

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

(21) **PI0805983-7 A2**

(22) Data de Depósito: 20/10/2008
(43) Data da Publicação: 31/08/2010
(RPI 2069)



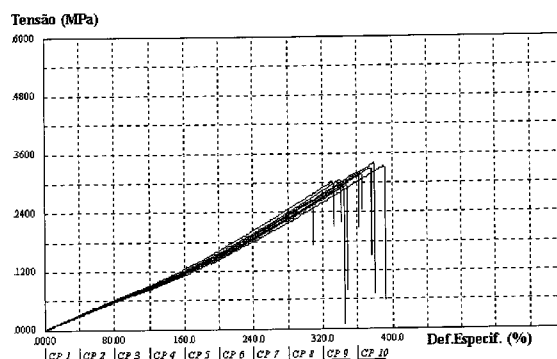
(51) *Int.Cl.:*
C08L 83/04
C08G 77/04
C08L 33/10
C08L 33/12

(54) Título: **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS BASEADOS NA POLIMERIZAÇÃO E COMPATIBILIZAÇÃO DE SILICONE, RESINA ACRÍLICA E ALCÓXIDO E PROCESSO PARA PRODUZIR UM MATERIAL POLIMÉRICO UTILIZÁVEL COMO ÓRTESES E PRÓTESES**

(73) Titular(es): Universidade Federal de Pernambuco

(72) Inventor(es): Andre Galembeck, Débora Santos Carvalho dos Anjos, Eliane Cristina Viana Revoredo

(57) Resumo: PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS BASEADOS NA POLIMERIZAÇÃO E COMPATIBILIZAÇÃO DE SILICONE, RESINA ACRÍLICA E ALCÓXIDO E PROCESSO PARA PRODUZIR UM MATERIAL POLIMÉRICO UTILIZÁVEL COMO ÓRTESES E PRÓTESES. Processos para obtenção de materiais poliméricos que consistem em biendas poliméricas formadas por matrizes de silicone que contém poli(metilmetracrilato) pigmentado e iniciador radicalar, compatibilizada ou não com alcóxidos, preparados a temperatura ambiente, sob aquecimento a temperatura de 500C a 1 500C ou por irradiação com luz UV, microondas ou raios - γ , que permite a sua classificação como biomaterial, no que diz respeito à maleabilidade, pigmentação, durabilidade, toxicidade, conforto e aparência. Processo para obtenção de próteses e órteses a partir dos materiais poliméricos obtidos pelos processos descritos. Processo para caracterização externa dos materiais. Aplicação dos materiais poliméricos para a fabricação de próteses e órteses.





Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS BASEADOS NA
POLIMERIZAÇÃO E COMPATIBILIZAÇÃO DE SILICONE, RESINA ACRÍLICA E
5 ALCÓXIDO E PROCESSO PARA PRODUZIR UM MATERIAL POLIMÉRICO
UTILIZÁVEL COMO ÓRTESES E PRÓTESES.

Campo de Invenção

Esta patente refere-se a processo para obtenção de materiais poliméricos que
10 consistem em blendas poliméricas formadas por matrizes de silicone e
poli(metilmetracrilato) (PMMA). Visando aumentar a compatibilidade entre os estes
foram adicionadas moléculas de compatibilizantes e/ou modificou-se o processo de
fabricação utilizando-se irradiação com microondas. A escolha dos materiais de partida
em quantidades apropriadas e o emprego de processos de preparação das blendas
15 permitiram a fabricação de blendas com propriedades mecânicas, resistência química,
coloração e citotoxicidade compatíveis com sua aplicação na elaboração de próteses
buco-maxilo-faciais. As misturas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de
varredura (MEV), espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR), medidas de
ângulo de contato (AC), ensaios de tração (ET) e avaliação da citotoxicidade (IZ). A
20 microscopia revelou regiões ricas em silício e em carbono, sendo respectivamente,
referentes ao silicone e PMMA. A absorção no infravermelho confirmou a reação
química entre o PMMA e o compatibilizante. Obtivemos materiais com menor ângulo
de contato da água sobre a sua superfície e um aumento no módulo de elasticidade e na
tensão de ruptura em relação ao silicone. A citotoxicidade não foi detectável. Esta
25 patente de invenção descreve a composição, propriedades, processo e aplicação para tais
materiais.

Antecedentes da Invenção

Quando um paciente sofre uma perda de substância na região facial, seja por
acometimento de uma doença como o câncer ou como consequência de um trauma, se a
30 reposição por meio de cirurgia plástica não é possível, a utilização de próteses é a opção
mais viável. Neste sentido, as próteses buco-maxilo-faciais são confeccionadas com o

objetivo de reparar as perdas de substância do esqueleto ou das partes moles da face.¹ O principal objetivo é a reintegração psico-social do paciente.

Resinas acrílicas, à base de PMMA, são freqüentemente utilizadas na confecção de próteses. Podem conter ainda, corantes, partículas de sílica e sulfato de bário, adicionados como carga. O PMMA é largamente utilizado na confecção de próteses, por ser um material barato, de fácil modelagem, por possuir uma alta resistência mecânica (rígido) e ao impacto e ser de fácil pigmentação.

O PMMA destinado a este fim é obtido a partir da polimerização em emulsão de um líquido acrílico, composto essencialmente de monômeros de metil metacrilatos. O metil metacrilato é utilizado para esta finalidade desde a Segunda Guerra Mundial, mas sua produção só se iniciou no Brasil após 1973. O metil metacrilato é obtido em duas etapas, a primeira consiste na reação entre a acetona e o ácido cianídrico, com a posterior reação do produto desta reação com ácido sulfúrico e metanol.^{2,3}

Os materiais destinados às próteses faciais fabricados no Brasil consistem principalmente de resinas acrílicas. Estas próteses de resina acrílica necessitam de troca a cada 6 (seis) meses aproximadamente. Isto ocorre principalmente devido à degradação da cor e alterações em suas propriedades físicas por causa da polimerização contínua do material, já que se trata de uma polimerização radicalar, tornando-o cada vez mais rígido, trazendo desconforto ao paciente e deslocamento da prótese no local onde se encontra adaptado.⁴

Surge então a necessidade de materiais que apresentem uma melhor adaptação aos contornos da face, flexibilidade, durabilidade, resistência química e mecânica e melhor aparência, além de apresentarem facilidade de pigmentação, manuseio e limpeza. A escolha destes materiais baseia-se, principalmente nas necessidades clínicas de cada caso, na habilidade técnica do profissional e na condição econômica do paciente.

O uso de elastômeros de silicone para próteses foi pela primeira vez relatado por G. Barnhart em 1960⁵. Em países como os Estados Unidos, o silicone é o material mais utilizado. O silicone tem sido usado para substituir resinas acrílicas no Brasil, mas ainda possui custo relativamente elevado, e é de difícil aquisição em nosso país, visto que a maioria dos pré-polímeros é de fabricação estrangeira. Além disso, pigmentos utilizados

na matriz de silicone também são produtos de importação. Em suma, as tecnologias disponíveis são pouco acessíveis para os pacientes da rede pública de Hospitais do Brasil.

