



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

(11) PI 0517815-0 B1

(22) Data do Depósito: 28/10/2005

(45) Data de Concessão: 23/08/2016



(54) Título: COMPOSIÇÃO VÍTREA DE ALUMINOSSILICATO, SEU USO, CARGA VÍTREA EM PARTÍCULAS, COMPOSIÇÃO DE CIMENTO DENTÁRIO DE IONÔMERO DE VIDRO E PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO

(51) Int.Cl.: A61K 6/02; A61K 6/083; C03C 3/062

(30) Prioridade Unionista: 12/11/2004 EP 04 027012.6

(73) Titular(es): DENTSPLY DETREY GMBH

(72) Inventor(es): GORDON BLACKWELL

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO VÍTREA DE ALUMINOSSILICATO, SEU USO, CARGA VÍTREA EM PARTÍCULAS, COMPOSIÇÃO DE CIMENTO DENTÁRIO DE IONÔMERO DE VIDRO E PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO**".

5 Campo da Invenção

A presente invenção se refere a uma composição vítrea de aluminossilicato e uma obturação dentária em partículas caracterizada pela composição vítrea da invenção. Além disso, a presente invenção se refere a uma composição restauradora dentária que compreende a obturação de vidro em partículas da invenção e um processo para a preparação de uma composição de cimento dentário. Finalmente, a presente invenção se refere ao uso da composição vítrea da invenção para a preparação de uma composição restauradora dentária.

Antecedentes da Invenção

15 A EP-A 0 997 132 descreve vidros dentários úteis como cargas para um compósito dentário curável por luz. Não existe nenhuma evidência descrita por EP-A 0 997 132 de que os vidros aqui descritos são reativos e úteis em um cimento dentário.

20 A EP-A 0 469 573 descreve um cimento iônomo de vidro contendo uma carga vítrea reativa e um sal de metal pesado insolúvel em água. A composição vítrea de acordo com a EP-A 0 469 573 não contém zinco como um componente essencial.

25 A US 4.775.592 descreve um pó de vidro de fluoroaluminossilicato para um cimento de ionômero de vidro dental, uma superfície do qual é tratada com um fluoreto em uma quantidade específica a fim de melhorar a resistência ao esmagamento e à fluidez do cimento.

30 Os vidros formam uma parte importante de muitos materiais restauradores dentários, e são usados em odontologia de muitas maneiras diferentes. Um uso comum para vidro é como uma carga inerte para composições polimerizáveis, e neste caso um vidro inerte é normalmente desejável e usado. Um segundo uso para vidros em odontologia é a fabricação de coroas ou blocos, e neste caso é essencial que os vidros não sejam apenas inertes, porém também tenham uma dureza de superfície elevada. É também desejável para tais vidros que eles tenham um ponto de fusão relativamente

baixo de modo que a formação da coroa ou bloco seja facilitada. Outros exemplos do uso de vidros em aplicações dentárias são os assim chamados cimentos de "silicato" onde um vidro solúvel é misturado com ácido fosfórico, e cimentos de "polieletrólito" onde um vidro solúvel em ácido seja misturado
5 com um poliácido tal como ácido poliacrílico, ácido polimaléico, fosfonato de polivinila, ou os similares. Esta última classe de cimentos são freqüentemente chamados de cimentos de ionômero de vidro.

A US 4.814.362 descreve vidros de aluminoflurossilicato de metal alcalino-terroso adequados como fontes de íon em composições de
10 ionômero de vidro, por meio das quais os vidros contêm estrôncio a fim de fornecer radioopacidade. A US 5.318.929 descreve uma cerâmica de vidro de apatita para um cimento de ionômero de vidro. A US 5.360.770 descreve uma outra composição vítrea para um cimento de ionômero de vidro dentário. As composições de vidro conhecidas destas referências não contêm óxi-
15 do de zinco.

A US 6.355.585 descreve um pó de vidro para composições de cimento de ionômero de vidro dentário, onde a resistência à curvatura e resistência à tensão são melhoradas por uma forma alongada específica de partículas de vidro. As composições de vidro não contêm zinco como um
20 componente essencial.

Uma composição vítrea de aluminoborato contendo zinco para um cimento de ionômero de vidro dentário é conhecido da US 4.336.153. Os vidros de silicato de zinco de alumínio ternário para a preparação de cimen-
25 tos dentários de ionômero de vidro de polialquenoato são descritos em Darling M.; Hill R.; Biomaterials 1994, 15(4), 299- 306. Entretanto, as composições de vidro aqui descritas não contêm qualquer fluoreto.

