



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA  
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1103021-6

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** PI 1103021-6

**(22) Data do Depósito:** 29/06/2011

**(43) Data da Publicação Nacional:** 18/08/2015

**(51) Classificação Internacional:** C04B 41/85; A61L 27/28.

**(54) Título:** PROCESSO DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS CRISTALINAS POR MEIO DE APLICAÇÃO DE FILME E FILME PARA MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS CRISTALINAS

**(73) Titular:** UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP. CGC/CPF: 63025530000104. Endereço: Av. Prof. Luciano Gualberto, Trav J 374 7 andar, Butantã, São Paulo, SP, BRASIL(BR), 05508 900; UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL. CGC/CPF: 15461510000133. Endereço: Cidade Universitária Campo Grande, MS, BRASIL(BR), 79100-00; FUND. APOIO AO DESEN. ENSINO, CIÊNCIA E TEC. EST. MATO GROSSO DO SUL - FUNDECT. CGC/CPF: 02776669000103. Endereço: RUA SÃO PAULO, 1436, VILA CÉLIA, CAMPO GRANDE, MS, BRASIL(BR), 79010-050

**(72) Inventor:** IGOR STUDART DE MEDEIROS; ANTONIO CARLOS HERNÁNDES; JOSÉ RENATO JURKEVICZ DELBEN; ANGELA ANTONIA SANCHES TARDIVO DELBEN; RODRIGO DALLA LANA MATTIELLO.

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 29/06/2011, observadas as condições legais

**Expedida em:** 22/12/2020

Assinado digitalmente por:

**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“PROCESSO DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS CRISTALINAS POR MEIO DE APLICAÇÃO DE FILME E FILME PARA MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS CRISTALINAS”

**Campo de Aplicação**

[001] A presente patente de invenção pertence ao campo da odontologia, mais especificamente aos materiais para próteses ou para revestimento de próteses, mais especificamente cerâmica ou vidro – que pode ser classificada, entre outras, pela Classificação Internacional de Patentes (CIP) A61L-27/10 – e foi desenvolvida com o objetivo de revelar material e técnica para aplicação de um filme espesso à base de sílica em sua composição sobre substrato de cerâmica odontológica cristalina, visando melhorar a união de peças predominantemente cristalinas aos cimentos resinosos utilizados na odontologia.

**Antecedentes da Invenção / Estado da Técnica**

[002] Conforme é de conhecimento geral, para que se alcance elevada resistência adesiva no uso dos cimentos resinosos em conjunto com sistemas cerâmicos, o tratamento da superfície interna das restaurações é tido como essencial (DELLA BONA *et al.*, 2007a; OYAGUE *et al.*, 2009a). O tratamento superficial destina-se a dois propósitos fundamentais que podem ocorrer simultânea ou separadamente, dependendo do procedimento adotado: criar microrretenções superficiais que serão infiltradas pelo cimento resinoso criando uma retenção do tipo micromecânica (BORGES *et al.*, 2003), e ampliar a reatividade química da superfície com os produtos a serem aplicados para adesão química (BLATZ *et al.*, 2003).

[003] Diversos métodos de tratamento superficial cerâmico têm sido relatados,

destacando-se como mais comuns o condicionamento com ácido fluorídrico, jateamento com óxido de alumínio, jateamento com partículas diamantadas e jateamento com óxido de alumínio revestido por sílica e uso de agentes de acoplamento químico (silanização) (BLATZ *et al.*,2003). É importante e fundamental que o tratamento superficial selecionado seja adequado para o sistema cerâmico empregado, pois deve ocorrer uma concordância entre a composição/microestrutura do material restaurador e a técnica de tratamento de superfície.

[004] Mediante a possibilidade de tornar as superfícies das cerâmicas de alto conteúdo cristalino mais reativas à interação adesiva, os métodos de silicatização superficial têm ganhado foco nas pesquisas. Em 1984 foi lançado o primeiro sistema de silicatização superficial (Silicoater), baseado na incidência de uma chama do gás butano contendo óxidos de silício que são então depositados na superfície “queimada” (JANDA *et al.*,2003). Posteriormente, em 1989 foi lançado o sistema laboratorial ROCATEC que realizava a silicatização de superfícies metálicas pelo jateamento com partículas de óxido de alumínio revestidas por sílica, passando posteriormente a ser empregado em cerâmicas (KERN e THOMPSON, 1994). Este revestimento de sílica fica aderido à cerâmica jateada, produzindo melhoria na interação química com o agente de acoplamento (silano) (BLATZ *et al.*,2003; SOARES *et al.*,2005; AMARAL *et al.*,2006). Vários outros sistemas foram idealizados para estes propósitos, como a caneta Pyrosil (JANDA *et al.*,2003), o sistema COJET (SOARES *et al.*,2005) e outros. Em adição aos processos de silicatização, o desenvolvimento de novos monômeros resinosos que pudessem interagir melhor com a superfície de óxidos metálicos culminou com a performance melhorada dos cimentos contendo MDP (10-metacriloxidecile dihidrogênio fosfato) e 4-META (4-methacryloyloxyethy trimellitate anhydride) na resistência de união ao substrato de zircônia (KERN e WEGNER,1998; WOLFART *et al.*,2007; AMARAL *et al.*,2008;

