



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01266**

(22) Data de depozit: **02/12/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2016** BOPI nr. **3/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2012 BOPI nr. **7/2012**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN 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;**
• **MUȘAT OLGA, STR. MESTECENILOR NR. 4, AP. 4, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **MOLDOVAN MARIOARA, STR. DOROBANȚILOR NR. 99-101, BL. 9 B, SC. 1, AP. 1, 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;**
• **TRIF MARCELA, STR. TATRA NR. 1, BL. 5 M, AP. 15, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **IOVU HORIA, STR. MARIA TĂNASE 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;**
• **SAROȘI LIANA-CODRUȚA, STR. TULCEA NR. 14, AP. 18, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **BOBOIA STANCA, STR. LIBERTĂȚII NR. 4, AP. 15, TURDA, CJ, RO;**
• **COLCERIU-BURTEA ADELA LOREDANA, STR. AZUGA NR. 2, SC. 2, AP. 25, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **SILAGHI-DUMITRESCU RADU LUCIAN, STR. FLORILOR NR. 101, COMUNA FLOREȘTI, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 122071 B1; RO 122075 B1

(54) **COMPOZIȚIE STOMATOLOGICĂ PENTRU RESTAURAREA ȘI PROFILAXIA CARIEI**



RO 127617 B1

1 Prezenta invenție se referă la compoziții destinate restaurărilor dentare și profilaxiei
2 cariilor dentare. Obiectivul prezentei invenții îl constituie elaborarea unor noi compoziții
3 stomatologice fotopolimerizabile anticariogenice, de tip pastă.

4 Elaborarea unor noi materiale compozite dentare, destinate a fi utilizate în mediul
5 bucal, în stomatologia restaurativă și stomatologia profilactică, și care să întrunească pro-
6 prietăți fizico-mecanice superioare și proprietăți anticariogenice, constituie o preocupare
7 continuă a cercetătorilor și producătorilor din domeniu.

8 Caracteristicile fizico-mecanice ale unui material compozit sunt conferite alături de
9 faza anorganică, de compoziția și structura amestecului de monomeri care constituie
10 matricea polimerică, și care inserează particulele anorganice.

11 Prin elaborarea compozitelor polimerice pe bază de noi monomeri de tip Bis-GMA
12 voluminoși și Bis-GMA fluorurat se soluționează unele neajunsuri cauzate de valorile mari
13 ale contracției la polimerizare, respectiv, ale gradului scăzut de conversie a monomerilor
14 metacrilici obișnuiți, și, prin aceasta, atenuarea altor neajunsuri privind proprietățile compo-
15 zitelor, și anume: rezistență scăzută la uzură, desprinderile marginale la joncțiunea material
16 restaurativ/dinte, absorbții mărite de apă, de asemenea, stoparea apariției cariilor secundare
17 la nivelul materialului de obturație/țesut dentar.

