



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00901

(22) Data de depozit: 24/11/2016

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

(71) Solicitant:

- UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA, INSTITUTUL DE
CERCETĂRI ÎN CHIMIE RALUCA RIPAN,
STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE (INCDTIM),
STR. DONATH NR. 67-103 POB 700,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ ȘI
FARMACIE "IULIU HAȚIEGANU" DIN
CLUJ-NAPOCA, STR.EMIL ISAC NR.13,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:

- MOLDOVAN MARIOARA,
STR. VIILE NADAȘEL NR. 52,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- PRUNEANU STELA-MARIA, STR. HOREA
NR. 37-39, AP. 43, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- SOCACI CRINA-ANCA,
STR. FABRICII DE ZAHĂR NR. 5, AP. 5,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- ROȘU MARCELA-CORINA,
CALEA DOROBANȚILOR NR. 109, BL. 16,
AP. 60, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- SAROȘI LIANA CODRUȚA,
STR. GURGHIU NR. 4, AP. 25,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- CUC STANCA, STR. IOAN RUS NR. 102A,
SC. 1, AP. 11, FLOREȘTI, CJ, RO;
- PRODAN DOINA,
STR. PROFESOR CIORTEA NR. 5, SC. 2,
AP. 44, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) MATERIAL COMPOZIT PE BAZĂ DE OXID DE GRAFENĂ
DESTINAT RESTAURĂRILOR DENTARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit pentru restaurări dentare, și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Materialul conform invenției este de tip monopastă, fiind constituit, în procente masice, din 25...35% o fază organică constând dintr-o matrice polimerică rezultată din polymerizarea în condiții uzuale a unui amestec de monomeri dimetacrilici și uretanici, și 75...65% în greutate o fază anorganică constând dintr-un amestec silanizat, format din sticle pe bază de lantan, silice coloidală, eventual, nanoumplutură de

hidroxilapatită, hidroxilapatită cu zirconiu, oxid de grafenă-dioxid de zirconiu. Procedeu conform invenției constă în realizarea fazei organice în care se dispersează faza anorganică silanizată, rezultând un compozit sub formă de pastă omogenă, având proprietăți antibacteriene și o rezistență la încovoiere de 110...133 MPa.

Revendicări: 2

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).



21

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2016 00901</i>
Data depozit <i>24-11-2016</i>

DESCRIERE

Material compozit pe bază de oxid de grafene destinat restaurărilor dentare

Autori: Moldovan Marioara, Pruneanu Stela Maria, Socaci Crina-Anca, Roșu Marcela-Corina, Saroși Liana Codruța, Cuc Stanca, Prodan Doina

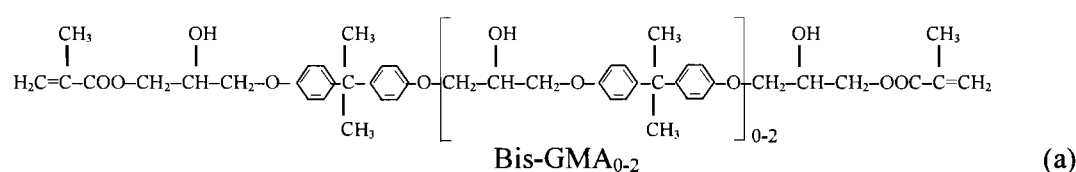
Dezvoltarea diferitelor tipuri de materiale cu aplicații în stomatologie este un domeniu de creștere intensă și de cercetare, datorită importanței sale în domeniul sănătății orale. Invenția se referă la un produs stomatologic fotopolimerizabil, de tip monopastă unde matricea polimerică are înglobată faza anorganică compusă din: *sticlă cu lantan*, *hidroxilapatită cu zirconiu* (HA-Zr), *oxid de grafenă-dioxid de zirconiu* (GO-ZrO₂), și *oxid de siliciu* SiO₂, la un procedeu pentru obținerea acestuia. Dezvoltarea de nanopulberi cu grafene într-o matrice de polimer a deschis o zonă nouă și interesantă în știința materialelor, în ultimii ani. Aceste materiale nanohibride conferă o îmbunătățire considerabilă în proprietăți care nu pot fi, în mod normal, obținute prin utilizarea compozitelor convenționale în special pentru compozitele dentare. Gradul de îmbunătățire este legat direct de gradul de dispersie al nanoumpluturii în matricea de polimer. Cel mai important aspect al acestor nanocompozite este că toate aceste îmbunătățiri sunt obținute la un grad de umplere foarte scăzut în matricea polimerică.

