



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01322

(22) Data de depozit: 06.12.2011

(41) Data publicării cererii:
30.09.2013 BOPI nr. 9/2013

(71) Solicitant:
• 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. PROFESOR 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.2, ET.4, AP.49, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;

• PETREA CELINA, ALEEA POARTA ALBĂ,
NR. 2-4, BL. 109, 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 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

(54) COMPOZIT DE RESTAURARE INDIRECTĂ CU
APLICABILITATE ÎN STOMATOLOGIE

(57) Rezumat:

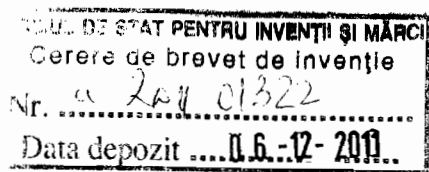
Invenția se referă la un compozit utilizat în stomatologie. Compozitul conform invenției este constituit dintr-o matrice organică, pe bază de monomeri foto-baro-termo-polimerizabili care includ monomeri dimetacrilici fluorurați și umpluturi anorganice hibride, radioopace,

constând din cuarț, sticlă pe bază de stronțiu și yterbiu, și fluorhidroxiapatită.

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Descriere

Compozitele pe baza de rasini diacrilice (dimetacrilice) au fost introduse in protetica stomatologica ca materiale de restaurare indirecta cu scopul de a contracara dezavantajele materialelor ceramice. Materialele ceramice confera proprietati optice adecvate protezei stomatologice, dar sunt fragile si grele, si prezinta rezistenta redusa la tractiune. De asemenea, acestea se pot fractura pierzandu-si integritatea structurala, sau pot sa conduca in timp la abrazia sau chiar fracturarea dintilor opusi.

Obiectivul prezentei inventii il constituie elaborarea unor noi compozitii de matrici organice constituite din amestecuri de monomeri foto-baro-termo-polimerizabili care includ monomeri dimetacrilici fluorurati si respectiv a unor noi compozitii de materiale compozite pe baza noilor matrici organice elaborate si a unor umpluturi anorganice hibride radioopace.

Polimerii cu continut de fluor in molecula sunt hidrofobi si prezinta o rezistenta crescuta la inmuiere intr-o gama mare de substante chimice. De asemenea, sunt rezistenti la microorganisme si la colorare, prezentand interes pentru domeniul stomatologiei. Prin prezenta fluorului in molecula, monomerii conduc la obtinerea unor compozite cu proprietati mecanice ridicate si de asemenea absorbtie de apa mica.

Prin tratamentul baro-termic aplicat ulterior iradierii materialului compozit cu lumina vizibila, se obtine o polimerizare avansata a monomerilor, conversia crescand considerabil, fapt care conduce in final la obtinerea unor restaurari cu proprietati fizico-mecanice superioare, grad de uzura redus, absorbtie si solubilitate in apa neglijabila si stabilitate fizico-chimica, dimensionala si mecanica indelungata.

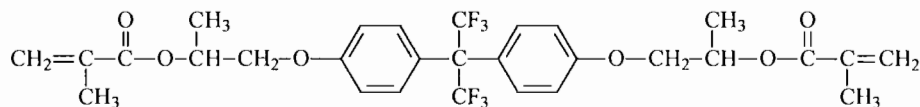
Noile compozite dimetacrilice sunt indicate pentru confectionarea placajului fizionomic la coroanele mixte metalo-polimerice, a coroanelor jacket, a inlay/onlay-urilor, a puntilor si coroanelor provizorii si respectiv pentru repararea unor fatete ceramice deteriorate

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este elaborarea unei formule optime a compozitiei de material compozit indirect, respectiv a matricei organice si a umpluturii hibride anorganice, in scopul obtinerii unui produs stomatologic cu proprietati superioare.

Compozitele stomatologice indirecte, conform inventiei, se prezinta sub forma unor paste foto-baro-termo-polimerizabile alcătuite dintr-o fază organică (20 - 50) % greutate si o umplutura anorganica hibrida radioopaca silanizata in proportie de (80-50)%.

