



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00901**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2022** BOPI nr. **2/2022**

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

(73) Titular:

- **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, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- ES 2547476 A1;**
- BAZA DE DATE WPI, AN 2015-34235H;**
- CN 104490609 A**

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



RO 132533 B1

1 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.
3 Invenția se referă la un produs stomatologic fotopolimerizabil, de tip monopastă unde
matricea polimerică are înglobată faza anorganică compusă din: sticlă cu lantan, hidroxila-
5 patită cu zirconiu (HA-Zr), oxid de grafenă-dioxid de zirconiu (GO-ZrCh), și oxid de siliciu
SiO₂, la un procedeu pentru obținerea acestuia. Dezvoltarea de nanopulberi cu grafene într-o
7 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
9 fi, în mod normal, obținute prin utilizarea compozitelor convenționale în special pentru com-
pozitele dentare. Gradul de îmbunătățire este legat direct de gradul de dispersie al nano-
11 umpluturii 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
13 polimerică.

Au fost studiate mai multe compozite cu grafene în funcție de tipul metodei de
15 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,
17 în vederea utilizării acestuia în aplicații biomedicale, cum ar fi ingineria tisulară, imagistica
biomedicală și eliberarea controlată de medicamente, datorită proprietăților sale fizice,
19 chimice, mecanice, precum și a biocompatibilității ridicate [1-9]. Mecanismul de interacțiune
în (polimer/grafene/nanoparticule și sticle) nanocompozitele utilizate în stomatologie depinde
21 de polaritatea, greutatea, hidrofobicitatea, mărimea și forma particulelor moleculare, a grupă-
rilor reactive etc, prezente în polimer, grafene și nanoparticule. Nanocompozitele utilizate în
23 stomatologie sunt disponibile ca tipuri de materiale nanohibride ce conțin umplutură de sticlă
măcinată și nanoparticule discrete (40-50 nm). Acestea conțin atât particule de umplere de
25 dimensiuni nanometrice, numite nanomeri cât și aglomerările acestor particule descrise ca
"nanoclusteri". Prezența particulelor de umplutură din nanocompozitele dentare, în special
27 a grafenelor prezente în compozitele dentare constituie un element de noutate și o provocare
în îmbunătățirea proprietăților fizico-chimice, mecanice, estetice și a biocompatibilității
29 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
31 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
33 mediul apos oral și ulterior la o deteriorare a proprietăților fizice/mechanice [9-14].

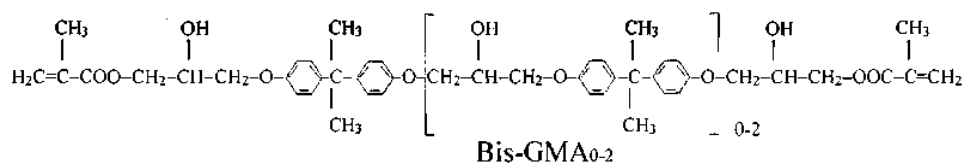
Scopul prezentei invenții este de a realiza un produs stomatologic de tip compozit cu
35 umplutură de sticlă cu lantan și nanoumplutură de grafene, cu rezistențe mecanice bune, cu
proprietăți antibacteriene și care să permită realizarea unei construcții dentare viabile.

37 Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea compoziției chimice și a condițiilor
optime de lucru pentru realizarea scopului propus.

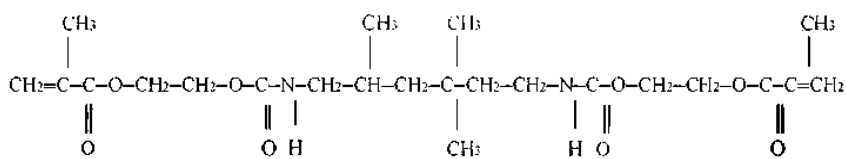
39 Prezenta invenție se referă la un produs compozit de tip monopastă, care conține o
fază organică pe bază de monomeri dimetacrilici (25...35)% greutate și o fază anorganică
41 (75...65)% greutate formată dintr-un amestec compus din sticle pe bază de lantan și
nanoparticule: pe bază de hidroxilapatită, hidroxilapatită cu zirconiu (HA-Zr), oxidul de
43 grafenă-dioxid de zirconiu (GO-ZrCb), și oxid de siliciu SiO₂, la un procedeu pentru obținerea
acestuia.

RO 132533 B1

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:

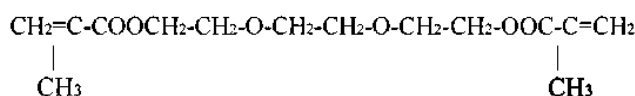


și conținând 83 mol % Bis-GMA₀ monomer-2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropoxi)phenil]-propan, 16 mol % Bis-GMA₁ dimer și 1 mol % Bis-GMA₂ trimer; din 20-65% părți în greutate monomer uretan-dimetacrilic B cu formula:



1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexan (UDEMA) **(B)**

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



dimetacrilat de trietilenglicol (DMTEG) **(C)**

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 15 μ și SiO₂ aerosil cu dimensiunea medie a particulelor 0,04 μ. Procedul 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.