Au fost studiate mai multe compozite cu grafene în funcție de tipul metodei de prelucrare al matricei polimerice și a umpluturii, dar acestea nu erau destinate utilizării în stomatologie. Cercetările s-au orientat și asupra oxidului de grafenă (GO), derivat al grafenei, în vederea utilizării acestuia în aplicații biomedicale, cum ar fi ingineria tisulară, imagistica biomedicală și eliberarea controlată de medicamente, datorită proprietăților sale fizice, chimice, mecanice, precum și a biocompatibilității ridicate [1-9]. Mecanismul de interacțiune în (polimer / grafene / nanoparticule și sticle) nanocompozitele utilizate în stomatologie depinde de polaritatea, greutatea, hidrofobicitatea, mărimea și forma particulelor moleculare, a grupărilor reactive, etc., prezente în polimer, grafene și nanoparticule. Nanocompozitele utilizate în stomatologie sunt disponibile ca tipuri de materiale nanohibride ce conțin umplutură de sticlă macinată și nanoparticule discrete (40-50 nm). Acestea conțin atât particule de umplere de dimensiuni nanometrice, numite nanomeri cât și aglomerările acestor particule descrise ca "nanoclusteri". Prezența particulelor de umplutură din nanocompozitele dentare, în special a *grafenelor* prezente în compozitele dentare constituie un element de noutate și o provocare în îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice, mecanice, estetice și a biocompatibilității acestor materiale. Gradul de sarjare crescut în cazul acestor materiale nano-hibride a condus la o împachetare mai eficientă între acestea și particulele mai mari, conducând la o reducere a contracției la polimerizare și la evitarea pătrunderii apei din cavitatea bucală în compozitele dentare, ceea ce în timp poate duce la eliberarea monomerilor nereacționați în mediul apos oral și ulterior la o deteriorare a proprietăților fizice/mecanice [9-14].

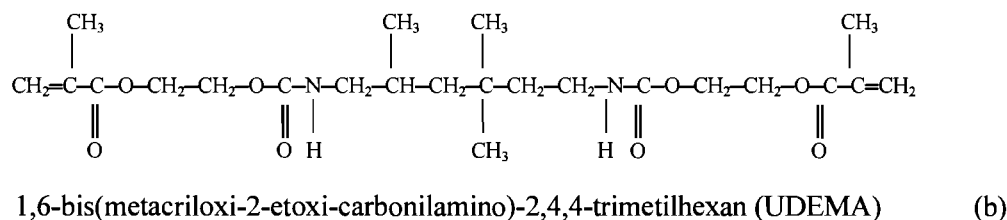
Scopul prezentei invenții este de a realiza un produs stomatologic de tip compozit cu umplutură de sticlă cu lantan și nanoumplutură de grafene, cu rezistențe mecanice bune, cu proprietăți antibacteriene și care să permită realizarea unei construcții dentare viabile. Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea compoziției chimice și a condițiilor optime de lucru pentru realizarea scopului propus.

Prezenta invenție se referă la un produs compozit de tip monopastă, care conține o fază organică pe bază de **de monomeri dimetacrilici (25...35)% greutate și o fază anorganică (75...65)% greutate** formată dintr-un amestec compus din sticle pe bază de lantan și nanoparticule: pe bază de hidroxilapatită, *hidroxilapatita cu zirconiu* (HA-Zr), *oxidul de grafenă-dioxid de zirconiu* (GO-ZrO₂), și oxid de siliciu SiO₂, la un procedeu pentru obținerea acestuia.

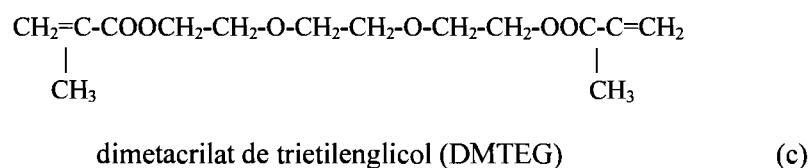
Produsul stomatologic, conform invenției se prezintă sub forma unui material compozit alcătuit dintr-o fază organică (20...30)% greutate, formată din monomeri dimetacrilici și uretanici după cum urmează: din (20-60)% părți în greutate amestec de oligomeri A cu formula generală:



și conținând 83 mol % Bis-GMA₀ monomer- 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoxipropoxi)fenil]propan, 16 mol % Bis-GMA₁ dimer și 1 mol % Bis-GMA₂ trimer; din 20-65% părți în greutate monomer uretan-dimetacrilic B cu formula:



și 20-55% părți în greutate monomer C cu formula:



și o fază anorganică în proporție (80-70)% greutate, alcătuită dintr-un amestec silanizat format din sticle pe bază de lantan cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 0,2 și 15μ și SiO₂ aerosil cu dimensiunea medie a particulelor 0,04μ. Procedeu pentru obținerea produsului compozit constă în faptul că, inițial se obțin separat precursorii: componenta organică și componentă anorganică, după care se obține produsul sub forma unei paste omogene.