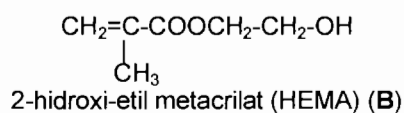
Conform prezentei inventii, matricea organica este constituita din derivatul fluorurat de Bis-GMA, reprezentat prin formula **A**, in proportie de 30-50% :

Legenda



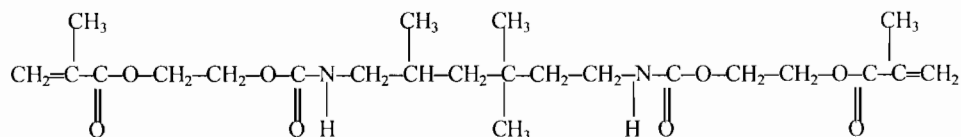
Bisfenol F dimetacrilat propoxilat (A)

si monomerul B in proportie de (20-55) % parti in greutate:



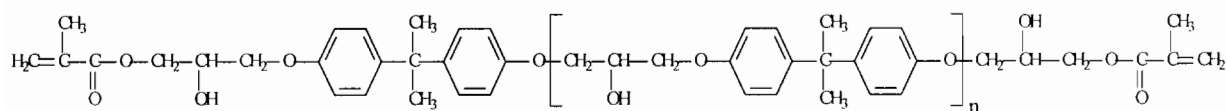
in amestec cu cel putin unul dintre monomerii de mai jos:

monomerul C in proportie de 15-30%



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

si/sau monomerul D in proportie de 15-30%



Bis-GMA (n=0,1)

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

Legu

Umplutura 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 sticla radioopacă pe baza de strontiu și iterbium cu dimensiunea medie a particulelor de 25 μm în proporție de (20 - 60) % greutate, la care se adaugă nanoparticule de fluorhidroxipatită calcinată la 800°C cu dimensiunea medie a particulelor 100 nm, în proporție de 10-30% greutate.

Procedeele 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.

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-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 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%, urmata de amestecarea cu monomerul A și apoi cu monomerul C și/sau monomerul D (aditivii sunt exprimați în procente de greutate față de amestecul de monomeri).

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

Sticla radioopacă, pe baza de oxizi de strontiu și iterbium, se obține prin metoda topirii convenționale. Materiile prime utilizate: cuarțul în proporție de 25-55%, alumina în proporție de 10-20%, oxidul de calciu în procent de 10-25%, oxidul de strontiu în procent de 10-20%, oxidul de iterbium în procent de 5-10%, hidroxipatită în procent de 5-10%, și eutecticul de fluoruri de NaF, CaF₂ și AlF₃ în procent de 5-10%. Amestecul de materii prime, mai puțin eutecticul de fluoruri se topesc la temperatura de 1380°C. Topiturile obținute se imersează în apa rece. Fritele obținute se usucă și se supun procesului de macinare, într-o moară cu bile. Eutecticul de fluoruri se obține în prealabil prin topire la temperatura de topire de 840°C, timp de 30-40 minute, fritare în apa rece și macinare. Pulberea de sticlă obținută se silanizează cu silan A-174.

Pentru realizarea pulberii de fluorhidroxipatită se introduc într-un recipient de plastic 40% hidroxipatită netratată termic și 60 % soluție fluorura de calciu 0,4 % greutate. Se lucrează pe baie de apă, menținând temperatura la 50°C. Se adaugă soluție HNO₃ (1:1) pentru atingerea pH de 2,4 până la dizolvarea pulberii. Se adaugă în picături, agitând continuu soluție 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 încă cinci zile. Se trece apoi la filtrarea amestecului în vid, urmata de trei spalări cu apă distilată până la pH 7,4 după care se introduce în etuva pentru uscare, la 120°C timp de patru ore. Pulberea astfel obținută se tratează termic la 400°C timp de 2 ore și 800°C timp de 2 ore.

Lilayiu

În final se obțin variantele de umpluturi hibride prin amestecarea cuarțului silanizat cu sticla radioopacă silanizată și fluorohidroxiapatita.

