



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00141**

(22) Data de depozit: **21/02/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2019** BOPI nr. **7/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**30/10/2015** BOPI nr. **10/2015**

(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 NADAȘEL NR. 52,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **BURUIANA TINCA, BD. INDEPENDENȚEI  
NR. 11,BL. A1-4, SC. C, AP. 11, IAȘI, IS,  
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;**

• **SAROSI CODRUȚA LIANA,  
STR. GURGHIIULUI NR. 4,BL. 03, SC. II,  
ET. 1, AP. 25, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **FURTOS GABRIEL, STR.PRINCIPALĂ  
NR.108, SAT POPEȘTI, BH, RO;**  
• **BOBOIA STANCA, STR.LIBERTĂȚII NR.4,  
AP.15, TURDA, CJ, RO;**  
• **HODISAN IOANA, STR. CLUJULUI  
NR. 236/A, ORADEA, BH, RO;**  
• **COLCERIU BURTEA ADELA LOREDANA,  
STR. AZUGA NR. 2, SC. II, AP. 25,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **DADARLAT DORIN NICOLAE,  
STR. ȘTEFAN MORA NR. 2, BL. T1, AP. 16,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **STREZA MIHAELA, ALEEA MICUS NR. 3,  
BL. D12, AP. 27, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **AGAPESCU CAMELIA,  
ALEEA ION AGARBICEANU NR. 15,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 123439 B1; RO 122833 B1**

(54) **SISTEM ADEZIV CU UTILIZARE ÎN STOMATOLOGIA  
RESTAURATIVĂ ÎN COMBINAȚIE CU MATERIALE  
DIN CLASELE GIOMERILOR, COMPOZITELOR  
ȘI CIMENTURILOR IONOMERE FOTOPOLIMERIZABILE**



# RO 130609 B1

1           Invenția se referă la un sistem adeziv multicomponent constituit dintr-un agent de  
2 gravare pe bază de acid fosforic, o compoziție de primer fotopolimerizabil pe bază de acizi  
3 polialchenoici grefați cu grupări polimerizabile și o compoziție de bonding (adeziv șarjat propriu-  
4 zis) pe bază de umplutură hibridă constituită din fluorapatită, sticlă bioactivă și o matrice  
5 organică fotopolimerizabilă bazată pe monomeri metacrilici. Sistemul adeziv conform invenției  
6 are aplicabilitate în stomatologia restaurărilor adezive, putând fi utilizat în restaurările cu  
7 materiale compozite, compomeri, giomeri și cimenturi ionomere modificate cu rășini.

8           Deoarece materialele stomatologice restaurative bazate pe rășini actuale se prezintă  
9 sub forma unor paste vâscoase care nu aderă suficient la suprafețele țesuturilor dure dentare,  
10 pentru realizarea unei legături corespunzătoare cu suprafețele smalțului și dentinei, se aplică  
11 sisteme adezive cu viscozitate mică înainte de modelarea materialului de restaurare în cavitate.

12           Mecanismul de bază prin care se formează legătura la smalț sau dentină este în esență  
13 un proces de schimb care implică înlocuirea mineralelor îndepărtate în prealabil de la suprafața  
14 țesuturilor dure dentare cu monomerii dimetacrilici din rășină adezivă. În momentul polimerizării  
15 monomerilor, se formează un polimer tridimensional care rămâne fixat micromecanic în  
16 porozitățile create la suprafața smalțului și dentinei.

17           În general, aplicarea unui sistem adeziv implică trei etape (pași):

18           1. Etapa de condiționare - care constă în gravajul acid al țesuturilor dentare și are ca  
19 scop îndepărtarea reziduurilor de la suprafață, demineralizarea smalțului și a dentinei, formarea  
20 microretentivităților și lărgirea canaliculelor dentinare cu mărirea suprafeței de contact.

21           2. Etapa de aplicare a primerului - care are ca scop transformarea stratului hidrofil de  
22 la suprafața dentinei într-un strat hidrofob și, în caz ideal, formarea unei legături chimice cu  
23 țesuturile dure dentare.

24           3. Etapa de aplicare a adezivului propriu-zis (bonding), cu viscozitate mică - în care  
25 adezivul lichid curge în porii și cavitățile aderentului, iar în momentul întăririi, rămâne ancorat  
26 de suprafața țesutului dentar.

