



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00934**

(22) Data de depozit: **23/12/2019**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/09/2023** BOPI nr. **9/2023**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2020 BOPI nr. **5/2020**

(73) Titular:

- **ANTONIAȘ VASILE IULIAN**,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR.313B,
BL.C4, ET.2, AP.24, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
- **RAU DZHULIETTA**, VIA FEDERICO -
PATETTA 93-00167, ROMA, IT;
- **SEMENESCU AUGUSTIN**,
ȘOS.BUCUREȘTI - TÎRGOVIȘTE 22T, A14,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- **DAWOD NAZEM**, STR.LABIRINT,
NR.129B, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- **GEANTĂ VICTORAȘ**, STR. IANI BUZOIANI
NR. 1 BL. 16A, AP. 32, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
- **VOICULESCU IONELIA**, STR. CRISTIAN
PASCAL, NR.18, SECTOR 6, BUCUREȘTI,
B, RO;
- **MATEȘ ILEANA MARIANA**,
STR. GLADIOLELOR NR. 9, BL. 2, ET. 5,
AP. 26, SAT ROȘU, COMUNA CHIAJNA, IF,
RO;
- **ȘOLEA MARINA ROXANA**,
CALEA ȘERBAN VODĂ, NR.43, BL.2, SC.5,
ET.8, AP.157, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(72) Inventatori:

- **ANTONIAȘ VASILE IULIAN**,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR.313B,
BL.C4, ET.2, AP.24, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
- **RAU DZHULIETTA**, VIA FEDERICO -
PATETTA 93-00167, ROMA, IT;
- **SEMENESCU AUGUSTIN**,
ȘOS.BUCUREȘTI - TÎRGOVIȘTE 22T, A14,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- **DAWOD NAZEM**, STR.LABIRINT,
NR.129B, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- **GEANTĂ VICTORAȘ**, STR. IANI BUZOIANI
NR. 1 BL. 16A, AP. 32, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
- **VOICULESCU IONELIA**, STR. CRISTIAN
PASCAL, NR.18, SECTOR 6, BUCUREȘTI,
B, RO;
- **MATEȘ ILEANA MARIANA**,
STR. GLADIOLELOR NR. 9, BL. 2, ET. 5,
AP. 26, SAT ROȘU, COMUNA CHIAJNA, IF,
RO;
- **ȘOLEA MARINA ROXANA**,
CALEA ȘERBAN VODĂ, NR.43, BL.2, SC.5,
ET.8, AP.157, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- US 2014170598 A1**; **KR 101911280 B1**;
CN 101020977 A

(54) **ALIAJ DENTAR TIP Co-Cr CU REZISTENȚĂ LA COROZIUNE
ȘI BIOCOMPATIBILITATE RIDICATĂ**



RO 134131 B1

1 Inventția se referă la un aliaj dentar de tip CoCrMP, MB = (Zr, Nb, Ar, Ru), obținut prin
2 elaborare în cuptorul cu arc electric în atmosferă neutră, cu sau fără levitație magnetică, cu
3 compoziție stabilă în vederea asigurării unei biocompatibilități ridicate, utilizat în aplicații
4 stomatologice ce vizează protetica dentară (proteze dentare metalo-ceramice).

5 Analiza documentară de specialitate prezintă preocupările cercetătorilor din domeniul
6 biomaterialelor cu biocompatibilitate ridicată și face referință la promovarea metodelor
7 moderne de evaluare a biocompatibilității la modificarea biosuprafeței pentru optimizarea
8 contactului os-implant, a creării de interfețe cu proprietăți biocompatibile și la tehnici de
9 îmbunătățire a osteointegrării.

10 Sunt cunoscute aliajele dentare de tip CoCr obținute prin selectarea elementelor de
11 aliere și a cantităților utilizate, urmate de omogenizarea și topirea, respectiv turnarea
12 acestora cum ar fi de exemplu aliajul dentar Wironit-Co-Cr Bego, sau aliajul dentar Microlit
13 ISI-CR-CO, sau alte aliaje similar, fără adaos de elemente nobile.

14 De asemenea sunt cunoscute aliajele nenobile de tip CoCr, (brevete: **CA 2689359**
15 **C** din 2008 și **CA 2482340 C**), care au un conținut ridicat de metale prețioase cu bioco-
16 patibilitate ridicată și rezistente la medii puternic agresive, însă cu un preț de cost ridicat.