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

Pentru obținerea restaurării dentare indirecte, pasta de compozit se expune inițial la o radiație vizibilă în domeniul 400-500 nm, timp de 30 secunde, sub folie de polietilenă. Radiația în vizibil este generată de o lampă stomatologică. După întărirea prin iradiere în vizibil, materialul compozit este supus tratamentului baro-termic, într-o unitate de tratare, la o temperatură 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 de uzură.

Exemplul 1:

Se realizează o compoziție a matricii organice din următorii componente: Bisfenol F dimetacrilat propoxilat 50%, HEMA 48,335%, CQ 0,5%, E-4-DMAB 1%, BHT 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) 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 amestecul la temperatura camerei timp de 1 oră. 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 ore, 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 strontiu și iterbium în proporție de 40% și fluorohidroxiapatita, 20%. Sticla este sintetizată prin metoda convențională de topire, componentele ce intră în compoziția sticlei sunt în proporțiile: cuarț 40%, alumina 15%, oxid de calciu 15%, oxid de strontiu 15%, oxid de iterbium 5%, hidroxilapatita 5%, și eutectic de fluoruri NaF, CaF₂ și AlF₃ în procent de 5%.

Exemplul 3

Se formulează un compozit sub formă de monopasta prin dispersia uniformă a umpluturii anorganice hibride în proporție de 80% cu compoziția prezentată la exemplul 2, în amestecul de monomeri cu compoziția aratăată la exemplul 1, în proporție de 20%. Pasta de compozit se iradiază cu lumina vizibilă în domeniul 400-500 nm, timp de 40 secunde, folosind lampa stomatologică Optilux, iar apoi se supune la tratamentul baro-termic într-o unitate de tratare la

Lea

temperatura de 135⁰C si presiunea de 60 p.s.i. timp de 20 min. Gradul de conversie a monomerilor in compozitul intarit prin fotopolimerizare a fost de 68,5%, iar in urma aplicarii tratamentului baro-termic, gradul de conversie a crescut la 82%. Monomerul rezidual extras in cloroform, la fierbere, a scazut de la 0,63% dupa fotopolimerizare la 0,15% dupa tratamentul baro-termic (% greutate raportate la greutatea compozitului). Rezistenta la incovoiere in 3 puncte dupa tratamentul baro-termic a fost de 113 MPa.

Exemplul 4

Se realizeaza o compozitie a matricei organice din urmatoorii componentii: Bisfenol F dimetacrilat propoxilat 30%, Bis-GMA_{0,1} 25%, HEMA 42,335%, CQ 0,5%, E-4-DMAB 1%, DMAEM 1%, BHT 0,065%, Chimassorb 81, 0,1%. Pentru obtinerea amestecului de monomeri se procedeaza ca la exemplul 1.

Exemplul 5

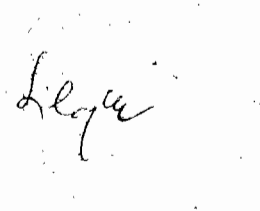
Se prepara un compozit ca la exemplul 3, folosind matricea de la exemplul 4. Gradul de conversie a monomerilor din compozitul intarit prin fotopolimerizare a fost de 65%, iar in urma aplicarii tratamentului baro-termic, gradul de conversie a crescut la 80%. Monomerul rezidual extras in cloroform, la fierbere, a scazut de la 0,7% dupa fotopolimerizare la 0,09% dupa tratamentul baro-termic (% greutate raportat la compozit). Rezistenta la incovoiere in 3 puncte dupa tratamentul baro-termic a fost de 110 Mpa.

Exemplul 6

Se realizeaza o compozitie a matricei organice din urmatoorii componentii: Bisfenol F dimetacrilat propoxilat 30%, UDMA 15%, Bis-GMA_{0,1} 15%, HEMA 38,335%, CQ 0,5%, DMAEM 1%, BHT 0,065%, Chimassorb 81, 0,1%. Pentru obtinerea amestecului de monomeri se procedeaza ca la exemplul 1.

