



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00676

(22) Data de depozit: 18/09/2017

(41) Data publicării cererii:
28/01/2022 BOPI nr. 1/2022

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN
CLUJ-NAPOCA,
STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• MOLDOVAN MARIOARA,
STR. VIILE NADAȘEL NR. 52,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• ROMAN ALEXANDRA LIVIA,
STR. REPUBLICII NR.43, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO;
• ȘOANCĂ ANDRADA, STR. ÎNTRE-LACURI
NR.55, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• PREJMEREAN CRISTINA ALEXANDRA,
BD. 1 DECEMBRIE 1918 NR. 24,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• SAROȘI LIANA CODRUȚA,
STR. GURGHIU NR. 4, AP. 25,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• SILAGHI DUMITRESCU LAURA,
STR. FLORILOR NR. 101, COMUNA
FLOREȘTI, CJ, RO;
• PRODAN DOINA,
STR. PROFESOR CIORTEA NR. 5, SC. 2,
AP. 44, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• CUC STANCA, STR. IOAN RUS NR. 102A,
SC. 1, AP. 11, FLOREȘTI, CJ, RO;
• GHERMAN TIMEA, STR. IZVORULUI, 23,
AP.2, GHERLA, CJ, RO

(54) COMPOZIT DESTINAT RESTAURĂRILOR EROZIUNILOR
DENTARE ÎN TIMPUL TRATAMENTELOR CHIRURGICALE
DE ACOPERIRE RADICULARĂ

(57) Rezumat:

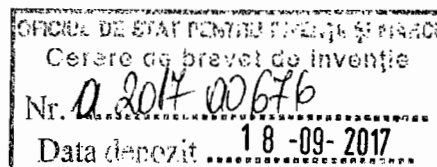
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit stomatologic fotopolimerizabil de tip monopastă destinat restaurărilor eroziunilor dentare în timpul tratamentelor chirurgicale de acoperire radiculară. Procedeu, conform invenției, constă în dispersia unei faze anorganice compusă din sticlă de bariu, sticlă de lantan și cu particule de hidroxiapatită-SiO₂, trifosfat de

calciu într-un amestec de monomeri dimetacrilici uretani și alifatici, rezultând un produs compozit având o rezistență la compresie de 225..260 MPa și o rezistență la încovoiere de 90...110 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).





DESCRIERE

Invenția se referă la un produs stomatologic fotopolimerizabil, de tip monopastă bicomponent (faza organică și anorganică), destinat restaurărilor eroziunilor dentare în timpul tratamentelor chirurgicale de acoperire radiculară.

Materialele compozite dentare sunt considerate răspunzătoare că influențează direct evoluția tratamentelor odontale datorită interacțiunii lor cu sistemele vii (Williams 2009); proprietățile lor le recomandă pentru restaurarea eroziunilor dentare (Breschi et al.2008, Roulet et al 2001). Sunt materiale complexe formate dintr-un amestec de monomeri, particule de umplură, inițiatori, activatori, stabilizatori, substanțe plastifiante precum și alți aditivi (Van Noort et al.2002). Contractia la polimerizare a compozitelor induce acumularea de stress intern și microinfiltrații marginale, iar degradarea prin îmbătrânire a materialului sunt limite recunoscute ale materialelor compozite (Stransbury 2012). Evoluțiile de ultimă oră în domeniu aplică nanotehnologia pentru dezvoltarea materialelor compozite, prin crearea de componenți ai acestora de dimensiuni de 0.1-100 nanometri (nm) cu scopul de a depăși barierele asociate cu aceste materiale (Topcu et al.2010). Nanocompozitele combină proprietățile mecanice bune ale materialelor hibride cu estetică excelentă asociată compozitelor cu microumpluturi (Sideridou et al.2011); ele au și o rezistență la uzură mai mare în timp (Terry 2004) și o contracție la polimerizare mai redusă (Sideridou et al.2011).

Biocompatibilitatea materialelor compozite de restaurare este direct dependentă de cantitatea și natura substanțelor organice eliberate, iar multe efecte adverse sunt cauzate de substanțele solubilizate din matricea de rășină datorită polimerizării incomplete și/sau degradării rășinii în timp. S-a demonstrat că peste 30 de componenți diferiți în plus față de monomerii reziduali pot fii eliberați din materialele compozite dentare după priza acestora (Tadin et al. 2013). Monomerii matricii de rășină pot să fie solubili mult timp după polimerizare (de exemplu 1-3 luni sau chiar 1 an) (Schulz et al.2012).

