

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **046296**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.02.23**(51) Int. Cl. **A61K 6/00** (2006.01)(21) Номер заявки  
**202091441**(22) Дата подачи заявки  
**2018.12.28**


---

**(54) СВЕТООТВЕРЖДАЕМЫЙ И ПОЛИМЕРИЗУЕМЫЙ АКРИЛОВЫЙ  
СТОМАТОЛОГИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ ПЛОМБИРОВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ  
И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**


---

(31) **2017/23110; 2018/19265**(32) **2017.12.29; 2018.12.13**(33) **TR**(43) **2020.09.15**(86) **PCT/TR2018/050925**(87) **WO 2019/132849 2019.07.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ЙИЛДЫЗ ТЕКНИК  
ЮНИВЕРСИТЕСИ (TR)**

(72) Изобретатель:

**Айдиноглу Айсу, Хазарёруч Афифе  
Бинназ (TR)**

(74) Представитель:

**Фелицына С.Б. (RU)**

(56) RO-A-127617

CN-A-106038322

WO-A1-2008037991

ALJABO ANAS ET AL.: "Development of dental composites with reactive fillers that promote precipitation of anti bacteria al-hydroxyapatite layers", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C, vol. 60, 2016, pages

285-292, XP029365420, ISSN: 0928-4931, DOI: 10.1016/J.MSEC.2015.11.047, the whole document

MEHDAWI I. ET AL.: "Development of remineralizing, antibacterial dental materials", ACTA BIOMATERIALIA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 5, no. 7, 1 September 2009 (2009-09-01), pages 2525-2539, XP026500017, ISSN: 1742-7061, DOI: 10.1016/J.ACTBIO.2009.03.030 [retrieved on 2009-03-31], the whole document

US-A1-2007123604

US-A1-2005252415

AI MIAO ET AL.: "Composite resin reinforced with silver nanoparticles-laden hydroxyapatite nanowires for dental application", DENTAL MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 33, no. 1, 10 October 2016 (2016-10-10), pages 12-22, XP029871331, ISSN: 0109-5641, DOI: 10.1016/J.DENTAL.2016.09.038, the whole document

WO-A1-2006127989

US-A1-2007032568

GRENHO L. ET AL.: "Antibacterial activity and biocompatibility of three-dimensional nanostructured porous granules of hydroxyapatite and zinc oxide nanoparticles-anands", NANOTECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 26, no. 31, 16 July 2015 (2015-07-16), page 315101, XP020287478, ISSN: 0957-4484, DOI: 10.1088/0957-4484/26/31/315101 [retrieved on 2015-07-16], abstract

(57) Изобретение относится к акриловым стоматологическим композиционным пломбировочным материалам восстановительного назначения, которые отверждаются светом и являются полимеризуемыми. Материал включает органическое соединение, фотоинициатор и поддерживающую фазу и содержит по меньшей мере одно из следующих соединений: SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/силан, нанокластер Si/Zr, нанокластер Si/Zr/силана, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/силан, ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>/силан, 3YSZ для обеспечения прочности поддерживающей фазы; по меньшей мере одно из следующих соединений: гидроксипатит или β-трикальция фосфата (β-TCP) для обеспечения регенеративных свойств поддерживающей фазы; по меньшей мере одно из следующих металлоксифторидных соединений: Al-Sr-OF или Al-Sr-Si-OF для обеспечения антибактериальных свойств поддерживающей фазы; смеси бисфенол А глицидилметакрилата (Bis-GMA), гидроксиэтил метакрилата (HEMA), уретандиметакрилата (UDMA) и триэтиленгликольдиметакрилата (TEGDMA) в качестве органического соединения; по меньшей мере одно из следующих соединений: камфорхинон (CQ), дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид, 1-фенил-1,2-пропандион, этил-4-диметиламинобензоата (4-EDMAB) в качестве фотоинициатора. Также раскрыт способ получения этого материала.

**B1****046296****046296****B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к акриловым стоматологическим композиционным пломбам восстановительного назначения, которые отверждаются светом и полимеризуются, а также к получению указанных стоматологических композитов. Стоматологические композиты в основном состоят из поддерживающей фазы, включающей материалы на керамической основе и органическую смолу на полимерной основе. Кроме того, они могут содержать несколько структур, называемых связующим агентом в композиционном материале, помимо структур поддерживающей фазы, и обеспечивающих возможность увеличения срока службы и улучшения механических, химических и физических свойств композиционного материала посредством обеспечения химического связывания между поддерживающей фазой и органической фазой.

Посредством изобретения восстановительный и антимикробный эффект достигается путем использования гидроксипатитовой керамики, полученной биомиметическим способом в структуре композиционной пломбы. Кроме того, посредством изобретения антимикробный эффект достигается путем использования метоксифторидных соединений, таких как Al-Sr-OF и Al-Sr-Si-OF, в субмикронном измерении в композиционной структуре без применения технологии плавления.

### Предшествующий уровень техники

Композиционные материалы на основе смол (RBC) впервые были описаны Bowen в 1958 г. Однако коммерческое использование композитов на основе смол было разрешено после того, как автор получил патент под названием "Обработанный винилсиланом плавленный кварц и связующий агент" в 1962 г. Разработка основных требований к химически отвержденным RBC была реализована только после того, как они были представлены на стоматологическом рынке в 1970 г. С другой стороны, эти материалы были в основном предпочтительными при реставрациях 1-го и 2-го классов, хотя применение, проводимое без использования абразива в обширных реставрациях, было ограниченным.

Выдача патента под названием "Метод восстановления зубов с использованием композиции, отверждаемой видимым светом" Dart в 1974 г. и разработка адгезивов "тотального травления" в 1980 гг. привели к появлению RBC, отверждаемых светом, благодаря клиническому применению при реставрациях 1 и 2 класса [1].

Растущие ожидания от эстетической стоматологии в последнее время неизбежно привели к разработке полимерных композитов, обладающих передовыми физическими и механическими характеристиками, обеспечивающих эстетические требования и имеющих клинически долгий срок службы с целью использования при прямых реставрациях. Одним из наиболее значительных усовершенствований, с которыми мы сталкиваемся в этой области, является то, что наноструктурированные частицы объединяют с нанокристаллами и используют в структуре обычных смол [2].

История существующих мономеров смол основана на открытии немецким химиком J. Redtenbacher новой кислоты, названной "акриловой кислотой". Начиная с 1900 гг., метилметакрилатные полимеры также начали производить с помощью техники полимеризации, а также синтеза метакрилата и многочисленных сложноэфирных производных. К концу 1930 гг. полиметилметакрилат впервые был использован в стоматологии в качестве смол для базиса зубных протезов, а через несколько лет его стали использовать в качестве материалов для непрямого пломбирования. Во время Второй мировой войны, после открытия в Германии систем инициаторов-ускорителей окисления на основе пероксида бензоила и третичного амина, стало возможным осуществить полимеризацию метилметакрилата при комнатной температуре, и, таким образом, можно было использовать эти полимерные структуры в качестве материалов для прямого пломбирования. При этом эти материалы не смогли обеспечить требуемые клинические характеристики [3].

Американский стоматолог R. L. Bowen, наблюдая недостаточные свойства метилметакрилатных смол, разработал другие синтетические смолы с целью использования в пломбировочных материалах для зубов. В этой области он провел исследования эпоксидных смол, полимеризуемых при комнатной температуре. Хотя эпоксидные смолы проявляли хорошие эстетические свойства в полости рта, медленная стадия отверждения не позволяла использовать их в качестве материалов для прямого пломбирования [4].

В связи с проблемами, которые имеют место для эпоксидных смол, Bowen в 1956 провел исследования новой мономерной системы 2,2-бис[4-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)фенил]пропана - Bis-GMA. Было установлено, что эта мономерная система обладает относительно высокой активностью по сравнению с метилметакрилатными системами благодаря характеристикам высокой молекулярной массы, химической структуры, низкой летучести, низкой полимеризационной усадки и быстрого отверждения [4].

Bis-GMA широко используется в коммерческих стоматологических композитах из смол. Однако стабильность цвета мономера недостаточна, он достаточно вязкий, и его нельзя очистить такими методами, как дистилляция и кристаллизация. Чтобы решить указанную проблему, Bowen провел исследования жидких изомерных кристаллических диметакрилатов, которые являются новой мономерной системой и проявляют эвтектические образования при комнатной температуре. В рамках объема из трех ароматических диэфиров фталевой (P), изофталевой (I) и терефталевой (T) кислот синтезировали мономер

бис(2-метакрилоксиэтил)-P/1/T сложного эфира и очищали его методом перекристаллизации. Было установлено, что механические свойства композитов, полученных из этих мономеров, эквивалентны свойствам Bis-GMA, и что значения усадки при полимеризации удовлетворяют необходимой характеристике. Однако эти мономерные системы не могли обеспечить нужной стабильности цвета в условиях *in vivo* [5].

