



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00483

(22) Data de depozit: 29/06/2018

(41) Data publicării cererii:  
30/01/2020 BOPI nr. 1/2020

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "BABEȘ BOLYAI",  
STR. MIHAIL KOGALNICEANU NR. 1B,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII  
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,  
STR. DONAT NR. 67-103, CLUJ NAPOCA,  
CJ, RO

(72) Inventatori:  
• SAROȘI LIANA CODRUȚA,  
STR. GURGHIU NR. 4, AP. 25,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• PRUNEANU STELA MARIA, STR. HOREA  
NR. 37-39, AP. 43, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• ROȘU MARCELA CORINA,  
CALEA DOROBANȚILOR, NR. 109, BL. 16,  
SC. 2, AP. 60, CLUJ NAPOCA, CJ, RO;  
• MOLDOVAN MARIOARA,  
STR. VIILE NADAȘEL NR. 52,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• PREJMEREAN CRISTINA ALEXANDRA,  
BD. 1 DECEMBRIE 1918 NR. 24,  
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, FLOREȘTI, CJ,  
RO

(54) COMPOZIȚIA CIMENTULUI ADEZIV PE BAZĂ DE OXID  
DE GRAFENĂ DESTINAT COLAJULUI ORTODONTIC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de ciment compozit dual, utilizat în stomatologie, conținând o pastă bază și o pastă catalizator. Compoziția pastelor, conform invenției, este formată din 23...35% părți în greutate matrice organică și 75...65% părți în greutate umplutură anorganică hibridă constituită, la rândul său, din 0,1...0,6% părți în greutate oxid de grafenă cu dioxid de siliciu, 10...25% părți hidroxiapatită cu dioxid de siliciu,

40...60% părți sticlă bioactivă și 35...40% părți cuarț, pasta bază conținând în plus 0,5...1% camforchinonă și 0,5...1% dimetilaminoetil metacrilat, iar pasta catalizator conținând în plus 1...2% peroxid de benzoil, cimentul având proprietăți mecanice superioare și adeziune crescută la substratul dentar și suportul ortodontic.

Revendicări: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
Cerere de brevet de invenție  
Nr. .... a 2018 483  
Data depozit .... 29-06-2018.

30

Invenția se referă la un ciment compozit pe bază de polimeri biocompatibili, nanopulberi de oxid de grafenă și biosticle, utilizat pentru tratamente moderne și standardizate de cimentare în stomatologie, cu efecte de prevenire a cariilor secundare. Produsul stomatologic are priză dublă, întărirea acestuia făcându-se prin inițierea fotochimică și chimică a monomerilor din compoziție.

Dezideratul oricărui pacient este de a avea unități dentare îngrijite, estetice și funcționale. De aceea, atunci când dinții nu sunt armonios aliniați pe arcadele dentare, pacientul poate acuza, pe lângă motivul estetic și probleme în desfășurarea fiziologică a funcțiilor cavității orale. Tratatamentul ortodontic este o cale de a îndrepta și alinia pe arcadă unitățile dentare, pentru a le îmbunătăți aspectul și a ameliora funcționalitatea. Aplicarea aparatului fix se numește colaj, deoarece brackeții se colează (se lipesc) pe dinți cu o peliculă de material adeziv.

Cimenturile utilizate în colajul ortodontic trebuie să adere chimic la țesuturile dure dentare și la materialele din care a fost confecționată proteza fixă, să aibă coeficient de dilatare termică apropiat de cel al țesuturilor dure dentare, să aibă proprietăți reologice care să asigure un timp de lucru adecvat și un efect carioprofilactic.

Utilizarea cimenturilor compozite pe bază de Bis-GMA a devenit din anii '80 metoda de elecție pentru realizarea colajului ortodontic și domeniul de cercetare al mai multor studii, deoarece această asociere prezintă rezistența cea mai crescută a adeziunii și stabilitatea clinică cea mai bună în timp. În acest context, îmbunătățirea cimenturilor și a tehnicilor utilizate la colajul direct al aparatelor ortodontice fixe pe suprafața smalțului dentar, a fost indispensabilă pentru succesul unui tratament în curs de dezvoltare și simplificare.

