



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01322**

(22) Data de depozit: **06/12/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2017** BOPI nr. **6/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2013 BOPI nr. **9/2013**

(73) Titular:

• **UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA,
INSTITUTUL DE CERCETĂRI ÎN CHIMIE
RALUCA RIPAN,
STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:

• **PREJMEREAN CRISTINA,
BD.1 DECEMBRIE 1918 NR.24,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **MOLDOVAN MARIOARA,
STR. VIILE NADASEL NR. 52,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **PRODAN DOINA,
STR. PROF. TUDOR CIORTEA NR.5, SC.2,
AP.44, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **SILAGHI DUMITRESCU LAURA,
STR. FLORILOR NR. 101, COMUNA
FLOREȘTI, CJ, RO;**
• **FURTOS GABRIEL, STR.PRINCIPALĂ
NR.108, SAT POPEȘTI, BH, RO;**
• **IOVU HORIA, STR.MARIA TÂNASE NR.3,
BL.13, SC.B, ET.4, AP.49, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **DAMIAN CELINA-MARIA,
ALEEA POARTA ALBĂ NR.2-4, BL.109 A,
SC.2, ET.4, AP.75, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **POPESCU VIOLETA, ALEEA CLĂBUCET
NR.5, AP.15, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **PASCALĂU VIOLETA, STR. HAȚEG,
BL. LAMA G, SC. II, AP. 55, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO;**
• **SAROȘI LIANA- CODRUȚA,
STR.EMIL RACOVIȚĂ NR.2A, GHERLA, CJ,
RO;**
• **BOBOIA STANCA, STR.LIBERTĂȚII NR.4,
AP.15, TURDA, CJ, RO;**
• **FILIP MIUȚA, STR. HAȚEG NR. 10,
BL. N2, SC. 2, ET. 3, AP. 24,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **COLCERIU BURTEA ADELA LOREDANA,
STR. AZUGA NR. 2, SC. II, AP. 25,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **SILAGHI DUMITRESCU RADU LUCIAN,
STR. FLORILOR NR. 101,
COMUNA FLOREȘTI, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 122440 B1; RO 122075 B1

(54) **MATRICE ORGANICĂ ȘI COMPOZIT DE RESTAURARE
INDIRECTĂ PENTRU UTILIZAREA ÎN STOMATOLOGIE**



RO 128800 B1

1 Compozitele pe bază de rășini diacrilice (dimetacrilice) au fost introduse în protetica
stomatologică drept materiale de restaurare indirectă, cu scopul de a contracara dezavan-
3 tajele materialelor ceramice. Materialele ceramice conferă proprietăți optice adecvate prote-
zei stomatologice, dar sunt fragile și grele, și prezintă rezistență redusă la tracțiune. De ase-
5 menea, acestea se pot fractura, pierzându-și integritatea structurală, sau pot să conducă în
timp la abraziunea sau chiar fracturarea dinților opuși.

7 Obiectivul prezentei invenții îl constituie elaborarea unor noi compoziții de matrice
organice constituite din amestecuri de monomeri foto-baro-termo-polimerizabili, care includ
9 monomeri dimetacrilici fluorurați și, respectiv, a unor noi compoziții de materiale compozite,
pe baza noilor matrice organice elaborate, și a unor umpluturi anorganice hibride radioopace.
11 Polimerii cu conținut de fluor în moleculă sunt hidrofobi și prezintă o rezistență crescută la
înmuire într-o gamă mare de substanțe chimice. De asemenea, sunt rezistenți la microorga-
13 nisme și la colorare, prezentând interes pentru domeniul stomatologiei. Prin prezența
fluorului în moleculă, monomerii conduc la obținerea unor compozite cu proprietăți mecanice
15 ridicate și, de asemenea, absorbție de apă mică.

Prin tratamentul baro-termic aplicat ulterior iradierii materialului compozit cu lumină
17 vizibilă, se obține o polimerizare avansată a monomerilor, conversia crescând considerabil,
fapt care conduce în final la obținerea unor restaurări cu proprietăți fizico-mecanice
19 superioare, grad de uzură redus, absorbție și solubilitate în apă neglijabilă, și stabilitate
fizico-chimică, dimensională și mecanică îndelungată.