18 Monomerii dimetacrilici utilizați în rășini diacrilice dentare polimerizează în rețele tridi-
19 mensionale reticulate. În timpul procesului de polimerizare, din cauza efectului de gel local,
20 vitezele de difuziune, de propagare a radicalilor liberi și a moleculelor nereacționate de dime-
21 tacrilat sunt drastic reduse, făcând ca 25...50% din grupările metacrilat să rămână nereac-
22 ționate [C. Prejmorean, M. Moldovan, L. Silaghi Dumitrescu, D. Prodan, G. Furtos,
23 M.Trif, V. Popescu, V. Pascalau, C. Petrea, R. Silaghi Dumitrescu, **Materiale Plastice,**
24 **acceptată, 2011, 48**]. Gradul de conversie al dimetacrilatilor poate fi îmbunătățit în cazul în
25 care grupările metacrilat sunt distanțate și greutatea moleculară este mai mare. Trebuie
26 menționat însă că numai conversia ca atare nu contribuie la realizarea unor caracteristici
27 dorite unui material de restaurare. În cazul în care monomerul este foarte flexibil și nu
28 suficient de voluminos, gradul de conversie va fi mare, dar proprietățile mecanice vor fi slabe.
29 Proprietățile mecanice mari sunt deosebit de importante în procesul de masticăție în care
30 dinții sunt supuși unor solicitări mecanice mari de compresie, tracțiune și încovoiere. În afara
31 solicitărilor mecanice din mediul bucal, matricile polimerice folosite în materiale dentare
32 absorb saliva din mediul înconjurător. Saliva este formată în cea mai mare parte din apă (mai
33 mult de 99%) și mai puțin de 1% substanțe solide (macromolecule cum ar fi proteine, zaha-
34 ruri, clorură de calciu și sodiu, aminoacizi etc.). Apa poate pătrunde în golurile din rețeaua
35 de polimeri, ajungând în jurul grupelor funcționale, care sunt în măsură să furnizeze legături
36 de hidrogen. Absorbția de salivă din rășinile acrilice este însoțită de modificări dimensionale,
37 și poate duce la o schimbare nocivă a structurii și proprietăților rețelei polimerice din compo-
38 zitele dentare. Acest comportament afectează durata de viață a restaurării, de aceea absor-
39 bția de apă din aceste materiale ar trebui să fie la un nivel cât mai scăzut posibil [H. S. Tuna,
40 F. Keyf, H. O. Gumus, C.Uzun, **EurJDent, 2, 2008, p. 191**].

41 **RO 122071 B1** se referă la o compoziție stomatologică de tip monopastă,
42 bicomponentă, utilizată în profilaxia cariei la copii, pe bază de 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3- meta-
43 criloiloxipropoxi)-fenil]-propan, dimetacrilat de trietilenglicol și aditivi de polimerizare, și o fază
44 anorganică.

45 **RO 122075 B1** se referă la o compoziție de matrice organică, pe bază de
46 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropoxifenil)-propan, și la un ciment compozit, cu priză
47 duală, pe bază de monomeri acrilici și sticle radioopace, cu biocompatibilitate crescută și
48 adeziune perfectă la substratul dentar și la lucrarea protetică, fiind indicat pentru fixarea
49 protezelor unitare și parțiale fixe, stomatologice.

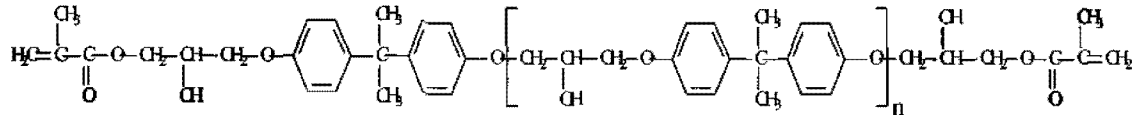
RO 127617 B1

Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unor compoziții stomatologice cu proprietăți anticariogenice și fizico-mecanice superioare, destinate restaurărilor dentare și profilaxiei cariilor dentare.

Compoziția stomatologică pentru restaurarea și profilaxia cariei, conform invenției, înlătură dezavantajele prezentate mai sus prin aceea că este constituită din:

- fază organică 20...45% în greutate, formată din monomeri dimetacrilici după cum urmează: 25...80% în greutate oligomeri pe bază de Bis-GMA de tip A, B sau C, în care:

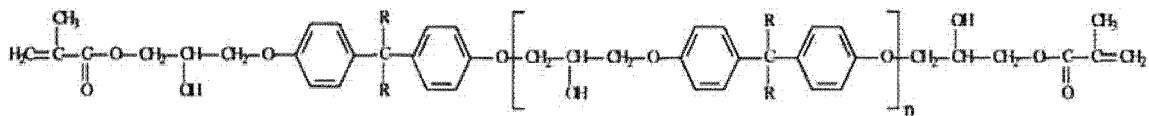
A are următoarea formulă structurală:



Bis-GMA ($n=0,1$)

oligomerul dimetacrilic de tip Bis-GMA 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoxipropoxi)fenil]-propan și dimerul corespunzător de tip Bis-GMA (monomer 93%, dimer 7%);