OYAGUE *et al.*, 2009 a,b).

[005] Uma das alternativas propostas de adequação da superfície do substrato para a disponibilização de sílica que é reativa ao agente silano é a aplicação de um filme de vidro para facilitar a união a cimentos resinosos.

[006] Até o presente momento nenhum estudo foi realizado para promover o uso desses vidros bioativos na união da cerâmica reforçada com zircônia ao cimento resinoso. Apesar disto, pelo princípio do condicionamento e infiltração seletivos (*selective infiltration etching - SIE*) diferentes substâncias foram colocadas na superfície de cerâmica a base de zircônia, promovendo poros em escala nanométrica e rugosidade aumentada (CASUCCI *et al.*, 2009), os quais permitiram a infiltração de cimento resinoso e resistência de união alta e durável (ABOUSHELIB *et al.*, 2007,2008). Ao trabalhar com metodologia semelhante, Casucci *et al.* (2009) demonstrou rugosidade superficial aumentada para o método SIE e também para o uso de condicionamento com ácido clorídrico aquecido, o que poderia ampliar a resistência adesiva por retenção micromecânica.

[007] Na técnica atual, o documento WO2004/009000 descreve um sistema de vidro bioativo adicionado a poros de prótese de polietileno que, no entanto, não visa – nem proporciona – a aderência entre cimento e substrato. O documento WO91/12033 descreve um sistema utilizando vidro bioativo em forma de fibras ou feixes de fibras, sendo que os tecidos obtidos a partir das fibras e pós são usados diretamente em implantes ósseos ou no revestimento de próteses metálicas; no entanto também não contempla a deposição em substratos cerâmicos, nem visa a aderência cimento/substrato. Já o documento WO2004/056292 descreve a ablação, por laser pulsado, de cerâmica de SiC por vidro bioativo, para emprego em próteses e outras aplicações; porém envolve um substrato diferente e sem visar a aderência cimento-substrato – o que é o principal

objetivo da presente invenção.

### **Objetivos da Invenção**

[008] Assim, é um dos objetivos da presente invenção revelar um processo de modificação de superfície de cerâmicas odontológicas cristalinas por meio de aplicação de filme de espessura variável que proporcione elevada fixação deste após a sinterização, para que sirva de substrato para ligação químico-mecânica com os cimentos resinosos utilizados para cimentar as peças odontológicas aos remanescentes dentários, nas técnicas de reabilitação oral.

[009] Outro dentre os objetivos da presente invenção consiste em melhorar a união de peças predominantemente cristalinas aos cimentos resinosos utilizados na odontologia, por tornar possível a combinação de retenções mecânicas (tradicionalmente utilizadas para substratos cristalinos) e a ligação química do filme com o cimento, através do uso de agentes de acoplamento (silanos), utilizados somente em porcelanas (predominantemente vítreas) ou vitrocerâmica.

[0010] É também um objetivo da presente invenção revelar um procedimento que não demande a utilização de ácidos fortes que apresentam risco potencial, em casos de acidentes, à saúde do cirurgião-dentista, técnico em prótese dental e paciente se em contato direto com os ácidos.

[0011] A presente invenção poderá, eventualmente, ser utilizada em aplicações biomédicas. É também um objetivo da presente invenção a redução de custos inerentes ao processo de silicatização, pela não utilização de equipamentos especializados na deposição do filme e facilidade de aplicação pelos técnicos de laboratório.