В зависимости от их полярной структуры диметакрилатные смолы имеют тенденцию к адсорбции воды в полости рта и проявляют гигроскопическое расширение. Хотя это расширение имеет некоторые преимущества, оно в долгосрочной перспективе приводит к различным недостаткам, таким как снижение механической прочности и коррозионной стойкости. Поэтому, чтобы минимизировать способность смолы удерживать воду, были разработаны гидрофобные мономерные системы, полученные путем удаления гидроксильных групп, расположенных в цепях Bis-GMA. Тем не менее, эти системы также не обладали необходимыми механическими свойствами [3].

Поскольку гидрофобные мономеры не могут обладать необходимыми свойствами, было проведено несколько исследований для улучшения полимеров, содержащих фторуглерод, обладающих характеристиками низкой поверхностной энергии и высокой гидрофобности. В рамках этого объема системы полифторометакрилатного и октофторпентилметакрилатного мономера используются в композитах из смол. Хотя эти композиционные структуры обладали ожидаемыми гидрофобными свойствами, они не могли обеспечить достаточные физические и механические характеристики, кроме того, демонстрировали особенно высокую полимеризационную усадку [3].

Уретан-диметакрилаты (UDM), которые представляют собой другую мономерную систему, используемую в композиционных смолах, сначала синтезировали из гидроксиалкилметакрилатов и диизоцианатов. Этот мономер имеет более низкое значение вязкости, в то же время имея молекулярную массу, аналогичную Bis-GMA. Поскольку процент конверсии мономеров в композиционных системах, полученных с использованием мономеров UDM, выше по сравнению с системами Bis-GMA, биосовместимость также повышена. Эти системы, также в зависимости от их экономических затрат, используют в качестве альтернативы мономерам Bis-GMA в коммерческих композитах из смол [3, 6].

Полимеризационная усадка является наиболее распространенной проблемой, связанной с композиционными смолами. Объемная усадка полимеров на основе Bis-GMA составляет приблизительно около 5%, и это значение можно снизить, увеличив объем загрузки систем поддерживающих фаз [7]. Поскольку усадка при полимеризации является существенным параметром, влияющим на период использования композита, было проведено несколько исследований соединений с двойным кольцом, не проявляющих усадки и полимеризованных по методике полимеризации с раскрытием кольца. Bailey указал, что различные мономеры с двойным кольцом, содержащие спироортоэфиры, спироортокарбонаты, бициклокетолактоны и триоксабициклооктаны, и ненасыщенные дикетали, проявляют полимеризацию с двойным раскрытием кольца без усадки и/или расширения. Однако было установлено, что в конце реакции в окружающей среде оставалось относительно большое количество мономера, не участвующего в полимерной структуре [3].

Разработка структуры органической смолы сопровождалась производством композитов, известных как "компомеры", которые были модифицированы поликислотами, в 1994 г. Эти композиционные вещества были получены путем встраивания систем поддерживающих фаз, таких как кальций-алюминий-фторсиликатные стекла, в полимерную смолу. Компомеры представляют собой стоматологические материалы, которые сочетают эстетические свойства обычных композитов и свойства выделения фторидов и адгезии стеклоиономерных цемента. Следует учесть, что компомеры отличаются от стеклоиономерного цемента по двум аспектам: во-первых, частицы стекла частично силанизируют для обеспечения связывания со смолой, а во-вторых, полимерная структура образуется в результате реакций радикальной полимеризации после активации мономеров светом [8].

В 1984 году были синтезированы гибридные структуры из органических и неорганических полимеров, которые Schmidt обозначил как "ормосилы (органически модифицированные силикаты)", а затем как "ормоцеры (органически модифицированные керамические вещества)". В ормоцерах органические и неорганические соединения объединены в наноскопическом, то есть в молекулярном масштабе. Таким образом, эти вещества обладают характеристиками органических и неорганических компонентов, обнаруживаемых в их структурах, в которых они проявляют уникальные особенности, основы которых до сих пор не установлены [9]. Использование ормоцеров в стоматологии началось в 1998 г., и особенно в последние годы ормоцеры нашли коммерческое применение в области реставрационных материалов.

Использование мономеров органических смол на основе силорана является одной из последних технологических разработок в стоматологических коммерческих материалах. Мономер называют силораном по силоксану и оксирану, составляющим его структуру. Для получения композиционных материалов, которые, как предполагают, являются альтернативой мономерам на основе метакрилата и с помощью которых поддерживается механическая прочность, а также уменьшается усадка при полимеризации, силорановые мономеры, разработанные в рамках 3M ESPE, за короткое время получили коммерческое применение благодаря тому, что они соответствуют клиническим ожиданиям [10].

Помимо уменьшения усадки при полимеризации еще одной особенностью, которую необходимо добавить в мономерные системы, является антибактериальный эффект. В этом объеме получают мо-

номеры, обладающие антибактериальными свойствами, без добавления в структуру соединений, высвобождающих фторид. В этих рамках наиболее перспективным мономером является метакрилил-додецилпиридиния бромид (MDPB), полученный реакцией антибактериального агента додецилпиридиния бромида и метакрилильной группы. В нескольких исследованиях было установлено, что композиционные системы, полученные в результате сополимеризации обычных стоматологических мономеров и метакрилил-додецилпиридиния (MDP), обладают эффектом ингибирования роста бактерий на их поверхности. Однако в коммерческих композиционных системах, производимых в настоящее время, антибактериальный эффект обеспечивается за счет частиц поддерживающей фазы, высвобождающих фторид, а не мономерных систем такого типа [11, 12].

Три основных компонента, такие как мономер, обработанная силаном поддерживающая фаза и инициатор, использовали в первой структуре композиционной смолы в 1960-х годах. Поддерживающая фаза, используемая Bowen в 1963 г., состоит из частиц измельченного кварца, которые имеют средние размеры в диапазоне 8-12 мкм (8000-12000 нм). В связи с ограничениями макрофильного композита в эстетических реставрациях (такими как проблемы с полировкой поверхности), в 1970 гг. были разработаны минифильные композиты. Системы поддерживающих фаз, полученные пирогенными методами, увеличили полирующую способность, позволяя нагружать композиты с максимальной величиной 55%, тогда как они значительно снижали механическую прочность [2].

Испытание систем поддерживающих фаз в виде смесей стало возможным только в 1980-х и 1990-х гг.. Реставрационные материалы, имеющие размер частиц 600-2000 нм и содержащие эти гибридные системы поддерживающих фаз, были запущены в серийное производство как гибридные, микрогибридные и интенсифицированные (с нитевидной структурой) композиты. Несмотря на то, что его механическая прочность может быть значительно увеличена вместе с этими продуктами, их способность к полированию все еще ограничена. Максимальная величина нагрузки в этих продуктах достигла значений 70-77% по массе. Тем не менее, значения размера частиц обычных композитов не могут в достаточной степени соответствовать кристаллам гидроксиапатита, дентинным каналам и эмалевым стержням, содержащимся в естественной структуре зуба. Следовательно, потенциал обеспечения требуемого удержания между макроскопическим материалом и наноскопической (1-10 нм) структурой зуба не может быть достигнут [13].

Поскольку получение поддерживающей фазы размером менее 100 нм методом измельчения невозможно, использование нанотехнологических методов при получении поддерживающей фазы является инновационным способом в этой области техники, обеспечивая такие свойства, как контролируемый рост кристаллов, однородный готовый продукт с точки зрения структуры и размеров. В начале текущего столетия Filtek Supreme (3MESPE, Сент-Пол, США) стал коммерческой вехой для применения нанотехнологий в оперативной стоматологии. Композиционная смола, полученная в этом контексте, содержит агрегированные группы диоксида циркония/диоксида кремния, которые имеют основной размер частиц 5-20 нм и в количестве 78,5 мас.%, и системы поддерживающих фаз на основе диоксида кремния, не подверженные агрегации и имеющие размер частиц 20 нм [2].

В последнее время композиционные системы, содержащие совместно композиты микрогибрида и нанопилла, выпускаются в коммерческом масштабе. Эта новая композиция позволила увеличить пропорции нагрузки систем поддерживающей фазы до 87 мас.% в зависимости от образования зазоров наполнителя с содержанием поддерживающей фазы между более крупными и более мелкими частицами [2].

Кроме того, методики отверждения, используемые для полимеризации композитов, были усовершенствованы по времени в зависимости от улучшения систем поддерживающей фазы и мономера. Как уже упоминалось выше, первые композиционные пломбирочные материалы, используемые в области стоматологии, были полимеризованы с помощью окислительно-восстановительных реакций при комнатной температуре. Реакции полимеризации этих продуктов, упакованных как два разных материала, начинались смешиванием продуктов и требовали длительного периода времени, например 8 мин, для правильного завершения полимеризации [14].