Com os cimentos de fosfato e polieletrólito o vidro toma parte no cenário da reação e é desse modo parcialmente dissolvido. Para estes pro-
pósitos o vidro não deve ser inerte, porém deve possuir um grau adequado
30 de solubilidade em ácido que permite a dissolução parcial do vidro e liberação de íons. Uma vez que os cimentos de fosfato e polieletrólito principalmente endurecem por reticulação dos ácidos pelos íons liberados do vidro, e

é óbvio que os vidros portanto, devem conter elementos capazes de ser reticulados pelo ácido. Os íons monovalentes tais como Na^+ e K^+ não são capazes de reticular os ácidos, porém uma ampla faixa de íons multivalentes pode ser empregada para este propósito. A composição do vidro, induzindo a uma reatividade desejada ou inércia, portanto, varia amplamente de acordo com seu propósito pretendido, porém característica desejável comum para uso dentário é que o vidro é opaco para raios X. Isto possibilita um dentista ver uma restauração com raios X, e facilita a diagnose de outras cáries, ou permite o dentista remover a restauração com mínima destruição da substância de dente restante. A radioopacidade dos vidros usados para coroas e blocos é também importante no caso da coroa ou bloco ser acidentalmente engolido. Pode-se, portanto, observar que os vidros destinados às aplicações dentárias devem atender a muitas especificações exatas e variáveis, dependendo de seu uso pretendido.

Tentativas de desenvolver vidros adequados são descritas, por exemplo, no *Journal of Dental Research* Junho de 1979 páginas 1607-1619, ou mais recentemente nas US 4814362, US 5318929, US 5360770, e pedido US 2004/0079258 A1. O último pedido é para um "Vidro Dentário Inerte", e é reivindicado que este vidro inerte tenha sido desenvolvido substituindo-se óxidos fortemente básicos tais como CaO , BaO , SrO , MgO , ZnO , Na_2O , K_2O , Li_2O etc. com óxidos fracamente básicos tais como aqueles na série Escândio ou Lantanídeo. Entretanto, MgO e ZnO são variadamente referidos no pedido como fracamente básicos e adequados para substituir CaO e BaO (ideal), ou como fortemente básico e necessitando substituição (parágrafo 0034) a fim de obter um vidro inerte adequado, e não está claro à qual categoria MgO e ZnO são supostos pertencerem. No parágrafo [00349] de 0079258 A1, por exemplo, é especificamente mencionado que foi descoberto que, por substituição ou parcialmente substituindo-se os íons fortemente básicos Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , e Zn^{2+} com íons fracamente básicos tais como Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} ou Ce^{3+} ou outros íons da série Lantanídeo, um vidro foi obtido que fixa-se significativamente mais lentamente. Contrário às expectativas disto, é um objetivo da presente invenção desenvolver uma lenta fixa-

ção do vidro contendo níveis elevados de íons de cálcio, estrôncio e zinco. Em particular, um vidro com um teor de zinco elevado é desejado. O óxido de zinco tem sido amplamente usado em odontologia, principalmente em conjunto com ácido fosfórico, ácidos policarboxílicos, ou com eugenol. O

5 óxido de zinco forma complexos quando misturado com estes materiais, e as massas duras resultantes são úteis como materiais de obturação e cimentos. Estes materiais contendo zinco têm provado durante muitos anos de uso clínico serem particularmente suaves e benéficos à substância do dente, e isto foi atribuído à presença de íons de Zn^{2+} . Para uso com formulação aci-

10 dica, o óxido de zinco deve ser especialmente tratado a fim de ter um tempo de reação suficientemente lento, e é portanto não esperado que sua adição ao vidro, por si, resultará em um vidro de reação lenta em uma formulação de polialquenoato. Uma desvantagem de materiais com base em óxido de zinco sozinho é que estes têm propriedades físicas muito ruins, tendo uma

15 baixa resistência, alta abrasão, alta solubilidade em água, e estética ruim, devido à opacidade muito elevada. Estes materiais com base em ZnO são, portanto, restritos ao uso como enchimentos temporários ou em posições protegidas e invisíveis tais como um cimento sob uma coroa. Tentativas foram feitas para combinar o pó de ZnO diretamente em um cimento de polial-

20 quenoato, por exemplo, como descrito no *Journal of Hard Tissue Biology* (2003),12(1),17-24. Foi concluído neste estudo que o ZnO contribui para inibir a desmineralização da dentina sem maiores alterações para as propriedades mecânicas do cimento. Entretanto, ZnO é altamente opaco e sua incorporação em um cimento de polialquenoato reduziria a estética considera-

25 velmente. Devido aos dois mecanismos de fixação separados nesta mistura, propriedades de manipulação e fixação são também reduzidas. Além de ter possíveis efeitos benéficos sobre o dente e tecido circundante, o zinco é altamente opaco aos raios X e ajuda a fornecer a radioopacidade requerida em um material de obturação dentária. Em geral, os vidros usados em ci-