17 Dezavantajul aliajelor dentare menționate mai sus, cunoscute din stadiul tehnicii se
18 referă în principal la rezistența la coroziune la fluide biologice și la citotoxicitate, la cele de
19 tip CoCr nealiat cu metale prețioase, iar la cele de tip CoCr nobile- cantitatea ridicată de
20 metale prețioase le face să nu fie accesibile din punct de vedere financiar unei largi categorii
21 de populație.

22 Prin documentul **US 2014170598 A1**, este cunoscut un aliaj dentar tip Co-Cr cu metal
23 nobil, care cuprinde, în procente de greutate, 36-47% cobalt, 22-29% crom, două sau mai
24 multe metale nobile aflate împreună cu Cr în procent total de 25-35%, tip Ru, Rh, Pa Pt, Ir,
25 Os, 6-11% Mo și Si + Zr până în 2%, cu 0,2-0,75% Si, iar prin documentul **KR101911280**
26 **B1/2018** este cunoscut un aliaj pe bază de Co-Cr-Nb care cuprinde: 60-61% în greutate Co;
27 28-30% în greutate Cr; 4-5% în greutate Nb; 2-4% în greutate W; 0,5-1,5% în greutate Si;
28 0,3-1% în greutate Mo; 0,5-1,5% în greutate Mn; 0,05-0,5% în greutate Ti; și 0,1-0,5% în
29 greutate C.

30 Mai este cunoscut, prin documentul **CN 101020977 A**, și un produs ceramic din bio-
31 aliaj de cobalt-crom compus- în procente în greutate, din: Co 64%, Cr 23%, Mo 7%, Ti 3%,
32 Ag 1,5%, Mn 1%, și Si 0,5%.

33 Aliajele cu conținut de Zr, Nb, Ag și Ru, sunt o noutate în practică stomatologică,
34 (Reclaru, L., & Ardelean, L. C. (2019). **Alternative Processing Techniques forCoCr**
35 **Dental Alloys.** în R. Narayan (Ed.), **Encyclopedia of Biomedical Engineering**, vol. 1, pp.
36 **1-15. Elsevier.** ISBN: 9780128048290).

37 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui aliaj dentar din
38 gama CoCrMP, unde MB reprezintă metale biocompatibile utilizate ca elemente de aliere (Zr,
39 Nb, Ru, și Ag), optimizat din punct de vedere a biocompatibilității și al costului, care să
40 permită eliminarea elementelor nocive prezente în aliaje de tip Co-Cr frecvent folosite astăzi
41 în implantologia orală, în vederea influențării pozitiv definitorii asupra procesului de
42 osteointegrare a lucrării dentare, în medii puternic corozive, cum sunt fluidele biologice din
43 cavitatea bucală, și să permită prin proprietățile de suprafață, depunerea ulterioară de straturi
44 ceramice inerte cu o aderență ridicată la substratul metalic.

45 Aliajul dentar conform invenției, rezolvă problema tehnică a biocompatibilității în medii
46 puternic corozive și înlătură dezavantajele menționate prin aceea că spre deosebire de
47 aliajele nobile, are un conținut scăzut de metale prețioase, ce îl face atractiv din punct de

RO 134131 B1

vedere economic, fiind compus din: cobalt în procent de greutate de 47-53%, siliciu- în procent de 0,9-1,2 %, ruteniu- în procent de 0,8-1,1%, zirconiu- în procent de 10-14%, și 2-4% argint, compoziție ce îi conferă și rezistență ridicată la medii puternic corozive, precum fluidele biologice din cavitatea bucală.

Avantajele aliajului dentar conform invenției constau în utilizarea în cantități reduse de metale prețioase în cadrul aliajului dentar CoCr, în condițiile unei rezistențe la coroziune superioară în mediul din cavitatea bucală și în prețul de cost accesibil.

Invenția este prezentată pe larg, în continuare printr-un exemplu de realizare a acesteia, în legătură și cu fig. 1...5, anexate, care reprezintă:

- fig. 1, exemplu de spectre înregistrate experimental prin analiza EDS, corespunzător aliajului experimental din sistemul Co-Cr-MB conform invenției;

- fig. 2, aspecte micro-structurale obținute cu ajutorul microscopiei optice, corespunzător fiecărui aliaj experimental din sistemul Co-Cr-MB, conform invenției;

- fig. 3, determinări de microscopie electronică de baleiaj SEM (aspect general, detaliu microstructural, mapping) efectuate asupra aliajelor dentare experimentale din sistemul Co-Cr-MB (la diferite mărimi), conform invenției;

- fig. 4, topirea și turnarea aliajului Co-Cr-MB, conform invenției;

- fig. 5, eșantioane experimentale din aliajului Co-Cr-MB după prelucrare și sablare, conform invenției.