21 Noile compozite dimetacrilice sunt indicate pentru confecționarea coroanei
fizionomice la coroanele mixte metalo-polimerice, a coroanelor jacket, a inlay/onlay-urilor,
23 a punților și coroanelor provizorii și, respectiv, pentru repararea unor fațete ceramice
deteriorate.

25 Brevetul **RO 12244 B1**, cu titlul "Compozit de restaurare directă și procedeu de
obținere a acestuia", se referă la un compozit bicomponent sub formă de pastă, utilizat drept
27 component fizionomic pentru protezele dentare fixe metalo-polimerice, care cuprinde o
matrice organică, pe bază de 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropoxi)fenil]-propan, și o
29 umplutură anorganică, pe bază de sticlă de bariu, constituit din 15...60% matrice organică
și 40...85% umplutură anorganică, obținută prin silanizarea unui amestec de sticlă de bariu,
31 în proporție de 60...90%, și silice coloidală, în proporție de 10...40%.

Brevetul **RO 122075 B1**, cu titlul "Compoziție de ciment stomatologic", se referă la
33 o compoziție de matrice organică, pe bază de 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropoxi)fenil]-
propan și la un ciment compozit, cu priză duală, pe bază de monomeri acrilici și sticle radio-
35 opace, cu biocompatibilitate crescută și adeziune perfectă la substratul dentar și la lucrarea
protetică, fiind indicat pentru fixarea protezelor unitare și parțiale fixe, stomatologice.

37 Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unei compoziții de material
destinat obținerii unui produs stomatologic de restaurare indirectă, caracterizat prin proprie-
39 tăți mecanice superioare și absorbție mică de apă, respectiv, a unei compoziții de matrice
organică, cu rezistență crescută la înmuire, colorare și la acțiunea microorganismelor.

41 Compozitele stomatologice indirecte, conform invenției, se prezintă sub forma unor
paste foto-baro-termo-polimerizabile, alcătuite din 20...50% în greutate fază organică și
43 80...50% în greutate umplutură anorganică hibridă, radioopacă, silanizată.

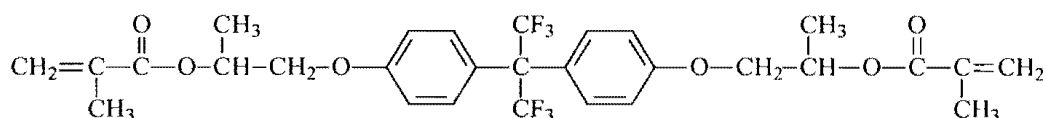
45 Compoziția matricei organice propusă în prezenta invenție se deosebește în principal
de matricea organică descrisă în brevetul **RO 12244 B1** prin aceea că are în componență
un derivat de Bis-GMA fluorurat hidrofob (Bisfenol F dimetacrilat propoxilat), care conferă
47 rezistențe mecanice superioare, rezistență crescută la colorare și la acțiunea microorganismelor,
precum și absorbție de apă minimă compozitelor în compoziția cărora intră. De
49 asemenea, în locul dimetacrilatului de trietilenglicol (DMTEG), utilizat ca monomer de diluție
în brevetul menționat, este folosit 2-hidroxietil metacrilat (HEMA), care conduce la proprietăți
51 mecanice ridicate.

RO 128800 B1

Compoziția umpluturii anorganice hibride propusă în prezenta invenție se deosebește de cea descrisă în brevetul **RO 122075 B1** prin natura chimică a sticlei radioopace, în prezenta invenție fiind folosită o sticlă radioopacă pe bază de oxid de stronțiu și oxid de yterbiu, care conferă o radioopacitate mai mare față de oxidul de zinc folosit în sticlă radioopacă din brevetul menționat.