30 mentos de polialquenoato são de preferência bastante reativos e necessitam de tratamento especial para reduzir a reatividade e fornecer um tempo de funcionamento e fixação suficientemente longo. Tal tratamento para reduzir

a reatividade dos vidros pode incluir tratamento térmico, jateamento com ácido, revestindo o vidro com uma película, ou uma combinação de um ou mais destes métodos, como é descrito por exemplo na JP 1991-285510. Embora isto seja eficaz, é uma etapa extra na produção que pode estar errada, e também custa tempo e dinheiro. Além disso, a camada de superfície do vidro é alterada por jateamento ou revestimento, e esta camada de superfície é propensa à perda ou abrasão mecânica posterior durante outras etapas de composição ou transporte de modo que o tratamento torne-se menos eficaz. O cálcio, como um elemento naturalmente presente nos dentes é também um importante componente de um vidro dentário, e sua presença tem sido mostrada encorajar a formação de hidróxi apatita. O cálcio pode em algumas circunstâncias ser substituído por estrôncio.

Sumário da invenção

É, portanto, um problema da presente invenção fornecer vidros reativos contendo altos níveis de ZnO, e opcionalmente CaO e SrO, porém que apesar disso fornece um tempo de funcionamento suficientemente longo quando produzido com um tamanho de partícula médio de 0,1 a 100 μm , em particular 0,5 a 10 μm , e usado em uma formulação de polialquenoato preferivelmente sem outro tratamento para reduzir sua reatividade. Além disso, a fixação do cimento de polialquenoato obtido de um tal vidro deve ter propriedades físicas suficientemente elevadas para permitir seu uso em posições expostas como uma obturação permanente, e uma opacidade suficientemente elevada aos raios X. Tais vidros podem também ser misturados com materiais polimerizáveis orgânicos, e a mistura endurecida por polimerização da matriz orgânica.

De acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção fornece uma composição vítrea de aluminossilicato que compreende:

- (a) 10 - 35% em peso de sílica;
- (b) 10 - 35% em peso de alumina;
- (c) 3 - 30% em peso de óxido de zinco;
- (d) 4 - 30% em peso de P_2O_5 ; e
- (e) 3 - 25% em peso de fluoreto,

que contém no máximo 3% em peso de metais alcalinos calculados como M_2O , onde M é Li, Na, e/ou K, e em que a relação em peso da soma de fluoreto e óxido de zinco para P_2O_5 de 0,8 a 3,0.

5 De acordo com um segundo aspecto, a presente invenção fornece uma obturação de vidro em partículas, caracterizada por uma composição vítrea da invenção.

De acordo com um terceiro aspecto, a presente invenção fornece uma composição restauradora dentária, que compreende a obturação de
10 vidro em partículas da invenção.

De acordo com um quarto aspecto, a presente invenção fornece um processo para a preparação de uma composição de cimento dentário, que compreende as seguintes etapas:

- (a) fornecimento de um componente contendo um poliácido;
- 15 (b) fornecimento de um componente contendo uma Carga vítrea em partículas como definido pela reivindicação 6 ou 7;
- (c) mistura dos componentes de etapa (a) e (b) na presença de água para preparar uma composição de cimento dentário endurecível.

20 De acordo com um quinto aspecto, a presente invenção fornece um uso da composição vítrea da invenção para a preparação de uma composição restauradora dentária.

Descrição detalhada das modalidades preferidas.

A presente invenção fornece uma composição vítrea de aluminossilicato. A composição contém silício, alumínio, zinco, fósforo e fluoreto
25 como elementos essenciais. O silício, alumínio, zinco e fósforo são contidos na composição como óxidos. As propriedades de um ionômero de vidro depende de muitos fatores, porém tendências gerais podem ser observadas entre a composição do vidro e as propriedades de ionômero de vidro. Uma
30 vez que as tendências não são necessariamente lineares e existem muitas interações, as tendências não devem ser extrapoladas além dos limites dos pontos conhecidos. Uma mudança da maioria dos componentes em um vi-

dro afeta o grau de reticulação no vidro e, portanto, mudanças mais composicionais afetam a reatividade de algum modo. As seguintes tendências são observadas em análise de múltipla regressão do vidro e propriedades dos ionômeros do vidro resultante.

5 A sílica (calculada como SiO_2) está contida na Composição vítrea, de acordo com a invenção, em uma quantidade de 10 - 35% em peso. Em uma modalidade preferida, a sílica está contida em uma quantidade de 18 - 30% em peso. Se a quantidade da composição é abaixo da faixa, a solubilidade e reatividade do vidro pode ser muito elevada, e o ionômero de
10 vidro resultante pode ter baixa resistência. Se a quantidade na composição for acima da faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas, e o ionômero de vidro resultante novamente pode tender a tornar-se de fixação bastante rápida.