Substanțele chimice solubilizate pot induce un spectru larg de efecte biologice adverse, incluzând citotoxicitatea, efectul mutagen și genotoxic (Tadin et al. 2013, Schweikl et al.2006, Chang et al.2011, Krifka et al.2011). Compușii conținuți în materiale compozite pot afecta multiple evenimente celulele, cum ar fi sinteza de ARN, proliferarea, diferențierea sau apoptoza (Kopperud et al.2010, Schweikl et al.2006). Citotoxicitatea și genotoxicitatea monomerilor metacrilici a fost descrisă (Ribeiro 2008, Visalli et al.2013). Răspunsul celulelor și țesuturilor la interfață poate fi afectat de către topografia sau geometria suprafeței la nivel macro, ca și morfologia și rugozitatea acesteia la nivel micro. De asemenea, o influență deosebită o poate avea structura cristalină la nivel atomic. Structura cristalină este rezultatul a numeroase tratamente fie mecanice, chimice, termice, sau combinații ale acestora.

Din această perspectivă, în cercetările abordate am urmărit elaborarea și dezvoltarea unor materiale versatile cu proprietăți fizice îmbunătățite care să satisfacă cât mai multe din cerințele prezentate anterior, adesea greu de surmontat și individual.

Scopul prezentei invenții este de a realiza un produs stomatologic de tip compozit stomatologic fotopolimerizabil, de tip monopastă destinat restaurărilor eroziunilor dentare în timpul tratamentelor chirurgicale de acoperire radiculară cu aspect foarte apropiat de cel al dinților naturali. Problema care o rezolvă invenția este obținerea de materiale



compozite cu varietate compozițională și pe cât posibil, omogenitate structurală, care să manifeste aderență crescută la țesuturile dentare, contracție mică în urma polimerizării și o stabilitate hidrolitică mai bună decât a compozitelor dentare convenționale.

Produsul stomatologic de tip compozit, conform invenției se prezintă sub forma unui material compozit alcătuit dintr-o fază organică (15...25)% greutate formată din monomeri dimetacrilici și uretanici după cum urmează:

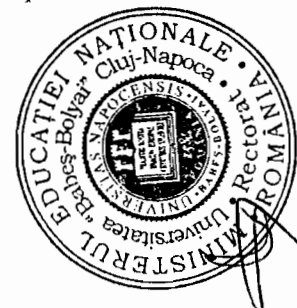
- din (25-70)% părți în greutate amestec de oligomeri (Bis-GMA₀₋₂): conținând 83 mol % Bis-GMA₀ monomer - 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoxipropoxi)fenil]-propan, 16 mol % Bis-GMA₁ dimer și 1 mol % Bis-GMA₂ trimer;
- din 25-35% părți în greutate policaprolactonă diol (PLC-diol)
- din 25-35% părți în greutate monomer uretan-dimetacrilic care are în compoziție: Izoforon diizocianat: HEMA (hidroxietyl metacrilat): PEG 300 (polietilenglicol): UEDMA (uretan dimetacrilat) = 2:2:1
- din 25-75% părți în greutate monomer de diluție - dimetacrilat de trietilenglicol (DMTEG)
- aditivi: 0,1-0,7% camforchinonă, 0,1...2% dimetilaminoetil metacrilat, 0,02...0,1% hidroxitoluen butilat, 0,05...0,25% stabilizator UV.

și o fază anorganică în proporție de (75-85)% greutate formată dintr-un amestec silanizat cu silan A-174 (3-metacrililoxi-propil-trimetoxisilan), format din sticle pe bază de bariu (S1: 35% SiO₂; 28% BaO; 10% CaF₂; 5% NaF; 12% B₂O₃; 10% P₂O₅), sticlă pe bază de lantan (S2: 40% SiO₂; 10% Al₂O₃; 15% La₂O₃; 11% B₂O₃; 10% HA; 4% MgO; 10% CaF₂+NaF), cu dimensiunea particulelor între 1 și 20μ, hidroxiapatită cu oxid de siliciu (HA-SiO₂) cu dimensiunea medie a particulelor 0,04μ și trifosfat de calciu (TCP). Sticla se obține într-o variantă natur și două forme colorate cu ajutorul unor pigmenți pe bază de oxizi de titan pentru varianta opacă și care se folosește în proporție de (1-2)% și una colorată cu mică, concentrația se situează într-un domeniu cuprins între (1-3,5)%. Procedul pentru obținerea produsului compozit constă în aceea că inițial se obțin separat componenta organică, și anorganică după care se obține produsul sub forma unei paste omogene. Pasta se iradiază timp de 20 sec. cu lumină vizibilă din domeniul 420-500 nm, cu o lampa Woodpecker LED. Pastele se păstrează în recipiente de culoare neagră pentru a fi protejate de lumina vizibilă.