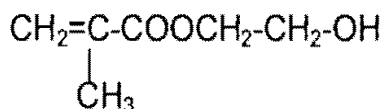
De asemenea, în umplutura hibridă folosită în prezenta invenție s-au introdus, pe lângă sticlă radioopacă, cuarț silanizat și fluorhidroxiapatită.

Astfel, conform prezentei invenții, matricea organică este constituită din derivatul fluorurat de Bis-GMA, reprezentat prin formula A, în proporție de 30...50%:



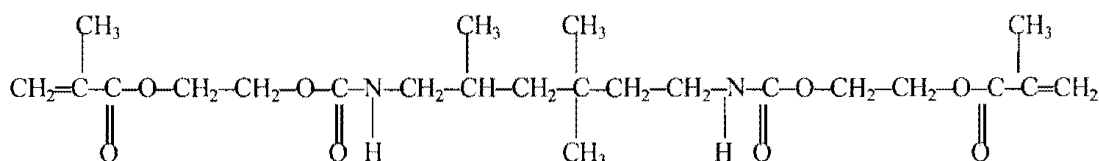
Bisfenol F dimetacrilat propoxilat (A)

și monomerul B în proporție de 20...55% părți în greutate:



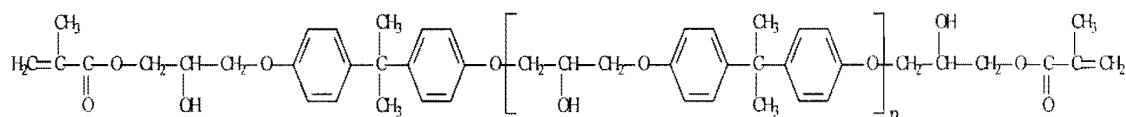
2-hidroxietil metacrilat (HEMA) (B)

în amestec cu cel puțin unul dintre monomerii de mai jos:
monomerul C în proporție de 15...30%:



1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexan (UEDMA) (C)

și/sau monomerul D în proporție de 15...30%:



Bis-GMA (n = 0, 1)

Amestec de oligomeri dimetacrilici de tip Bis-GMA, 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoxipropoxi)fenil]-propan, și dimerul corespunzător de tip Bis-GMA (93% monomer, 7% dimer) (D)

Umplură anorganică hibridă este formată dintr-un amestec de cuarț silanizat, cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 0,1 și 10 μm, în proporție 20...60% greutate, și sticlă radioopacă pe bază de stronțiu și iterbium, cu dimensiunea medie a particulelor de 25 μm, în proporție de 20...60% în greutate, la care se adaugă nanoparticule de fluorhidroxiapatită calcinată la 800°C, cu dimensiunea medie a particulelor de 100 nm, în proporție de 10...30% greutate. Procedul pentru obținerea produsului compozit constă în aceea că inițial se obțin separat componentele organice și anorganice, după care se obține produsul sub forma unei paste omogene.

RO 128800 B1

1 Matricea organică se realizează prin dizolvarea în componentul B a sistemului de
inițiere fotochimic: acceleratorul de polimerizare de tip amină (4-etil dimetilaminobenzoat E-4-
3 DMAB) și/sau dietilaminoetil metacrilat (DMAEM), în proporție de 0,5...2%; fotoinițiatorul de
polimerizare de tip chinonă (camforchinonă, CQ), în proporție de 0,5...1%, inhibitorul de
5 polimerizare (butilat hidroxitoluen BHT), în proporție de 0,05...0,1%, și stabilizatorul UV (2-
hidroxi-4n-octoxi-benzofenona Chimassorb 81), în proporție de 0,1%, urmată de amesteca-
7 rea cu monomerul A și apoi cu monomerul C și/sau monomerul D (aditivii sunt exprimați în
procente de greutate față de amestecul de monomeri).

9 În vederea obținerii umpluturii hibride, cuarțul se silanizează în prealabil cu silan A-
174 (3-metacrilopoxi-propil-trimetoxisilan).