Зависящие от продолжительности полимеризации композиционные системы (Nuva; Dentsplay/Caulk), которые могли быть фотополимеризованы, были разработаны в конце 1970-х гг. Этот тип метода полимеризации предоставил стоматологам преимущество быстрого отверждения после размещения продукта и возможность получить необходимый контур. В первую очередь в этих системах в качестве источника ультрафиолетового света используются кварцевые лампы с длиной волны 354 нм, реакция полимеризации протекает при образовании свободных радикалов. Хотя эта система была выгодна в начале, в последующие периоды в таких случаях, когда применение производится в большом объеме, возникали некоторые проблемы, такие как неполная полимеризация и очень быстрое истощение источника света. Поэтому в последующие периоды энергию видимого света начали применять в диапазоне длин волн 400-500 нм вместо УФ-света для фотополимеризации [15]. Сначала в системах видимого света использовались кварцево-вольфрамово-галогеновые источники света. Наиболее используемым фотоинициатором в этих системах является камфора-хинон [14]. Время полимеризации при реставрации толщиной 2 мм составляет примерно 40-60 с на традиционных кварцево-вольфрамово-галогеновых источниках

света. Хотя эти системы более выгодны для полимеризации по сравнению с системами самоотверждения, продолжается поиск новых способов, где энергия света на поверхности композита более интенсивна по сравнению с областями, расположенными ниже, и свет проникает в области, расположенные ниже с меньшей интенсивностью [16].

Наряду с развитием лазерной технологии, обеспечивающей высокую интенсивность света в пределах энергетического диапазона, необходимого для фотополимеризации в стоматологических материалах, также разработаны стоматологические приложения. "Аргоновый лазер", обеспечивающий высокую выходную мощность волны 448 нм, обладает рядом преимуществ, таких как быстрая полимеризация в коммерческих стоматологических реставрационных материалах [17].

Другой системой, разработанной для сокращения времени полимеризации, является "Plasma Arc Unites". Системы с короткой дугой, обеспечиваемые использованием ксенонового источника света в этом контексте, называются источником света с плазменной дугой. Этот блок состоит из искры, генерируемой путем приложения высокого энергетического потенциала между двумя вольфрамовыми электродами и системами с жидким газом. Система работает при длине волны 400-500 нм, и полимеризация выполняется менее чем за 1 с. Тем не менее, некоторые исследователи предполагают, что конечный продукт не может иметь необходимое качество из-за завершения полимеризации за такое короткое время [18].

Производители разработали настоящую систему, обеспечивая выход с "высокой энергией" и короткое время применения, аналогично плазменным дуговым системам, чтобы сохранить на рынке кварцевовольфрамово-галогеновую лампу. Напротив, опасения по поводу усадки при полимеризации возникали в зависимости от развития условий быстрого отверждения [18].

Усовершенствования, наблюдаемые в технологии светодиодов (LED), сделали неизбежным использование этих источников света в стоматологической промышленности. Диапазон излучения синих светодиодных источников света соответствует диапазону длин волн фотоинициаторных систем. Основные преимущества указанного источника света могут быть определены следующим образом: транспортабельность, минимальная потребность в обслуживании, длительный срок службы и излучение только на длине волны, необходимой для активации фотоинициатора [14].

Другим способом отверждения, особенно используемым в цементной технологии, является способ двойного отверждения. В способе химического отверждения дополнительный инициатор, оставшийся в окружающей среде, должен быть удален из нее, и требуется длительное время ожидания, пока продукт полностью не будет установлен, эти проблемы пытаются решить методом светового отверждения. Следует учесть, что при отверждении светом полная полимеризация не может быть обеспечена в связи с тем, что свет не может быть достаточно интенсивным в более глубоких точках. Чтобы преодолеть эти проблемы, смоляные цементные системы двойного отверждения разработаны с использованием как химических, так и фотоинициаторных систем внутри продуктов [19-21].

Одним из наиболее важных моментов в композиционных реставрациях является процент конверсии мономера. Одним из самых простых способов является применение нагревания, выполняемого для обеспечения полимеризации. Нагревание обеспечивает лучшую диффузию свободных радикалов в мономер за счет снижения вязкости мономера и, таким образом, наблюдается более высокий процент конверсии мономера. На основе этого принципа для композиционных систем с фотоинициатором разработан способ "нагревания после отверждения". В этом способе фотополимеризацию проводят путем отверждения композита сначала обычным источником света, а затем путем обеспечения нагревания [22]. Этот способ предпочтителен в стеклянных иономерных системах, а не в композиционных пломбировочных материалах.

Композиционные реставрации на основе смол, начатые с использованием композиций метилметакрилатных смол, до сегодняшнего дня прошли довольно долгий путь с точки зрения использования органических смол, неорганических фаз и методик отверждения. Однако композиционные пломбировочные материалы на основе смол не имеют структуры, которая может имитировать естественную структуру зуба и свойств, достаточных соответствующим требуемым ожиданиям. Поэтому, учитывая клинические ожидания, исследования по улучшению свойств композиционных пломбировочных материалов продолжают с возрастающей скоростью.

В 2014 г. Martin et al. [23] провели исследования по синтезу мономерной системы на основе уретанового мультиметакрилата, которая могла бы стать альтернативой композитам на основе Bis-GMA, связанным с такими проблемами, как низкая конверсия мономера и высокая объемная усадка. В этом контексте они получили уретан-мультиметакрилатный мономер с использованием исходных мономеров метакрилоилоксипропилфенилметана (BMPM) и уретан-метакрилоилоксиэтила (UME). Они обнаружили, что полученный композит проявляет более низкую усадку при полимеризации и более высокую прочность на изгиб по сравнению с обычными композитами, а физико-химические и механические свойства композита имеют специфическую стабильность при загрузке частиц силикатной поддерживающей фазы в мономерную систему.

Liu et al. [24] указали на проблемы однородного смешивания нанокристаллов Ag, которые используются в стоматологических композитах для предотвращения вторичного кариеса внутри органической смолы, и загружали частицы серебра в композиционные системы путем модификации органическими

агентами. В рамках этой области они исследовали механические и антибактериальные свойства стоматологических композитов из смолы, покрывая наночастицы Ag олеиновой кислотой. Они установили, что модифицированные наночастицы серебра значительно улучшают механические и антибактериальные свойства композита, такие как прочность на изгиб, модуль упругости, прочность на сжатие, по сравнению с немодифицированными частицами.

He et al. [25] провели исследования по синтезу антибактериальных и рентгеноконтрастных диметакрилатных мономеров для использования со стоматологическими композитами из смолы. В рамках этой области они синтезировали диметакрилатные соединения третичного аммония, такие как N,N-бис[2-(3-(метакрилоксилокси)пропанамидо)этил]-N-метилдодециламмоний йодид (QADMAI-12), N,N-бис[2-(3-(метакрилоксилокси)пропанамидо)этил]-N-метилгексадециламмоний йодид (QADMAI-16) и N,N-бис[2-(3-(метакрилоксилокси)пропанамидо)этил]-N-метилоктадиламмоний йодид (QADMAI-18). Они также определили, что процент конверсии мономера в полученном композите был улучшен по сравнению с обычными композитами в дополнение к антибактериальным свойствам и свойствам непрозрачности. Однако они наблюдали, что значения прочности на изгиб и модуля упругости композитов были ниже по сравнению с обычными композитами.

Liu et al. [26] провели исследования биоактивного стоматологического композита из смолы, который отверждается светом. Они загружали систему поддерживающих фаз, которую они производили, комбинируя наночастицы поли(Bis-OMA)-силанизированных нитевидных кристаллов гидроксиапатита (PGSHW) и силанизированного диоксида кремния (s-SiO<sub>2</sub>) в стоматологической смоле на основе бисфенол-А-глицидилметакрилат (Bis-OMA)/триэтиленгликольдиметакрилата (TEGDMA). Они определили, что произведенные ими композиты, содержащие гибридную систему поддерживающих фаз PGSHW/s-SiO<sub>2</sub>, значительно улучшили механические свойства и значения процента конверсии мономера, такие как прочность на изгиб, модуль упругости, прочность на сжатие и ударная вязкость, по сравнению с композитами, включающими гидроксиапатитовые наночастицы. Кроме того, они показали, что полученный композит, полученный в тестах на биологическую активность *in vitro*, способен формировать апатит.

Wu et al. [27] разработали композит, который содержит диметиламиногексадецилметакрилат (DMAHDM) для обеспечения антибактериальной функции и наноразмерный аморфный фосфат кальция (NACP) для реминерализации, и который обеспечивает самовосстановление, с целью поиска решения таких проблем, как трещины и образование вторичного кариеса, отмечаемые при композиционных реставрациях. Они установили, что композиционная структура, созданная в результате их работ впервые в литературе, обладает способностью восстанавливать трещины, антибактериальным эффектом и способностью к реминерализации после образования трещин.

Chan et al. [28] провели исследования композиционных систем, проявляющих антимикробный эффект, аналогично Wu et al. [27]. Они загрузили наноразмерную керамику из аморфного фосфата кальция и мономерные структуры диметиламинододецилметакрилата (DMADDM) в системы с органическими смолами из обычных композитов. В результате своих работ они предположили, что использование этих веществ в композиционных материалах в качестве систем поддерживающей фазы может быть целесообразным, определив, что выделение ионов Са и Р увеличивается в соответствии с уменьшением pH в результате роста бактерий, и что мономер DMADDM ингибирует рост бактерий, проявляя антимикробный эффект.