Se prezintă în continuare 6 exemple nelimitative de realizare a invenției.

Exemplu 1

A. Materialul compozit obținut conține o fază organică, care reprezintă o proporție de 17% greutate. Se realizează o compoziție a *matricei organice* din următorii componenți: Bis-GMA₀₋₂ 45%; UEDMA 20%; DMTEG 25%; PLC-diol 8,335%; CQ 0,5%; DMAEM 1%; BHT 0,065%; Chimassorb 81 0,1%. Pentru obținerea amestecului de monomeri, se cântărește cantitatea de Bis-GMA₀₋₂ și UEDMA care se introduce într-un reactor de sticlă (1) de culoare neagră. Într-un alt reactor (2) se dizolvă cantitățile corespunzătoare de CQ, BHT, DMAEM și Chimassorb 81 în monomerul de diluție DMTEG, menținând sub agitare amestecul la temperatura de 35⁰C timp de 1 oră. După dizolvarea 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 camerei



timp de 2 ore, rezultând în final un amestec omogen, care va fi folosit în continuare la realizarea pastei de compozit.

B. Se realizează o compoziție de *umplutură anorganică*, în proporție de 82% greutate, constituită dintr-un amestec silanizat cu silan A-174 (3-metacrililoixi-propil-trimetoxisilan), format din sticle pe bază de bariu (S1: 35% SiO₂; 28% BaO; 10% CaF₂, 5% NaF; 12% B₂O₃; 10% P₂O₅) în proporție de 40%, sticlă pe bază de lantan (S2: 40% SiO₂; 10% Al₂O₃; 15% La₂O₃; 11% B₂O₃; 10% HA; 4% MgO; 10% CaF₂+NaF), cu dimensiunea particulelor între 1 și 20μ, în proporție de 25%, hidroxiapatită și oxid de siliciu (HA-SiO₂) cu dimensiunea medie a particulelor 0,04μ, în proporție de 20% și trifosfat de calciu (TCP) în proporție de 15%. Temperatura de topire a sticlei este de 1350⁰C. Fluorurile se introduc în amestecul de materii prime sub formă de eutectic topit la 650⁰C. Pe amestecul de pulbere s-a aplicat agentul de cuplare comercial silan A 174 (3-metacrililoixi-propil-trimetoxisilan).

C. Se formulează o *rășină compozită* sub formă de monopastă prin dispersia uniformă a umpluturii anorganice cu compoziția prezentată la punctul 1B., în amestecul de monomeri cu compoziția arătată la punctul 1A. Pasta de compozit se iradiază cu o lamapa de fotopolimerizare cu LED Woodpecker în domeniul 420-500 nm, timp de 20 secunde. Rezistența la compresie obținută pentru compozita finală a fost de 275 MPa, rezistența la tracțiune diametrală 50 MPa, iar rezistența la încovoiere de 102 MPa.

Exemplu 2

A. Materialul compozit obținut conține o fază organică, care reprezintă o proporție de 20% greutate. Se realizează o compoziție a matricei polimerice identică cu cea de la exemplul 1A.

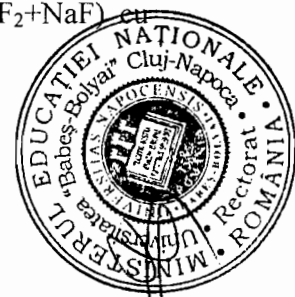
B. Se realizează o compoziție de *umplutură anorganică*, în proporție de 80% greutate, constituită dintr-un amestec silanizat cu silan A-174 (3-metacrililoixi-propil-trimetoxisilan), format din sticle pe bază de bariu (S1: 35% SiO₂; 28% BaO; 10% CaF₂, 5% NaF; 12% B₂O₃; 10% P₂O₅) în proporție de 30%, sticlă pe bază de lantan (S2: 40% SiO₂; 10% Al₂O₃; 15% La₂O₃; 11% B₂O₃; 10% HA; 4% MgO; 10% CaF₂+NaF), cu dimensiunea particulelor între 1 și 20μ, în proporție de 30%, hidroxiapatită și oxid de siliciu (HA-SiO₂) cu dimensiunea medie a particulelor 0,04μ, în proporție de 15% și trifosfat de calciu (TCP) în proporție de 25%. În continuare se procedează ca la exemplul 1B.