Studiile recente au arătat că grafena poate fi utilizată ca nanoumplutură și poate îmbunătăți considerabil proprietățile compozitelor cu matrice polimerică, la o șarjare foarte mică (0,1-5% în greutate). Grafena prezintă o structură planară de tipul fagurelui de miere în care atomii de carbon cu hibridizare  $sp^2$ , aranjați într-o rețea hexagonală. Grafenul este considerat a fi "cel mai subțire și mai puternic material din univers" și prin urmare, are proprietăți fizice și chimice remarcabile, inclusiv modulul Young superior (1 TPa) și rezistența la tracțiune (130 GPa). Deși există multe cimenturi stomatologice pe piață, până în prezent nu există nici unul în a cărui compoziție să fie introdusă grafena sau oxidul de grafenă.

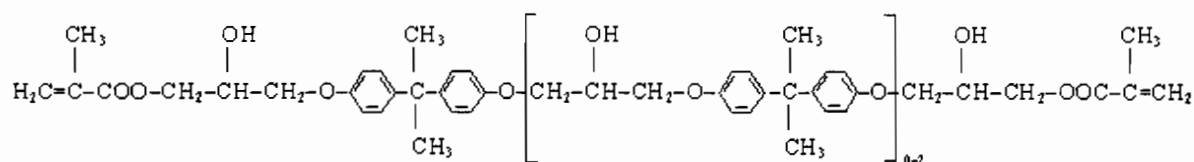


*[Handwritten signature]*

Scopul prezentei invenții este elaborarea unui ciment stomatologic inovativ care să prezinte proprietăți mecanice superioare datorita conținutului în oxid de grafenă, biocompatibilitate și adeziune crescută la substratul dentar și la bracket-ul ortodontic. Conform invenției, produsul se poate utiliza în ortodonție.

Printre principalele *dezavantaje* ale cimenturilor comerciale se numara îndepărtarea dificilă a excesului, tehnica de lucru sensibilă, prețul ridicat. Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea compoziției chimice și a condițiilor optime de lucru pentru realizarea scopului propus.

Produsul stomatologic de tip ciment compozit, conform invenției se prezintă sub forma unui material alcătuit dintr-o matrice organică conținând 55-75% părți în greutate amestec de oligomeri superiori Bis-GMA<sub>0.2</sub> (A) cu formula generală:



2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]propanul (Bis-GMA)<sub>0.2</sub>

și conținând 83 mol % Bis-GMA<sub>0</sub> monomer- 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]-propane-, 16 mol % Bis-GMA<sub>1</sub> dimer and 1 mol % Bis-GMA<sub>2</sub> trimer;

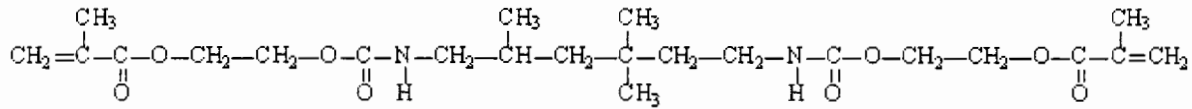
Dimetacrilatul aromatic vâscos 2,2-bis-[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)-fenil]-propanul, Bis-GMA, este componenta de bază în majoritatea rășinilor dentare. Ca urmare a dimensiunii moleculare mari și a structurii sale chimice, Bis-GMA este superior altor monomeri cu masă moleculară mai mică datorită unor proprietăți precum: volatilitate mai redusă, contracție de polimerizare mai mică, întărire mai rapidă și obținerea unei rășini mai rezistente și mai rigide. Aceste avantaje ale monomerului Bis-GMA sunt parțial umbrite de vâscozitatea ridicată a acestuia, din care cauza este necesară utilizarea unui comonomer diluant în scopul atingerii unei vâscozități adecvate încorporării umpluturii anorganice. Ca și monomeri de diluție se utilizează compuși mono- și diacrilici (dimetacrilici) alifatici sau aliciclici. În prezenta invenție, monomerii de diluție sunt dimetacrilatul de trietilenglicol