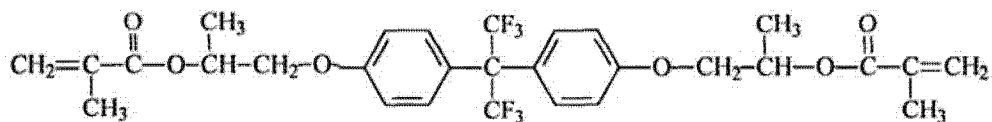
B are următoarea formulă structurală:



R-H, CH₃

amestec de oligomeri dimetacrilici conținând monomeri de tip Bis-GMA 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoxipropoxi)fenil]-propan, bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoxipropoxi)fenil]-metan și dimerii corespunzători de tip Bis-GMA (monomer 93%, dimer 7%);

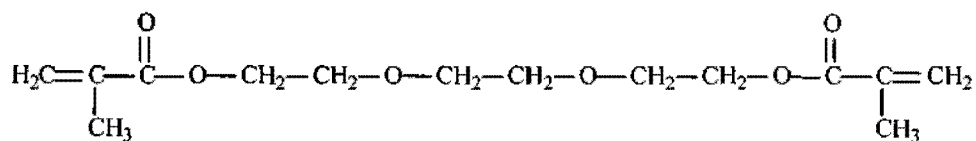
C are următoarea formulă structurală:



Bisfenol F dimetacrilat propoxilat

în combinație cu 20...75% în greutate trienglicoldimetacrilat D, având următoarea formulă structurală:

cu următorii aditivi: 0,5...2% dimetilaminometilmetacrilat (DMAEM) cu rol de accelerator de



polimerizare de tip amină, 0,5...1% camforchinonă (CQ), cu rol de fotoinițiator de polimerizare de tip chinonă, și 0,05...0,1% butilat hidroxitoluen (BHT), cu rol de inhibitor de polimerizare, și

RO 127617 B1

1 - faza anorganică 20...80% în greutate, formată dintr-un amestec de 0...80% în greu-
tate cuarț silanizat, cu dimensiunea particulelor cuprinsă în intervalul 0,1...10 μ, 0...40% în
3 greutate nanoparticule de SiO₂ cu dimensiunea medie a particulelor de 0,04 μ, și 5...40% în
greutate fluorapatită calcinată la 800°C.

5 Prin aplicarea invenției se obține avantajul producerii de compoziții stomatologice cu
proprietăți fizico-mecanice și anticariogenice superioare.

7 Scopul prezentei invenții este realizarea unor noi compoziții stomatologice de tip
compozit, pe baza unor oligomeri de tip Bis-GMA voluminoși, cu sau fără fluor, în combinație
9 cu umpluturi pe bază de fluor, care să prezinte proprietăți fizico-mecanice superioare și
proprietăți anticariogenice. Noutatea pe care o prezintă brevetul constă în formularea unor
11 noi compozite pe bază de noi monomeri de tip Bis-GMA, și a unor umpluturi anorganice
bioactive, cu acțiune anticariogenică.

13 Obiectivul prezentei invenții îl constituie elaborarea unor noi compoziții stomatologice
fotopolimerizabile anticariogenice, de tip pastă, formate prin dispersia unei faze anorganice
15 compuse din micro- și nano-umpluturi bioactive, eliberatoare de ioni fluorură, într-un amestec
de monomeri dimetacrilici care au ca monomer de bază un Bis-GMA voluminos sau fluorurat
17 diluat în dimetacrilatul de trietilenglicol (DMTEG) în care au fost dizolvate în prealabil
sistemul de inițiere format din fotosensibilizatorul, camforchinona (CQ) cu fotoreducătorul,
19 dimetilaminoetil-metacrilatul (DMAEM) și BHT introdus cu rol de antioxidant.

În acest scop au fost utilizate trei amestecuri de oligomeri noi, de tip Bis-GMA de tip
21 A, B și C, conform formulelor prezentate mai sus. Bis-GMA de tip A și B au fost sintetizați din
rășini epoxidice comerciale DER 336 și DER 356 (DOW Company) utilizând metoda descrisă
23 [I. E. Ruyter, P. P. Gyorosi, Scand J Dent Res, 84, 1976, p. 396], iar Bis-GMA de tip C a
fost obținut din Bisfenol AF.