C. Se realizează o *rășină compozită* prin dispersarea lui 2B în 2A și se procedează ca la exemplul 1C. Rezistența la compresie obținută pentru compozita finală a fost de 245 MPa, rezistența la tracțiune diametrală 45 MPa, iar rezistența la încovoiere de 110 MPa.

Exemplu 3

A. Materialul compozit obținut conține o fază organică, care reprezintă o proporție de 22% greutate. Se realizează o compoziție a matricei polimerice identică cu cea de la exemplul 1A.

B. Se realizează o compoziție de *umplutură anorganică*, în proporție de 78% greutate, constituită dintr-un amestec silanizat cu silan A-174 (3-metacrililoixi-propil-trimetoxisilan), format din sticle pe bază de bariu (S1: 35% SiO₂; 28% BaO; 10% CaF₂, 5% NaF; 12% B₂O₃; 10% P₂O₅) în proporție de 50%, sticlă pe bază de lantan (S2: 40% SiO₂; 10% Al₂O₃; 15% La₂O₃; 11% B₂O₃; 10% HA; 4% MgO; 10% CaF₂+NaF) cu



dimensiunea particulelor între 1 și 20 μ în proporție de 40% și hidroxiapatită cu oxid de siliciu (HA-SiO₂) cu dimensiunea medie a particulelor 0,04 μ , în proporție de 10%. Temperatura de topire a sticlei este de 1350⁰C. În continuare se procedează ca la exemplul 1B.

C. Se realizează o rășină compozită prin dispersarea lui 3B în 3A și se procedează ca la exemplul 1C. Rezistența la compresie obținută pentru compozita finală a fost de 260 MPa, rezistența la tracțiune diametrală 50 MPa, iar rezistența la încovoiere de 128 MPa.

Exemplu 4

A. Materialul compozit obținut conține o fază organică, care reprezintă o proporție de 20% greutate. Se realizează o compoziție a matricei polimerice identică cu cea de la exemplul 1A.

B. Se realizează o compoziție de *umplutură anorganică*, în proporție de 80% greutate, constituită dintr-un amestec silanizat cu silan A-174 (3-metacrililoixi-propil-trimetoxisilan), format din sticle pe bază de bariu (S1: 35% SiO₂; 28% BaO; 10% CaF₂, 5% NaF; 12% B₂O₃; 10% P₂O₅) în proporție de 60%, sticlă pe bază de lantan (S2: 40% SiO₂; 10% Al₂O₃; 15% La₂O₃; 11% B₂O₃; 10% HA; 4% MgO; 10% CaF₂+NaF), cu dimensiunea particulelor între 1 și 20 μ , în proporție de 30%, hidroxiapatită și oxid de siliciu (HA-SiO₂) cu dimensiunea medie a particulelor 0,04 μ , în proporție de 5% și trifosfat de calciu (TCP) în proporție de 5%. Se realizează o rășină compozită prin dispersarea lui 4B în 4A, și se procedează ca la exemplul 1C. Rezistența la compresie obținută pentru compozita finală a fost de 255 MPa, rezistența la tracțiune diametrală 42 MPa, iar rezistența la încovoiere de 90 MPa.

Exemplu 5

A. Materialul compozit obținut conține o fază organică, care reprezintă o proporție de 20% greutate. Se realizează o compoziție a matricei polimerice identică cu cea de la exemplul 1A.

B. Se realizează o compoziție de *umplutură anorganică*, în proporție de 80% greutate, constituită dintr-un amestec silanizat cu silan A-174 (3-metacrililoixi-propil-trimetoxisilan) format din sticlă pe bază de bariu (S1: 35% SiO₂; 28% BaO; 10% CaF₂, 5% NaF; 12% B₂O₃; 10% P₂O₅) în proporție de 55%, sticlă pe bază de lantan (S2: 40% SiO₂; 10% Al₂O₃; 15% La₂O₃; 11% B₂O₃; 10% HA; 4% MgO; 10% CaF₂+NaF) cu dimensiunea particulelor între 1 și 20 μ , în proporție de 25% și trifosfat de calciu (TCP) în proporție de 20%. Se realizează o rășină compozită prin dispersarea lui 5B în 5^o și se procedează ca la exemplul 1C.