 A alumina (calculada como Al_2O_3) está contida na Composição
15 vítrea, de acordo com a invenção, em uma quantidade de 10 - 35% em peso. A composição pode conter pelo menos 15% em peso de alumina. Em uma modalidade preferida, a alumina está contida em uma quantidade de 20 - 30% em peso. Se a quantidade na composição for abaixo da faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas, e o vidro pode tornar-se muito
20 reativo. Se a quantidade na composição for acima da faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas, e o ionômero do vidro pode ter baixa resistência.

 A relação em peso entre a sílica e a alumina é preferivelmente em uma faixa de 1,2 a 0,8, mais preferivelmente em uma faixa de 1,15 a 1,0.
25 Se a relação na composição for abaixo da faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas, e o vidro pode tornar-se muito reativo. Se a relação na composição for acima da faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas, e a reatividade do vidro pode tornar-se muito elevada e difícil de regular.

30 O óxido de zinco (calculado como ZnO) está contido na Composição vítrea, de acordo com a invenção, em uma quantidade de 3 - 30% em peso. Em uma modalidade preferida, o óxido de zinco está contido em uma

quantidade de 3 a 25% em peso. Se a quantidade na composição for abaixo da faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas, e a taxa de liberação de íons de zinco do ionômero de vidro diminuirá. Se a quantidade na composição for acima da faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas, e o vidro pode tender a tornar-se muito reativo.

Fósforo (calculado como P_2O_5) está contido na Composição vítrea, de acordo com a invenção, em uma quantidade de 4 - 30% em peso. Em uma modalidade preferida, o fósforo está contido em uma quantidade de 8 a 20% em peso. Os átomos de fósforo podem estar contidos na composição na forma de um fosfato. Se a quantidade de fosfato na composição for fora desta faixa, então o tempo de funcionamento e o tempo de fixação podem ser deteriorados.

O fluoreto está contido na composição de vidro, de acordo com a invenção, em uma quantidade de 3 - 25% em peso. A composição vítrea pode conter pelo menos 5% em peso de fluoreto. Em uma modalidade preferida, o fluoreto está contido em uma quantidade de 6 - 16 % em peso. Se a quantidade na composição for abaixo da faixa, as propriedades do vidro podem ser deterioradas. O vidro pode tornar-se menos reativo e a resistência de um ionômero de vidro feito dele pode ser reduzida. Se a quantidade na composição for acima da faixa, as propriedades do vidro são deterioradas. O vidro pode tornar-se altamente reativo e mais difícil de usar em uma formulação de ionômero de vidro.

Além dos elementos essenciais, a composição vítrea da presente invenção pode também compreender até 30% em peso de óxido de cálcio e/ou óxido de estrôncio. Preferivelmente, a composição contém 5 a 25 % em peso ou ambos 15 a 25 % em peso de óxido de cálcio e/ou óxido de estrôncio.

A composição vítrea preferivelmente essencialmente não contém quaisquer metais alcalinos. Em particular, a composição contém no máximo 3% em peso, preferivelmente no máximo 1,5% em peso, de metais alcalinos M_2O , onde M é Li , Na , ou K . A composição vítrea pode conter no máximo 2% em peso de metais alcalinos calculado como M_2O , onde M é Li ,

Na, e/ou K. Se o conteúdo de metais alcalinos na composição for acima desta faixa, o vidro pode tornar-se mais solúvel e o tempo de funcionamento e o tempo de fixação de um cimento de ionômero correspondente pode ser deteriorado.

5 A composição vítrea preferivelmente essencialmente não contém quaisquer átomos de boro. Em particular, a composição contém no máximo 2% em peso, preferivelmente no máximo 1,5% em peso, de B_2O_3 . Se o conteúdo de B_2O_3 na composição for acima desta faixa, a estabilidade hidrolítica de um cimento correspondente pode ser deteriorada.

10 Em uma outra modalidade, a composição vítrea de alumossilicato é essencialmente livre de zircônio. Em particular, a composição contém menos do que 2% em peso, preferivelmente no máximo 1,5% em peso, de ZrO_2 .

Em uma modalidade preferida, a composição vítrea é caracterizada por uma relação em peso de óxido de zinco para P_2O_5 de 2,0 a 0,2. Se a relação em peso estiver fora desta faixa, o tempo de funcionamento e o tempo de fixação de um cimento de ionômero correspondente podem ser deteriorados.

20 A composição vítrea é caracterizada por uma relação em peso da soma de óxido de zinco e fluoreto para P_2O_5 de 0,8 a 3,0. preferivelmente, a relação em peso da soma de óxido de zinco e fluoreto para P_2O_5 é no máximo 2,0. Se a relação em peso estiver fora desta faixa, o tempo de funcionamento e o tempo de fixação de um cimento de ionômero correspondente podem ser deteriorados.