Procedeu de obținere a componentei organice, ce constituie matricea polimerică în compozit, se realizează prin amestecarea componentelor A și/sau B și C într-o cameră ecranată cu următorii aditivi: acceleratorul de polimerizare de tip amină (dimetilaminoetil metacrilat DMAEM) în proporție de (0,5-1)%, fotoinițiatorul de polimerizare de tip chinona (camforchinona, CQ) în concentrație de (0,1-1)%, inhibitorul de polimerizare (butilat hidroxitoluen BHT) în concentrație de

(0,05-0,1)%, și stabilizatorul UV (Chimassorb 81) în proporție de 0,2% față de amestecul de monomeri. Umplutura anorganică se obține prin amestecarea dintre o sticlă pe bază de lantan (30-60)% greutate, cu hidroxilapatită (5-10)% greutate, cu/sau *hidroxilapatită cu zirconiu* (HA-Zr) (0-30)% greutate, *oxid de grafenă-dioxid de zirconiu* (GO-ZrO₂), (0-20)% greutate, și silice coloidală SiO₂ în proporție de (10-20)%. Fiecare componentă a umpluturii anorganice, respectiv sticla și nanoumplutura, se silanizează cu silan A-174 (3-metacrililoiloxi-propil-trimetoxisilan). Pastele de compozit se prepară prin dispersia uniformă a variantelor de umpluturi anorganice silanizate în matricea organică. Pastele se pastrează în recipiente de culoare neagră pentru a fi protejate de lumina vizibilă.

Exemplul 1:

Se realizează o compoziție a *matricei organice* pe bază de: Bis-GMA_{0,2}: 75-65%; DMTEG: 25-35%; un sistem de inițiere polimerică fotochimic format din inițiator/accelerator de fotopolimerizare pe bază de camforchinonă/amină terțiară metacrilică, aflate în amestecul de monomeri în proporție de 0,5-2%/1-2%, procentele fiind exprimate în greutate. Pentru obținerea amestecului de monomeri, se cântărește cantitatea de Bis-GMA_{0,2} (a) care se introduce într-un reactor de sticlă 1 de culoare neagră. Într-un alt reactor 2 se dizolvă în monomerul de diluție-DMTEG, cantitățile corespunzătoare de CQ, BHT și DMAEM, menținând sub agitare amestecul, la temperatura camerei, timp de 1.5 ore. După dizolvarea completă a aditivilor, amestecul intermediar din reactorul 2 se transvazează în reactorul 1 peste amestecul de oligomeri Bis-GMA_{0,2}, unde se menține sub agitare, la temperatura camerei, timp de 2.5 ore, rezultând în final un amestec omogen, care va fi folosit în continuare la realizarea pastei de compozit.

Exemplul 2

Prepararea nanoumpluturii pe bază de hidroxilapatită/oxid de zirconiu (HA/ ZrO₂)

Într-un recipient se prepară gelul de hidroxilapatită pornind de la hidroxidul de calciu (rezultat în urma hidrolizei oxidului de calciu) de concentrație 0,5 M și acidul ortofosforic de concentrație 0,3 M, în proporții stoechiometrice. Temperatura de reacție este de 80 °C, timpul de reacție: 6 ore, iar pH-ul este menținut la valoarea de 7,5 prin adăugarea, în picături, a unei soluții de amoniac 3%. Într-un alt recipient se prepară solul de oxid de zirconiu cu 30 % pulbere de ZrO₂ peste care s-a adăugat 70 % apă distilată. S-a realizat o amestecare a soluției cu ajutorul unui agitator magnetic timp de o oră. Solul de ZrO₂ format s-a turnat peste cantitate de gel de HA aflat în continuare la 80-90°C. S-a continuat agitarea încă 3 ore. Amestecul format se lasă în repaos până a doua zi când se filtrează la vid, printr-o pâlnie Büchner prevăzută cu două hârtii de filtru cu bandă albastră. Filtratul se spală cu apă distilată de 2-3 ori, după care se transvazează într-o capsula mare de porțelan și se introduce în etuvă pentru uscare, la 120°C timp de patru ore.

Exemplul 3

Oxidul de grafenă (OG) a fost obținut din grafit, prin metoda Hummer modificată [15] După sinteza, oxidul de grafenă (75 mg) s-a amestecat cu apă bi-distilată (10 ml) și s-a ultrasonat timp de 15 minute. Separat, pulberea de ZrO₂ (1500 mg) s-a amestecat cu o soluție de NaOH (15 ml, pH 9.5) și s-a ultrasonat aceeași perioadă de timp, de 15 minute. La final, cele două suspensii s-au mixat iar amestecul rezultat s-a ultrasonat 45 de minute. După aceasta, soluția s-a agitat magnetic la temperatura de 50°C până când s-a uscat, obținându-se o pulbere de culoare gri.

