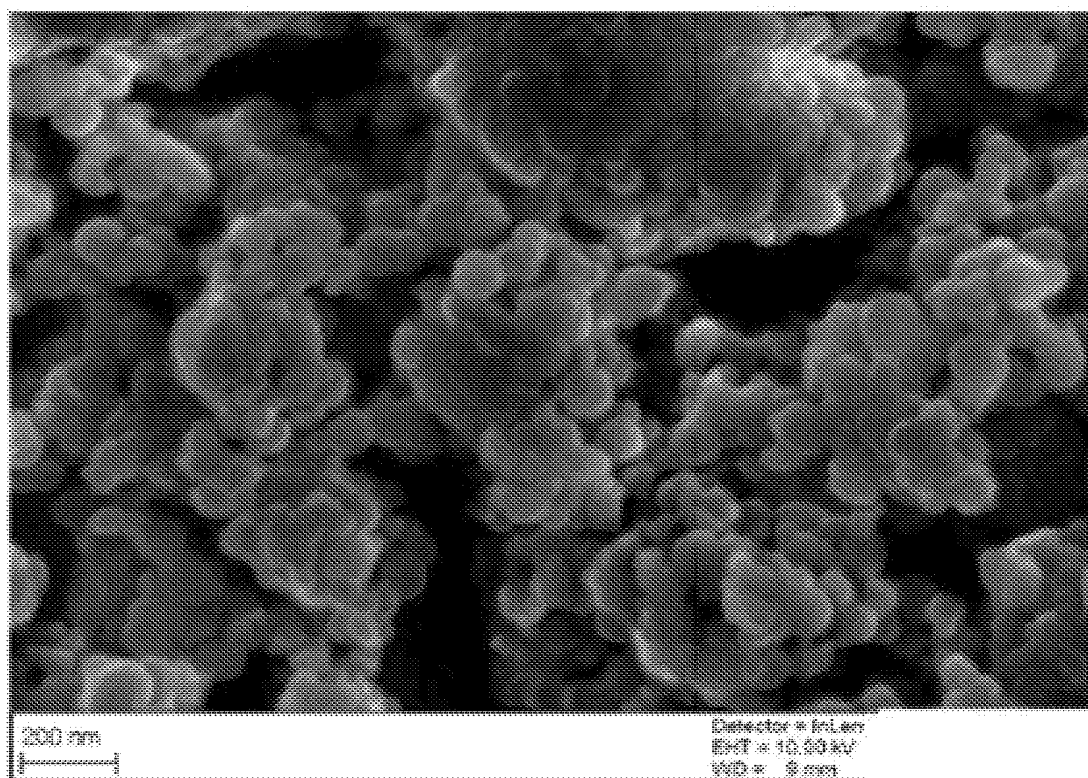


FIG. 4

RESUMO

Patente de Invenção: **"MATERIAL DENTÁRIO DURÁVEL COM PROPRIEDADES TRANSPARENTES APRIMORADAS"**.

Esta invenção descreve um material dentário incluindo (a) pelo menos um composto monomérico e/ou polimérico curável, e (b) pelo menos um componente de preenchimento compreendendo partículas de óxido aglomeradas possuindo uma matriz e um elemento dopante, onde a matriz contém dióxido de silício e o elemento dopante compreende dióxido de zircônio, onde as partículas de óxido aglomeradas são incorporadas na matriz de polímero curado do material dentário e sofrem abrasão apenas em camadas em conjunto com a matriz de polímero do material dentário durante um processo de abrasão e não se fragmentam em partículas individuais intactas. Além disso, o material dentário curado possui alta transparência.