C. Se realizează o rășină compozită prin dispersarea lui 5B în 5A și se procedează ca la exemplul 1C. Rezistența la compresie obținută pentru compozita finală a fost de 260 MPa, rezistența la tracțiune diametrală 48 MPa și rezistența la încovoiere de 98 MPa.

Exemplu 6

A. Materialul compozit obținut conține o fază organică, care reprezintă o proporție de 25% greutate. Se realizează o compoziție a matricei polimerice identică cu cea de la exemplul 1A.

B. Se realizează o compoziție de *umplutură anorganică*, în proporție de 75% greutate, constituită dintr-un amestec silanizat cu silan A-174 (3-metacrililoixi-propil-



4

trimetoxisilan), format din sticle pe bază de bariu (S1: 35% SiO₂; 28% BaO; 10% CaF₂, 5% NaF; 12% B₂O₃; 10% P₂O₅) în proporție de 25%, sticlă pe bază de lantan (S2: 40% SiO₂; 10% Al₂O₃; 15% La₂O₃; 11% B₂O₃; 10% HA; 4% MgO; 10% CaF₂+NaF) cu dimensiunea particulelor între 1 și 20μ, în proporție de 20%, hidroxiapatită și oxid de siliciu (HA-SiO₂) cu dimensiunea medie a particulelor 0,04μ, în proporție de 15% și trifosfat de calciu (TCP) în proporție de 35%.

C. Se realizează o rășină compozită prin dispersarea lui 6B în 6° și se procedează ca la exemplul 1C. Rezistența la compresie obținută pentru compozita finală foto-barotermopolimerizată a fost de 225 MPa, rezistența la tracțiune diametrală 47 MPa, iar rezistența la încovoiere de 98 MPa.

Exemplu 7

A. Materialul compozit obținut conține o fază organică, care reprezintă o proporție de 25% greutate. Se realizează o compoziție a matricei polimerice identică cu cea de la exemplul 1A.

B. Se realizează o compoziție de *umplutură anorganică*, în proporție de 75% greutate, constituită dintr-un amestec silanizat cu silan A-174 (3-metacrililoiloxi-propil-trimetoxisilan), format din sticle pe bază de bariu (S1: 35% SiO₂; 28% BaO; 10% CaF₂, 5% NaF; 12% B₂O₃; 10% P₂O₅) în proporție de 20%, sticlă pe bază de lantan (S2: 40% SiO₂; 10% Al₂O₃; 15% La₂O₃; 11% B₂O₃; 10% HA; 4% MgO; 10% CaF₂+NaF), cu dimensiunea particulelor între 1 și 20μ, în proporție de 35% și hidroxiapatită și oxid de siliciu (HA-SiO₂) cu dimensiunea medie a particulelor 0,04μ, în proporție de 45%.

C. Se realizează o rășină compozită prin dispersarea lui 6B în 6A și se procedează ca la exemplul 1C. Rezistența la compresie obținută pentru compozita finală a fost de 220 MPa, rezistența la tracțiune diametrală 42 MPa, iar rezistența la încovoiere de 95 MPa.



REVENDICARI

1. O compoziție de rășină compozită sub formă de monopastă alcătuită din 17-25% matrice organică formată din: amestec de oligomeri Bis-GMA₀₋₂ conținând 83 mol % Bis-GMA₀ monomer - 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxipropoxi)fenil]-propan, 16 mol % Bis-GMA₁ dimer și 1 mol % Bis-GMA₂ trimer (25-65%); DMTEG (25-75%); UEDMA (25-75%), Policaprolactona-diol (10-20%); conținând aditivi 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: 20-55% sticlă de Ba formată din: (15-35)% SiO₂; (15-30)% BaO; 8-10% CaF₂, 7-5% NaF; 10-12% B₂O₃; 15-10% P₂O₅ în greutate, 25-45% sticlă pe bază de lantan (30-40% SiO₂; 12-10% Al₂O₃; 25-15% La₂O₃; 15-11% B₂O₃; 15-10% HA; 8-4% MgO; 15-10% CaF₂+NaF), în greutate, 5-45% hidroxiapatită și oxid de siliciu (50% HA-50% SiO₂) în greutate și 5-35% trifosfat de calciu (TCP) în greutate.
2. Procedeu de obținere a compozitei solide cu aspect fizionomic apropiat de cel al dinților naturali prin aplicarea pastelor de compozit pe bază de monomeri metacrilici și umplutura anorganică conform revendicării, caracterizat prin aceea că prin depunerea rășinilor în straturi de 2 mm urmată de fotopolimerizarea straturilor, se obțin caracteristici mecanice superioare.