25 Em uma modalidade preferida, a presente invenção fornece uma composição vítrea de alumossilicato que compreende:

- (a) 10 - 35% em peso de sílica;
- (b) 10 - 35% em peso de alumina;
- (c) 3 - 30% em peso de óxido de zinco;
- 30 (d) 4 - 30% em peso de P_2O_5 ; e
- (e) 5 - 25% em peso de fluoreto,

que contém no máximo 2% em peso de metais alcalinos calculados como

M_2O , onde M é Li, Na, e/ou K, e onde a relação em peso da soma de fluoreto e óxido de zinco para P_2O_5 de 0,8 para 3,0.

5 Em uma modalidade especialmente preferida, a composição vítrea de aluminossilicato que compreende:

- (a) 20 - 26% em peso de sílica;
- (b) 21 - 27% em peso de alumina;
- (c) 15 - 21% em peso de óxido de zinco;
- (d) 15 - 21% em peso de P_2O_5 ; e
- 10 (e) 6 - 10% em peso de fluoreto, e 11 - 17% em peso de CaO.

A composição vítrea de alumossilicato da invenção pode ser preparada de acordo com qualquer método para preparar um vidro dentário. Em particular, é possível preparar uma mistura de materiais de partida adequados. Conseqüentemente, a mistura pode tipicamente conter sílica, óxido de alumínio, pentóxido de fósforo, e uma fonte de fluoreto adequada tal como trifluoreto de alumínio. Opcionalmente a mistura pode conter carbonato de estrôncio ou cálcio ou os correspondentes fluoretos. Vantajosamente, a mistura é subseqüentemente agitada para cuidadosamente misturar os

15 componentes entre si. Subseqüentemente, em um método preferido, a mistura pode ser aquecida em uma taxa adequada de 50 a 300°C/minuto para uma primeira temperatura elevada de cerca de 600 a 800°C para permitir a desgaseificação e perda de umidade. Após uma quantidade adequada de tempo na temperatura elevada, a mistura é aquecida em uma taxa adequada

20 de 5 a 300°C/minuto para uma segunda temperatura elevada de cerca de 1300 a 1500°C e mantida nesta temperatura durante cerca de 60 a 180 minutos, em seguida a temperatura é aumentada em uma taxa adequada de 50 a 300°C/minuto para uma terceira temperatura elevada de cerca de 1400 a 1600°C e mantida nesta temperatura durante cerca de 10 a 60 minutos.

25 Após retirar o cadinho do forno, o vidro fundido é despejado diretamente dentro de água fria para fornecer fragmentos de vidro quebrado.

Os fragmentos de vidro podem então ser moídos, por exemplo,

em um moinho de bola seco, para fornecer um pó com um tamanho de partícula médio em uma faixa menor do que 100 μm , preferivelmente menor do que 10 μm . Este pó pode então ser também moído, por exemplo, em uma suspensão de água, para fornecer pó de vidro com um tamanho de partícula médio ainda menor, tipicamente na faixa de 0,1 a 8 μm . As medições de tamanho de partícula podem ser feitas por qualquer método convencional tal como concretizado por um Malvern Particle Master Sizer modelo S. Por que a reatividade das partículas de vidro depende de seu tamanho e área de superfície, é importante que o tamanho de partícula seja cuidadosamente controlado. O vidro pode também ser preparado por outros métodos, incluindo procedimentos de aquecimento e resfriamento alternativos ou um processo de sol-gel.

A composição vítrea da invenção pode ser usada para a preparação de uma composição restauradora dentária. Conseqüentemente, a presente invenção também fornece uma obturação de vidro em partículas caracterizada pela composição vítrea de acordo com o primeiro aspecto da invenção. Preferivelmente, a obturação de vidro em partículas tem um tamanho de partícula médio na faixa de 0,1 a 100 μm , mais preferivelmente na faixa de 1,0 a 10 μm .

A carga vítrea em partículas pode ser incorporada em uma composição restauradora dentária. Uma composição restauradora dentária é um cimento de ionômero de vidro. Os vidros da invenção são adequados para uso como fontes de íon em composições de cimento de ionômero de vidro. A invenção também fornece um método de produzir um cimento de ionômero de vidro reticulado que compreende reagir na presença de água um polímero contendo grupos acídicos livres tais como grupos de carboxila com o vidro em partículas da invenção. Conseqüentemente, a composição restauradora dentária preferivelmente, também compreende um ácido ou um poliácido. O poliácido pode compreender qualquer mistura de grupos acídicos adequados, incluindo carboxílico, fosfórico, sulfônico, bórico e similares, que podem ser ligados ou diretamente à cadeia polímera ou por meio de grupos de ligação tais como éster, amida, anidrido, éter, amina, uretano, ou

uma cadeia de hidrocarbila. Um polímero poliacídico adequado contendo grupos de carboxila livres é preferivelmente um homopolímero de ácido acrílico. Os copolímeros de ácido acrílico com um ou mais outros ácidos carboxílicos etilicamente insaturados tais como ácido maléico, ácido itacônico ou ácido metacrílico, podem ser empregados. O polímero ou copolímero de ácido acrílico adequadamente tem um peso molecular médio de 5000, em particular 10.000 a 150.000, preferivelmente de 35.000 a 70.000, mais preferivelmente de 45.000 a 75.000. Em uma modalidade preferida, a composição restauradora dentária também compreende pelo menos um composto etilicamente insaturado.