Zhang et al. [29], как и Chan et al. [28], использовали наночастицы серебра (NAg) также в качестве системы поддерживающих фаз помимо диметиламинододецилметакрилата (DMADDM), наночастиц аморфного фосфата кальция, обладающих антимикробным эффектом, и определили, что антимикробный эффект был более продолжительным по сравнению с другими композитами.

Zhou et al. [30] разработали новую антимикробную мономерную систему и загрузили в эту систему наночастицы аморфного фосфата кальция, чтобы предотвратить образование биопленки, наблюдаемой на композиционной структуре, и соответственно, избежать возникновения вторичного кариеса. Они синтезировали мономеры диметиламинододецилметакрилата (DMADDM), содержащие 12 углеродных цепей, аналогично исследованиям Chan [28] и Zhang [29] с использованием мономера диметиламиногексанметакрилата (DMAHM), содержащего 6 углеродных цепей, в качестве антимикробных мономеров и загрузили наночастицы аморфного фосфата кальция (nACP) методом распылительной сушки в качестве вспомогательного этапа в этой структуре. В результате исследований они установили, что мономер DMADDM продемонстрировал больший антимикробный эффект по сравнению с мономером DMAHM. Они определили, что нанокompозиты DMADDM-NACP имели аналогичные значения прочности по сравнению с системами, в которых используются диметакрилаты третичного аммония, в то время как они снижали образование биопленки на композите только на 5%. Принимая во внимание полученные результаты, они предположили, что длина углеродной цепи мономера была достаточно эффективной для противомикробной активности.

Jan et al. [31] проводили исследования усадки при полимеризации, которая является одной из наиболее распространенных проблем при реставрации зубов, и предназначенной для уменьшения усадки при полимеризации и повышения значений твердости композиционной структуры путем модификации диметакрилатных мономеров диизоцианатными боковыми группами. В результате проведенных исследова-

дований было установлено, что усадка при полимеризации может быть уменьшена, а твердость поверхности композита может быть увеличена в зависимости от использования диизоцианатных боковых групп и длины цепи.

Khan et al. [32] проводили работы по усилению связи между пломбировочным материалом и поверхностью зуба, а также по обеспечению выделения фтора. В этом контексте они связывали наночастицы фторапатита (nFA), полученные золь-гель методом, с органической смолой, состоящей из уретановых мономерных структур, через боковые диизоцианатные цепи. Они установили, что полученный композит демонстрирует лучшее связывание со структурой зуба по сравнению с обычными композитами и что выделение фтора было реализовано в течение длительного времени, и предположили, что композиционная структура может использоваться в качестве пломбировочного материала.

Liu et al. [33] исследовали морфологические, нагрузочные и механические характеристики композитов, содержащих структуры органических смол Bis-GMA/TEGDMA, содержащие и не содержащие наночастицы диоксида кремния, путем добавления к композиту частиц силанизованного гидроксиапатита (DK-sHA), имеющих морфологию, подобную морскому ежу. Они обнаружили, что механические свойства композита могут быть улучшены путем загрузки поддерживающей фазы DK-sHA в количестве 5 и 10 мас.% в композиционные структуры, не содержащие диоксид кремния, и определили, что хотя модуль упругости и значения микротвердости композита были увеличены при уровнях нагрузки от 20 до 30%, прочность осталась такой же. Они определили, что DK-sHA был помещен в смолу как внедренный и гомогенно распределенный внутри композита по сравнению с силанизованным аморфным гидроксиапатитом и нитевидным гидроксиапатитом. При загрузке в композиционные системы, в которых также присутствовали частицы диоксида кремния, было определено, что значения прочности и модуля упругости композита могут быть значительно улучшены.

Taubock et al. [34] изучали влияние щелочных биоактивных стеклянных наночастиц ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3$ ), загруженных в стоматологическую смолу, на свойства композита. Они обнаружили, что загрузка в пропорции 20% не была эффективной в отношении микротвердости, при этом она значительно увеличивала процент конверсии мономера.

Nojati et al. [35] загрузили наночастицы ZnO в композиционный материал для усиления антимикробного эффекта стоматологических реставрационных материалов и оценили антимикробное действие композита в отношении бактерий *Streptococcus mutans*, а также физические и механические свойства материала. Они определили, что рост бактерий был значительно уменьшен за счет увеличения нагрузки наночастиц ZnO и что значения прочности на изгиб, модуля сжатия и конверсии мономера не изменились по сравнению с обычными композиционными системами.

Jan et al. [36] модифицировали мономеры Bis-GMA-мономеры и добавили функциональные боковые группы толуол-2,4-диизоцианата (TDI) и 1,6-гексаметилендиизоцианата (HDI) в эту мономерную систему, чтобы найти решение проблемы усадки при полимеризации стоматологических композитов. Они обнаружили, что смола, содержащая большое количество функциональных боковых групп и модифицированная TDI, проявляла меньший цитотоксический эффект по сравнению с модифицированной HDI смолой. Кроме того, они предположили, что модифицированная TDI смола вызывала меньший токсический эффект по сравнению с мономерами Bis-GMA в зависимости от сжатия мономеров токсичной смолы внутри структуры.

Подводя итог, можно сказать, что из недавно проведенных исследований существующих коммерческих стоматологических композитов видно, что восстановительные пломбировочные материалы теперь обеспечивают достаточную физическую и механическую прочность. Таким образом, исследования композиционных пломбировочных материалов на основе смолы, проводившиеся в последние три года, интенсивно фокусировались на улучшении химических свойств композита, таких как уменьшение усадки при полимеризации и увеличение процента конверсии мономера, а также на улучшении биологических свойств композита, таких как антимикробный и реминерализующий эффект.

#### **Задача настоящего изобретения**

Данное изобретение включает производство композиционных реставрационных материалов, подходящих для клинических потребностей для использования при консервативном лечении зубов. Результаты, необходимые в данной области:

- 1) Улучшение краевой совместимости и ингибирование вторичного кариеса за счет уменьшения усадки при полимеризации;
- 2) Ингибирование вторичного кариеса с помощью систем поддерживающих фаз, содержащих фтор;
- 3) Улучшение реминерализующих свойств биоактивной керамикой, такой как гидроксиапатит;
- 4) Сохранение механических свойств при усилении антибактериальных и биологических свойств.

Для достижения указанных результатов предложен светоотверждаемый и полимеризуемый акриловый стоматологический композиционный пломбировочный материал, включающий органическое соединение, фотоинициатор и поддерживающую фазу, в котором указанный акриловый стоматологический композиционный пломбировочный материал содержит по меньшей мере одно из следующих соединений:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ /силан, нанокластер Si/Zr, нанокластер Si/Zr/силана,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ /силан,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ /силан, 3YSZ для обеспечения прочности поддерживающей фазы; по меньшей мере одно из следующих соеди-

нений: гидроксиапатит или  $\beta$ -трикальция фосфата ( $\beta$ -TCP) для обеспечения регенеративных свойств поддерживающей фазы; по меньшей мере одно из следующих металлооксифторидных соединений: Al-Sr-OF или Al-Sr-Si-OF для обеспечения антибактериальных свойств поддерживающей фазы; смеси бисфенол А глицидилметакрилата (Bis-GMA), гидроксиэтил метакрилата (HEMA), уретандиметакрилата (UDMA) и триэтиленгликольдиметакрилата (TEGDMA) в качестве органического соединения; по меньшей мере одно из следующих соединений: камфора-хинон (CQ), дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид, 1-фенил-1,2-пропандион, этил-4-диметиламинобензоата (4-EDMAB) в качестве фотоинициатора. Органическое соединение акрилового стоматологического композиционного пломбирочного материала предпочтительно содержит бисфенол А глицидилметакрилат (Bis-GMA) от 1 до 5 мас.%, гидроксиэтилметакрилат (HEMA) от 5 до 10 мас.%, уретандиметакрилат (UDMA) от 5 до 10 мас.% и триэтиленгликольдиметакрилат (TEGDMA) от 1 до 5 мас.%. Фотоинициатор содержит соединение CQ от 0,1 до 0,5 мас.%, соединение дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид от 0,1 до 0,5 мас.%, соединение 1-фенил-1,2-пропандион от 0,1 до 0,5 мас.%, или соединение 4-EDMAB от 0,5 до 1,0 мас.%, металлооксифторидное соединение содержится в количестве от 1 до 40 мас.%.

Акриловый стоматологический композиционный пломбирочный материал дополнительно содержит пигмент, который выбран из группы, состоящей из оксида железа Duranat Yellow, оксида железа Duranat Red, фенил-бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида, 1-фенил-1,2-пропандиона 98%, дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида, оксида железа Duranat Brown, оксида железа Duranat Black, оксида железа, гидроксида трехвалентного железа,  $TiO_2$ , диоксида титана E171; белого пигмента 6 CI 77891 или их смесей, в массовом количестве от 0,01 до 1мас.%.