### **Sumário da Invenção**

[0012] Os objetivos acima são atingidos por meio de um processo de modificação de superfície de cerâmicas odontológicas cristalinas por meio de aplicação de filme vítreo que compreende as seguintes etapas:

- preparo da superfície de cerâmica ou substrato mediante polimento com lixas de carbeto de silício até granulação 600.
- Limpeza da superfície por banho ultrassônico com água destilada durante 10 minutos;
- secagem do substrato por armazenamento em estufa a 100°C durante 10 minutos;
- preparo de uma suspensão coloidal estável com 2g de vidro bioativo (VBA) de composição 60SiO<sub>2</sub>-36CaO- 4P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em mol%, com 20ml de etíleno glicol, colocada em um pote de nalgene para moagem, juntamente com 33g de esferas de zircônia de 1mm de raio;
- moagem da suspensão em moinho rotativo de baixa energia por um período de 20 horas, resultando em suspensão de concentração 1g/10ml de VBA;
- obtenção, por meio de diluição, de mais duas outras suspensões com concentrações de 0,5 e 0,25g/10ml de VBA;
- mergulho manual, com o auxílio de ferramental adequado, do substrato seco na suspensão obtida até aproximadamente metade de seu comprimento num ângulo de 45°, com posterior retirada imediata;
- deposição das placas sobre papel absorvente com a superfície tratada para cima, para remoção de excessos da suspensão de VBA na superfície oposta à depositada;
- secagem das placas em estufa a 100°C durante 30 minutos para secagem do filme aplicado;

- colocação das placas secas em forno com temperatura entre 1200°C e 1400°C durante 1 hora, com taxa de aumento de temperatura de 10°C por minuto;

- espera posterior de resfriamento das placas por 6 horas.

[0013] Segundo uma concretização preferencial da presente invenção, a suspensão coloidal terá concentração de 0,5mg/ml e o filme será sinterizado a 1200°C.

[0014] A presente invenção compreende também um filme espesso para modificação de superfície de cerâmicas odontológicas cristalinas que compreende uma suspensão coloidal em etileno de vidro bioativo (VBA) de composição 60SiO<sub>2</sub>-36CaO-4P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em mol, estável. Preferencialmente, tal suspensão coloidal estável é obtida com 2g de vidro bioativo (VBA) de composição 60SiO<sub>2</sub>-36CaO-4P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em mol % com 20ml de etileno glicol, colocadas em um jarro de nalgene, e processadas juntamente com 33g de esferas de zircônia de 1mm de raio.

[0015] A invenção compreende ainda meios para proporcionar a melhora da adesão do cimento utilizado em aplicações odontológicas a substratos cerâmicos.

### **Descrição Detalhada da Invenção**

[0016] A invenção consiste basicamente no desenvolvimento de material e técnica para aplicação de um filme espesso à base de sílica em sua composição sobre substrato de cerâmica odontológica cristalina.

[0017] Esse material/procedimento objetiva a forte fixação desta camada aplicada, após a sinterização do filme, para que sirva de substrato para ligação químico-mecânica com os cimentos resinosos utilizados para cimentar as peças odontológicas aos remanescentes dentários, nas técnicas de reabilitação oral.

[0018] Por meio da interposição deste filme espesso à base de sílica, pode-se

melhorar a união de peças predominantemente cristalinas aos cimentos resinosos utilizados na odontologia, por tornar possível a combinação de retenções mecânicas (tradicionalmente utilizadas para substratos cristalinos) e ligações químicas do filme com o cimento, através do uso de agentes de acoplamento (silanos), utilizados somente em porcelanas (vítreas) ou vitrocerâmicas.

[0019] Estudos realizados por nosso grupo de pesquisa descritos no detalhamento posterior indicam um aumento estatisticamente significante na resistência de união avaliado por meio de ensaios de microtração quando esta técnica é utilizada.

[0020] A seguir, será descrita uma das maneiras possíveis para viabilizar a técnica, a qual foi empregada durante o desenvolvimento da presente invenção.

## 1. Preparo do Substrato

[0021] Foram confeccionadas seis placas nas dimensões de 15x6x1mm da cerâmica VITA In-Ceram Zircônia YZ CUBES for Inlab (VITA Zahnfabrik, Bad Saackingen, Alemanha) por meio de cortes dos blocos cerâmicos pré-sinterizados, em máquina de precisão (foi utilizada Isomet 1000, Buehler, EUA). Em seguida, as superfícies cerâmicas foram polidas com lixas de carbeto de silício em água de granulações até nº 600 (3M, St. Paul, USA) e limpas em banho ultrassônico com água destilada durante 10 minutos para remoção de quaisquer resíduos dos processos anteriores. Para secagem, as placas foram armazenadas em estufa a 100°C durante 10 minutos.