27           Etapa cheie în obținerea unei adeziuni superioare la țesuturile dentare este etapa de  
28 aplicare a primerului. Structura chimică a primerului este de mare importanță, de aceasta  
29 depinzând în mare parte obținerea și menținerea unei legături puternice între substraturile  
30 dentare și materialul de restaurare. Pentru a transforma substratul hidrofil al țesuturilor dentare  
31 într-un substrat hidrofob, primerul trebuie să conțină în molecula sa grupări care să reacționeze  
32 cu componentele din țesuturile dentare, formând o legătură chimică cu acestea și, de  
33 asemenea, duble legături polimerizabile (acrilice, metacrilice) hidrofobe disponibile pentru  
34 polimerizarea cu matricea organică din adeziv și materialul restaurativ.

35           Principalul neajuns al sistemelor adezive actuale este durata scurtă de viață *in vivo* a  
36 acestora. Eșecul restaurărilor adezive îl constituie în principal pierderea adaptării marginale la  
37 țesuturile dure dentare și apariția microinfiltrației marginale datorită contracției la polimerizare  
38 a rășinilor. Toate materialele dentare pe bază de rășini se contractă în momentul întăririi cu  
39 aproximativ 2...4%. Contractia la polimerizare induce un stres la nivelul interfeței țesut  
40 dentar/material de restaurare care poate conduce la ruperea legăturii adezive și, în final, la  
41 dislocarea restaurării (obturației).

42           Un alt factor care afectează durata de viață *in vivo* a materialelor folosite în restaurările  
43 adezive este hidroliza componentilor de la interfața țesut/material și eluarea ulterioară a  
44 produșilor rezultați. În consecință, stabilitatea hidrolitică a componentelor sistemului adeziv este  
45 de asemenea de mare importanță.

46           Plecând de la acestea, se impune crearea unor sisteme cu proprietăți adezive  
47 superioare care au capacitatea de a stabili o legătură durabilă între țesutul dentar și materialul  
de restaurare.

# RO 130609 B1

Brevetul **RO 123439 B1**, cu titlul "Sistem adeziv destinat adeziunii materialelor restaurative la țesuturile dure dentare, care cuprinde un agent de gravare acid, un primer de adeziune și un adeziv, și procedee de obținere a primerului de adeziune și a adezivului cuprinse în acest sistem", se referă la un sistem adeziv utilizat în stomatologie, care cuprinde: a) un primer de adeziune format dintr-un amestec de monomeri metacrilici, monomeri uretanici multifuncționali, cu grupe funcționale acide, alcool etilic sau acetonă, apă și un inițiator/accelerator de fotopolimerizare pe bază de camforchinonă/amină terțiară dimetacrilică; b) un adeziv format dintr-o fază organică, pe bază de monomeri uretanici acizi, și o fază anorganică, formată din nanoparticule de hidroxiapatită și/sau  $\text{SiO}_2$ , și inițiator de fotopolimerizare pe bază de camforchinonă/amină terțiară dimetacrilică. Sistemul adeziv prezintă o adeziune ridicată și stabilă în timp la dentină.

Brevetul **RO 122833 B1**, cu titlul "Material compozit pe bază de nanoumplutură, destinat restaurărilor dentare fizionomice, și procedeu de obținere a acestuia", se referă la un material compozit pe bază de nanoumplutură, destinat restaurărilor dentare fizionomice, care este constituit din: 15...60% matrice organică formată dintr-un amestec de oligomeri conținând 83 mol% monomer-2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoxipropoxi)fenil]-propan, 16 mol% dimer 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoxipropoxi)fenil]-propan și 1 mol% trimer 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoxipropoxi)fenil]-propan, 25...75% diemetilacrilat de trietilenglicol, 25...75% 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxicarbonilamino)-2,4,4-trimetilhexan, 0,1...0,7% fotoinițiator de polimerizare de tip chinonă, 0,1...2% dimetilaminoetil metacrilat, 0,02...0,1% butilat hidroxitoluen, 0,05...0,25% stabilizator UV și 15...85% fază anorganică formată prin silanizarea unui amestec de 60...90% sticlă de Ba, silice coloidală în proporție de 10...40%, și 10...40% nanoumplutură  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , rapoartele fiind exprimate în greutate.