Aliajul dentar conform invenției este format din 47-53% Co, 22-26% Cr, 4-7% Mo, 0.9-1,2% Si, 3-5% Nb, 0,8-1,1% Ru, 10-14% Zr, 2-4% Ag, alături de alte elemente, în diferite variații procentuale.

Compozițiile elementale ale aliajului obținut, codificat CoCrMPI, se regăsesc în Tabelul 1.

Compoziția chimică a aliajelor experimentale din sistemul Co-Cr-MPI, comparate cu compoziția chimică a unui aliaj dentar clasic tip Co-Cr, utilizat în stomatologie

Tabel 1

Aliaj	Co	Cr	Mo	Si	W	Nb	Ru	Zr	Ag
Co-Cr referință	63	24	2,9	1,1	8,1	0,9			
Co-Cr-MP1	47-53	22-26	4-7	0.9-1,2	-	3-5	0,8-1,1	10-14	2-4

Procedeul de obținere a materialului metalic pentru aliajul propus este caracterizat prin aceea că materialele metalice utilizate pentru obținerea aliajului: Co, Cr, Mo, Si, Nb, Ru, Zr, Ag, sunt de puritate cât mai avansată (peste 99%), fiind selectate și pregătite adecvat pentru elaborarea în cuptorul cu arc electric în vid sau cu atmosferă controlată de argon, cu calcul de încărcătură care ține cont de pierderile de elemente care apar în timpul elaborării, pierderi dependente de capacitatea cuptorului și de modul de lucru, prin regimul de lucru cu nivel de presiuni redus (vid tehnic de 10^{-2} - 10^{-3} mbar), cât și prin utilizarea unei atmosfere inerte controlate cu argon, procedeu în urma căruia se obține un aliaj cu temperatura lichidus de 1350-1400°C și temperatura de turnare de 1550-1600°C și care se poate turna direct în forme ceramice sau în forme metalice, obținându-se baghete sau plăci.

Determinarea compoziției elementale a aliajului obținut a fost realizată cu ajutorul a două metode diferite de investigare:

a) Spectrometrie de emisie optică prin excitație cu emisie prin scânteiere electrică în argon (SDAR-OES);

RO 134131 B1

1 b) Spectrometrie de raze X prin dispersie de energie (EDS).

2 Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în continuare. Compoziția
3 elementală obținută în urma analizei prin spectrometrie de emisie optică este redată în
4 Tabelul 2, iar cele obținute prin EDS sunt prezentate în Tabelul 3. Pentru determinarea
5 compoziției elementale a aliajelor prin SDAR-OES, cu ajutorul unui spectrometru
6 SPECTROMAXxM, s-au utilizat probe de tip disc. Au fost făcute câte trei determinări pentru
7 aliajul nou, în tabelul 2 regăsindu-se media acestor rezultate experimentale.

8 De asemenea, compoziția elementală a mai fost pusă în evidență și prin microscopie
9 electronică (SEM), utilizând un microscop electronic cu baleiaj dotat cu un spectrometru
10 EDS, Philips XL-30-ESEM. Pentru acest tip de caracterizări au fost folosite aceleași probe
11 utilizate pentru investigațiile metalografice.

13 *Compoziția elementală a unui aliaj Co-Cr-MB determinată prin SDAR-OES*

Tabel 2

Aliaj	Co	Cr	Zr	Au	Ag	Nb	Mo	Si	Ru
	(Wt %)								
Co-Cr-MB	< 51,8	23,41	~11,42	-	1,95	3,74	5,84	0,844	< 0,986

21 Rezultatele prezentate în Tabelul 3 sunt obținute în urma corelării măsurătorilor
22 experimentale de compoziție chimică elementală efectuate în mai multe puncte și a medierii
23 acestora prin analiză statistică. În figura următoare este prezentat câte un exemplu de
24 spectru corespunzător fiecărui aliaj experimental de tip CoCrMB.

25 *Compoziția elementală a unui aliaj Co-Cr-MB determinată prin EDS*

Tabel 3

Aliaj	Si	Nb	Cr	Au	Ag	Zr	Co	Mo	Ru
	(Wt %)								
Co-Cr-MB	0,75	3,65	23,5	-	1,85	14,95	49	5,5	0,8

33 În urma analizelor efectuate a fost identificată aceeași compoziție elementală precum
34 cea estimată inițial pentru formarea noului aliaj dentare optimizat din sistemul Co-Cr-MB.