A relação de peso de poliácido para vidro é adequadamente de 0,1: 1 a 0,5: 1, preferivelmente 0,2: 1 a 0,4: 1; e a relação de peso de água para vidro é preferivelmente 0,4: 1 a 0,1: 1.

A reação do ácido poliacrílico e vidro pode ser realizada na presença de outros materiais servindo para alterar ou modificar o tempo de funcionamento e/ou tempo de fixação da mistura, por exemplo, um ácido hidrocarboxílico tal como ácido tartárico servindo para aumentar a taxa de fixação da composição.

As composições para formar um cimento do vidro da invenção e poliácido podem ser fornecidas como pacotes de duas partes, uma parte compreendendo uma solução aquosa do ácido poliacrílico (e opcionalmente modificadores do tempo de funcionamento/fixação) e a outra parte compreendendo um vidro em partículas. Alternativamente, uma mistura seca pode ser formada de vidro em partículas e um polímero em pó para subsequente adição de água para formar uma composição formadora de cimento. Neste último caso os modificadores de tempo de funcionamento/fixação podem estar presente na mistura seca ou na água. Em uma outra alternativa, uma parte compreendendo uma solução aquosa do ácido poliacrílico (e opcionalmente modificadores de tempo de funcionamento/fixação) e a outra parte compreendendo uma mistura seca pode ser formada de vidro em partículas e um polímero em pó pode ser fornecido para formar uma composição formadora de cimento.

Os vidros da invenção podem também ser usados em uma composição dentária radicalmente polimerizável. Conseqüentemente, a invenção fornece uma composição que compreende uma composição polimerizável que contém o vidro da invenção como um enchimento. Uma tal composição
5 pode ser um material restaurador dentário de compósito, isto é, algum derivado da polimerização de uma composição compreendendo um ou mais monômeros etilenicamente insaturados, uma carga particular e um iniciador de polimerização para o(s) monômero(s) etilenicamente insaturado(s) que tipicamente compreendem monômeros de acrilato, isto é, ésteres de ácido
10 acrílico ou metacrílico.

De acordo com a presente invenção, o processo para a preparação de uma composição de cimento dentário compreende as seguintes etapas:

- (a) fornecimento de um componente contendo um poliácido;
- 15 (b) fornecimento de um componente contendo uma carga vítrea em partículas de acordo com a invenção;
- (c) mistura de componentes de etapa (a) e (b) na presença de água para preparar uma composição de cimento dentário endurecível.

20 A fim de que a invenção possa ser bem entendida, os exemplos são dados a título de exemplo apenas. Nos exemplos todas as percentagens são em peso a menos que de outro modo estabelecido.

Parte Experimental

Os vidros com as composições dadas na tabela foram ou obtidas de fontes comerciais, ou foram refinadas em uma fornalha elétrica a
25 1400 a 1500°C. O procedimento para refinar um vidro (exemplo 1) é dado abaixo, e outros vidros não obtidos comercialmente foram feitos analogamente empregando-se ingredientes apropriados.

Exemplo 1

30 Os seguintes materiais em peso foram adicionados junto. Silica (25,8 partes), óxido de alumínio (23,4 partes), carbonato de cálcio (25,0 partes), pentóxido de fósforo (16,4, partes), e fluoreto de cálcio (20,4 partes). A

mistura foi colocada em um frasco de vidro e turbilhonada durante uma hora para cuidadosamente misturar os componentes entre si. A mistura foi então transferida para um cadinho de óxido de alumínio e aquecida em uma taxa de 200°C/minuto para 700°C para permitir a desgaseificação e perda de u-
5 midade. Após dez minutos a 700°C a mistura foi aquecida a 200°C/minuto para 1400°C e mantida nesta temperatura durante 120 minutos, em seguida a temperatura foi aumentada a 200°C/minuto para 1500°C e mantida nesta temperatura durante 30 minutos. O forno foi então aberto, o cadinho foi reti-
10 rado, e o vidro fundido foi despejado diretamente dentro de água fria para fornecer fragmentos de vidro quebrado.

Redução de tamanho de partícula

O vidro, se fundido como acima ou obtido comercialmente, foi primeiro moído se necessário em um moinho de bola seco para fornecer pó com um tamanho de partícula médio sob cerca de 10 µm. Este pó foi então
15 moído em suspensão de água para fornecer pó de vidro com um tamanho de partícula médio de aproximadamente 3 µm. Uma porção deste vidro foi também moída para fornecer pó de vidro com um tamanho de partícula médio de aproximadamente 1 µm. As medições de tamanho de partícula foram feitas em um Malvern Particle Master Sizer modelo S. Por que a reatividade
20 das partículas de vidro depende de seu tamanho e área de superfície, é importante que o tamanho de partícula seja cuidadosamente controlado.