Sistemul adeziv în trei pași conform prezentei invenții se deosebește în principal de sistemul descris în brevetul **RO 123439 B1** prin aceea că în compoziția primerului, în locul monomerilor uretanici multifuncționali cu grupări acide, se folosesc acizi polialchenoici cu masa moleculară relativ mare ( $M_w \sim 25000$ ), care, la aceeași cantitate de substanță, conțin un număr mult mai mare de grupări acide carboxil, capabile de a se lega de substratul dentar. Acizii polialchenoici sunt considerați singurele materiale care autoaderă (aderă intrinsec) la țesuturile dentare. Legătura chimică se stabilește prin interacțiunea ionică a grupărilor carboxil din acidul polialchenoic cu ionii de calciu din hidroxiapatita care rămâne atașată de fibrele de colagen. Sărurile de calciu ale acozilor polialchenoici sunt foarte puțin solubile, deci prezintă un potențial adecvat de legare chimică la țesuturile în care hidroxiapatita reprezintă componentul majoritar.

Avantajele ce derivă din folosirea acizilor polialchenoici în compoziția primerului sunt obținerea unei adeziuni, la smalț și dentină, îmbunătățite și o biocompatibilitate superioară datorită lipsei prezenței monomerului rezidual, care rezultă în momentul polimerizării monomerilor uretanici.

Compoziția bondingului din sistemul adeziv conform invenției se deosebește de compoziția materialului compozit cu nanoumplutura descrisă în brevetul **RO 122833 B1**, în principal prin componentele constituente ale fazei anorganice, și anume fluorapatita și sticla activă aparținând sistemului  $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Avantajul folosirii sticlei pe bază de  $\text{BaF}_2$  în compoziția bondingului este creșterea cantității de ioni fluorură eliberată din material, ceea ce conduce la prevenirea formării cariilor secundare prin formarea fluorapatitei și la remineralizarea țesuturilor dentare, în timp ce folosirea fluorapatitei în compoziția bondingului conduce la creșterea proprietăților mecanice ale acestuia.

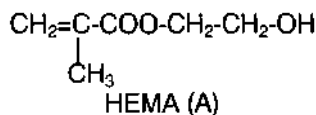
# RO 130609 B1

1 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este elaborarea unui sistem adeziv destinat  
2 stabilirii unei legături puternice și durabile între țesuturile dure dentare (smalt, dentină) și  
3 materialele de restaurare stomatologice pe bază de rășini din clasele giomerilor, compomerilor,  
4 compozitelor și cimenturilor ionomere fotopolimerizabile, cu mecanism dublu de legare la  
5 țesuturile dentare prin legătură micromecanică și chimică. Conform invenției, sistemul adeziv  
6 conține un primer fotopolimerizabil care, în momentul aplicării, formează o legătură chimică cu  
7 substratul dentar și care, după polimerizare, se prezintă sub forma unui gel relativ elastic.  
8 Datorită consistenței sale, primerul are capacitatea de a etanșa suprafețele țesuturilor dentare  
9 și de a prelua din stresul resimțit la interfață. Totodată, datorită polimerizării incomplete a  
10 acestuia, dublele legături rămase nereacționate vor polimeriza în momentul fotopolimerizării  
11 bondingului, realizându-se astfel legătura chimică între straturile de materiale ce se aplică  
12 succesiv.

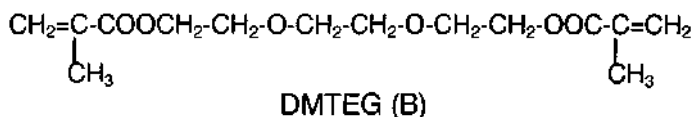
13 Sistemul adeziv multicomponent utilizat în stomatologia restaurativă, pe bază de agent  
14 de gravare, un primer și un adeziv conform invenției, este constituit dintr-un agent de gravare  
15 pe bază de soluție apoasă de acid fosforic 37%, o compoziție de primer pe bază de acizi  
16 polialchenoici grețați cu grupări polimerizabile și o compoziție de adeziv șarjat, sistem prin care  
17 se obține o legătură durabilă între țesutul dentar și materialul de restaurare fără reziduu de  
18 monomeri nereacționați.