## 2. Preparo da suspensão:

[0022] Foi feita uma suspensão coloidal estável com 2g de vidro bioativo (VBA) de composição 60SiO<sub>2</sub>-36CaO- 4P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em mol % (salientando-se que outras

composições a base de SiO<sub>2</sub> podem ser empregadas) com 20ml de etileno glicol, colocadas em um pote de polímero da marca Nalgene®, juntamente com 33g de esferas de zircônia de 1mm de raio e, então, o conjunto foi levado para moer em moinho rotativo de baixa energia por um período de 20 horas. A partir desta suspensão de concentração 1g/10ml de VBA obteve-se, através de diluição, mais duas outras suspensões com concentrações de 0,5 e 0,25g/10ml de VBA.

### 3. Aplicação dos filmes:

[0023] Após o período de secagem, as placas de zircônia foram divididas aleatoriamente nos 3 grupos de diferentes concentrações, isto é, cada grupo foi composto por 2 placas. As placas foram mergulhadas manualmente, com auxílio de uma pinça, nas três suspensões antes preparadas, até aproximadamente metade de seu comprimento num ângulo de 45°, e retiradas imediatamente. As placas foram então colocadas sobre papel absorvente, com sua superfície tratada para cima, para remoção de excessos da suspensão de VBA na superfície oposta à depositada.

[0024] As placas foram então colocadas novamente na estufa (Fanem Ltda 311CG – São Paulo) a 100°C durante 30 minutos para secagem do filme aplicado, e separadas aleatoriamente em dois grupos conforme o tratamento térmico a ser executado: 1200°C (grupo 1) e 1400°C (grupo 2). Cada grupo era composto por 3 placas, nas três diferentes concentrações de suspensão (1,0; 0,5 e 0,25g/10ml de VBA) que foram levadas ao forno de alta temperatura (Eurotherm 2404 - High Temperature Furnaces, Bloomfield N.J) nas respectivas temperaturas, durante 1 hora, com taxa de aumento de temperatura de 10°C por minuto, sendo posteriormente aguardado o resfriamento por 6 horas.

[0025] Com a invenção, conseguiu-se resistência adesiva através de ensaio de microtração em valores superiores ao do grupo controle, com médias adesivas de

26,1±4,9 MPa para o grupo experimental (grupo 2) e 13,3±6,8 MPa para o grupo controle (grupo 1), que foi composto por amostras jateadas com partículas de óxido de alumínio revestidas por sílica (Sistema Rocatec, 3M-ESPE). Os dados coletados foram analisados pelo teste T de Student, com  $p=0,001$ . A análise em MEV demonstrou predominância de falhas adesivas entre o cimento e a cerâmica para o grupo 1 e falhas mistas (adesivas entre cimento e cerâmica e coesivas no cimento) no grupo 2.

[0026] A resistência adesiva à microtração mediante aplicação do filme de silicato é estatisticamente superior ao uso do método de silicatização Rocatec, estando esse fato correlacionado à melhor interação química mediada pelo processo de silanização comum na superfície da Zircônia modificada pelo filme de vidro bioativo. As especificações e metodologia para aplicação do filme de VBA foram desenvolvidas num estudo piloto, utilizando-se no estudo principal a concentração de 0,5mg/ml, sinterizado a 1200°C. Três blocos pré-sinterizados da cerâmica In-Ceram Zircônia YZ foram seccionados em máquina de corte (Isomet 1000, Buehler, EUA) produzindo espécimes com 5x6x6mm, que foram polidos em lixa de SiC até a granulação de 600. Nas mesmas dimensões foram produzidos blocos da resina Filtek Z-350 (3M/ESPE), os quais foram cimentados com Panavia F nos blocos cerâmicos após os tratamentos: Gr1- jateamento com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 110 $\mu\text{m}$ , silicatização com sistema Rocatec (3M/ESPE) e silanização; Gr2- deposição do filme de silicato e silanização. Os blocos cimentados foram armazenados em solução salina (NaCl 0,9%) a 37°C durante 7 dias, sendo então fatiados em máquina de corte para produzir palitos com área adesiva de aproximadamente 0,8mm<sup>2</sup> e testados sob tração em máquina de ensaios universais (Kratos, São José dos Pinhais, PR) com velocidade constante de 0,5mm/min. As amostras fraturadas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura.

[0027] Sucintamente, a presente invenção inova no aspecto de possibilitar a

aplicação de um filme vítreo, em geral não superior a 10 um (essa espessura pode ser mais fina, controlando a consistência da suspensão), de modo a não interferir, em peças de próteses fixas odontológicas, na adaptação interna destas em relação ao remanescente dentário. Além disso, este filme vítreo apresenta-se fortemente unido ao substrato de zircônia.