Способ получения светоотверждаемого и полимеризуемого акрилового стоматологического композиционного пломбирочного материала включает стадии:

а) перемешивание Bis-GMA от 1 до 5 мас.% в ультразвуковой водяной бане с добавлением HEMA от 5 до 10 мас.%, UDMA от 5 до 10 мас.% и TEGDMA от 1 до 5 мас.% с получением органического матрикса композиционной структуры;

б) добавление  $SiO_2$ ,  $SiO_2$ /силана, нанокластера Si/Zr, нанокластера Si/Zr/силана,  $TiO_2$ ,  $TiO_2$ /силана,  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ /силана, 3YSZ,  $\beta$ -трикальция фосфата ( $\beta$ -TCP), частиц/волокон/нитей гидроксиапатита, Al-Sr-OF и Al-Sr-Si-OF в количестве 50-90 мас.% и/или их смеси, к полученному органическому матриксу, и перемешивание в ультразвуковой водяной бане или с помощью скоростного миксера до получения однородной смеси;

с) добавление камфора-хинона или дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида или фенил-бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида или 0,2 мас.% 1-фенил-1,2-пропандиона и 0,8 мас.% 4-EDMAB к приготовленной смеси и перемешивание в ультразвуковой бане;

д) выдерживание образцов в вакуумном термостате для удаления пузырьков воздуха, которые могут присутствовать в структуре смеси;

е) доведение приготовленного композиционного матрикса до комнатной температуры перед применением и перемешивание с помощью шпателя для цемента, и помещение в тефлоновые пресс-формы;

ф) размещение листов стекла на обеих сторонах пресс-форм и сжатие путем приложения давления;

г) обработка образцов с помощью светового аппарата с синим светодиодом. Перемешивание на стадии (а) проводят в течение 10 мин при 40°C, на стадии (б) систему поддерживающих фаз добавляют в количестве по меньшей мере 70 мас.%,

на стадии (б) перемешивание выполняют в течение одного дня,

на стадии (с) перемешивание выполняют в течение трех часов,

на стадии (д) выдерживание образцов осуществляют в течение 30 минут при 37°C,

на стадии (г) обработку с помощью светового аппарата с синим светодиодом выполняют в течение 20 секунд.

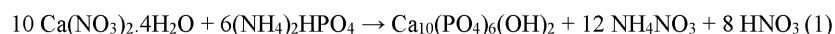
### Подробное описание изобретения

#### 1. Синтез систем поддерживающих фаз

##### 1.1. Биомиметический синтез гидроксиапатита

Вначале готовили раствор "Синтетической биологической жидкости (SBF)" для синтеза биомиметического гидроксиапатита (ВНА). Использовали "раствор SBF", полученный Таş [60] и имеющий состав, который является наиболее сходным с плазмой крови человека среди растворов, описанных в литературе.

Гидроксиапатит (НА), обычно предпочтительно применяемый в твердых тканях, получают с использованием  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  или  $Ca(OH)_2$  или  $Ca(CH_3COO)_2$  или  $CaCl_2$  в качестве источника кальция, и  $(NH_4)_2HPO_4$  или  $NH_4H_2PO_4$  или  $K_2HPO_4$  или  $H_3PO_4$  в качестве источника фосфора, при 37°C в синтетической биологической жидкости (SBF) с pH 7,4 в соответствии с реакцией Уравнения 1. Количество материалов, используемых при синтезе керамических порошков ВНА, регулируют таким образом, чтобы соотношение Ca/P в полученном продукте составило от 1,5 до 1,8, например 1,5; 1,55; 1,6; 1,65; 1,7; 1,75; 1,8.





1. Первая стадия включает приготовление исходных растворов. На этой стадии 1М  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и 1,2М  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  добавляют соответственно в 1000 и 500 мл раствора SBF и растворяют с использованием магнитной мешалки с нагревателем при 500 об./мин и 37°C.

2. Значение pH раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  доводят до 8 с использованием раствора  $\text{SVS}:\text{NH}_3$  в пропорции 2:1.

3. После корректировки pH раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  добавляют к раствору  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  со скоростью 3-5 мл/мин и перемешивают в течение 1-2 часов.

4. Данную смесь выдерживают путем выдерживания при 37°C в течение 24-48 ч и затем фильтруют, используя фильтровальную бумагу "синяя лента", методом вакуумной фильтрации.

5. Образующиеся белые и вязкие осадки сушат при 80°C и измельчают в агатовой ступке, прокаливая в течение 1 ч при 900°C в муфельной печи.

6. Полученный в результате биомиметический гидроксипатитовый керамический порошок сокращенно обозначается как ВНА.

### 1.2. Синтез диоксида циркония

Наночастицы диоксида циркония могут быть синтезированы различными способами, такими как золь-гель, осаждение, сжигание, конденсация и термическая фрагментация соединений циркония. Самым распространенным на сегодняшний день способом является золь-гель способ из методов синтеза таких видов нанокерамики, как диоксид циркония. Кристаллическая фаза, размер кристаллов и другие свойства наночастиц диоксида циркония основаны на нескольких параметрах, таких как тип исходного соединения, значение pH раствора во время гидролиза и термического процесса. В золь-гель методе при низких температурах можно контролировать различные параметры, такие как чистота, однородность и физические свойства диоксида циркония [61].

В настоящей работе диоксид циркония синтезируют с использованием золь-гель технологии из соли оксинитрата циркония в качестве исходного материала и следующих экспериментальных стадий:

1. 2,5 М водный раствор  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  растворяют в пропорции 3:5 (об./об.) в этаноле до 400 мл.

2. К раствору добавляют 120 мл  $\text{HNO}_3$ .

3. Для предотвращения агрегации путем образования комплекса с солью металла и обеспечения однородного распределения [61] раствор ПЭГ в соотношении 1 масс.% добавляют к полученному кислотному раствору, а раствор золя получают путем гидролиза соли диоксида циркония.

4. Смесь сушат при 200°C с использованием магнитной мешалки с нагревателем, а затем сушат в термостате при 150°C в течение одной ночи, и, таким образом, получают гель в результате реакций конденсации.

5. Высушенную смесь прокаливают в течение 1 ч в муфельной печи при 1100°C.

6. Образующийся керамический порошок диоксида циркония обозначается как  $\text{ZrO}_2$ .

### 1.3. Синтез тетрагонального диоксида циркония, легированного иттрием, 3 мол. %

Вещество находится в трех различных кристаллических формах в атмосферных условиях: моноклинная (до 1170°C), тетрагональная (при 1170-2370°C) и кубическая диоксид циркония (при 2370-2680°C) [64]. Диоксид циркония, находящийся в моноклинной фазе при комнатной температуре [65], при высоких температурах переходит в кубическую и тетрагональную фазы. С другой стороны, для того чтобы эти фазы, образованные при высоких температурах, были стабильными при комнатной температуре, такие вещества, как  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$ , должны быть помещены в решетку диоксида циркония [66]. В то время как диоксид циркония, содержащий  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в мольном отношении 8% или более, находится в кубической фазе при комнатной температуре, диоксид циркония, содержащий  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в мольном отношении 3%, находится в тетрагональной фазе при комнатной температуре. В загрузке, сделанной в отношении 3-8 мол.%, диоксид циркония включает в свою структуру кубическую и тетрагональную фазы [67]. В настоящей работе легированный иттрием 3 мол.% тетрагональный диоксид циркония синтезируют с использованием золь-гель технологии, аналогично синтезу диоксида циркония

1) 1,15 М водный раствор  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  растворяют в этаноле в пропорции 1:5 (об./об.) до 250 мл.

2) К раствору добавляют 80 мл  $\text{HNO}_3$ .

3) К полученному кислотному раствору добавляют 0,35М  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

4) Для предотвращения агрегации путем образования комплекса с солью металла и обеспечения однородного распределения [61] раствор ПЭГ в отношении 1 масс.% добавляют к полученному кислотному раствору, а раствор золя получают путем гидролиза солей металлов.

5) Смесь сушат при 200°C с использованием магнитной мешалки с нагревателем, а затем сушат в термостате при 150°C в течение одной ночи и, таким образом, получают гель в результате реакций конденсации.

6) Высушенную смесь прокаливают в течение 1 ч в муфельной печи при 1100°C.

7) Полученный керамический порошок тетрагонального диоксида циркония, легированного иттрием 3 мол.%, обозначается как 3YSZ.

### 1.4. Синтез диоксида кремния

Порошки кремнезема, которые должны использоваться в качестве поддерживающей фазы в настоящей работе, являются коммерческими растворами коллоидного диоксида кремния LUDOX® HS-40; LUDOX® AM; LUDOX® AS-40; LUDOX® TM-50; LUDOX® AS-30; LUDOX® TMA; LUDOX® CL; LUDOX® SM; LUDOX® HS-30; LUDOX® TM-40; LUDOX® LS; LUDOX® CL-X.

Способ 1.