Exemplul 4

Se sintetizează sticla prin metoda convențională de topire iar componentele care intră în compoziția sticlei sunt în proporțiile: SiO_2 30%, Al_2O_3 15%, La_2O_3 20%, HA 10%, NaF 5%, CaF_2 10%, AlF_3 10%. Temperatura de topire a sticlei este de 1350°C . Topitura de sticlă obținută se imersează în apă rece, iar masa vitroasă sub formă de frită se macină într-o moară cu bile până la obținerea unor particule cu dimensiunea sub 10 micrometri. După măcinare, pulberea de sticlă este uscată în curent de aer, sitată pe o sită cu 20.000 ochiuri/ cm^2 și supusă silanizării cu silan A 174 (3-metacrililoiloxi-propil-trimetoxisilan).

Exemplul 5

Se realizează o compoziție de *umplutură anorganică*, constituită din: sticla cu lantan în proporție de 50%, nanoumplutură de HA/ ZrO_2 obținută conform exemplului 2 în proporție de 15%, nanoumplutură de oxidul de grafenă-dioxid de zirconiu (GO-ZrO_2) în proporție de 20%, și silice coloidală SiO_2 în proporție de 15%, care se silanizează cu silan A 174 (3-metacrililoiloxi-propil-trimetoxisilan).

Se formulează o *rășină compozită* sub formă de monopastă prin dispersia uniformă a umpluturii anorganice, în amestecul de monomeri obținut conform exemplului 1. Pasta de compozită se iradiază cu lumină vizibilă în domeniul 400-500 nm, timp de 40 secunde, folosind lampa stomatologică cu led Woodpecker. Se obține o compozită cu aspect alb-gri, translucid lucios, cu o rezistență la încovoiere de 110 MPa.

Exemplul 6

Se realizează o compoziție de *umplutură anorganică* constituită din: sticlă cu lantan în proporție de 60%, nanoumplutură de hidroxilapatită obținută conform exemplului 2 în proporție de 15%, nanoumplutură de *oxid de grafenă-dioxid de zirconiu* (GO-ZrO_2) în proporție de 20% și silice coloidală SiO_2 în proporție de 5%, care se silanizează cu silan A 174 (3-metacrililoiloxi-propil-trimetoxisilan).

Se formulează o *rășină compozită* sub formă de monopastă prin dispersia uniformă a umpluturii anorganice, în amestecul de monomeri obținut conform exemplului 1. Pasta de compozită se iradiază cu ajutorul lămpii stomatologice cu led, de fabricație Woodpecker, în domeniul 400-500 nm, timp de 40 secunde și se obține o compozită cu aspect alb-gri, translucid lucios, cu o rezistență la încovoiere de 125 MPa.

Exemplul 7

Se realizează o compoziție de *umplutură anorganică* constituită din: sticlă cu lantan în proporție de 65%, nanoumplutură de HA/ ZrO_2 obținută conform exemplului 2 în proporție de 10%, nanoumplutură de hidroxilapatită în proporție de 5% și *oxidul de grafenă-dioxid de zirconiu* (GO-ZrO_2) în proporție de 20%, care se silanizează cu silan A 174 (3-metacrililoiloxi-propil-trimetoxisilan).

Se formulează o *rășină compozită* sub formă de monopastă prin dispersia uniformă a umpluturii anorganice, în amestecul de monomeri obținut conform exemplului 1. Pasta de compozită se iradiază cu lumină vizibilă în domeniul 400-500 nm, timp de 40 secunde, folosind lampa stomatologică cu led Woodpecker. Se obține o compozită cu aspect alb-gri, translucid lucios, cu o rezistență la încovoiere de 133 MPa.

REVENDICĂRI

1. Material compozit pe bază de grafene destinat restaurărilor dentare, caracterizat prin aceea că este constituit din: 20-45% matrice organică formată dintr-un amestec de oligomeri Bis-GMA₀; DMTEG 20-70% în greutate, UEDMA 20-70% conținând aditivii CQ 0,1-0,7%, DMAEM 0,1-2%, BHT 0,02-0,1%, Chimassorb 81 0,05-0,25% și 15-85% fază anorganică formată prin silanizarea unui amestec de: sticlă cu La (75...65)% greutate, *hidroxilapatită cu zirconiu* (HA-Zr) (0-30)% greutate, *oxid de grafenă-dioxid de zirconiu* (GO-ZrO₂), (0-20)% greutate, cu de silice coloidală SiO₂ în proporție de (10-20)%.

2. Procedeu de obținere a compozitei definită conform revendicării 1 care se caracterizează prin aceea că: se realizează întâi amestecul de monomeri, apoi compoziția anorganică cu umplutură urmată de silanizarea acesteia, după care se realizează amestecul compozit prin dispersia fazei anorganice în amestecul de monomeri.