Procedul 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-ZrCb), (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 păstrează în recipiente de culoare neagră pentru a fi protejate de lumina vizibilă.

RO 132533 B1

1 Exemplul 1

3 Se realizează o compoziție a matricei organice pe bază de: Bis-GMA₀₋₂:75-65%;
DMTEG:25-35%; un sistem de inițiere polimerică fotochimic format din inițiator/accelerator
5 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
7 obținerea amestecului de monomeri, se cântărește cantitatea de Bis-GMA₀₋₂ (a) care se
introduce într-un reactor de sticlă 1 de culoare neagră. Într-un alt reactor 2 se dizolvă în
9 monomerul de diluție-DMTEG, cantitățile corespunzătoare de CQ, BHT și DMAEM,
menținând sub agitare amestecul, la temperatura camerei, timp de 1,5 h. După dizolvarea
11 completă a aditivilor, amestecul intermediar din reactorul 2 se transvazează în reactorul 1
peste amestecul de oligomeri Bis-GMA₀₋₂, unde se menține sub agitare, la temperatura
13 camerei, timp de 2,5 h, rezultând în final un amestec omogen, care va fi folosit în continuare
la realizarea pastei de compozit.

15 Exemplul 2

15 Prepararea nanoumpluturii pe bază de hidroxilapatită/oxid de zirconiu (HA/ZrO₂).
Într-un recipient se prepară gelul de hidroxiapatită pornind de la hidroxidul de calciu (rezultat
17 în urma hidrolizei oxidului de calciu) de concentrație 0,5 M și acidul ortofosforic de con-
centrație 0,3 M, în proporții stoechiometrice. Temperatura de reacție este de 80°C, timpul de
19 reacție: 6 h, 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%
21 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
23 cantitate de gel de HA aflat în continuare la 80-90°C. S-a continuat agitarea încă 3 h.
Amestecul format se lasă în repaos până a doua zi când se filtrează la vid, printr-o pâlnie
25 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 capsulă mare de porțelan și se
27 introduce în etuvă pentru uscare, la 120°C timp de 4 h.

29 Exemplul 3

29 Oxidul de grafenă (OG) a fost obținut din grafit, prin metoda Hummer modificată [15].
După sinteză, oxidul de grafenă (75 mg) s-a amestecat cu apă bi-distilată (10 ml) și s-a
31 ultrasonat timp de 15 min. 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 min. La final, cele
33 două suspensii s-au mixat iar amestecul rezultat s-a ultrasonat 45 min. După aceasta, soluția
s-a agitat magnetic la temperatura de 50°C până când s-a uscat, obținându-se o pulbere de
35 culoare gri.

37 Exemplul 4

37 Se sintetizează sticla prin metoda convențională de topire iar componentele care intră
în compoziția sticlei sunt în proporțiile: SiO₂ 30%, Al₂O₃ 15%, La₂O₃ 20%, HA 10%, NaF 5%,
39 CaF₂ 10%, AlF₃ 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
41 moară cu bile până la obținerea unor particule cu dimensiunea sub 10 micrometri. După măci-
nare, pulberea de sticlă este uscată în curent de aer, sitată pe o sită cu 20000 ochiuri/cm²
43 și supusă silanizării cu silan A 174 (3-metacriloloxi-propil-trimetoxisilan).

45 Exemplul 5

45 Se realizează o compoziție de umplutură anorganică, constituită din: sticla cu lantan
în proporție de 50%, nanoumplutură de HA/ZrO₂ obținută conform exemplului 2 în proporție
47 de 15%, nanoumplutură de oxidul de grafenă-dioxid de zirconiu (GO-ZrO₂) în proporție
de 20%, și silice coloidală SiO₂ în proporție de 15%, care se silanizează cu silan

RO 132533 B1

A 174 (3-metacrililoixi-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 sec, 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 umplură anorganică constituită din: sticlă cu lantan în proporție de 60%, nanoumplură de hidroxilapatită obținută conform exemplului 2 în proporție de 15%, nanoumplură de oxid de grafenă-dioxid de zirconiu (GO-ZrO₂) în proporție de 20% și silice coloidală SiO₂ în proporție de 5%, care se silanizează cu silan A 174 (3-metacrililoixi-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 sec 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 umplură anorganică constituită din: sticlă cu lantan în proporție de 65%, nanoumplură de HA/ZrO₂ obținută conform exemplului 2 în proporție de 10%, nanoumplură de hidroxilapatită în proporție de 5% și oxidul de grafenă-dioxid de zirconiu (GO-ZrO₂) în proporție de 20%, care se silanizează cu silan A 174 (3-metacrililoixi-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 sec, folosind lampa stomatologică cu led Woodpecker. Se obține o compozită cu aspect alb-gri, translucid lucios, cu o rezistență la încovoiere de 133 MPa.