1. Коллоидный раствор диоксида кремния сушат в термостате при 80°C.
2. Высушенные порошки измельчают в течение одного (1) дня в шаровой мельнице.
3. Измельченные порошки просеивают через сито с максимальным размером  $\leq 250$  меш.
4. Полученный в результате керамический порошок диоксида кремния сокращенно обозначается как SiO<sub>2</sub>.

Способ 2.

1. Воду из коллоидного раствора диоксида кремния выпаривают в роторном испарителе при 80°C.
2. Затем диоксид кремния сушат в вакуумном термостате при 80°C.
3. Высушенные порошки измельчают в течение одного (1) дня в шаровой мельнице.
4. Измельченные порошки просеивают через сито с сеткой  $\leq 250$  меш.
5. Полученный в результате керамический порошок диоксида кремния сокращенно обозначается как SiO<sub>2</sub>.

Способ 3.

1. Коллоидный раствор диоксида кремния сушат сначала с помощью сублимационной сушилки, затем в вакуумном термостате при 80°C.
2. Высушенные порошки измельчают в течение одного (1) дня в шаровой мельнице.
3. Измельченные порошки просеивают через сито с сеткой  $\leq 250$  меш.
4. Полученный в результате порошок диоксида кремния сокращенно обозначается как SiO<sub>2</sub>.

1.5. Комбинированный синтез диоксида кремния/диоксида циркония

В последние годы одним из наиболее важных свойств в стоматологических композитах, необходимых для стоматолога и пациента, является соответствие композитов эстетическим ожиданиям. На этом этапе необходимо, чтобы стоматологические композиционные структуры максимально имитировали вид естественного зуба. Нанокластеры на основе диоксида кремния/диоксида циркония являются весьма привлекательными системами поддерживающих фаз для удовлетворения эстетических ожиданий, благодаря имеющимся у них оптическим характеристикам и выдающимся механическим свойствам, которые они приносят в стоматологические композиты [68]. Нанокластеры диоксида кремния/диоксида циркония, которые представляют собой оксид металла, можно синтезировать различными способами, такими как пропитка, золь-гель, химическое осаждение и золь-гель при низких температурах [69]. С помощью этих методов ионы Zr располагаются в решетке диоксида кремния и образуется структура, содержащая смесь оксидов металлов [70]. В настоящей работе нанокластеры диоксида кремния/диоксида циркония синтезируют на основе пропитки [71], но процесс сушки и прокаливания осуществляют аналогично золь-гель методу без применения процесса фильтрации после осаждения. В получаемой структуре нанокластера Si/Zr отношение Si/Zr варьирует от 1 до 20 в зависимости от предполагаемого значения непрозрачности [69].

1. Значение pH 500 мл раствора коллоидного диоксида кремния доводят до 2,5 разбавленным раствором HNO<sub>3</sub>.
2. Этот раствор медленно добавляют к раствору 230,65 мл циркониацетата и перемешивают в течение 1 часа.
3. Смесь сушат в термостате или роторном испарителе при 80°C и прокаливают в муфельной печи в течение 4 ч при 550°C.
4. Прокаленный порошок измельчают в шаровой мельнице в течение одного дня и просеивают через сито  $\leq 450$  меш.
5. Полученный в результате керамический порошок нанокластера на основе диоксида кремния/диоксида циркония обозначается как нанокластер Si/Zr.

1.6. Оксид титана

Оксид титана является коммерческим, и его используют в качестве вспомогательной фазовой системы без какого-либо процесса.

1.7. Синтез метоксифторидов

Металло-оксифторидные системы, также называемые кислотнореактивной системой поддерживающих фаз, используются в стоматологических композитах в качестве агента высвобождения фтора. Основной задачей тех структур, которые используются в стоматологических композиционных системах, является предотвращение вторичного кариеса в местах, где производится реставрация. Оксиды металлов, соли металлов и системы стекла составляют кислотнореактивную группу систем поддерживающих фаз. Фторо-алюмосиликатные (FAS) стекла являются примерами металл-оксифторидных систем. Хотя эти системы готовят методом плавления, они имеют большой размер частиц, что ограничивает их использование в качестве системы поддерживающих фаз в стоматологических композитах. Оксиды металлов,

которые производятся в качестве альтернативы этим системам и содержат трехвалентный металл, кислород, фтор, щелочной металл и предпочтительно кремний, могут использоваться в стоматологическом композите в зависимости от их контролируемых значений площади поверхности. Кислород и атом фтора в этих структурах связываются с одним и тем же атомом. Например, алюминий связывается с кислородом и фтором алюминия в структуре, в которой он присутствует в виде трехвалентного атома, и вместе со структурами  $Al_2O_3$  и  $AlF_3$  находится в одной и той же форме решетки. Типично предпочтительной структурой в этих структурах в качестве щелочноземельного металла является металлический стронций. Доля трехвалентного металла и щелочноземельного металла в оксифторидном материале влияет как на химические свойства композита, так и на эффективность отверждения. Например, использование щелочноземельного металла в структуре в высокой пропорции увеличивает реакционную способность композита и приводит к выделению нежелательных других материалов, а также фтора [184]. В настоящей работе используются системы металл-оксифторид, полученные методом осаждения, в качестве альтернативы стеклам FAS, которые используются в качестве агента, выделяющего фтор, в стоматологических композитах. В этом контексте два различных фторсодержащих агента, таких как Al-Sr-оксифторид и Al-Sr-Si-оксифторид, не содержащие кремний, получают в качестве системы поддерживающих фаз. Представлены следующие экспериментальные стадии.

#### **Получение Al-Sr-оксифторидных систем поддерживающих фаз**

1. 80 мл 2М раствора  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  смешивают с 20 мл 2М раствора  $Sr(NO_3)_2$ . Приготовленный раствор называется "катионным раствором".
2. 720 мл 2М раствора  $NH_4OH$  смешивают с 180 мл 2М раствора  $NH_4F$ , и приготовленный раствор называют "анионным раствором".
3. Катионный раствор добавляют к анионному раствору при сильном перемешивании и перемешивают в течение 1 ч.
4. Белые и вязкие осадки, полученные в результате перемешивания в конце 1 ч, фильтруют методом вакуумной фильтрации и промывают очищенной водой.
5. Осадки сушат в термостате при  $100^\circ C$  в течение одной ночи и затем выдерживают в течение 1 ч при  $250^\circ C$ .
6. Высушенные порошки измельчают в шаровой мельнице в течение 3 ч и просеивают через сито  $\leq 250$  меш.

#### **Получение Al-Sr-Si оксифторидных систем поддерживающих фаз**

1. 67 мл 2М раствора  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  смешивают с 33 мл 2М раствора  $Sr(NO_3)_2$ . Приготовленный раствор называется "катионным раствором".
2. 67 мл 2М раствора  $Na_2SiO_3$ , 653 мл 2М раствора  $NH_4OH$  и 180 мл 2М раствора  $NH_4F$  смешивают друг с другом, и приготовленный раствор называется "основным раствором".
3. Катионный раствор добавляют к основному раствору при сильном перемешивании и перемешивают в течение 1 ч.
4. Белые и вязкие осадки, полученные в результате перемешивания в конце 1 ч, фильтруют методом вакуумной фильтрации и промывают очищенной водой.
5. Осадки сушат в термостате при  $100^\circ C$  в течение одной ночи и затем выдерживают в течение 1 ч при  $250^\circ C$ .
6. Высушенные порошки измельчают в шаровой мельнице в течение 3 ч и просеивают через сито  $\leq 250$  меш.

Этапы способа (Способ 1), используемого в объеме экспериментальных работ, включающего функционализацию с использованием A174, систем поддерживающих фаз из биомиметического гидроксиапатита (ВНА), диоксида циркония ( $ZrO_2$ ), диоксида кремния ( $SiO_2$ ), нанокластера диоксид кремния/диоксид циркония (нанокластера Si/Zr) и коммерческого диоксида титана ( $TiO_2$ ), полученных в качестве системы поддерживающих фаз в настоящей работе, являются следующими.

1. Подходящее количество A174 добавляют к 380 мл смеси этанол : вода (1:3) в стеклянной бутылке, закрытой крышкой, и значение рН раствора доводят до 3,5 с помощью раствора уксусной кислоты и перемешивают в течение 30 мин.
2. Затем к этому раствору добавляют систему поддерживающих фаз, подлежащую модификации, при сильном перемешивании, перемешивают в течение 30 мин магнитной мешалкой с нагревателем и перемешивают в течение 10 мин на ультразвуковой водяной бане.
3. После перемешивания проводят обработку в течение 3 ч при температуре  $80^\circ C$  в конденсаторе.
4. Смесь, подвергнутую вакуумной фильтрации, промывают в растворе этанол/вода для удаления непрореагировавшего силанизатора.
5. Наконец, полученные осадки сушат в течение 24 ч при  $60^\circ C$  в вакуумном термостате.