19 În sistemul adeziv multicomponent conform invenției, compoziția de primer pe bază de  
20 acizi polialchenoici grețați cu grupări polimerizabile este constituită din:

21 a) 20...40% monomer 2-hidroxi-etil metacrilat, cu formula A:



22 b) 5...20% monomer dimetacrilat de trietilenglicol, cu formula B:

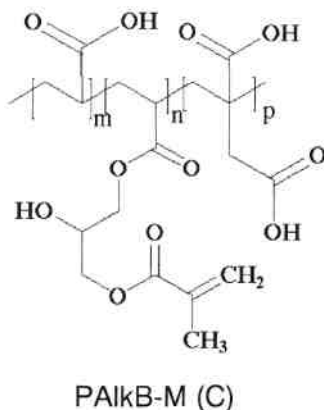


23 c) 10...30% apă;

24 d) 5...10% acetonă;

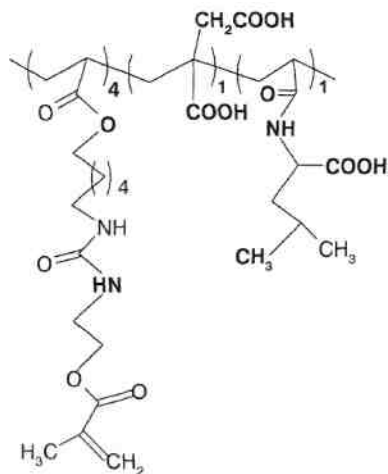
25 e) 10...50% cel puțin un component ales dintre:

26 - copolimer binar poli(acid acrilic-co-acid itaconic), raport molar acid acrilic/acid  
27 itaconic 8:1, modificat cu grupări metacrilice, cu formula C:



# RO 130609 B1

- copolimer ternar pe bază de acid acrilic, acid itaconic și N-acriloil leucină, raport molar 4:1:1, modificat cu grupări metacrilice, cu formula D:



PAIkT-M (D)

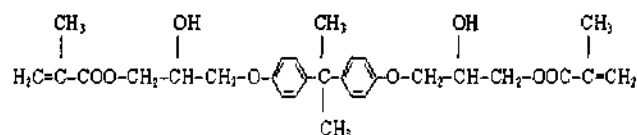
f) aditivi: 0,3...3% accelerator de polimerizare, de preferință clorură de difenil iodoni, 0,1...1% fotoinițiator de polimerizare de tip chinonă, de preferință camforchinonă, 0,05...0,15% inhibitor de polimerizare, de preferință butilat hidroxitoluen, cantitățile procentuale ale aditivilor fiind calculate față de amestecurile de monomeri, iar procentele fiind exprimate în greutate.

În sistemul adeziv multicomponent conform invenției, compoziția de adeziv șarjat este constituită din umplutură hibridă și o matrice organică bazată pe:

- a) 20...40% monomer 2-hidroxi-etil metacrilat, cu formula A;
- b) 20...40% monomer dimetacrilat de trietilenglicol, cu formula B;
- c) 20...60% cel puțin un component ales dintre:

- monomer Bis-GMA 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]-propan cu

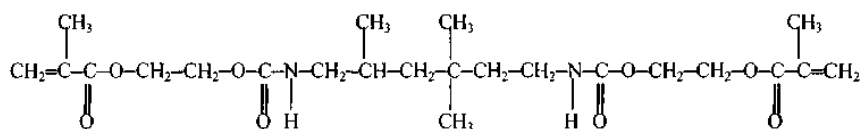
formula E:



Bis-GMA (E)

- monomer 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexan cu

formula F:



UEDMA (F)

d) aditivi: 0,1...2% accelerator de polimerizare de tip amină, de preferință dimetil-aminoetil metacrilat sau etil 4-dimetilamino benzoat; 0,1...2,5% fotoinițiator de polimerizare de tip chinonă, de preferință camforchinona; 0,05...0,15% inhibitor de polimerizare, de preferință butilat hidroxitoluen, cantitățile procentuale ale aditivilor fiind calculate față de amestecurile de monomeri, iar procentele fiind exprimate în greutate.