Exemplul 7

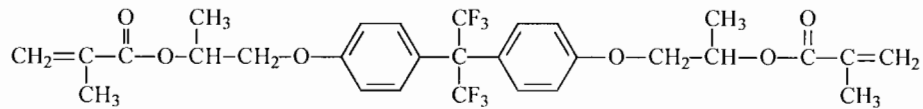
Se prepara un compozit ca la exemplul 3, folosind matricea de la exemplul 4. Gradul de conversie a monomerilor din compozitul intarit prin fotopolimerizare a fost de 71%, iar in urma aplicarii tratamentului baro-termic, gradul de conversie a crescut la 86%. Monomerul rezidual extras in cloroform, la fierbere, a scazut de la 0,29% dupa fotopolimerizare la 0,03% dupa tratamentul baro-termic (% greutate raportat la compozit). Rezistenta la incovoiere in trei puncte dupa tratamentul baro-termic a fost de 115 Mpa.



REVICENDICARI

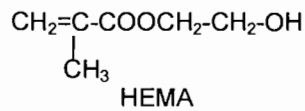
1. O compozitie de matrice organica pe baza de derivat fluorurat de Bis-GMA, **caracterizata prin aceea ca** este constituita din:

Bisfenol F dimetacrilat propoxilat in proportie de 30-50% :



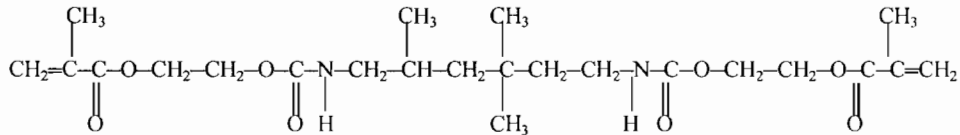
Bisfenol F dimetacrilat propoxilat

si 2-hidroxi-etil-metacrilat in proportie de 20-55 % parti in greutate:



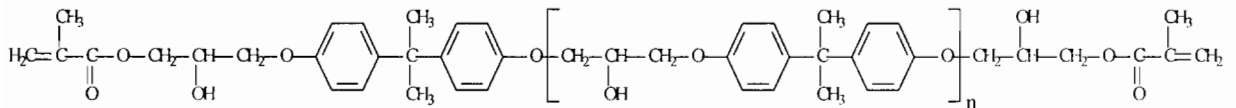
in amestec cu cel putin unul dintre monomerii de mai jos:

1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexan, in proportie de 15-30%



UEDMA

si/sau amestec de oligomeri dimetacrilici de tip Bis-GMA (2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropoxi)fenil]propan 93 % și dimerul corespunzător 7 %) in proportie de 15-30%



Bis-GMA_(n=0,1)

Legu

si respectiv urmatoarii aditivi: *acceleratorul de polimerizare* de tip amină (4-etil dimetilaminobenzoat E-4-DMAB) si /sau dietilaminoetil metacrilat DMAEM) in proportie de 0,5 - 2 %; *fotoinițiatorul de polimerizare* de tip chinonă (camforchinonă, CQ) în proporție de 0,5 - 1 % , *inhibitorul de polimerizare* (butilat hidroxitoluen BHT) în proporție de 0,05 - 0,1 % , si *stabilizatorul UV* (2-hidroxi-4n-octoxi-benzofenona Chimassorb 81) in proportie de 0,1% (aditivii sunt exprimatii in procente de greutate fata de amestecul de monomeri).

2. O compozitie de sticla radioopaca **caracterizata prin aceea ca** este constituita din cuarț in proportie de 25-55%, alumina in proportie de 10-20%, oxidul de calciu in procent de 10-25%, oxidul de strontiu in procent de 10-20%, oxidul de iterbiu in procent de 5-10%, hidroxilapatita in procent de 5-10%, si eutecticul de fluoruri de NaF, CaF₂ si AlF₃ in procent de 5-10%.

3. Compozit de restaurare indirecta, sub forma de pasta, **caracterizat prin aceea** ca este constituit din 20-50% matrice organica definita in revendicarea 1si 50-80% umplutura hibrida anorganica care contine la randul ei cuarț silanizat cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 0,1 și 10μm in proportie 20 - 60 % greutate si sticla radioopaca pe baza de strontiu si iterbiu cu dimensiunea medie a particulelor de 25 μm in proportie de 20 - 60 % greutate, la care se adauga nanoparticule de fluorohidroxiapatita calcinată la 800°C cu dimensiunea medie a particulelor 100 nm, in proportie de 10-30% greutate.