35 Eșantioanele experimentale au fost investigate metalografic, pentru a urmări
36 aspectele microstructurale ale noilor aliaje din sistemul Co-Cr-MB. Pentru acest lucru au fost
37 prelevate probe din aliajele formate care au fost mai apoi pregătite metalografic. Probele
38 prelevate au fost fixate în matrițe cilindrice pentru a fi înglobate la rece, cu Duracryl.

39 Pentru evidențierea structurii metalografice, probele din aliajele experimentale
40 CoCrMB au fost atacate electrolitic cu o soluție de 94 mL apă distilată + 4,5 mL HNO₃ + 1,5
41 mL HC1 (3,5 V c.c, 0,75 A/cm², 20°C). Imaginile au fost obținute cu ajutorul unui microscop
42 optic Olympus BX 51.

43 Rezultatele investigațiilor de microscopie optică sunt prezentate în fig. 2.

44 Se remarcă faptul că aliajul experimental are în general o structură dendritică bifazică
45 formată din soluția solidă de Co, iar în spațiul interdendritic se observă prezența eutecticului
46 interdendritic, alcătuit din mai multe faze la care variază conținutul principalelor elemente ce
47 compun sistemul. Aceste aspecte sunt specifice aliajelor Co-Cr turnate. Elementele de aliere

RO 134131 B1

noi se poziționează în general la nivelul eutecticului, în spațiile interdendritice. Din punct de vedere micro structural, aliajul Co-Cr-MB prezintă puține neomogenități structurale datorită prezenței elementelor de aliere.

De asemenea, asupra aliajului dentar experimental din sistemul Co-Cr-MB au fost efectuate determinări de microscopie electronică de baleiaj SEM (aspect general, detaliu micro-structural, mapping). Rezultatele sunt prezentate în fig. 3.

Caracteristicile unui aliaj sunt influențate de compoziția și structura amestecului metalic; un aliaj dentar ideal ar trebui să vizeze următoarele deziderate: să fie bine tolerat de țesuturile dento-parodontale, să aibă stabilitate chimică în mediu oral; să prezinte o rezistență mecanică bună, care să asigure o refacere optimă a funcției masticatorii, să fie inodor, insipid, să fie ușor de prelucrat și să prezinte greutate specifică mică, să aibă fluiditate corespunzătoare în stare de fuziune și să permită optimizarea structurii prin tratamente termice, să fie rezistent la uzură și abraziune, să aibă suprafețe netede, lucioase, care să asigure curățirea și autocurățirea, precum și împiedicarea colonizării bacteriene, în scopul realizării unei igiene orale corecte, să permită sterilizarea, să nu absoarbă apă, să aibă preț de cost scăzut.

După elaborarea în cuptorul cu arc electric și atmosferă controlată, aliajul lichid este turnat în lingouri. După răcire și solidificare, în vederea realizării semifabricatelor necesare protezării dentare, semifabricatele se topesc utilizând aparatul DucatroQuattro, care asigură o fluiditate optimă a alijelor în stare topită, evitând supraîncălzirea sau oxidarea acestora, (fig.4). După turnare are loc dezambalarea, ce constă în îndepărtarea piesei protetice din tipar. Masa de ambalat se fragmentează și se desprinde de pe piesa metalică odată cu introducerea în apă. Îndepărtarea totală se efectuează prin acționarea spatulei la locul unde persistă sau prin sablare.

După dezambalare se secționează tijele de turnare cu discuri de carborundum și se planează fețele externe urmărind îndepărtarea plusurilor. În următoarea etapă, cea de netezire, s-a urmărit obținerea unor suprafețe netede de grosime 0,3 mm, (fig.5).

Nu au fost utilizate instrumente diamantate pentru că particulele de diamant pot rămâne la suprafața aliajului și pot duce la formarea bulelor în masa ceramică în timpul arderii sau pot forma microretenții. De asemenea, trebuie păstrat un singur sens de rotație a instrumentelor pentru a evita suprapunerile prin frezare deoarece bulele care apar în masa ceramică pot fi consecințele zonelor neregulate. După prelucrare, scheletul metalic a fost sablat cu atenție, cu particule de oxid de aluminiu având o mărime de 100-150 μ , la o presiune de aproximativ 2 bari.