# RO 130609 B1

1 Într-o formă preferată, în sistemul adeziv multicomponent conform invenției, compoziția  
de umplură hibridă este constituită din 5...10% fluorapatită cu dimensiunea cristalitelor de  
3 50...150 nm și 5...10% sticlă bioactivă aparținând sistemului oxidic  $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  cu  
dimensiunea particulelor de 1...5  $\mu\text{m}$ , sticla bioactivă conținând 36...45%  $\text{SiO}_2$ , 27...31%  $\text{BaF}_2$ ,  
5 14...17%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 14...16%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , procentele fiind exprimate în greutate.

Conform invenției, sistemul adeziv propus este un sistem adeziv în trei pași, constituit  
7 dintr-un agent de gravare, primer pe bază de acizi polialchenoici modificați cu grupări poli-  
merizabile și un bonding sarjat cu o umplură hibridă pe bază de sticlă activă și fluorapatită  
9 (adezivul propriu-zis), raportul dintre agentul de gravare și primer fiind de 1:2, iar raportul dintre  
primer și bonding de 1...3.

11 Ca agent de gravare se folosește soluția apoasă de acid fosforic 37%.

13 Acizii polialchenoici (folosiți în cimenturile ionomere) sunt considerați singurele materiale  
care autoaderă (aderă intrinsec) la țesuturile dentare. Legătura chimică se stabilește prin  
interacțiunea ionică a grupărilor carboxil din acidul polialchenoic cu ionii de calciu din hidroxi-  
15 apatita care rămâne atașată de fibrele de colagen. Sărurile de calciu ale acizilor polialchenoici  
sunt foarte puțin solubile, deci prezintă un potențial adecvat de legare chimică la țesuturile în  
17 care hidroxiapatita reprezintă componentul majoritar.

19 Primerul propus în prezenta invenție are drept componentă principală un acid poli-  
alchenoic modificat cu grupări polimerizabile (sau un amestec de astfel de substanțe), alături  
de 2-hidroxiethyl metacrilat (HEMA), apă, solvenți (etanol sau acetonă) și inițiatori de poli-  
21 merizare.

23 Pe lângă fixarea micromecanică pe care o asigură, primerul va conduce la formarea unei  
legături chimice cu țesuturile dentare datorită grupărilor carboxilice din structura acizilor  
25 polialchenoici modificați prin care aceștia vor reacționa cu ionii de calciu din hidroxiapatita  
conținută în țesuturile dure dentare. Pe de altă parte, datorită grupărilor metacrilice grefate pe  
lanțul polimeric, vor polimeriza cu grupările metacrilice din bonding și materialul de restaurare  
27 adeziv, formând o legătură chimică cu aceștia, conducând în final la formarea unei rețele  
polimerice covalente unice primer/bonding/material de restaurare.

29 În cele ce urmează, se descrie metoda de preparare a primerului, conform prezentei  
invenții. Într-un balon cu fund rotund prevăzut cu agitator, condensator de reflux și pâlnie de  
31 picurare se introduc acizii polialchenoici modificați (PAIkb-M/PAIkT-M) în cantitățile stabilite,  
peste care se adaugă monomerul HEMA, în care a fost dizolvat în prealabil sistemul de inițiere  
33 fotochimic: acceleratorul de polimerizare, fotoinițiatorul de polimerizare și inhibitorul de  
polimerizare. Amestecul se agită la 40°C timp de 30 min. Apoi, peste amestec se introduce  
35 treptat apa, dozată din pâlnia de picurare, iar amestecul se agită până la completa dizolvare a  
acizilor polialchenoici. După aproximativ 1 h, se dozează monomerul DMTEG, sub continuă  
37 agitare timp de încă 1 h, iar în final se adaugă acetona.

Bondingul (adezivul propriu-zis) conform prezentei invenții poate fi neșarjat, compus  
39 numai din matricea organică (monomeri fotopolimerizabili) sau șarjat, care, pe lângă faza  
organică, ar conține și o umplură hibridă formată din nanofluorapatită și particule de sticlă  
41 bioactivă.