Estudos mostram vantagens da utilização do silicone, tal como o de J. A. Oribe e colaboradores⁶, que afirmaram que a grande elasticidade e resiliência das borrachas de silicone oferecem às próteses faciais uma textura semelhante à da pele humana e permitem uma melhor retenção, não produzindo irritações ou ferimentos em suas bordas por amortizar as pressões causadas pelos movimentos musculares.

Outros mostraram as características necessárias dos materiais a serem utilizáveis para a confecção de próteses faciais; E. P. Fonseca e colaboradores⁷ afirmaram que a estética das próteses é de fundamental importância na redução do problema dos pacientes com deformidades faciais, e que não há um material que preencha todos os requisitos, como biocompatibilidade, flexibilidade, leveza, translucidez, baixa condutibilidade térmica, durabilidade, amoldabilidade, fácil duplicação e fácil higiene.

W. T. Sweeney e colaboradores⁸ afirmaram que a margem onde a restauração contacta o tecido remanescente é uma das áreas críticas da prótese. Essas bordas devem ser finas, para responder aos movimentos dos tecidos da face. O material deve também ser bastante flexível e estável quando exposto às mudanças de temperatura e à irradiação solar, além de não poder ser afetado pelas secreções da pele.

Próteses confeccionadas de silicone trazem ao paciente um maior conforto com relação às próteses de resina acrílica, pois o silicone apresenta uma maior flexibilidade, e com isso uma melhor adaptação à face do paciente, além da durabilidade do material silicone, que é superior.

Geralmente, as reações de polimerização destes silicones são conduzidas à temperatura ambiente ou em temperaturas acima desta, visando acelerar o processo de reticulação. É importante ressaltar que esta temperatura deve ser inferior a temperatura inicial de degradação térmica do material. Os silicones contraem ligeiramente durante a polimerização, como resultado da redução do volume devido às ligações cruzadas e, durante a prensa, com eliminação de substâncias voláteis.⁹

O pedido de patente americana US 4,950,545 (1990) apresenta como objeto de patente um tecido facial multifuncional de silicone. Este tecido contém

aproximadamente de 0,1 a 5,0 % de sílica, e compreende de uma mistura de tetraetilortosilicato, dimetildietoxisilano e um copolímero de dimetilsiloxano-etileno.¹⁰

J. H. Lai e colaboradores (2002) descreveram um material protético para próteses-maxilo-faciais composto de poli(dimetilsiloxano) com grupos metacriloxipropil terminais, nomeado como MPDS. Segundo este trabalho, os silicones mais utilizados para confecção de próteses faciais são o MDX4-4210 da Dow Corning, o Medical Adhesive Type A da Dow Corning e A-2186 da Factor II Inc. Todos estes de fabricação nos Estados Unidos.¹¹

Elastômeros da família dos organopolisiloxanos compreendendo copolímeros de siloxanos com grupos dimetil e metilvinílico que podem ser utilizados como materiais protéticos dentários e faciais são apresentados no pedido de patente US 5,224,958 (1993), e que podem também ser utilizados na efetiva adesão de substratos metálicos e poliméricos.¹²

Outros materiais também foram patenteados, tal como o apresentado pelo pedido de patente americana US 5,522,896 (1996), cujo objeto de patente consiste em um material compósito biocompatível utilizável como prótese de osso e tecido mole. Este material exibe excelente adesão ao tecido, além de alta biocompatibilidade, moldabilidade e flexibilidade. O material não apresenta porosidade nem é absorvido pelo tecido, e consiste em uma matriz de hidrogel sintética elastomérica com partículas biocerâmicas de hidroxiapatita distribuídas. A percentagem de hidroxiapatita é inferior a 87% e maior que 40% em peso.¹³

O pedido de patente brasileira BR 1023926 (2003) apresenta uma prótese produzida a partir de hidrogel reforçado com fibra, consiste de uma parte flexível e uma menos flexível. O uso do material é para substituir materiais cartilagosos (disco intervertebral).¹⁴

Um grupo de pesquisa, do setor de odontologia, da UNESP de Araraquara, São Paulo, Brasil, coordenado pelo Professor Marcelo Goiato propõe a utilização do silicone Brascoved Super, composto por poli(dimetilsiloxano) de reação de polimerização por condensação, fabricado pela empresa Brascola Ltda, em São Bernardo do Campo, São Paulo, para utilização na confecção de próteses faciais. A pigmentação do silicone foi realizada com óxido de ferro sintético fabricado pela empresa Globo tintas Ltda e/ou pó

de maquilagem fabricado pela empresa Perfumes DANA do Brasil S.A., que contém em sua composição talco, caulim, estearato de zinco, dióxido de titânio, óleo mineral, óleo de silicone, lanolina, glicerina, essência e pigmentos.¹⁵

5 As próteses faciais confeccionadas a partir da resina acrílica possuem tempo de vida curto. De acordo com estudos, as próteses de resina acrílica possuem um tempo de vida de cerca de 6 (seis) meses, visto que o material com o passar do tempo torna-se mais rígido e quebradiço, devido à polimerização contínua da resina (monômeros residuais). Essa rigidez traz incômodos ao paciente devido ao deslocamento da prótese e
10 fricção desta na pele, além de que a aparência da prótese é alterada. É constante a busca por materiais que possam substituir a resina acrílica, que possuam maior durabilidade, conforto, boa aparência, apresentem propriedades mecânicas desejáveis, que sejam de fácil manuseio e que permitam uma devida pigmentação.

Há relatos na literatura da utilização, no Brasil, em nível de pesquisa científica,
15 de silicones do tipo acéticos e de misturas destes com silicones importados, como o Silastic MDX4-4210.¹⁶

Alguns pedidos de patentes mostram também a utilização de silicone para implantes faciais internos, tais como a patente US 5,876,447 (1999) e a patente US 6,277,150 B1 (2001), que descreve um material formado por poli(tetrafluoretileno) e
20 silicone.^{17,18}

Contudo, os pigmentos e/ou corantes utilizados para pigmentar os silicones utilizados na confecção de próteses são importados. Estes pigmentos importados são de origem orgânica e/ ou inorgânica e podem ser de pigmentação intrínseca ou extrínseca. São exemplos destes burnt sienna, hansa amarelo, alizarin red, kaolin powder, buff
25 pigment, titânio branco, cádmio vermelho, cádmio amarelo, mars violeta, ivory black, cobalt blue, raw sienna, raw umber, burnt umber, green earth, alizarin crimson, cobalt yellow, cadmium-barium red (medium), yellow ocre, entre outros. Suas composições podem ser Fe_2O_3 , $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$, TiO_2 , CoAl_2O_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{XMnO}_2$, $\text{CoK}_3\text{N}_6\text{O}_{12}$, $\text{CdS} \cdot \text{XCd} \cdot \text{Se} \cdot \text{yBaSO}_4$, entre outros.^{19,20,21,22}

30 Diante do apresentado acima, é de extrema importância o desenvolvimento de materiais que permitem sua utilização para a manufatura de próteses faciais utilizando-

se de silicones de fabricação nacional e que permitam a realização de uma pigmentação eficiente utilizando-se também pigmentos de fabricação nacional.