Condiționarea suprafețelor metalice s-a realizat prin oxidare termică ce presupune introducerea pieselor metalice în incinta de încălzire, în atmosferă de aer, la temperatura de 1035°C, timp de 30 secunde. Piesa metalică este manevrată cu o pensă specială, iar după oxidare se introduce sub un clopot de sticlă, pentru a împiedica oxidarea excesivă. Prin tratamentul termic se obține un strat de oxizi care favorizează legătura dintre cele două componente (metalică și ceramică). Stratul obținut are o grosime foarte mică și este aderent la suprafața metalică, această operațiune de oxidare termică favorizând creșterea umectabilității suprafeței metalice și optimizarea legăturii la nivelul interfeței. Stratul de oxizi realizează cu primul strat opac o zonă de difuzie, care conține oxizi metalici formați cu elementele chimice din aliaj și oxizi de siliciu din ceramică.

1 **Bibliografie:**

1. Patent Canada 2689359 C din 2008/08/13.
2. Patent Canada 2482340 C din 2004/09/21.
3. Reclaru, L., & Ardelean, L. C. (2019). Alternative Processing Techniques for CoCr Dental Alloys. în R. Narayan (Ed.), Encyclopedia of Biomedical Engineering, vol. 1, pp. 1-15. Elsevier. ISBN: 9780128048290.
4. Current Alternatives for Processing CoCr Dental Alloys. <https://www.researchgate.net/publication/325133689> Current Alternatives for Processing CoCr Dental Alloys).
5. Directiva 90/385/EEC - Active Implantable Medical Devices.
6. Directiva 93/42/EEC - Medical Devices.
7. Directiva 98/79/EC - in Vitro Diagnostic Medical Devices.
8. Regulament (EC) No 1394/2007 - Advanced Therapy Medicinal Products (Gene Therapy, Stem Cell Therapy And Tissue Engineering).
9. Mello-Andrade Francielli, Clever Gomes Cardoso, Carolina Ribeiro e Silva, LeeChen-Chen, Paulo Roberto de Melo-Reis, Aliny Pereira deLima, Rhaul Oliveira, Irvin Bryan Machado Ferraz, Cesar Koppe Grisolia, Marcio Aurelio Pinheiro Almeida, Alzir Azevedo Batista, Elisangela de Paula Silveira-Lacerda, Acute toxic effects of ruthenium (II)/amino acid/diphosphine complexes on Swiss mice and zebrafish embryos, Biomedicine & Pharmacotherapy, Volume 107, November 2018, Pages 1082-1092.
10. Southam Hannah M., Jonathan A. Butler, Jonathan A. Chapman, Robert K. Poole, The Microbiology of Ruthenium Complexes, Advances în Microbial Physiology Volume 71, 2017, Pages 1-96.
11. Jinqun Wang, Zizhuo Zhao, Shu Zhou, Xianhuan Zhang, Huaben Bo, The antitumor effect and toxicity of a ruthenium(II) complex în vivo, Inorganic Chemistry Communications Volume 87, January 2018, Pages 49-52.
12. Grozav Adriana, Viorel Miclaus, Oliviu Vostinaru, Steliana Ghibu, Cristian Berce, Ioana Rotar, Cristina Mogosan, Bruno Therrien, Felicia Loghing, Daniela-Saveta Popa, Acute toxicity evaluation of a thiazolo arene ruthenium (II) complex în rats, Regulatory Toxicology and Pharmacology Volume 80, October 2016, Pages 233-240.
13. Popelut A, Rooker SM, Leucht P, Medio M, Brunski JB, Helms JA. The acceleration of implant osseointegration by liposomal Wnt3a. Biomaterials 2010; 31:9173-81.
14. Yan SG, Zhang J, Tu QS, Ye JH, Luo E, Schuler M, et al. Enhanced osseointegration of titanium implant through the local delivery of transcription factor SATB2. Biomaterials 2011;32:8676-83.
15. Sennerby L, Thomsen P, Ericson LE. Early tissue response to titanium implants inserted în rabbit cortical bone. Part I. Light microscopic observations. J Mater Sci Mater Med 1993;4:240-50.
16. De Barros AP, Takiya CM, Garzoni LR, Leal-Ferreira ML, Dutra HS, Chiarini LB, et al. Osteoblasts and bone marrow mesenchymal stromal cells control hematopoietic stem cell migration and proliferation in 3D in vitro model. PLoS One 2010;5:e9093.