11 Sticla radioopacă, pe bază de oxizi de stronțiu și yterbiu, se obține prin metoda topirii
convenționale. Materiile prime utilizate sunt următoarele: cuarțul în proporție de 25...55%,
13 alumina în proporție de 10...20%, oxidul de calciu în proporție de 10...25%, oxidul de stronțiu
în proporție de 10...20%, oxidul de yterbiu în proporție de 5...10%, hidroxiapatita în proporție
15 de 5...10%, și eutecticul de fluoruri de NaF, CaF₂ și AlF₃ în proporție de 5...10%. Amestecul
de materii prime, mai puțin eutecticul de fluoruri, se topesc la temperatura de 1380°C. Topi-
17 turile obținute se imersează în apă rece. Fritele obținute se usucă și se supun procesului de
măcinare, într-o moară cu bile. Eutecticul de fluoruri se obține în prealabil prin topire la tem-
19 peratura de topire de 840°C, timp de 30...40 min, fritare în apă rece și măcinare. Pulberea
de sticlă obținută se silanizează cu silan A-174.

21 Pentru realizarea pulberii de fluorhidroxiapatită, se introduc într-un recipient de plastic
40% hidroxiapatită netratată termic, și 60% soluție florură de calciu 0,4% greutate. Se
23 lucrează pe baie de apă, menținând temperatura la 50°C. Se adaugă soluție HNO₃ (1:1),
pentru atingerea pH-ului de 2,4, până la dizolvarea pulberii. Se adaugă în picături, agitând
25 continuu, soluție de amoniac 3%, până la atingerea pH-ului în intervalul 6...11. Amestecul
obținut se introduce într-un tub de plastic închis, și se menține la temperatura de 50°C pentru
27 încă 5 zile. Se trece apoi la filtrarea amestecului în vid, urmată de trei spălări cu apă distilată,
până la pH de 7,4, după care se introduce în etuvă pentru uscare, la 120°C, timp de 4 h.
29 Pulberea astfel obținută se tratează termic la 400°C timp de 2 h, și 800°C timp de 2 h.

În final se obțin variantele de umpluturi hibride, prin amestecarea cuarțului silanizat
31 cu sticlă radioopacă silanizată și fluorhidroxiapatită.

Pastele de compozit indirect se prepară prin dispersia uniformă a variantelor de
33 umpluturi anorganice în variantele de matrice organice. Pastele se păstrează în recipiente
de culoare neagră, pentru a fi protejate de lumina vizibilă.

35 Pentru obținerea restaurării dentare indirecte, pasta de compozit se expune inițial la
o radiație vizibilă în domeniul 400...500 nm, timp de 30 s, sub folie de polietilenă. Radiația
37 în vizibil este generată de o lampă stomatologică. După întărirea prin iradiere în vizibil, mate-
rialul compozit este supus tratamentului baro-termic, într-o unitate de tratare, la o tempe-
39 ratura de 135°C și presiune de 60 p.s.i. timp de 20 min. În final, rezultă un material compozit
cu grad de conversie a monomerilor crescut, proprietăți mecanice îmbunătățite și grad redus
41 de uzură.

Exemplul 1

43 Se realizează o compoziție a matricei organice din următorii componenți: Bisfenol F
dimetacrilat propoxilat 50%, HEMA 50%, CQ 0,5%, 4-etil dimetilaminobenzoat 1%, BHT
45 0,065%, Chimassorb 81 0,1%. Pentru obținerea amestecului de monomeri, se cântărește
cantitatea de Bisfenol F dimetacrilat propoxilat care se introduce într-un reactor de sticlă (1)
47 de culoare neagră. Într-un alt reactor (2) se dizolvă cantitățile corespunzătoare de CQ, BHT,
E-4-DMAB, și Chimassorb 81 în monomerul de diluție HEMA, menținând sub agitare

RO 128800 B1

amestecul la temperatura camerei timp de 1 h. După dizolvarea completă a aditivilor, amestecul intermediar din reactorul 2 se transvazează în reactorul 1 peste monomerul Bisfenol F dimetacrilat propoxilat, unde se menține sub agitare la temperatura camerei timp de 2 h, rezultând în final un amestec omogen, care va fi folosit în continuare la realizarea pastei de compozit.