*[Handwritten signature]*

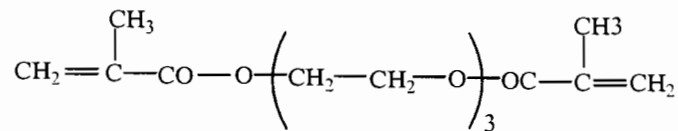
(DMTEG) și uretandimetacrilatul 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexanul (UDMA), utilizat pentru îmbunătățirea proprietăților de manipulare a cimenturilor și pentru creșterea mobilității moleculelor de monomer și, totodată a conversiei la polimerizare;

9-35% părți în greutate monomer B: uretan dimetacrilat (UDMA) cu formula:



1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexanului (UDMA)

și 16-35% părți în greutate monomer C cu formula:



Dimetacrilatul de trietilenglicol (DMTEG)

Procedeul pentru obținerea cimentului compozit constă în aceea că inițial se obține matricea organică, apoi se sintetizează umplutura anorganică hibridă, iar în final se obține produsul sub forma a două paste compozite omogene (o pastă bază și o pastă catalizator).

**Matricea organică** a pastelor bază se realizează prin amestecarea componentului A și/sau B și/sau C cu următorii aditivi: acceleratorii de polimerizare de tip amină (N,N-dihidroxietil-p-toluidina (DHEPT) în proporție de 0,5-1,5% și dimetilaminoetil metacrilat (DMAEM) în proporție de 0,5-1,5%, fotosensibilizatorul de polimerizare de tip chinonă (camforchinona, CQ) în concentrație de 0,1-1,5% și inhibitorul de polimerizare (butilat hidroxitoluen BHT) în concentrație de 0,05-0,1%, stabilizator UV (Chimassorb 81) în proporție de 0,2-0,4% față de amestecul de monomeri.

Matricea organică a pastelor catalizator se realizează prin amestecarea componentului A și/sau B și/sau C cu inițiatorul de polimerizare chimică: peroxidul de benzoil (POB) în proporție de 1-2% și inhibitorul de polimerizare (butilat hidroxitoluen BHT) în concentrație de 0,05-0,1%, stabilizator UV (Chimassorb 81) în proporție de 0,2-0,4% față de amestecul de monomeri.



Umplutura anorganică hibridă se prepară utilizând metode fizice și chimice pentru ca dimensiunile particulelor anorganice să fie în cea mai mare parte sub 5 $\mu$ m, iar cel puțin 50% dintre acestea să prezinte dimensiuni sub 10 $\mu$ m.

În prezenta invenție, umplutura hibridă este compusă din :

10-25% părți în greutate Hidroxiapatita cu SiO<sub>2</sub>

Hidroxiapatita se sintetizează prin metoda de coprecipitare chimică utilizând ca și precursori hidroxidul de calciu 0,5 M și acidul ortofosforic (Merck) 0,3 M. În solul de hidroxiapatită obținut se adaugă solul de SiO<sub>2</sub> pentru obținerea HA-SiO<sub>2</sub>. Tratamentul termic s-a realizat pe palierul a patru trepte de temperatură: 120°C, 400°C, 850°C și 1050°C. Timpul de menținere pe fiecare palier de temperatură a fost de două ore. Eșantioanele de pulberi tratate termic au fost sitate printr-o sită vibratoare cu 11000 ochiuri/cm<sup>2</sup>.

Biosticlele sunt mase vitroase cu aplicabilitate în materialele dentare având în compoziția lor compuși chimici biocompatibili cu țesuturile dentare. În vederea obținerii de biosticle cu ZrO<sub>2</sub> s-au stabilit parametrii de sinteză în condiții de laborator. Pentru aceasta s-au avut în vedere factorii care influențează caracteristicile masei vitroase: *compoziția chimică; temperatura de răcire; timpul de menținere a topiturii în cuptor; condițiile de răcire a topiturii; condițiile de măcinare*. Compoziția oxidică a sticlei preparate este: 35% SiO<sub>2</sub>; 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10% ZrO<sub>2</sub>; 12% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 19% SrO; 4% CaO; 10% CaF<sub>2</sub>+NaF, și având temperatura de topire/înmuiere 1380/570°C. Masa sticloasă obținută s-a măcinat în moara cu bile de zirconiu în mediu de alcool până la finețea corespunzătoare. După finalizarea măcinării, pulberea a fost uscată în curent de aer și sitată pe o sită vibratoare cu 11.000 ochiuri/cm<sup>2</sup> și apoi supusă procesului de silanizare.