Bibliografie

1. J. Pyan, "Graphene oxide as catalyst: application of carbon materials beyond nanotechnology", *Angew Chem Int Ed*, 2011; 50: 46-48.
2. L. Feng, Z. Liu, "Graphene in Biomedicine: Opportunities and Challenges. *Nanomedicine*", 2011; 6(2): 317-324.
3. A. Kumar, Lee C. Huei, *Advanced in graphene science*, Cap. 3. Synthesis and biomedical applications of graphene: present and future trends. Ed INTECH, 2013.
4. Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Synthesis of graphene and its applications: A review. *Crit Rev Solid State Mater Sci* 2010; 35: 52-71.
5. Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol* 2009; 4: 217-224.
6. Yang Z., Gao R., Hn N. Chai J., Cheng Y., Zhang L., Wei H., Wai Kong E.S., Zhang Y., The prospective two-dimensional graphene nanosheets: preparation, functionalization and applications, *Nano-Micro Lett*, 2012; 4 (1): 1-9.
7. Wang Y., Li Z., Wang J., Li J., Lin Y., Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends Biotechnol* 2011; 29: 205- 212.
8. D. Nuvoli, V. Alzari, R. Sanna, S. Scognamillo, J. Alongi, G. Malucelli, A. Mariani, *J. Nanopart. Res.*, Synthesis and characterization of graphene-based nanocomposites with potential use for biomedical applications, 2013, 15. 1512.

RO 132533 B1

- 1 9. L. Yinchuan, Y. Xinxing, T. Xiaofang, X. Ligcng, L. Zhuang, X. Jic, P. Rui,
Functionalized graphene oxide in microbial engineering: An effective stimulator for bacterial
3 growth. *Carbon*. 2016,103: 172-180.
10. S. Liu, T. H. Zeng, M. Hofmann, E. Burcombe, J. Wei, R. Jiang, J. Kong, Y. Chen,
5 Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene
oxide: membrane oxidative stress, *ACS Nano*, 2011, 5(9), 6971-6980.
11. B. R. Lang, M. Jaarda, R. F. Wang, Filler particle size and composite resin
7 classification systems *Journal of Oral Rehabilitation*, 1992; 19, 569-584.
12. U. Lohbauer, R. Frankenberger, N. Kramer, A. Petschelt, Time-dependent
9 strength and fatigue resistance of dental direct restorative materials, *Journal of Materials
11 Science*, 2003; 14, 1047-1053.
13. J. Luo, J. J. Lannutti, R. R. Seghi, Effect of filler porosity on the abrasion
13 resistance of nanoporous silica gel/polymer composites *Dental Materials*, 1998; 14, 29-36.
14. Filipov IA, Vladimirov SB, Residual monomer in a composite resin after
15 light-curing with different sources, light intensities and spectra of radiation, *Braz Dent J*, 2006;
17(1): 34-38.
15. F. Pogacean, C. Socaci, S. Pruneanu, A.R. Biris, M. Coros, L. Magerusan, G.
17 Katona, R. Turcu, G. Borodi, Graphene based nanomaterials as chemical sensors for
hydrogen peroxide - A Comparison study of their intrinsic peroxidase catalytic behavior,
19 *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2015; 213, 474-483.

RO 132533 B1

Revendicare

1. Compoziție pentru restaurări dentare care cuprinde: 20-45% matrice organică formată dintr-un amestec de oligomeri Bis-GMA₀₋₂ 20-70% în greutate, DMTEG 20-70% în greutate, UEDMA 20-70% în greutate, conținând aditivii CQ 0,1-0,7% în greutate, DMAEM 0,1-2% în greutate, BHT 0,02-0,1% în greutate, Chimassorb 81 0,05-0,25% în greutate și 15-85% în greutate fază anorganică formată prin silanizarea unui amestec de sticlă cu La 75-65% în greutate, hidroxilapatită cu zirconiu (HA-Zr) 0-30% în greutate, oxid de grafenă-dioxid de zirconiu (GO-ZrO₂) 0-20% în greutate cu silice coloidală SiO₂ în proporție de 10-20% în greutate. 3 5 7 9
2. Procedeu pentru obținerea compoziției definite în revendicarea 1 care cuprinde etapele de: a) preparare a matricei polimerice prin amestecarea unei sticle pe bază de La cu hidroxilapatită și/sau hidroxilapatită cu zirconiu, HA-Zr, oxid de grafenă-dioxid de zirconiu, GO-ZrCh, și silice coloidală, SiO₂, b) silanizare a cu silan A-174 a fiecărei componente a umpluturii anorganice, și c) dispersare a umpluturii anorganice în matricea polimerică obținută în etapa a). 11 13 15



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 72/2022