25 Componenta organică ce constituie matricea polimerică în compozit se realizează
prin amestecarea componentilor A, B și/sau C cu D împreună cu următorii aditivi: accelera-
27 torul de polimerizare de tip amină, metacrilat de dimetilaminoetil (DMAEM) sau metacrilat de
dimetilaminometil (DMAMM) în proporție de 0,5...2%; fotoinițiatorul de polimerizare de tip
29 chinonă (camforchinonă, CQ) în proporție de 0,5...1%, și inhibitorul de polimerizare (butilat
hidroxitoluen BHT) în proporție de 0,05...0,1%. Umplutura anorganică se realizează în funcție
31 de destinație, prin amestecarea cuarțului 0...80% cu silice coloidală (SiO₂) în proporție de
0...40%, cu fluorapatită calcinată la 800°C 5...40% și ZnO₂ cu dimensiuni micronice 0...10%.
33 Cuarțul și SiO₂ se silanizează în prealabil.

Pastele de compozit se prepară prin dispersia uniformă a variantelor de umpluturi
35 anorganice în matricea organică. Pastele se păstrează în recipiente de culoare neagră,
pentru a fi protejate de lumina vizibilă. Conform prezentei invenții, în funcție de destinația
37 compozitelor stomatologice, amestecul de monomeri pentru compozițiile destinate restaurării
se situează într-un raport 13/7 Bis-GMA de tip A, B sau C față de DMTEG, iar pentru
39 compozitele destinate profilaxiei, într-un raport 3/1 Bis-GMA de tip B/ față de DMTEG. În ce
privește faza anorganică, rapoartele dintre umpluturile bazate pe SiO₂ și fluorapatită
41 calcinată se situează între 1/3...3/1 pentru compozitele destinate restaurării, și 7/1
fluorapatită calcinată/ZnO.

43 În continuare se prezintă 8 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

45 Se realizează o compoziție a matricei organice pentru o compozită destinată restau-
rărilor dentare din următorii componenți: Bis-GMA cu formula (A) 6,5 g, DMTEG 3,5 g, CQ
47 0,05 g, DMAEM 0,1 g și BHT 0,0065 g. Pentru obținerea amestecului de monomeri, se
cântărește cantitatea de Bis-GMA cu formula (A), care se introduce într-un reactor de sticlă

RO 127617 B1

1 de culoare neagră. Într-un alt reactor 2 se dizolvă cantitățile corespunzătoare de CQ, BHT și DMAEM în monomerul de diluție DMTEG, menținând sub agitare amestecul la temperatura camerei timp de 1 h. După dizolvarea completă a aditivilor, amestecul intermediar din reactorul 2 se transvazează în reactorul 1 peste amestecul de oligomeri Bis-GMA, 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 rășină compozită sub formă de pastă, prin dispersia uniformă a 7,5 g fază anorganică, obținută din 5,6 g cuarț silanizat și 1,9 g fluorapatită calcinată în 2,5 g amestec de monomeri obținut conform exemplului 1. Pasta de compozit se iradiază cu lumină vizibilă în domeniul 400...500 nm, timp de 40 s, folosind lampa stomatologică Curing Light XL 3000 3M Dental Product Model 5530 BH. Se obține o compozită cu aspect alb, translucid, lucios.

Exemplul 3

Se realizează o compoziție a matricei organice din următorii componenți: Bis-GMA cu formula (B) 6,5 g, DMTEG 3,5 g, CQ 0,05 g, DMAEM 0,1 g și BHT 0,0065 g. Pentru obținerea amestecului de monomeri, se cântărește cantitatea de Bis-GMA cu formula (B), care se introduce într-un reactor de sticlă 1 de culoare neagră. Într-un alt reactor 2 se dizolvă cantitățile corespunzătoare de CQ, BHT și DMAEM în monomerul de diluție DMTEG, menținând sub agitare amestecul la temperatura camerei timp de 1 h. După dizolvarea completă a aditivilor, amestecul intermediar din reactorul 2 se transvazează în reactorul 1, peste amestecul de oligomeri Bis-GMA, 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 4