43 Metoda de preparare a bondingului neșarjat (a matricii organice din bondingul șarjat),  
conform prezentei invenții, se realizează într-o instalație similară cu cea descrisă la prepararea  
primerului. În balonul cu fund rotund prevăzut cu agitator, condensator de reflux și pâlnie de  
45 picurare se introduc monomerii Bis-GMA (E)/UEDMA (F) în cantitățile stabilite, peste care se  
adaugă monomerul HEMA, în care a fost dizolvat în prealabil sistemul de inițiere fotochimic: acce-  
47 leratorul, fotoinițiatorul și inhibitorul de polimerizare. Amestecul se agită la 40°C timp de aproxi-  
mativ 1 h, după care se dozează monomerul DMTEG, sub continuă agitare timp de încă 1 h.

# RO 130609 B1

Pentru obținerea bondingului șarjat, în matricea organică se dispersează umplutura hibridă formată din fluorapatită cu dimensiunea cristalitelor cuprinsă între 50...150 nm în proporție 5...10% (procente de greutate) și sticlă bioactivă aparținând sistemului oxidic  $\text{SiO}_2$ - $\text{BaF}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu dimensiunea particulelor cuprinse între 1...5  $\mu\text{m}$ , în proporție de 5...10% (procente de greutate). Sticla bioactivă conține 36...45% părți în greutate  $\text{SiO}_2$ , între 27 și 31% părți în greutate  $\text{BaF}_2$ , între 14 și 17% părți în greutate  $\text{B}_2\text{O}_3$ , și între 14 și 16% părți în greutate  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sticla bioactivă se obține din materiile prime corespunzătoare, de puritate peste 99%, prin metoda topirii convenționale, la 1160°C. După topire, masa vitroasă se toarnă în apă rece, se usucă, se macină, și se sitează. Pentru o mai bună compatibilitate cu matricea organică, sticla bioactivă se silanizează cu silan A-174. Matricea organică se introduce într-un mojar mecanic, se adaugă fluorapatita și se amestecă timp de 30 min. Peste amestecul omogen se adaugă particulele de sticlă bioactivă și se amestecă încă 1 h.

Atât primerul, cât și bondingul se păstrează în recipiente de culoare neagră, pentru a fi protejate de lumina vizibilă. Pentru obținerea materialelor întărite, primerul și bondingul se expun la o radiație vizibilă în domeniul 400...500 nm, timp de 40 s. Radiația în vizibil este generată de o lampă stomatologică.

Se dau, în continuare, 5 exemple de realizare a invenției: 17

## **Exemplul 1: Adezivul 1**

Agent de gravare: Soluția apoasă de acid fosforic 37%. 19

Primerul 1:

În balonul cu fund rotund, prevăzut cu agitator, condensator de reflux și pâlnie de picurare se introduc 3 g PAIKB-M peste care se adaugă 3,2 g HEMA, în care a fost dizolvat în prealabil sistemul de inițiere fotochimic: 0,05 g CQ, 0,3 g CDFI și 0,001 g BHT. Amestecul se omogenizează timp de aproximativ 30 min la 40°C. Apoi, peste amestec se introduc 2 g apă și se continuă agitarea până la dizolvarea completă a PAIKB-M. După aproximativ 1 h, se introduc 1,2 g DMTEG, iar în final se adaugă 0,6 g acetonă. 21 23 25

Bondingul 1: 27

În balonul cu fund rotund se introduc 6 g monomer Bis-GMA, peste care se adaugă 2 g monomer HEMA, în care a fost dizolvat în prealabil sistemul de inițiere fotochimic: 0,05 g CQ, 0,1 g DMAEM, și 0,001 g BHT. Amestecul se agită la 40°C timp de aproximativ 1 h, după care se dozează 2 g DMTEG, sub continuă agitare timp de încă 1 h. 29 31

## **Exemplul 2: Adezivul 2**

Agent de gravare: Soluția apoasă de acid fosforic 37%. 33

Primerul 2:

În balonul cu fund rotund, prevăzut cu agitator, condensator de reflux și pâlnie de picurare, se introduc 3 g PAIKT-M, peste care se adaugă 3,2 g HEMA, în care a fost dizolvat în prealabil sistemul de inițiere fotochimic: 0,05 g CQ, 0,3 g CDFI și 0,001 g BHT. Amestecul se omogenizează timp de aproximativ 30 min la 40°C. Apoi, peste amestec se introduc 2 g apă și se continuă agitarea până la dizolvarea completă a PAIKB-M. După aproximativ 1 h, se introduc 1,2 g DMTEG, iar în final se adaugă 0,6 g acetonă. 35 37 39

Bondingul 2: 41

În balonul cu fund rotund se introduc 3 g monomer Bis-GMA și 3 g monomer UEDMA, peste care se adaugă 2 g monomer HEMA, în care a fost dizolvat în prealabil sistemul de inițiere fotochimic: 0,05 g CQ, 0,1 g DMAEM, și 0,001 g BHT. Amestecul se agita la 40°C timp de aproximativ 1 h, după care se dozează 2 g DMTEG, sub continuă agitare timp de încă 1 h. 43 45

# RO 130609 B1

1           **Exemplul 3:** Adezivul 3

Agent de gravare Soluția apoasă de acid fosforic 37%.

3           Primerul 3: identic cu primerul 1.

Bondingul 3:

5           Matricea organică identică cu bondingul 1 se introduce într-un mojar mecanic, se  
adaugă 1,5 g fluorapatită și se amestecă timp de 30 min. Peste amestecul omogen se adaugă  
7           1,5 g sticlă bioactivă și se amestecă încă 1 h.

**Exemplul 4:** Adezivul 4

9           Agent de gravare: Soluția apoasă de acid fosforic 37%.

Primerul 3: identic cu primerul 2.

11          Bondingul 4:

13          Matricea organică identică cu bondingul 2 se introduce într-un mojar mecanic, se  
adaugă 1 g fluorapatită și se amestecă timp de 30 min. Peste amestecul omogen se adaugă  
15          1,5 g sticla bioactivă și se amestecă încă 1 h.

15          **Exemplul 5:** Adezivul 5

Agent de gravare: Soluția apoasă de acid fosforic 37%.

17          Primerul 5:

19          În balonul cu fund rotund, prevăzut cu agitator, condensator de reflux și pâlnie de  
picurare se introduc 1,5 g PAIB-M și 1,5 g PAIKT-M peste care se adaugă 3,2 g HEMA, în care  
a fost dizolvat în prealabil sistemul de inițiere fotochimic: 0,05 g CQ, 0,3 g CDFI și 0,001 g BHT.  
21          Amestecul se omogenizează timp de aproximativ 30 min la 40°C. Apoi, peste amestec se  
introduc 2 g apă și se continuă agitarea până la dizolvarea completă a PAIB-M. După  
23          aproximativ 1 h, se introduc 1,2 g DMTEG, iar în final se adaugă 0,6 g acetonă.

Bondingul 5: identic cu bondingul 4.



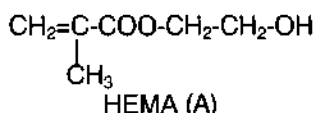
# RO 130609 B1

## Revendicări

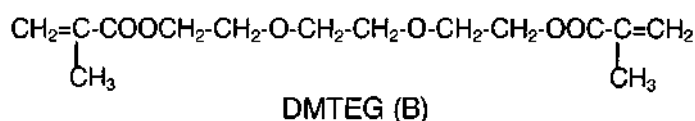
1. Sistem adeziv multicomponent utilizat în stomatologia restaurativă, pe bază de agent de gravare, un primer și un adeziv, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-un agent de gravare pe bază de soluție apoasă de acid fosforic 37%, o compoziție de primer pe bază de acizi polialchenoici grețați cu grupări polimerizabile și o compoziție de adeziv șarjat, sistem prin care se obține o legătură durabilă între țesutul dentar și materialul de restaurare fără reziduu de monomeri nereacționați.