Os materiais devem também apresentar boas propriedades mecânicas, durabilidade superior às próteses de resina acrílica, boa aparência e conforto ao paciente. O objetivo também consiste em tornar os materiais de silicone com uma maior afinidade pela água, já que o silicone é altamente hidrofóbico.

Objetos da Invenção

Os materiais poliméricos obtidos pelos processos descritos nesta presente patente não são pigmentados com a utilização de corantes importados. Tal problema é resolvido realizando a pigmentação com pigmentos acrílicos de fabricação nacional, cujos resultados apresentaram-se muito satisfatórios para tal aplicação. A utilização de pigmentos a base de resina acrílica para a pigmentação do silicone com a aplicação para confecção de próteses faciais não se encontra descrita na literatura científica. As resinas acrílicas são pigmentadas com compostos de origem inorgânica ou orgânica. Essas resinas podem ser utilizadas em proporções adequadas para obtenção de qualquer tom de pele desejado. A resina acrílica utilizada consiste em um polímero de metilmetacrilato com pigmentos incorporados, podendo estes ser de origem orgânica ou inorgânica. Além do mais a resina acrílica já possui iniciador radicalar, que neste caso, consiste no peróxido de benzoíla. A matriz de silicone utilizada é obtida a partir da reticulação de dois pré-polímeros de silicone. Um dos componentes é composto por pré-polímeros de silicone com terminais vinílicos e um catalisador de Pt (platina). O outro componente consiste em uma mistura de pré-polímeros de silicone com terminais vinílicos e pré-polímeros de silicone com terminais Si-H.

Uma vantagem adicional é a utilização de um material que já vem sendo empregado para esta aplicação (PMMA) e, portanto, comprovadamente atóxico.

A pigmentação da matriz de silicone com as resinas acrílicas pigmentadas visa não apenas a pigmentação da matriz, bem como um aprimoramento nas suas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e tensão de ruptura, diminuição da hidrofobicidade, com uma conseqüente diminuição no valor do ângulo de contato com a água, melhorando a umectabilidade dos materiais quando em contato com a pele do paciente.

Nesta presente patente é sugerida, então, a utilização de blendas poliméricas como materiais utilizáveis para confecção de próteses/órteses. O termo “blenda” refere-se a uma mistura de silicone e resina acrílica pigmentada a base de PMMA. Misturas poliméricas ou blendas são largamente utilizadas na indústria moderna, representando uma área de grande crescimento na pesquisa em ciência de polímeros.²³ Estas têm sido aplicadas em diversos campos, como adesão, estabilidade coloidal e “design” de compósitos e materiais biocompatíveis. Isto torna de fundamental importância o entendimento da composição, das fases e suas interfaces e da estrutura química das blendas. O silicone e o PMMA formam blendas, entretanto, são polímeros imiscíveis.²⁴

10 Geralmente, nas misturas poliméricas destes materiais ocorrem somente interações do tipo forças van de Waals, o que explica a tendência à imiscibilidade da maioria das blendas poliméricas, necessitando desta forma uma compatibilização destes materiais, visando principalmente o aprimoramento das propriedades mecânicas.²⁵ Compatibilizantes são utilizados para este fim, exibindo atividades interfaciais em blendas poliméricas imiscíveis.²⁶ Essa atividade interfacial provoca uma diminuição na tensão interfacial e estabiliza a fase da blenda menos coalescida, promovendo melhorias nas propriedades mecânicas.²⁷

Um típico exemplo de blendas imiscíveis é a blenda de poliestireno-polibutadieno.²⁸ Estes polímeros não tendem a se misturar, o polibutadieno separa-se do poliestireno formando pequenas esferas, porém estas pequenas esferas de polibutadieno são elastoméricas, podendo absorver energia quando o material é submetido a stress, fazendo com que o material poliestireno-polibutadieno não se quebre. Estas blendas são amplamente vendidas como poliestireno de alto-impacto.

Nesta presente patente, a compatibilização é realizada pela reação de ambas as fases poliméricas com diversos tipos de alcóxidos. Alcóxidos são moléculas que possuem grupos hidrolisáveis e um metal ou semimetal, mais comumente o silício, podendo formar uma rede pela interconexão de suas cadeias, em diferentes condições, liberando sucessivamente moléculas de álcool. Os alcóxidos podem possuir também diferentes grupos orgânicos ligados a ele.

30 Os organosilanos são tipos de alcóxidos que possuem átomos de silício ligados a radicais orgânicos e grupos do tipo Si(OR)_n . Estes grupos são hidrolisáveis, gerando

grupos silanóis (Si-OH), que podem interagir por ligações de hidrogênio, promovendo uma maior interação entre as fases poliméricas. Ou ainda, a depender das condições, formar estruturas do tipo siloxanos (Si-O-Si). A parte orgânica é bastante variável, podendo conter insaturações ou não, ser halogenada, conter grupamentos amida ou aminopropil, grupos epóxi, metacriloxipropil, entre outros.

As vantagens das próteses faciais confeccionadas a partir das blendas poliméricas obtidas pelos processos, aqui propostos, em relação às próteses faciais de resinas acrílicas freqüentemente utilizadas para este fim, são que as próteses de silicone-acrilato possuem uma melhor adaptação à face do paciente e, conseqüentemente, diminui os incômodos trazidos pelo constante contato do material com o tecido epitelial, sugerindo desta forma um maior intervalo de tempo para substituição da prótese por uma prótese nova. Outra vantagem é que as próteses confeccionadas a partir das blendas poliméricas apresentam maior flexibilidade e suavidade, apresentando melhor aparência e discrição. As próteses faciais confeccionadas a partir da resina acrílica possuem tempo de vida curto, de acordo com estudos cerca de 6 (seis) meses, visto que o material com o passar do tempo torna-se mais rígido e quebradiço, devido à polimerização contínua da resina. Essa rigidez traz incômodos ao paciente devido ao deslocamento da prótese e fricção desta na pele. Já as próteses confeccionadas a partir de silicone, bem como as obtidas pelo processo objeto desta patente, têm um tempo de vida bem maior, já que não há essa alteração na flexibilidade e aparência dos materiais, trazendo também uma melhor acomodação à face do paciente. Uma grande vantagem das próteses faciais confeccionadas a partir das blendas obtidas pelos processos objetos desta patente, é que estas podem ser fabricadas a partir de matérias-primas de fabricação nacional.

A metodologia de obtenção dos materiais poliméricos obtido pelos processos descritos nesta patente consiste na interação entre resina acrílica, silicone e alcóxidos. Para isto, diferentes meios podem ser adotados. Entre eles, a reação entre silicone, alcóxido, seguida da interação com a resina acrílica; reação entre resina acrílica e alcóxido, seguida da interação com silicone; reação entre alcóxido e cargas, seguida da interação com resina acrílica e silicone, entre outros. As condições de reação podem ser a temperatura ambiente, sob aquecimento, sob irradiação de microondas, com ou sem a utilização de solventes adicionais, entre outras.