Se realizează o rășină compozită sub formă de pastă, prin dispersia uniformă a 7,5 g fază anorganică, obținută din 5,6 g cuarț silanizat și 1,9 g fluorapatită calcinată în 2,5 g amestec de monomeri obținut conform exemplului 3. Pasta de compozit se iradiază cu lumină vizibilă în domeniul 400...500 nm, timp de 40 s, folosind lampa stomatologică Curing Light XL 3000 3M Dental Product Model 5530 BH. Se obține o compozită cu aspect alb, translucid, lucios.

Exemplul 5

Se realizează o compoziție a matricei organice din următorii componenți: Bis-GMA cu formula (C) 6,5 g, DMTEG 3,5 g, CQ 0,05 g, DMAEM 0,1 g și BHT 0,0065 g. Pentru obținerea amestecului de monomeri, se cântărește cantitatea de Bis-GMA cu formula (C), care se introduce într-un reactor de sticlă 1 de culoare neagră. Într-un alt reactor 2 se dizolvă cantitățile corespunzătoare de CQ, BHT și DMAEM în monomerul de diluție DMTEG, menținând sub agitare amestecul la temperatura camerei timp de 1 h. După dizolvarea completă a aditivilor, amestecul intermediar din reactorul 2 se transvazează în reactorul 1, peste amestecul de oligomeri Bis-GMA, 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 6

Se realizează o rășină compozită sub formă de pastă, prin dispersia uniformă a 7,5 g fază anorganică obținută din 5,6 g cuarț silanizat și 1,9 g fluorapatită calcinată în 2,5 g amestec de monomeri obținut conform exemplului 5. Pasta de compozit se iradiază cu lumină vizibilă în domeniul 400...500 nm, timp de 40 s, folosind lampa stomatologică Curing Light XL 3000 3M Dental Product Model 5530 BH. Se obține o compozită cu aspect alb, translucid, lucios.

RO 127617 B1

1 **Exemplul 7**

3 Se realizează o compoziție a matricei organice din următorii componenți: Bis-GMA
5 cu formula (B) 7,5 g, DMTEG 2,5 g, CQ 0,05 g, DMAEM 0,1 g și BHT 0,0065 g. Pentru obți-
7 nerea amestecului de monomeri, se cântărește cantitatea de Bis-GMA cu formula (B), care
9 se introduce într-un reactor de sticlă 1 de culoare neagră. Într-un alt reactor 2 se dizolvă can-
11 titățile corespunzătoare de CQ, BHT și DMAEM în monomerul de diluție DMTEG, menținând
13 sub agitare amestecul la temperatura camerei timp de 1 h. După dizolvarea completă a
15 aditivilor, amestecul intermediar din reactorul 2 se transvazează în reactorul 1 peste ames-
17 tecul de oligomeri Bis-GMA, 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 8

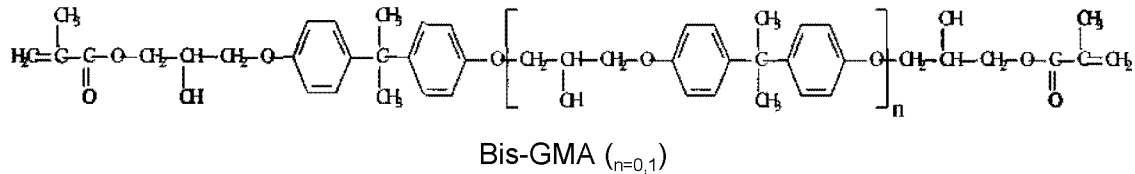
13 Se realizează o rășină compozită sub formă de pastă, prin dispersia uniformă a 3 g
15 fază anorganică, obținută din 2,5 g fluorapatită calcinată la 800°C, și 0,5 g ZnO în 7 g
17 amestec de monomeri obținut conform exemplului 7. Pasta de compozit se iradiază cu
lumină vizibilă în domeniul 400...500 nm, timp de 40 s, folosind lampa stomatologică Curing
Light XL 3000 3M.