[0028] O filme vítreo apresenta em sua composição o elemento silício que possibilita o tratamento interno da peça protética com um agente químico de acoplamento chamado silano cuja bifuncionalidade (grupo silanol, que se liga à sílica disponível no filme/substrato e terminal C=C que admite ligação com cimentos resinosos) permite a união química com os cimentos resinosos que apresentam grande aplicação neste segmento.

[0029] Além disso, com a utilização do filme vítreo não se faz necessário o uso de ácidos fortes que apresentam risco potencial, em casos de acidentes, à saúde do cirurgião-dentista, técnico em prótese dental e paciente, se em contato direto com os ácidos.

[0030] Estas vantagens e soluções supracitadas foram confirmadas em estudo laboratorial realizado pelos inventores, que observaram por meio de ensaio mecânico de microtração, para testar a resistência de união da junta adesiva cimento resinoso – cerâmica, que a resistência apresentada pelos grupos com interposição do filme espesso foi estatisticamente superior aos demais grupos que utilizavam diversos tratamentos comumente preconizados na literatura para a cimentação de peças cerâmicas cristalinas.

[0031] A análise do estado atual da pesquisa com o desenvolvimento de filmes vítreos, para aplicações em superfícies internas de próteses dentárias cristalinas, não deixa dúvida quanto ao seu atrativo científico relevante para as aplicações em odontologia.

[0032] Do ponto de vista tecnológico, o domínio do processo de aplicação de

filmes de diversas composições em substratos distintos pode levar à definição de sua potencialidade como material odontológico intermediário para auxiliar na fixação de peças de próteses odontológicas em substratos dentários.

[0033] Assim, corolário do exposto e ilustrado, percebe-se que o invento é provido dos os requisitos necessários para obter o privilégio de Patente de Invenção aqui reivindicado.

## REIVINDICAÇÕES

1. **Processo de modificação de superfície de cerâmicas odontológicas cristalinas por meio de aplicação de filme** que compreende o preparo da superfície de placas de cerâmica cristalina (substrato) odontológicas mediante desgaste com lixas de carbeto de silício em água de granulações até nº 600, limpeza do referido substrato por banho ultrassônico, seguido por secagem, caracterizado pelo fato de após o preparo da superfície de cerâmica odontológica (substrato) esta ser submetida a banho ultrassônico com água destilada durante 10 minutos, seguido de secagem por armazenamento em estufa a 100°C durante 10 minutos, obtendo-se uma placa de cerâmica seca; sendo após, preparada uma suspensão coloidal estável contendo 2g de vidro bioativo (VBA) de composição 60SiO<sub>2</sub>-36CaO-4P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em mol com 20ml de etileno glicol, colocada em um recipiente de polímero e moídas juntamente com 33g de esferas de zircônia de 1mm de raio, em moinho rotativo de baixa energia por um período de 20 horas, de forma a obter uma suspensão coloidal (filme vítreo) de concentração 1g/10ml de VBA, sendo esta suspensão coloidal diluída para concentrações de 0,5 e 0,25g/10ml de VBA, na qual, com o auxílio de ferramental adequado, a placa de cerâmica ou substrato seco obtida após a secagem em estufa, é mergulhada até metade de seu comprimento num ângulo de 45°, com posterior retirada imediata e, depositada sobre papel absorvente com a superfície que recebeu o filme vítreo voltada para cima, de forma a proporcionar a remoção de excessos da suspensão coloidal na superfície oposta à depositada; seguido por secagem das placas em estufa em 100°C durante 30 minutos; e após

tratamento térmico (sinterização) das referidas placas secas em forno com temperatura entre 1200°C e 1400°C, durante 1 hora, com taxa de aumento de temperatura de 10°C por minuto; e espera posterior de resfriamento das placas revestidas com filmes vítreos obtidas por 6 horas.

2. **Processo**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o material obtido proporcionar perfeita adesão do cimento utilizado em aplicações odontológicas a substratos cerâmicos.

3. **Filme vítreo para modificação de superfície de cerâmicas odontológicas cristalinas**, obtido conforme processo definido nas reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de que compreende uma suspensão coloidal estável de vidro bioativo (VBA) de composição 60SiO<sub>2</sub>-36CaO-4P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em mol com etíleno glicol, e zircônia.

4. **Filme vítreo**, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a suspensão coloidal estável é obtida com 2g de vidro bioativo (VBA) de composição 60SiO<sub>2</sub>-36CaO-4P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em mol com 20ml de etíleno glicol, colocadas em um recipiente de polímero, e processadas juntamente com 33g de esferas de zircônia de 1mm de raio.