Os materiais poliméricos podem ser prensados, moldados, cortados ou processados na forma desejada. A obtenção desses materiais está detalhada a seguir:

(1) Materiais poliméricos à base de silicone, resina acrílica, alcóxidos e aditivos, compreendendo:

5 (A) 50 a 90 % em massa de silicone, provenientes de 2 (dois) pré-polímeros (A1) e (A2) à base de siloxanos contendo grupos reativos e catalisadores;

 (B) 90 a 50 % em massa de resina acrílica à base de polímeros acrilatos, tal como o poli(etilacrilato) e poli(metilmetacrilato), contendo ou não pigmentos e iniciadores radiculares;

10 (C) 1 a 15 % em massa da razão alcóxido/silicone, alcóxido modificado por grupos orgânicos, podendo ser metil-metacrilato, amina, amida, epóxi, entre outros, e grupos hidrolisáveis;

 (D) aditivos, como pigmentos orgânicos ou inorgânicos, iniciadores radiculares e/ou reforços (cargas), como a sílica.

15 (E) solventes, como tetrahydrofurano, clorofórmio, tolueno, benzeno, etilenoglicol, entre outros, para auxiliar na homogeneidade da dispersão entre os componentes (A) e (B).

 A matriz polimérica é formada pelo componente (A), que é composto por uma mistura de cadeias lineares de pré-polímeros à base de silício. Os grupos reativos podem
20 ser grupamentos vinílicos, aminas, amidas, acrilatos, epóxi, glicólicos, entre outros. A rede é, conseqüentemente, formada dependendo das condições experimentais empregadas na síntese.

 O composto (A) é formado por 2 (dois) componentes de pré-polímeros de silicone (A1) e (A2), nos quais um deles contém um catalisador.

25 Por sua vez, o componente (B) é constituído por resina acrílica. Esta resina acrílica pode ser à base de diferentes polímeros acrilatos, tal como o poli(metilmetacrilato), pode conter ou não pigmentos e iniciadores radiculares; Este componente (B) pode conter ainda ou não, a presença de aditivos como a sílica.

30 As propriedades finais dos materiais podem ser alteradas variando-se a percentagem do componente (B) em relação ao componente (A).

O componente (C) consiste em alcóxido de forma geral $(RO)_3SiR'$ onde o grupo R' pode ser diferentes grupos, tais como acrilatos, metil-metacrilato, amina, amida, epóxi, entre outros, e R são grupos hidrolisáveis.

5 O componente (D) pode ser adicionado ou não e consiste de aditivos, como pigmentos orgânicos ou inorgânicos, iniciadores radicalares e/ou reforços (cargas), como a sílica, titânia ou sulfato de bário.

10 O componente (E) consiste em solvente auxiliar que pode ser utilizado durante a modificação das cadeias dos componentes (A), (B) ou (C). Este solvente pode ser polar ou apolar, tais tetrahidrofurano, clorofórmio, tolueno, benzeno, etilenoglicol, entre outros.

Os materiais de interesse são obtidos partindo das misturas entre os componentes (A), (B) e (C), podendo ou não ser adicionado o componente (D) ou (E). O pré-polímero de silicone (A1) do componente (A) é então misturado ao componente (B). O componente (C) é então adicionado a esse sistema permanecendo sob agitação
15 constante, este tempo pode variar de 15 minutos a 5 horas. Alternativamente, nesta etapa, o componente (C) pode ser adicionado anteriormente ao (B), permanecendo sob agitação constante, este tempo pode variar de 15 minutos a 5 horas. Durante este período ocorre a reação entre os componentes (B) e (C), bem como podem ocorrer reações entre o pré-polímero de silicone (A1) e os componentes (B) e (C). Reações de
20 hidrólise do componente (C), organosilano, ocorrem nesta etapa.

Após este período, o pré-polímero de silicone (A2) do componente (A) é adicionado ao sistema e ocorrem reações de reticulação, obtendo-se os materiais desejados. Esta etapa pode ser realizada da temperatura ambiente até $150^{\circ}C$, ou ainda sob irradiação de microondas. Este pode ser obtido em diferentes moldes, podendo ser
25 então, preparado com o formato desejado.

Alternativamente, os materiais obtidos pelos processos objetos desta patente podem também ser obtidos pela mistura entre os componentes (A) e (B), onde se obtêm materiais com características desejáveis. Inicialmente o componente (B) é adicionado ao pré-polímero de silicone (A1) do componente (A), permanecendo ou não, sob agitação
30 por cerca de 15 min a 5 horas. Em seguida, adiciona-se o pré-polímero de silicone (A2) do componente (A), obtendo-se os materiais desejados.

Opcionalmente, estes materiais podem ser obtidos também, utilizando-se outras estratégias. Tais como a modificação das cadeias dos pré-polímeros de silicone, modificação do componente (C), obtenção de partículas de acrílico modificadas e/ou obtenção de partículas de sílica modificadas que podem ser incorporadas aos materiais.

5 Estas estratégias têm o intuito de aprimorar as interações entre os componentes e conseqüentemente aprimorar as propriedades dos materiais. O método desenvolvido aqui permite a preparação de próteses a partir das blendas, com apenas pequenas modificações no procedimento utilizado para confecções de próteses faciais a partir da resina acrílica. As próteses de resina acrílica são preparadas a partir da prévia
10 modelagem da parte a ser reproduzida em cera e posterior confecção do molde em gesso. A partir do molde em gesso é possível a sua reprodução em resina acrílica.

As propriedades de superfície (ângulo de contato, tensão superficial) e as propriedades mecânicas (tensão na ruptura, módulo de elasticidade, deformação específica) em geral, dos materiais utilizados para a confecção de próteses são
15 importantes fatores a serem avaliados. A biocompatibilidade destes materiais é um fator de extrema importância e que deve ser cuidadosamente considerado, já que os materiais utilizados entram em contato com espaços intratecduais e podem causar graves danos aos tecidos, comprometendo todo um processo de reabilitação facial.

Os processos descritos nesta patente permitem a obtenção de materiais
20 poliméricos que apresentam uma melhor umectabilidade em relação ao silicone quando em contato com fluidos biológicos, como suor. O silicone é um polímero hidrofóbico, por isto o ângulo de contato da água, sob sua superfície, observado é acima de 100°. ²⁹ Foi possível observar que a adição de alcóxidos aumenta o grau de molhabilidade do PDMS, pois ocorre diminuição nos valores dos ângulos de contato da água.