Revendicări

1. Compoziție stomatologică pentru restaurare și profilaxia cariei, **caracterizată prin aceea că este constituită din:**

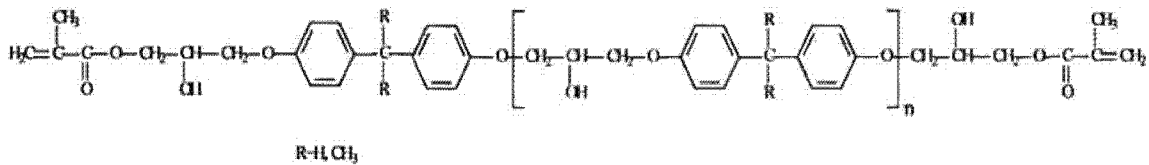
- faza organică 20...45% în greutate, formată din monomeri dimetacrilici, după cum urmează: 25...80% în greutate oligomeri pe bază de Bis-GMA de tip A, B sau C în care:

A are următoarea formulă structurală:



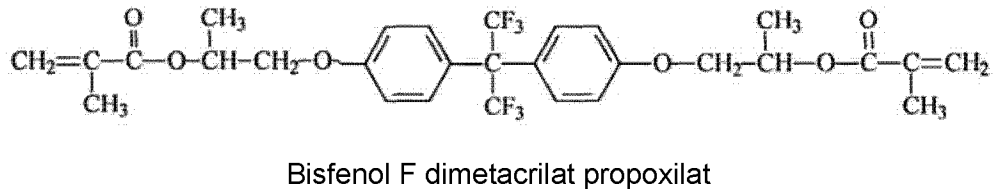
oligomerul dimetacrilic de tip Bis-GMA 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoxipropoxi)fenil]-propan și dimerul corespunzător de tip Bis-GMA (monomer 93%, dimer 7%);

B are următoarea formulă structurală:



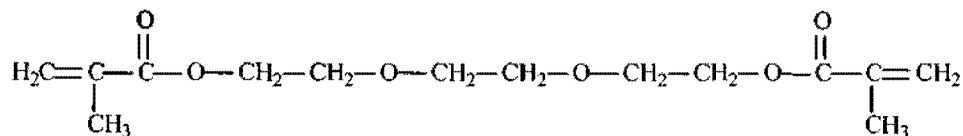
amestec de oligomeri dimetacrilici conținând monomeri de tip Bis-GMA 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoxipropoxi)fenil]-propan, bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoxipropoxi)fenil]-metan și dimerii corespunzători de tip Bis-GMA (monomer 93%, dimer 7%); și

C are următoarea formulă structurală:



în combinație cu 20...75% în greutate trienglicoldimetacrilat D având următoarea formulă structurală:

cu următorii aditivi: 0,5...2% dimetilaminometilmetacrilat (DMAEM) cu rol de accelerador de



polimerizare de tip amină, 0,5...1% camforchinonă (CQ) cu rol de fotoinițiator de polimerizare de tip chinonă, și (0,05...0,1% butilat hidroxitoluen (BHT) cu rol de inhibitor de polimerizare, și

- faza anorganică 20...80% în greutate, formată dintr-un amestec de 0...80% în greutate cuarț silanizat, cu dimensiunea particulelor cuprinsă în intervalul 0,1...10 μ, 0...40% în greutate nanoparticule de SiO₂ cu dimensiunea medie a particulelor de 0,04 μ, și 5...40% în greutate fluorapatită calcinată la 800°C.

RO 127617 B1

- 1 2. Compoziție stomatologică pentru restaurare și profilaxia cariei, conform re-
dicării 1, **caracterizată prin aceea că**, pentru profilaxia cariei dentare la copii, faza organică
3 este constituită din 45...80% BisGMA cu formula B definită în revendicarea 1, într-un raport
cu dimetacrilatul de trietilenglicol de 3/1, și 20...40% fază anorganică, formată din fluorapatită
5 calcinată la 800°C și ZnO într-un raport de 7/1.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 147/2016