2. Sistem adeziv multicomponent, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** respectiva compoziție de primer pe bază de acizi polialchenoici grețați cu grupări polimerizabile este constituită din:

a) 20...40% monomer 2-hidroxi-etil metacrilat, cu formula A:



b) 5...20% monomer dimetacrilat de trietilenglicol, cu formula B:

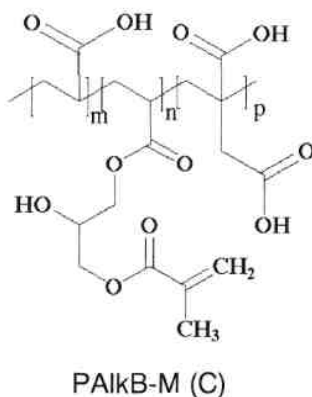


c) 10...30% apă;

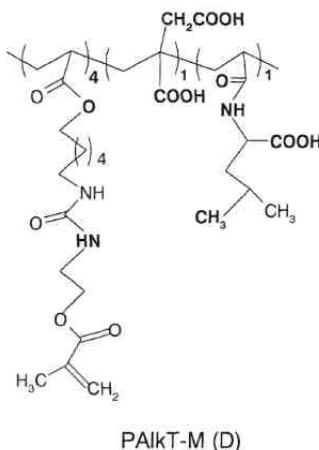
d) 5...10% acetonă;

e) 10...50% cel puțin un component ales dintre:

- copolimer binar poli(acid acrilic-co-acid itaonic), raport molar acid acrilic/acid itaonic 8:1, modificat cu grupări metacrilice, cu formula C:



- copolimer ternar pe bază de acid acrilic, acid itaonic și N-acriiloil leucină, raport molar 4:1:1, modificat cu grupări metacrilice, cu formula D:



# RO 130609 B1

1 f) aditivi: 0,3...3% accelerator de polimerizare, de preferință clorură de difenil iodoni,  
0,1...1% fotoinițiator de polimerizare de tip chinonă, de preferință camforchinonă, 0,05...0,15%  
3 inhibitor de polimerizare, de preferință butilat hidroxitoluen, cantitățile procentuale ale aditivilor  
fiind calculate față de amestecurile de monomeri, iar procentele fiind exprimate în greutate.

5 3. Sistem adeziv multicomponent, conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că**  
respectiva compoziție de adeziv șarjat este constituită din umplutură hibridă și o matrice  
7 organică bazată pe:

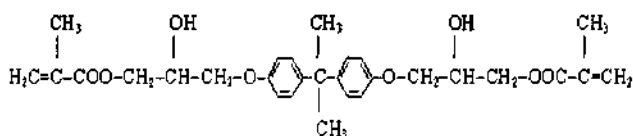
a) 20...40% monomer 2-hidroxi-etil metacrilat, cu formula A;

9 b) 20...40% monomer dimetacrilat de trietilenglicol, cu formula B;

c) 20...60% cel puțin un component ales dintre:

11 - monomer Bis-GMA 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]-propan cu

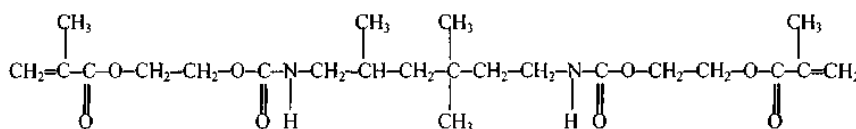
formula E:



Bis-GMA (E)

19 - monomer 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexan cu

formula F:



UEDMA (F)

27 d) aditivi: 0,1...2% accelerator de polimerizare de tip amină, de preferință dimeti-  
laminoetil metacrilat sau etil 4-dimetilamino benzoat; 0,1...2,5% fotoinițiator de polimerizare de  
29 tip chinonă, de preferință camforchinonă; 0,05...0,15% inhibitor de polimerizare de preferință  
butilat hidroxitoluen, cantitățile procentuale ale aditivilor fiind calculate față de amestecurile de  
31 monomeri, iar procentele fiind exprimate în greutate.

33 4. Sistem adeziv multicomponent, conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că**  
respectiva compoziție de umplutură hibridă este constituită din 5...10% fluorapatită cu  
dimensiunea cristalitelor de 50...150 nm și 5...10% sticlă bioactivă aparținând sistemului oxidic  
35 SiO<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu dimensiunea particulelor de 1...5 microni, sticla bioactivă conținând  
36 36...45% SiO<sub>2</sub>, 27...31% BaF<sub>2</sub>, 14...17% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14...16% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, procentele fiind exprimate în  
37 greutate.