25 As blendas foram preparadas pela adição da resina acrílica na matriz de silicone, seguida de reticulação. Nas blendas com adição do agente compatibilizante, este foi adicionado anteriormente à reticulação da matriz de silicone. Os corpos de prova para ensaio mecânico foram obtidos de acordo com as normas da ASTM D 412-C ³⁰, típica para ensaios de tração de elastômeros. Como citado anteriormente, as propriedades
30 mecânicas dos materiais utilizados obtenção de próteses faciais devem ser investigadas. Foi possível observar, para o objeto desta invenção, que a adição do alcóxido promove

um aumento nos valores dos módulos de elasticidade para as blendas com 25,0% de resina, preparadas por diferentes metodologias, apresentando valores de $0,0148 \pm 0,0007 \text{ kgf mm}^{-2}$ e $0,0141 \pm 0,0007 \text{ kgf mm}^{-2}$. Estes valores correspondem a aumentos nos módulos de elasticidade de 39,62% e 33,01%, respectivamente, em relação a esses materiais sem o agente compatibilizante. Este aumento sugere que há uma melhor interação entre as fases. A adição do alcóxido reflete também nos valores de tensão de ruptura, para todas as blendas obtidas; alguns valores obtidos correspondem a $0,4224 \pm 0,0260 \text{ MPa}$, $0,4436 \pm 0,0368 \text{ MPa}$, $0,3978 \pm 0,0348 \text{ MPa}$ e $0,4178 \pm 0,0414 \text{ MPa}$, representando aumentos de cerca de 2,90%-21,17% em relação aos materiais sem o agente compatibilizante.

A biocompatibilidade dos materiais obtidos pelos processos descritos nesta patente, também foi investigada no que diz respeito ao nível de citotoxicidade. Observou-se macro e microscopicamente o índice de zona (IZ) que é área não corada pelo corante vital. O IZ varia de (0) zero a (4) quatro, sendo as classificações de toxicidade: nenhuma, fraca, leve, moderada e severa. Todas as amostras apresentam nível 0 (zero), baseado no teste de citotoxicidade realizado pela ASTM³¹, ISO³² e pela US Pharmacopéia³³.

Para a confecção das próteses a partir dos materiais poliméricos obtidos pelos processos descritos nesta patente foram realizadas algumas modificações em relação à metodologia utilizada para as próteses de resina acrílica. A mistura é preparada e agitada por cerca de 4-8 min à temperatura ambiente, para que o sistema adquira a consistência ideal para inserção no molde de gesso desejado. Um filme fino de material isolante pode ser colocado entre o gesso e a mistura polimérica. Os materiais recebem, então, uma leve pressão, com o auxílio de uma prensa. Após certo tempo, os materiais podem ser removidos do molde por simples destacamento.

A caracterização externa dos materiais obtidos pelos processos descritos nesta patente pode ser realizada com a utilização de pigmentos/corantes extrínsecos, por exemplo, tintas à base de água ou resina acrílica. Após a caracterização, um fino filme de silicone deve ser aplicado sob o material. É possível também a inserção de pêlos artificiais e outros métodos. Os materiais são de fácil limpeza e manuseio.

Breve Descrição das Figuras

A Figura 1 mostra uma representação esquemática de uma blenda polimérica de poliestireno-polibutadieno. Onde a matriz consiste em poliestireno e as esferas consistem em polibutadieno. O mesmo tipo de morfologia se aplica aos materiais aqui desenvolvidos.

A Figura 2 mostra a reação de reticulação do silicone, onde a reação ocorre entre os terminais vinílicos e ligações Si-H presentes nas cadeias de poli(dimetilsiloxano). A reação é catalisada por platina (Pt). Durante a polimerização de reticulação são geradas pontes vinílicas entre os grupos reativos presentes nas cadeias dos pré-polímeros de silicone.

A Figura 3 mostra um esquema das cadeias dos pré-polímeros de silicone e da rede de silicone formada (polímero reticulado).

A Figura 4 mostra uma micrografia obtida em um microscópio eletrônico de varredura em modo de detecção de elétrons retro-espalhados, no modo composição, onde é possível observar uma separação de fases entre a resina acrílica (região mais escura) e o silicone (região mais clara). É possível observar nitidamente uma separação de fases em regiões claras e escuras. As regiões onde o campo é mais claro indicam a presença de átomos que provocam um maior retro-espalhamento e, portanto, denotam que o material é mais eletrodenso, no caso denota a presença de silício. As regiões mais escuras são formadas por partículas esféricas.

A Figura 5 mostra uma curva de tração (ensaio mecânico) de uma das blendas poliméricas obtidas.

A Figura 6 mostra desenhos técnicos obtidos a partir de uma prótese auricular confeccionada com um dos materiais poliméricos obtidos pelos processos descritos nesta patente de invenção.

A Figura 7 mostra desenhos técnicos obtidos a partir de uma prótese nasal confeccionada com um dos materiais poliméricos obtidos pelos processos descritos nesta patente de invenção. A prótese apresentou-se visualmente bastante homogênea, podendo esta ser caracterizada de acordo com o tom de pele de cada paciente.

Descrição Detalhada da Invenção

Alguns exemplos dos processos de obtenção dos materiais poliméricos estão descritos a seguir.

5 Exemplo 1.

Um exemplo de processo para obtenção dos materiais poliméricos consiste na adição de 1,0 grama da resina acrílica devidamente pigmentada como o desejado a 2,0 gramas do pré-polímero de silicone (A1). Em seguida, um organosilano, o metacriloxi-
10 propiltrimetoxi-silano (MAPTMS) é adicionado ao sistema, que é mantido sob agitação constante por cerca de 30 min. Após este período, 2,0 gramas do pré-polímero de silicone (A2) são adicionados ao sistema continuando a agitação por cerca de 2,0 minutos. O material é então, colocado no molde desejado e este posto em uma mesa vibratória para eliminação das possíveis bolhas de ar formadas durante o processo. O
15 material é deixado à temperatura ambiente para reticulação, podendo ser removido por destacamento depois de aproximadamente 60 minutos. A completa reticulação dar-se-á após 24 horas.

20 Exemplo 2.

Alternativamente, outro processo para obtenção dos materiais poliméricos pode ser descrito pela adição de 1,0 grama da resina acrílica devidamente pigmentada como o desejado a 2,0 gramas do pré-polímero de silicone (A1), mantendo o sistema sob agitação por cerca de 15 minutos para homogeneização. Após este período, 2,0 gramas
25 do pré-polímero de silicone (A2) são adicionados ao sistema continuando a agitação por cerca de 2,0 minutos. O material é então, colocado no molde desejado e este posto em uma mesa vibratória para eliminação das possíveis bolhas de ar formadas durante o processo. O material é deixado à temperatura ambiente para reticulação, podendo ser removido por destacamento depois de aproximadamente 60 minutos. A completa
30 reticulação dar-se-á após 24 horas.

Exemplo 3.

Outro exemplo consiste na preparação pela adição de 0,5 grama da resina acrílica devidamente pigmentada como o desejado a 2,0 gramas do pré-polímero de silicone (A1). Em seguida, um organosilano, o metacriloxi-propiltrimetoxi-silano (MAPTMS) é adicionado ao sistema, que é mantido sob agitação constante por cerca de 30 min. Após este período, 2,0 gramas do pré-polímero de silicone (A2) são adicionados ao sistema continuando a agitação por cerca de 2,0 minutos. O material é então, colocado no molde desejado e este posto em uma mesa vibratória para eliminação das possíveis bolhas de ar formadas durante o processo. O material é então reticulado sob aquecimento em estufa (50°C). A completa reticulação dar-se-á após aproximadamente 30 minutos.