Exemplul 2

Se realizează o compoziție de umplutură anorganică hibridă, constituită din cuarț 40%, sticlă fluoroaluminosilicatică cu stronțiu și yterbiu în proporție de 40%, și fluorhidroxiapatită 20%. Sticla este sintetizată prin metoda convențională de topire, componentele ce intră în compoziția sticlei sunt: cuarț în proporție de 40%, alumina în proporție de 15%, oxid de calciu în proporție de 15%, oxid de stronțiu în proporție de 15%, oxid de yterbiu în proporție de 5%, hidroxiapatită în proporție de 5%, și eutectide fluoruri de NaF, CaF₂ și AlF₃ în proporție de 5%.

Exemplul 3

Se formulează un compozit sub formă de monopastă, prin dispersia uniformă a umpluturii anorganice hibride cu compoziția prezentată la exemplul 2, în amestecul de monomeri cu compoziția arătată la exemplul 1. Pasta de compozit se iradiază cu lumină vizibilă în domeniul 400...500 nm, timp de 40 s, folosind lampa stomatologică Optilux, iar apoi se supune la tratamentul baro-termic într-o unitate de tratare la temperatura de 135°C și presiunea de 60 p.s.i., timp de 20 min. Gradul de conversie a monomerilor în compozitul întărit prin fotopolimerizare a fost de 68,5%, iar în urma aplicării tratamentului baro-termic, gradul de conversie a crescut la 82%. Monomerul rezidual extras în cloroform, la fierbere, a scăzut de la 0,63%, după fotopolimerizare, la 0,15%, după tratamentul baro-termic (% greutate raportat la compozit).

Rezistența la încovoiere în 3 puncte după tratamentul baro-termic a fost de 113 MPa.

Exemplul 4

Se realizează o compoziție a matricei organice din următorii componenți: Bisfenol F dimetacrilat propoxilat 30%, Bis-GMA_{0,1} 25%, HEMA 45%, CQ 0,5%, E-4-DMAB 1%, DMAEM 1%, BHT 0,065%, Chimassorb 81, 0,1%. Pentru obținerea amestecului de monomeri, se procedează ca la exemplul 1.

Exemplul 5

Se prepară un compozit ca la exemplul 3, folosind matricea de la exemplul 4. Gradul de conversie a monomerilor din compoziția întărită prin fotopolimerizare a fost de 65%, iar în urma aplicării tratamentului baro-termic, gradul de conversie a crescut la 80%. Monomerul rezidual extras în cloroform, la fierbere, a scăzut de la 0,7%, după fotopolimerizare, la 0,09%, după tratamentul baro-termic (% greutate raportat la compozit). Rezistența la încovoiere în 3 puncte, după tratamentul baro-termic, a fost de 110 Mpa.

Exemplul 6

Se realizează o compoziție a matricei organice din următorii componenți: Bisfenol F dimetacrilat propoxilat 15%, UDMA 15%, Bis-GMA_{0,1} 20%, HEMA 50%, CQ 0,5%, DMAEM 1%, BHT 0,065%, Chimassorb 81, 0,1%. Pentru obținerea amestecului de monomeri, se procedează ca la exemplul 1.

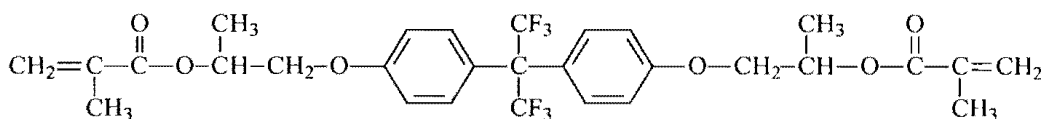
Exemplul 7

Se prepară un compozit ca la exemplul 3, folosind matricea de la exemplul 4. Gradul de conversie a monomerilor din compozita întărită prin fotopolimerizare a fost de 65%, iar în urma aplicării tratamentului baro-termic, gradul de conversie a crescut la 86%. Monomerul rezidual extras în cloroform, la fierbere, a scăzut de la 0,29%, după fotopolimerizare, la 0,03%, după tratamentul baro-termic (% greutate raportat la compozit). Rezistența la încovoiere în 3 puncte, după tratamentul baro-termic, a fost de 115 Mpa.