Sinteza oxidului de grafenă (**GO**) s-a realizat printr-o versiune modificată/îmbunătățită a metodei Hummer ce se desfășoară în 2 etape: (i) preoxidarea pulberii de grafit (Sigma Aldrich, Germania) folosind un amestec de acid sulfuric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrat, persulfat de potasiu (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) și pentaoxid de fosfor (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>); (ii) oxidarea oxidului de grafit obținut anterior prin tratare cu azotat de sodiu (NaNO<sub>3</sub>), acid sulfuric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrat și permanganat de potasiu (KMnO<sub>4</sub>), proces ce conduce la expandarea straturilor monoatomice hexagonale de grafit și apariția pe suprafața acestora a grupărilor funcționale de tip hidroxil (-OH), carboxil (-COOH), carbonil (-C=O) și epoxil (C-O-C). Datorită reacțiilor puternic exoterme, procesul de oxidare necesită atenție sporită și un control strict al temperaturii pe durata întregului experiment.



În faza a doua, prepararea *GO-SiO<sub>2</sub>* s-a realizat parcurgând următoarele etape: (i) dispersarea separată, prin ultrasonare, timp de 15 minute a oxidului de grafenă (*GO*) (3 mg/ml) și a pulberii de SiO<sub>2</sub> (Aerosil® 200) în soluție NaOH (pH 9.5); (ii) suspensia de GO și SiO<sub>2</sub> se ultrasonază împreună încă 45 min.; (iii) uscarea materialelor în suspensie la temperatura de 50°C și obținerea produselor denumite *GO-SiO<sub>2</sub>*.

Pasta bază și pasta catalizator se prepară prin dispersarea uniformă a umpluturii anorganice hibride în matricea organică. Pastele bază și pastele catalizator prezintă raportul de sarjare pulbere/lichid între 75/25 și 65/35. Pastele se păstrează în recipiente de culoare neagră pentru a fi protejate de lumina vizibilă.

Pentru obținerea cimentului dual întărit, se amestecă cantități egale din pasta bază cu pasta catalizator iar pasta finală rezultată se expune la o radiație vizibilă în domeniul 400-500 nm, timp de 30 secunde. Radiația în vizibil este generată de o lampă stomatologică cu halogen sau LED.

#### **Exemplul 1 (Ciment 1):**

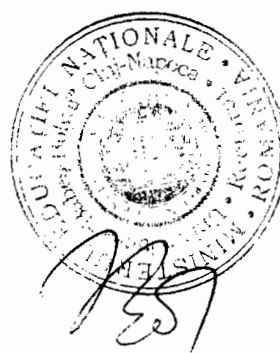
##### ***Pasta bază 1:***

În 0,932 g TEGDMA se dizolvă 0,016 g CQ; 0,046 g DHEPT și respectiv 0,031 g DMAEM. Amestecul intermediar (lichid) se amestecă cu 1,864 g Bis-GMA<sub>0.2</sub> și 0,311 UDMA pentru a forma amestecul final (matricea organică). În acest amestec se dispersează uniform în următoarea ordine 0,021g GO-SiO<sub>2</sub>; 1,36 g HA-SiO<sub>2</sub>; 3,4 g sticlă bioactivă și 2,019 g cuarț. Rezultă o pastă de vâscozitate medie.

##### ***Pasta catalizator 1:***

În 0,941 g TEGDMA se dizolvă 0,063 g POB. Lichidul intermediar se amestecă cu 1,882 g Bis-GMA<sub>0.2</sub> și 0,314 g UDMA pentru a forma matricea organică. În matricea organică se dispersează uniform în următoarea ordine 0,021g GO-SiO<sub>2</sub>; 1,36 g HA-SiO<sub>2</sub>; 3,4 g sticlă bioactivă și 2,019 g cuarț. Rezultă o pastă de vâscozitate medie.

Prin amestecarea pastei bază 1 cu pasta catalizator 1 în proporție de 1:1 rezultă o pastă fluidă care se poate folosi ca ciment de fixare a bracket-urilor ortodontice. Timp de amestecare: 30 secunde, timp de întărire la temperatura camerei 2 minute, timp de întărire prin fotopolimerizare cu lampa stomatologică 20 secunde.