Exemplo 4.

Outro exemplo consiste na preparação da blenda pela adição de 1,0 grama da resina acrílica devidamente pigmentada como o desejado a 2,0 gramas do pré-polímero de silicone (A1). Em seguida, um organosilano, o metacriloxi-propiltrimetoxi-silano (MAPTMS) é adicionado ao sistema, que é mantido sob agitação constante por cerca de 30 min. Após este período, 2,0 gramas do pré-polímero de silicone (A2) são adicionados ao sistema continuando a agitação por cerca de 2,0 minutos. O material é então, colocado no molde desejado e este posto em uma mesa vibratória para eliminação das possíveis bolhas de ar formadas durante o processo. O material é então reticulado sob irradiação microondas em forno microondas convencional. A completa reticulação dar-se-á após aproximadamente 2-4 minutos a uma potência de 800 Watts.

Exemplo 5:

Um exemplo de preparo de uma prótese facial nasal consiste inicialmente no preparo de um molde em cera de acordo com as características de cada paciente. Este molde em cera é então posto em gesso para sua adequada reprodução. A blenda é então preparada separadamente e ao adicionar-se o pré-polímero (A2), agita-se o sistema por

cerca de 4-8 min, não somente para a homogeneização e início da reticulação, mas também para que a blenda adquira certa consistência e seja capaz de ser inserida no molde de gesso. Após este período, o material é colocado no molde, que é então, fechado e prensado por cerca de 25-50min. Após este período, o molde pode ser aberto e a prótese removida por destacamento. Para a completa polimerização 24 horas são necessárias a temperatura ambiente.

As próteses podem ser caracterizadas extrinsecamente utilizando diferentes tipos de corantes. Podem também ser lixadas e pêlos podem ser inseridos.

Embora os processos desta patente tenham sido descritos acima nas modalidades específicas e de exemplos, variantes óbvias serão sugeridas por si só, àqueles versados na técnica, após a leitura do que foi escrito anteriormente, cujas variantes se encontram dentro do âmbito das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS BASEADOS NA POLIMERIZAÇÃO E COMPATIBILIZAÇÃO DE SILICONE, RESINA ACRÍLICA E ALCÓXIDO E PROCESSO PARA PRODUZIR UM MATERIAL POLIMÉRICO UTILIZÁVEL COMO ÓRTESES E PRÓTESES.

1. Processo para obtenção de materiais poliméricos que consistem de blendas poliméricas formadas pela combinação de polímeros a base de silicone e acrilatos com ou sem adição de reforço ou compatibilizantes, caracterizados por compreender:

- (A) 50 a 90 % em massa de silicone;
- (B) 90 a 50% em massa de resina acrílica;
- (C) 1 a 15 % em massa de reforço ou compatibilizante compatibilizante;
- (D) aditivos orgânicos ou inorgânicos;
- (E) solventes

2. Processo para obtenção de materiais poliméricos de acordo com a reivindicação 1, que permitem sua utilização como biomateriais, utilizáveis na confecção de órteses e próteses, no que diz respeito à maleabilidade, pigmentação, durabilidade, conforto e aparência.

3. Processo para obtenção de materiais poliméricos de acordo com as reivindicações 1 e 2, em que o silicone consiste de dois componentes (pré-polímeros), um deles formado por poli(dimetilsiloxano) ou similar com terminais reativos, podendo ser terminais vinílico, acrílico, amina, amida, hidróxi, glicólico, epóxi, entre outros, e um catalisador. O outro componente é formado por uma mistura de poli(dimetilsiloxano) ou similar, podendo conter diferentes grupos, tais como Si – H. A resina acrílica consiste de uma mistura de polímero acrílico, iniciador radicalar e pigmentos, no qual é adicionado ou não um agente compatibilizante ao sistema para melhorar a interação entre o silicone e o acrilato.

4. Processo para a obtenção de materiais poliméricos silicone-resina, de acordo com as reivindicações 1-3, em que o compatibilizante é um alcóxido que consiste em um organosilano, cuja parte orgânica possui afinidade química com grupos acrilato podendo esta ser grupos metil-metacrilatos, aminas, amidas, epóxios, entre outros, e cuja parte inorgânica consiste de grupos hidrolisáveis.

5. Processo para obtenção de materiais poliméricos silicone-resina, de acordo com as reivindicações 1-4, onde podem ser adicionados diferentes aditivos ao sistema, tais

como pigmentos orgânicos ou inorgânicos e/ou reforços (cargas), como a sílica, titânia ou sulfato de bário, podendo estes ser adicionados em qualquer etapa do processo, onde durante o processo podem ser também utilizados solventes (polares ou apolares), tais como tetrahidrofurano, clorofórmio, tolueno, etanol, benzeno, etilenoglicol, entre outros.

6. Processo de obtenção de materiais poliméricos silicone-resina, de acordo com as reivindicações 1-5, onde a polimerização do sistema é caracterizada por polimerização à temperatura ambiente, por aquecimento entre 50°C e 150°C ou por irradiação de luz UV, microondas e/ou raios gama.

7. Processo de confecção e caracterização externa de órteses e próteses a partir dos materiais poliméricos silicone-resina obtidos pelo processo descrito de acordo com as reivindicações 1-6.

8. Aplicação dos materiais poliméricos silicone-resina, obtidos pelos processos descritos de acordo com as reivindicações 1-7, como órteses e/ou próteses faciais, podendo ser de uso externo, tais como auriculares, nasais, oculares ou em outras regiões da face, ou de uso interno, por exemplo, para o palato superior.

Figura 1.

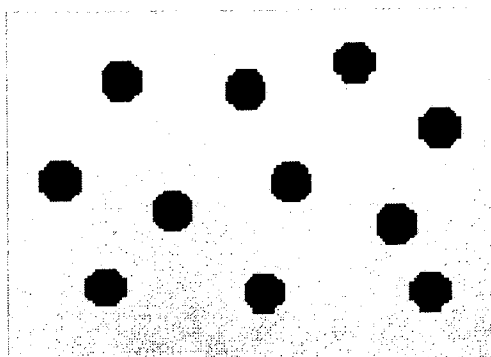


Figura 2.