Métodos de teste padrão

Método de teste padrão 1

O pó de vidro com tamanho médio de 3 µm (86,64 partes) foi
25 misturado com ácido poliacrílico seco (12,27 partes) e ácido tartárico finamente moído (1,09 partes). Os componentes foram turbilhonados junto em um frasco de vidro durante uma hora para fornecer uma mistura homogênea. Esta mistura em pó foi investigada combinando-se três partes em peso do pó com 1 parte em peso de 40% de solução de ácido poliacrílico em água a
30 23°C.

Método de teste padrão 2

O pó de vidro (1,65 partes em peso) foi combinado a 23°C com

uma parte em peso de uma solução aquosa contendo 40% de ácido poliacrílico e 12% de ácido tartárico, e os dois foram espatulados junto até uma pasta homogênea ser obtida.

- Para ambos os métodos de teste o tempo de funcionamento (w.t.) foi tomado como o tempo a partir do início da mistura até o momento quando a mistura tornou-se semelhante à borracha e não utilizável. O tempo de fixação (s.t.) e resistências compressivas foram determinados de acordo com a ISO 9917-1.

Tabela 1

referência Ex.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	P ₂ O ₅	CaF ₂	F	tempo de funcionamento	tempo de fixação
								minutos	minutos
9-34-7 1	25,8	23,4	14	0,0	16,4	20,4	9,9	1,83	3,33
9-50-2 2	25,7	23,3	10,4	4	16,3	20,3	9,9	1,66	4,66
9-67-2 3	25,7	19,4	10,5	8	16,4	20,4	9,91	1	3,83
9-85-2 4	26	22,0	10,0	8,0	22	12	5,84	2,67	21,33

É convencional expressar a composição de um vidro em termos dos elementos calculados como seus óxidos. Na tabela

2 os exemplos 1 a 4 são mostrados deste modo com a adição de quatro vidros comerciais.

Tabela 2

Referência	Ex.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO	ZnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	F	tempo de funcionamento	tempo de fixação
										minutos	minutos
9-34-7	1	24,8	22,5	27,5	0,0	0,0	15,7	0,0	9,5	1,83	3,33
9-50-2	2	24,7	22,4	24,0	0,0	3,8	15,6	0,0	9,5	1,66	4,66
9-67-2	3	24,6	18,6	24,0	0,0	7,6	15,7	0	9,5	1,00	3,83
9-85-2	4	25,4	21,5	18,2	0	7,8	21,5	0	5,7	2,67	21,33
018-190*	5	30	20	0	0	10	0	0	20	0,42	.
DF3§	6	37	17	14	0	22	0	4,2	6	0,2	.
Chemfil	7	27,8	31,3	10,8	0	0	7	10,6	14,8	0,67	.
ChemFlex	8	32,1	24,6	0	28,7	0	4,8	2,9	12,3	0,5	.

*comercialmente disponível de Schott, Alemanha. § comercialmente disponível de John Kent Ltd, Inglaterra. ChemFil e Chem Flex são produtos comerciais

de Densiply. O tempo de funcionamento e tempo de fixação nos Exemplos 1 a 4 mostrados nas tabelas 1 e 2 são com base no método de teste padrão 1.

A partir dos exemplos 1 e 2 é mostrado que diminuindo-se o teor de CaO do vidro e adicionando-se ~ 4% de ZnO induz a um tempo de funcionamento ligeiramente mais curto, significando que o vidro tornou-se mais reativo. No exemplo 3 o teor de ZnO foi aumentado para ~ 7,6%, enquanto o teor de CaO foi mantido constante, e isto induziu a um maior encurtamento do tempo de funcionamento para 1 minuto, significando que o vidro tornou-se ainda mais reativo. Também nos exemplos 5 e 6, o vidro 018-090 comercialmente disponível de Schott tem um teor de ZnO de 10%, nenhum fosfato, e um teor de flúor muito elevado. Este vidro teve um tempo de funcionamento de apenas 25 segundos e o tempo de fixação foi bastante curto para medir quando testado sob as condições anteriormente descritas. Este vidro, portanto, necessitaria de tratamento especial a fim de reduzir sua reatividade. Similarmente o vidro DF3 obtível comercialmente de John Kent, Inglaterra, contendo 22% de ZnO e também 4,2% de óxido de sódio teve um tempo de funcionamento sob estas condições de teste de apenas 12 segundos e o tempo de fixação foi também bastante curto para medir. Similarmente, os vidros de exemplos 7 e 8 são também bastante reativos quando usados sem pré-tratamento. Embora estes vidros comercialmente disponíveis indubitavelmente forneçam um tempo de funcionamento e fixação adequado após tratamento apropriado, um objetivo específico desta invenção é fornecer vidros que preferivelmente possam ser usados sem tal tratamento. A partir dos resultados acima, a adição de ZnO ao vidro parece induzir a um vidro mais reativo, e é contra-intuitivo esperar que um vidro menos reativo possa ser obtido mesmo quando um teor elevado de ZnO é usado. Entretanto, o exemplo 4 indica que aumentando-se o teor de fosfato e reduzindo-se de fluoreto do vidro resulta em um tempo de funcionamento mais longo da mistura de vidro - polialquenoato mesmo com um teor de ZnO de ~ 8%. No exemplo 4 o tempo de fixação do cimento de polialquenoato tem aumentado para acima de 21 minutos, entretanto, de modo que outros ajustes da composição são necessários para obter um tempo de fixação adequado. Está também evidente a partir do acima, que a reatividade de um vidro e o tempo de funcionamento de um cimento de polialquenoato produzido dele depen-