**Exemplul 2 (Ciment 2):*****Pasta bază 2:***

În 0,65 g TEGDMA se dizolvă 0,016 g CQ; 0,046 g DHEPT și respectiv 0,031 g DMAEM. Amestecul intermediar (lichid) se amestecă cu 2,146 g Bis-GMA<sub>0.2</sub> și 0,311 g UDMA pentru a forma amestecul final (matricea organică). În acest amestec se dispersează uniform în următoarea ordine 0,015g GO-SiO<sub>2</sub>; 1,36 g HA-SiO<sub>2</sub>; 3,4 g sticlă bioactivă și 2,025 g cuarț. Rezultă o pastă vâscoasă.

***Pasta catalizator 2:***

În 0,954 g TEGDMA se dizolvă 0,05 g POB. Lichidul intermediar se amestecă cu 1,882 g Bis-GMA<sub>0.2</sub> și 0,314 g UDMA pentru a forma matricea organică. În matricea organică se dispersează uniform în următoarea ordine 0,015g GO-SiO<sub>2</sub>; 1,36 g HA-SiO<sub>2</sub>; 3,4 g sticlă bioactivă și 2,025 g cuarț. Rezultă o pastă de vâscozitate medie.

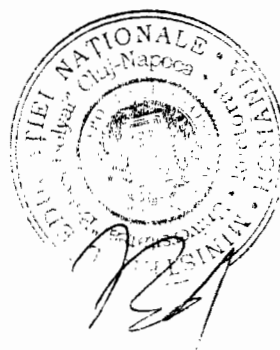
Prin amestecarea pastei bază 2 cu pasta catalizator 2 în proporție de 1:1 rezultă o pastă vâscoasă care se poate folosi ca ciment de fixare a bracket-urilor ortodontice. Timp de amestecare: 30 secunde, timp de întărire la temperatura camerei 2,5 minute, timp de întărire prin fotopolimerizare cu lampa stomatologică 20 secunde.

**Exemplul 3 (Ciment 3):*****Pasta bază 3:***

În 0,65 g TEGDMA se dizolvă 0,016 g CQ; 0,046 g DHEPT și respectiv 0,031 g DMAEM. Amestecul intermediar (lichid) se amestecă cu 2,146 g Bis-GMA<sub>0.2</sub> și 0,311 g UDMA pentru a forma amestecul final (matricea organică). În acest amestec se dispersează uniform în următoarea ordine 0,01g GO-SiO<sub>2</sub>; 1,5 g HA-SiO<sub>2</sub>; 3,4 g sticlă bioactivă și 1,89 g cuarț. Rezultă o pastă vâscoasă.

***Pasta catalizator 3:***

În 0,941 g TEGDMA se dizolvă 0,063 g POB. Lichidul intermediar se amestecă cu 1,882 g Bis-GMA<sub>0.2</sub> și 0,314 g UDMA pentru a forma matricea organică. În matricea organică se dispersează uniform în următoarea ordine 0,01g GO-SiO<sub>2</sub>; 1,5 g HA-SiO<sub>2</sub>; 3,4 g sticla bioactivă și 1,89 g cuarț. Rezultă o pastă de vâscozitate medie.



Prin amestecarea pastei bază 3 cu pasta catalizator 3 în proporție de 1:1 rezultă o pastă vâscoasă care se poate folosi ca ciment de fixare a bracket-urilor ortodontice. Timp de amestecare: 30 secunde, timp de întărire la temperatura camerei 2 minute, timp de întărire prin fotopolimerizare cu lampa stomatologica 20 secunde.



RA

Heater



## REVENDICARI

1. O compoziție de umplură hibridă **caracterizată prin aceea că** este constituită din 0,1.....0,6% părți în greutate oxid de grafenă cu dioxid de siliciu GO-SiO<sub>2</sub>; 10.....25% părți în greutate hidroxiapatită cu dioxid de siliciu HA-SiO<sub>2</sub>; 40.....60% părți în greutate sticlă bioactivă cu ZrO<sub>2</sub> și 25.....40% părți în greutate cuarț de Uricani.
2. O compoziție de material ciment compozit dual sub forma a două paste (pasta bază și pasta catalizator) prin combinarea cărora, materialul poate fi folosit în stomatologie pentru fixarea bracket-urilor ortodontice.