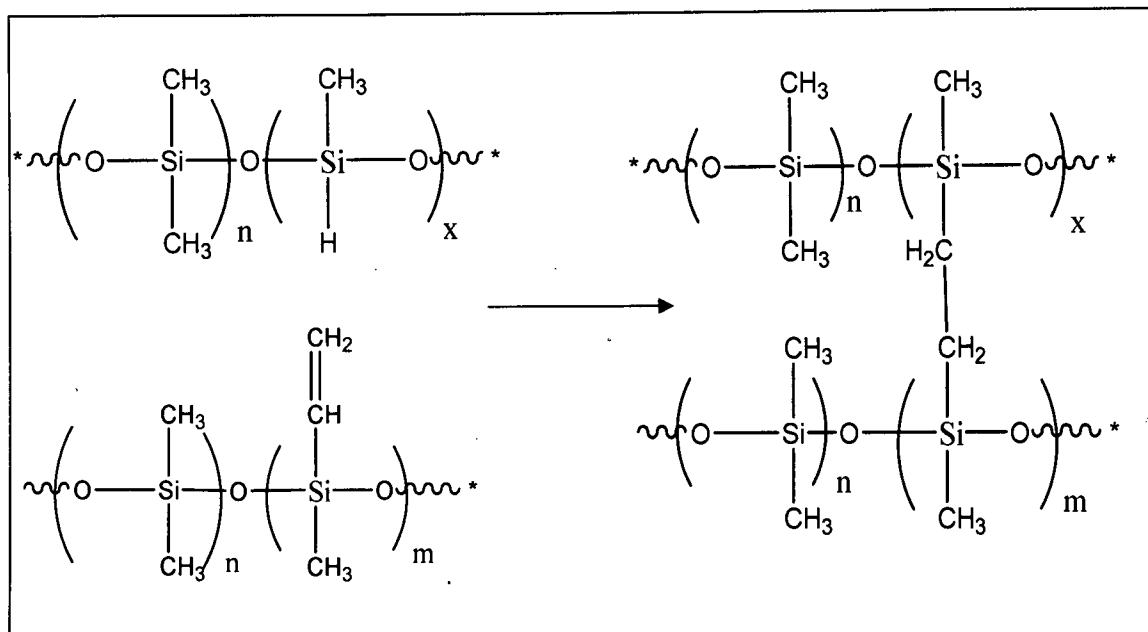


Figura 3.

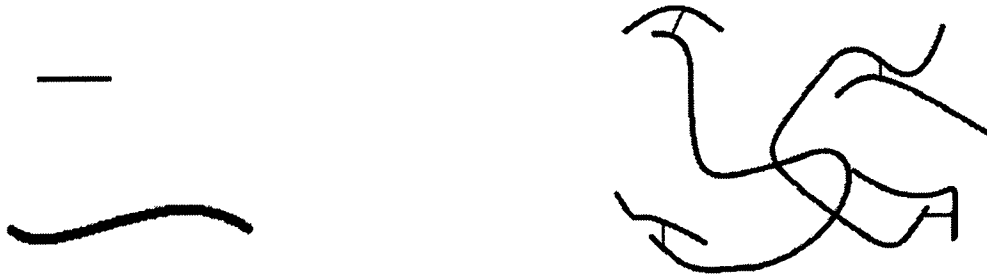


Figura 4.

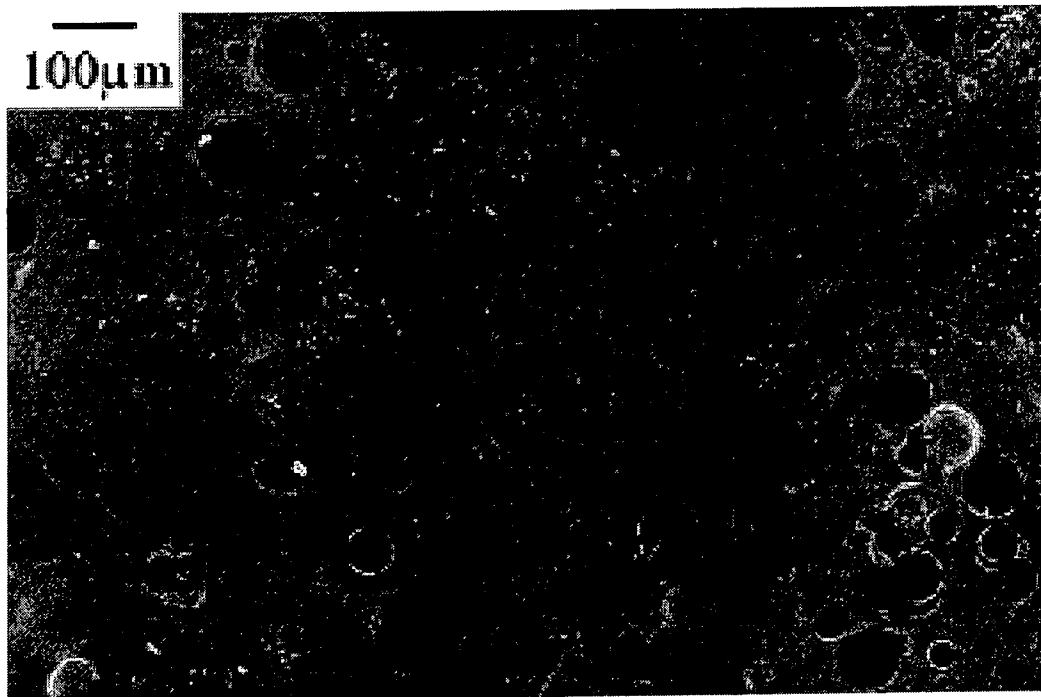


Figura 5.

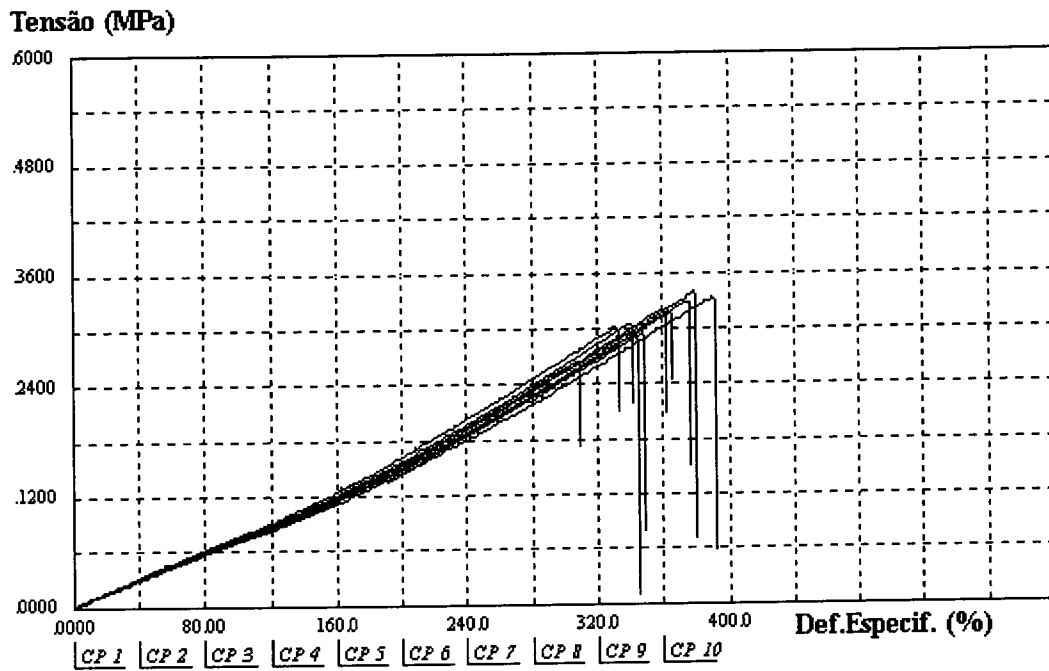


Figura 6.