RO 128800 B1

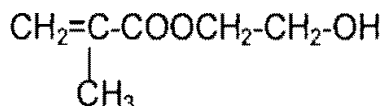
Revendicări

1. Matrice organică foto-baro-termopolimerizabilă, pentru utilizarea în stomatologie, caracterizată prin aceea că este constituită din: 30...50% în greutate monomer A, având următoarea formulă structurală:



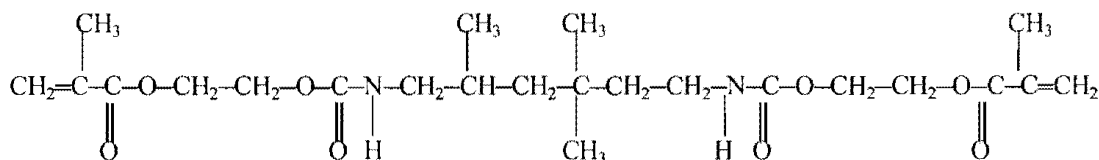
Bisfenol F dimetacrilat propoxilat (A)

20...55 % în greutate monomer B, având următoarea formulă structurală:

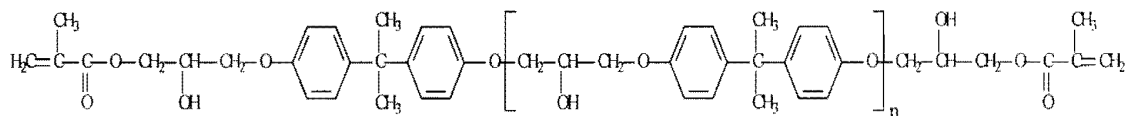


2-hidroxietyl metacrilat (HEMA) (B)

în amestec cu cel puțin unul dintre monomerii de mai jos: monomerul C, 15...30% în greutate, având următoarea formulă structurală:



și/sau monomerul D, 15...30% în greutate, având următoarea formulă structurală:



Bis-GMA (n = 0, 1)

Amestec de oligomeri dimetacrilici de tip Bis-GMA, 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoxipropoxi) fenil]-propan, și dimerul corespunzător de tip Bis-GMA (93% monomer, 7% dimer) (D)

și următorii aditivi: 0,5...2% 4-etil-dimetilaminobenzoat și/sau dietilaminoetil metacrilat, cu rol de accelerator de polimerizare de tip amină, 0,5...1% camforchinonă, cu rol de fotoinițiator de polimerizare de tip chinonă, 0,05...0,1% butilat hidroxitoluen, cu rol de inhibitor de polimerizare, și 0,1...0,15% 2-hidroxi-4n-octoxi-benzofenonă, cu rol de stabilizator UV.

2. Compozit de restaurare stomatologică indirectă, sub formă de pastă, caracterizat prin aceea că este constituit din 20...50% matrice organică definită în revendicarea 1, și 50...80% umplutură hibridă anorganică, ce conține, la rândul ei, 20...60% în greutate cuarț silanizat, cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 0,1 și 10 μm, 10...30% în greutate nanoparticule de fluorhidroxiapatită calcinată la 800°C, cu dimensiunea medie a particulelor de 100 nm, și 20...60% în greutate sticlă radioopacă, având dimensiunea medie a particulelor de 25 μm, sintetizată din 25...55% cuarț, 10...20% alumina, 10...25% oxid de calciu, 10...20% oxid de stronțiu, 5...10% oxid de yterbiu, 5...10% hidroxiapatită și 5...10% eutectic de fluoruri de NaF, CaF₂ și AlF₃.