dem de muitos fatores, e não dependem de um componente sozinho.

Outras composições de vidro foram, portanto, refinadas como descrito para o exemplo 1, e suas composições são dadas na tabela 3, calculadas como os óxidos.

5 **Tabela 3**

Ex.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SrO	ZnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	F	tempo de funcionamento minutos	tempo de fixação minutos	Radioopacidade.
9	24,7	22,5	20,3	0	7,7	15,4	0	9,5	3,25	3,50	
10	24,8	22	15,8	0	13,4	13,4	0	10,7	2,21	2,75	
11	20,4	20,4	26,0	0	9,7	16,5	0	7,1	2,59	3,00	
12	23,1	22,2	0,0	0,0	17,4	16,4	0	8,4	2,37	2,92	1,6
13	23,1	22,2	12,5	0,0	17,4	16,4	0	8,4	1,91	2,25	
14	22,2	21,2	12,5	0,0	21,2	14,5	0	8,4	1,92	2,42	1,5
15	22,5	21,6	8,8	6,2	16,9	15,9	0	8,2	1,75	2,92	1,7
16	21,8	20,9	5,0	12,4	16,4	15,5	0	7,9	1,75	2,66	2,3
17	26,0	22,8	4,4	13,6	12,1	13,5	2,8	4,8	0,9	0,9	

tempo de funcionamento e tempo de fixação nos exemplos mostrados nas tabelas 1 e 2 são com base no Método de teste 2.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição vítrea de aluminossilicato apresentando solubilidade em ácido para dissolução parcial de vidro e liberação de íons, caracterizada pelo fato de que compreende:

- (a) 10 - 35% em peso de sílica;
- (b) 10 - 35% em peso de alumina;
- (c) 3 - 30% em peso de óxido de zinco;
- (d) 4 - 30% em peso de P_2O_5 ; e
- (e) 3 - 25% em peso de fluoreto,

e que contém no máximo 2% em peso de metais alcalinos calculados como M_2O ,

sendo que M é Li, Na, e/ou K,

sendo que a relação em peso da soma de óxido de zinco e fluoreto para P_2O_5 é de 0,8 a 3,0, e

sendo que a relação em peso entre sílica e alumina é de 1,2 a 0,8.

2. Composição vítrea, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que contém pelo menos 5% em peso de fluoreto.

3. Composição vítrea, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que também compreende até 30% em peso de óxido de cálcio e/ou óxido de estrôncio.

4. Composição vítrea, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada por uma relação de peso de óxido de zinco para P_2O_5 de 2,0 a 0,2.

5. Carga vítrea em partículas reativas, caracterizada por uma composição vítrea como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

6. Carga vítrea em partículas reativas, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada por um tamanho de partícula médio na faixa de 0,1 a 100 μm .

7. Composição de cimento dentário de ionômero de vidro, caracterizada pelo fato de que compreende a carga vítrea em partículas reativas, como definida na reivindicação 5 ou 6.

8. Composição dentária de cimento de ionômero de vidro, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que compreende ainda um ácido ou um poliácido.

5 9. Composição de cimento de ionômero de vidro, de acordo com a reivindicação 7 ou 8, caracterizada pelo fato de que compreende ainda pelo menos um composto etilenicamente insaturado.

10 10. Processo para preparação de uma composição de cimento dentário, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

(a) fornecimento de um componente contendo um poliácido;

10 (b) fornecimento de um componente contendo uma carga vítrea em partículas reativas, como definida na reivindicação 5 ou 6;

15 (c) mistura dos componentes das etapas (a) e (b), na presença de água, para preparar uma composição de cimento dentário endurecível.

11. Uso da composição vítrea, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de ser para preparação de uma composição de cimento de ionômero de vidro.