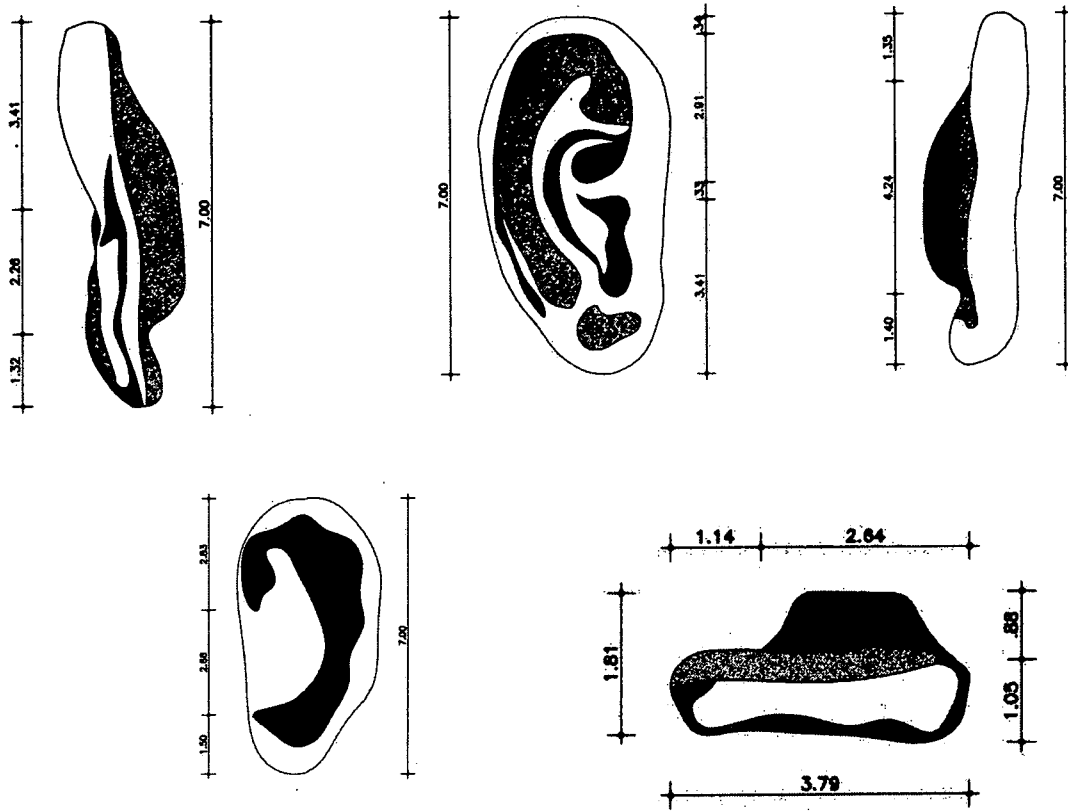
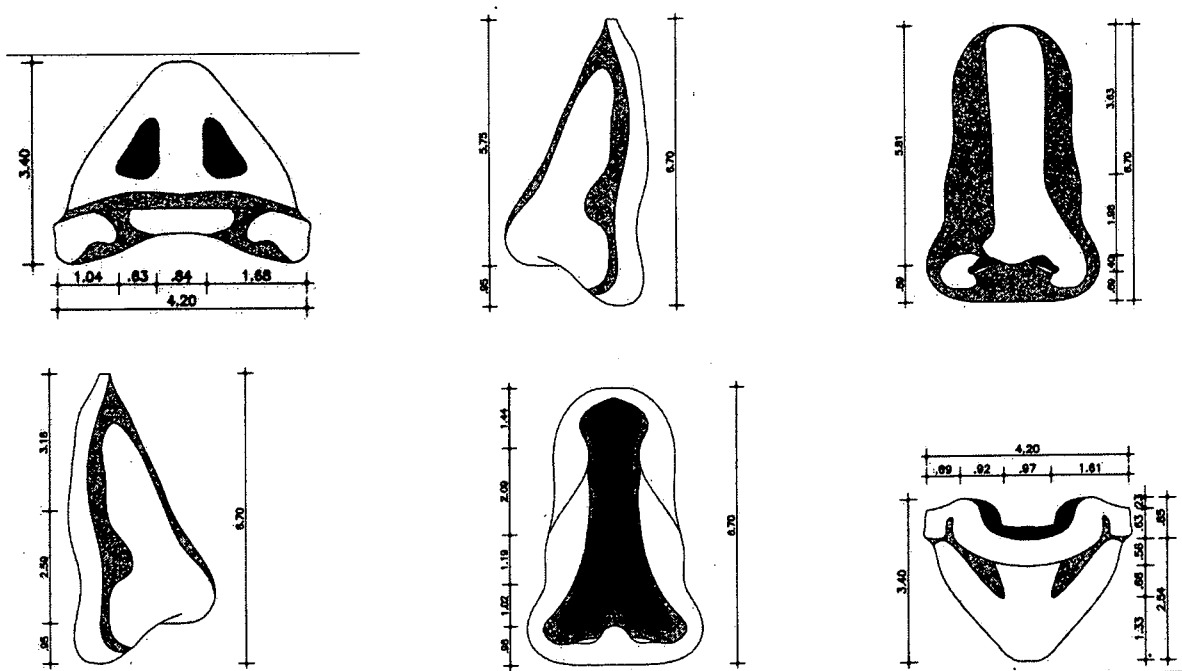


Figura 7.



P10805983-7

RESUMO

PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS BASEADOS NA PÓLIMERIZAÇÃO E COMPATIBILIZAÇÃO DE SILICONE, RESINA ACRÍLICA E ALCÓXIDO E PROCESSO PARA PRODUIR UM MATERIAL POLIMÉRICO UTILIZÁVEL COMO ÓRTESES E PRÓTESES.

Processos para obtenção de materiais poliméricos que consistem em blendas poliméricas formadas por matrizes de silicone que contêm poli(metilmetracrilato) pigmentado e iniciador radicalar, compatibilizada ou não com alcóxidos, preparados a temperatura ambiente, sob aquecimento a temperatura de 50°C a 150°C ou por irradiação com luz UV, microondas ou raios - γ , que permite a sua classificação como biomaterial, no que diz respeito à maleabilidade, pigmentação, durabilidade, toxicidade, conforto e aparência. Processo para obtenção de próteses e órteses a partir dos materiais poliméricos obtidos pelos processos descritos. Processo para caracterização externa dos materiais. Aplicação dos materiais poliméricos para a fabricação de próteses e órteses.