41

RO 134131 B1

Revendicare

1

Aliaj dentar tip Co-Cr cu rezistență la coroziune și biocompatibilitate ridicată, având minim 47% Co, 22-26% Cr, 4-7% Mo, circa 1% Si, precum și Ru și Zr, **caracterizat prin aceea că**, conține cobaltul în procent de greutate de 47-53%, siliciul- în procent de 0,9-1,2%, ruteniul- în procent de 0,8-1,1% și zirconiu în procent de 10-14% și mai conține și 2-4% argint.

3

5

7

(51) Int.Cl.

C22C 19/07 (2006.01),

A61C 13/08 (2006.01),

A61C 13/12 (2006.01)

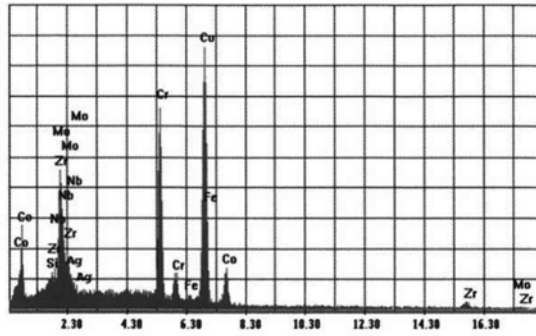


Fig. 1

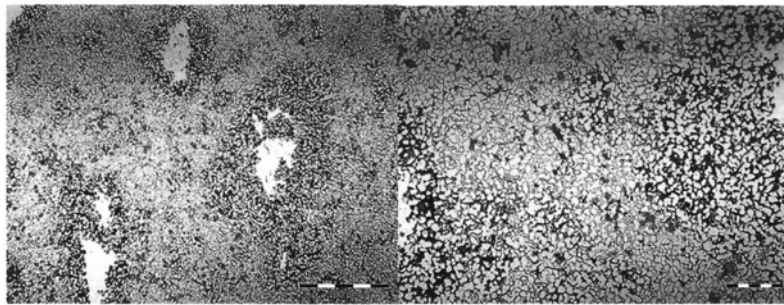


Fig. 2

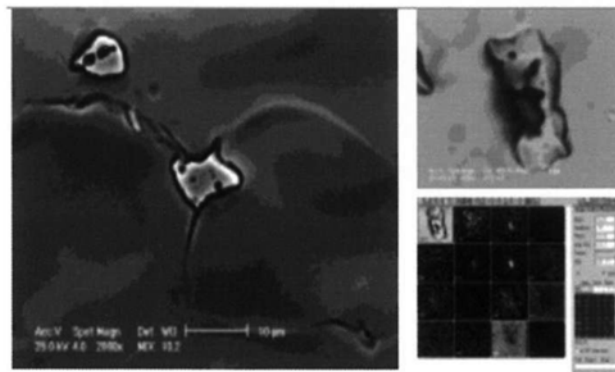


Fig. 3

(51) Int.Cl.

C22C 19/07 (2006.01);

A61C 13/08 (2006.01);

A61C 13/12 (2006.01)

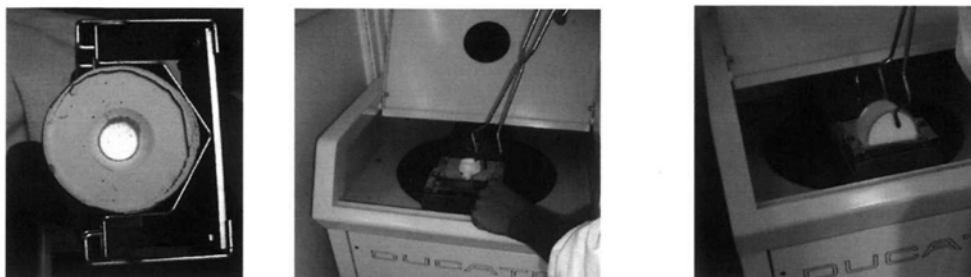


Fig. 4

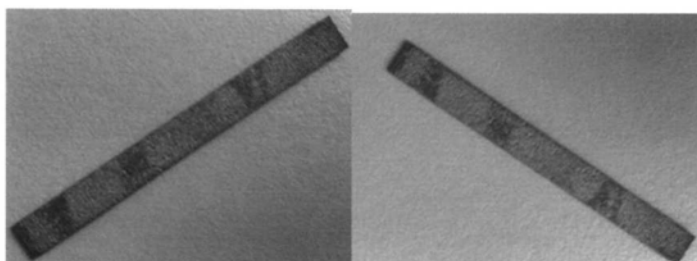


Fig. 5