Этапы другого способа (Способ 2), используемого в объеме экспериментальных работ, включающего функционализацию с использованием A174, систем поддерживающих фаз из биомиметического гидроксиапатита (ВНА), диоксида циркония ( $ZrO_2$ ), диоксида кремния ( $SiO_2$ ), нанокластера диоксид кремния/диоксид циркония (нанокластера Si/Zr) и коммерческого диоксида титана ( $TiO_2$ ), полученных в

качестве системы поддерживающих фаз в настоящей работе, являются следующими.

1. Подходящее количество А174 добавляют к 380 мл смеси этанол : вода (1:3), находящейся внутри реактора с замкнутой системой и в инертной среде.
2. Значение рН раствора доводят до 2-4 уксусной кислотой и перемешивают в течение 30 мин.
3. Добавляют и перемешивают систему поддерживающих фаз, подлежащую модификации, при интенсивном перемешивании.
4. Проводят обработку в течение 1-3 ч при температуре 60-80°C в среде инертного газа под конденсатором. Отфильтрованную смесь промывают в растворе этанол/вода для удаления остатка реакции.
5. Сушат в термостате для глины или в вакуумном термостате при 60-80°C. Отношение количества силана (X), используемого в качестве связующего агента, и количества поддерживающей фазы, подлежащей обработке, было предложено и определено с помощью следующей формулы [75]:

$$X=A \times f / \omega(7)$$

X - количество связующего агента (г),

F - количество поддерживающей фазы (г),

A - площадь поверхности поддерживающей фазы (м<sup>2</sup>/г),

ω - смачивающая поверхность силана (314 м<sup>2</sup>/г).

#### Производство композиционных пломбировочных материалов (способ 1)

1) Bis-GMA (1-5%) перемешивают на ультразвуковой водяной бане в течение 10 мин при 40°C. Органическую смоляную часть композиционной структуры готовят путем добавления в нее HEMA (5-10%), UDMA (5-10%) и TEGDMA (1-5%).

2) Только SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/силан, нанокластер Si/Zr, нанокластер Si/Zr/силан, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/силан, ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>/силан, 3YSZ, β-трикальций фосфат (β-TCP), нанокристаллическую целлюлозу (NCC), частицы/волокна/нити гидроксиапатита, Al-Sr-OF и Al-Sr-Si-OF в количестве от 50 до 90 мас.% и/или смесь этих материалов добавляют к приготовленной смеси смол и перемешивают в течение одного дня на ультразвуковой водяной бане или с помощью скоростного миксера до получения гомогенной смеси.

3) Камфохинон или дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид или фенил-бис (2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид, или 1-фенил-1,2-пропандион (0,2%) и 4-EDMAB (0,8%) добавляют к приготовленной смеси и перемешивают в течение 3 ч на ультразвуковой бане.

#### Получение композиционных наполнителей (метод 2)

1. Bis-GMA (1-5%) перемешивают на ультразвуковой водяной бане в течение 10 мин при 40°C и органическую часть композиционной структуры готовят путем добавления HEMA (5-10%), UDMA (5-10%) и TEGDMA (1-5%).

2. Только SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/силан, нанокластер Si/Zr, нанокластер Si/Zr/силан, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/силан, ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>/силан, 3YSZ, β-трикальций фосфат (β-TCP), нанокристаллическую целлюлозу (NCC), частицы/волокна/нити гидроксиапатита, Al-Sr-OF и Al-Sr-Si-OF в количестве между 50-90% по массе и/или смесь этих материалов и камфохинона или дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида или фенил-бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида или 1-фенил-1,2-пропандиона и 4-EDMAB в пропорции 0,5-1,0 мас.% добавляют в органическую матричную смесь и перемешивают на скоростном миксере.

3. Образцы выдерживают в вакуумном термостате в течение 30 мин при 37°C для удаления пузырьков воздуха, которые могут присутствовать в структуре смеси.

Составы стоматологических композитов приведены далее.

Органическая смола:

Таблица 1. Органический состав стоматологических композитов

Компонент	Количество (в масс.%)
Bis-GMA	1-5
HEMA	5-10
UDMA	5-10
TEGDMA	1-5
CQ	0,1-0,5
Дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксид	0,1-0,5
Фенил-бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксид	0,1-0,5
1-фенил-1,2-пропандион	0,1-0,5
4-EDMAB	0,5-1,0

### Поддерживающая фаза

Таблица 2. Системы поддерживающих фаз, используемые в стоматологических композициях, и их содержание в массовых процентах

Компонент	Характеристика	Количество (в масс.%)
SiO <sub>2</sub>	Основная фаза	10-90
SiO <sub>2</sub> /силан	Основная фаза	10-90
Нанокластер Si/Zr	Основная фаза	10-90
Нанокластер Si/Zr/силан	Основная фаза	10-90
TiO <sub>2</sub>	Замутнитель и антимикробный агент	0,1-20
TiO <sub>2</sub> /Силан	Замутнитель и антимикробный агент	0,1-20
ZrO <sub>2</sub>	Замутнитель	0,1-20
ZrO <sub>2</sub> /силан	Замутнитель	0,1-20
3YSZ	Замутнитель	0,1-20
β-трикальций фосфат (β-TCP)	Антимикробная и восстанавливающая фаза	1-40
Частицы/волокна/нити гидроксиапатита	Антимикробная и восстанавливающая фаза	1-40
Нанокристаллическая целлюлоза(NCC)	Антимикробная фаза	1-40
Al-Sr-OF	Антимикробная фаза	1-40
Al-Sr-Si-OF	Антимикробная фаза	1-40

Стоматологические композиты должны соответствовать естественному цвету зубов. В этом контексте пигменты, используемые в структурах стоматологических композиционных материалов, имеют важное значение. Эти пигменты должны быть стабильными в полости рта и не проявлять изменения цвета. Как правило, оксидные пигменты, такие как оксид железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-красный) или гидроксид железа (FeOOH-желтый), используются в стоматологических композитах [31]. В объеме настоящей патентной заявки композиционные продукты, приведенные в табл. 1, могут относиться к следующим цветовым группам в соответствии с Vita Classic (Vita Zahnfabrik, Бад-Зекинген, Германия).

A (желто-красный) - A1, A2, A3, A3.5

B (желтый) - B1, B2, B3

C (серый) - C1, C2, C3

D (красно-серый) - D2, D3, D4.

Чтобы получить соответствующие цвета, оксид железа Duranat Yellow (желтый пигмент 42 и 43 CI 77492), оксид железа Duranat Red (красный пигмент 101 CI 77491), фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид, 1-фенил-1,2-пропандион 98%, дифенил (2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид, оксид железа Duranat Brown (коричневый пигмент), оксид железа Duranat Black (черный пигмент 11 CI 77499), оксид железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> красный), гидроксид трехвалентного железа (FeOOH желтый) или их смеси в пропорции 0,01-1 мас.% могут быть использованы в композитах.

Чтобы получить непрозрачные продукты в композиционных наполнителях, в структуре могут быть использованы цветные пигменты (диоксид титана E171; белый пигмент 6 CI 77891), содержащие TiO<sub>2</sub>, и/или TiO<sub>2</sub>.

### Ссылки

[1] I.M. Tomaszewska, J.O. Kearns, N. Ilie, G.J.P. Fleming, Journal of Dentistry.

[2] E.G. Mota, K. Subramani, Chapter 4 - Nanotechnology in Operative Dentistry: A Perspective Approach of History, Mechanical Behavior, and Clinical Application, in: K. Subramani, W. Ahmed (Eds.) Emerging Nanotechnologies in Dentistry, William Andrew Publishing, Boston, 2012, pp. 49-69.

- [3] A. Peutzfeldt, *European Journal of Oral Sciences*, 105 (1997) 97-116.
- [4] R. Bowen, G. Paffenbarger, A. Mullineaux, *The Journal of prosthetic dentistry*, 20 (1968) 426-437.
- [5] R. Bowen, *Journal of dental research*, 49 (1970) 810-815.
- [6] C.N. Bowman, N.B. Cramer, Google Patents, 2013.
- [7] M. Patel, M. Braden, K. Davy, *Biomaterials*, 8 (1987) 53-56.
- [8] J.M. Meyer, M.A. Cattani-Lorente, V. Dupuis, *Biomaterials*, 19 (1998) 529-539.
- [9] N. Moszner, A. Gianasmidis, S. Klapdohr, U.K. Fischer, V. Rheinberger, *Dental Materials*, 24 (2008) 851-856.
- [10] W. Weinmann, C. Thalacker, R. Guggenberger, *Dental Materials*, 21 (2005) 68-74.
- [11] S. Imazato, J. McCabe, *Journal of dental research*, 73 (1994) 1641-1645.
- [12] C. Farrugia, J. Camilleri, *Dental Materials*.
- [13] D.A. Terry, *Practical procedures & aesthetic dentistry: PPAD*, 16 (2004) 417-422.
- [14] F.A. Rueggeberg, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 87 (2002) 364-379.
- [15] E.C. Dart, J. Nemcek, Google Patents, 1978.
- [16] F.A. Rueggeberg, W.F. Caughman, J.W. Curtis, Jr., *Operative dentistry*, 19 (1994) 26-32.
- [17] G.L. Powell, R.J. Blankenau, *Dental Clinics of North America*, 44 (2000) 923-930.
- [18] F.A. Rueggeberg, J.W. Ergle, D.J. Mettenburg, *Journal of esthetic dentistry*, 12 (2000) 340-349.
- [19] F.A. Rueggeberg, W.F. Caughman, *Operative dentistry*, 18 (1993) 48-55.
- [20] A.H. Darr, P.H. Jacobsen, *Journal of oral rehabilitation*, 22 (1995) 43-47.
- [21] W.F. Caughman, D.C. Chan, F.A. Rueggeberg, *J Prosthet Dent*, 86 (2001) 101-106.
- [22] J.W. McLean, *Journal of esthetic dentistry*, 6 (1994) 195-206.
- [23] G.C. Martim, T.R. Detomini, I.T.A. Schuquel, E. Radovanovic, C.S. Pfeifer, E.M. Giroto, *Dental Materials*, 30 (2014) 155-163.
- [24] F. Liu, R. Wang, Y. Shi, X. Jiang, B. Sun, M. Zhu, *Progress in Natural Science: Materials International*, 23 (2013) 573-578.
- [25] J. He, E. Söderling, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu, *Dental Materials*, 30 (2014) 968-976.
- [26] F. Liu, X. Jiang, Q. Zhang, M. Zhu, *Composites Science and Technology*, 101 (2014) 86-93.
- [27] J. Wu, M.D. Weir, M.A.S. Melo, H.H.K. Xu, *Journal of Dentistry*, 43 (2015) 317-326.
- [28] C. Chen, M.D. Weir, L. Cheng, N.J. Lin, S. Lin-Gibson, L.C. Chow, X. Zhou,

- H.H.K. Xu, *Dental Materials*, 30 (2014) 891-901.
- [29] K. Zhang, L. Cheng, E.J. Wu, M.D. Weir, Y. Bai, H.H.K. Xu, *Journal of Dentistry*, 41 (2013) 504-513.
- [30] C. Zhou, M.D. Weir, K. Zhang, D. Deng, L. Cheng, H.H.K. Xu, *Dental Materials*, 29 (2013) 859-870.
- [31] Y.-D. Jan, B.-S. Lee, C.-P. Lin, W.-Y. Tseng, *Journal of the Formosan Medical Association*, 113 (2014) 242-248.
- [32] A.S. Khan, S. Aamer, A.A. Chaudhry, F.S.L. Wong, I.U. Rehman, *Materials Science and Engineering: C*, 33 (2013) 3458-3464.
- [33] F. Liu, B. Sun, X. Jiang, S.S. Aldeyab, Q. Zhang, M. Zhu, *Dental Materials*, 30 (2014) 1358-1368.
- [34] T.T. Tauböck, M. Zehnder, T. Schweizer, W.J. Stark, T. Attin, D. Mohn, *Dental Materials*, 30 (2014) 868-875.
- [35] S. Tavassoli Hojati, H. Alaghemand, F. Hamze, F. Ahmadian Babaki, R. Rajab-Nia, M.B. Rezvani, M. Kaviani, M. Atai, *Dental Materials*, 29 (2013) 495-505.
- [36] Y.-D. Jan, B.-S. Lee, C.-P. Lin, W.-Y. Tseng, *Journal of the Formosan Medical Association*, 113 (2014) 349-355.
- [37] H.M. Kopperud, G.F. Johnsen, S. Lamolle, I.S. Kleven, H. Wellendorf, H.J. Haugen, *Dental Materials*, 29 (2013) 824-834.
- [38] R. Cilli, J.C. Pereira, A. Prakki, *Journal of Dentistry*, 40 (2012) 1144-1150.
- [39] F.K. Wahab, F.J. Shaini, S.M. Morgano, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 90 (2003) 168-174.
- [40] L.C. Boaro, F. Gonçalves, T.C. Guimarães, J.L. Ferracane, C.S. Pfeifer, R.R. Braga, *Dental Materials*, 29 (2013) 398-404.
- [41] B. Pick, M. Pelka, R. Belli, R.R. Braga, U. Lohbauer, *Dental Materials*, 27 (2011) 664-669.
- [42] H.M. Barakah, N.M. Taher, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 112 (2014) 625-631.
- [43] L.C.C. Boaro, N.R. Frões-Salgado, V.E.S. Gajewski, A.A. Bicalho, A.D.C.M. Valdivia, C.J. Soares, W.G.M. Júnior, R.R. Braga, *Dental Materials*, 30 (2014) 984-992.
- [44] N. Ilie, R. Hickel, *Dental Materials*, 27 (2011) 348-355.
- [45] N. Ilie, R. Hickel, *Clin Oral Invest*, 13 (2009) 427-438.
- [46] N. Ilie, R. Hickel, A. Valceanu, K. Huth, *Clin Oral Invest*, 16 (2012) 489-498.
- [47] S. Hahnel, S. Schultz, C. Trempler, B. Ach, G. Handel, M. Rosentritt, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4 (2011) 237-244.

- [48] C. Poggio, M. Lombardini, S. Gaviati, M. Chiesa, *Journal of Conservative Dentistry: JCD*, 15 (2012) 237-241.
- [49] R. Guggenberger, W. Weinmann, O. Kappler, J. Fundingsland, C. Thalacker, *Journal of dental research*, 86 (2007) 403.
- [50] G.W. Marshall Jr, S.J. Marshall, J.H. Kinney, M. Balooch, *Journal of Dentistry*, 25 (1997) 441-458.
- [51] K. Okazaki, F. Nishimura, S. Nomoto, *Shika Zairyo Kikai*, 8 (1989) 382-387.
- [52] S. Wongkhantee, V. Patanapiradej, C. Maneenut, D. Tantbirojn, *Journal of Dentistry*, 34 (2006) 214-220.
- [53] O.M. El Mowafy, D.C. Watts, *Journal of dental research*, 65 (1986) 677-681.
- [54] N. Martin, N.M. Jedyakiewicz, A.C. Fisher, *Dental Materials*, 19 (2003) 77-86.
- [55] R.R. Moraes, L.S. Gonçalves, A.C. Lancellotti, S. Consani, L. Correr-Sobrinho, M.A. Sinhoreti, *Operative dentistry*, 34 (2009) 551-557.
- [56] T. Haenel, B. Hausnerová, J. Steinhaus, R.B.T. Price, B. Sullivan, B. Moeginger, *Dental Materials*, 31 (2015) 93-104.
- [57] U. Lohbauer, M. Pelka, R. Belli, J. Schmitt, E. Mocker, K.D. Jandt, F.A. Müller, *Operative dentistry*, 35 (2010) 579-586.
- [58] D. Marovic, V. Panduric, Z. Tarle, M. Ristic, K. Sariri, N. Demoli, E. Klaric, B. Jankovic, K. Prskalo, *Journal of Molecular Structure*, 1044 (2013) 299-302.
- [59] V. Susila Anand, V. Balasubramanian, *Materials Science and Engineering: B*, 181 (2014) 33-38.
- [60] A. Cüneyt Tas, *Biomaterials*, 21 (2000) 1429-1438.
- [61] F. Heshmatpour, R.B. Aghakhanpour, *Powder Technology*, 205 (2011) 193-200.
- [62] B.J. Sabacky, T.M. Spitler, *Google Patents*, 2006.
- [63] M. Niederberger, N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*, Springer, 2009.
- [64] M. Tahmasebpour, A.A. Babaluo, M.K.R. Aghjeh, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 773-778.
- [65] F. Heshmatpour, R.B. Aghakhanpour, *Advanced Powder Technology*, 23 (2012) 80-87.
- [66] F. Davar, A. Hassankhani, M.R. Loghman-Estarki, *Ceramics International*, 39 (2013) 2933-2941.
- [67] Z. Zhang, J. Liu, F. Wang, J. Kong, X. Wang, *Ceramics International*, 37 (2011) 2549-2553.
- [68] B.D. Craig, *Google Patents*, 2014.
- [69] M.M. Natile, A. Galenda, A. Glisenti, S. Mascotto, S. Gross, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 481-487.
- [70] R.G. Rodríguez Avendaño, J.A. De Los Reyes, T. Viveros, J.A. Montoya De La Fuente, *Catalysis Today*, 148 (2009) 12-18.
- [71] S. Wang, J. Guo, X. Huang, B. Li, *Materials Letters*, 25 (1995) 151-155.
- [72] K.L. Mittal, *Silanes and Other Coupling Agents*, Taylor & Francis, 2009.
- [73] J.-S. Kang, C. Yu, F.-A. Zhang, *Iran Polym J*, 18 (2009) 927-935.
- [74] M.M. Karabela, I.D. Sideridou, *dental materials*, 24 (2008) 1631-1639.
- [75] C. Tamas, M. Moldovan, C. Prejmerean, A. Colceriu, G. Furtos, L. Vezenyi, D. Prodan, R. Grecu, V. Simon, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7 (2005) 2849.



## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Светоотверждаемый и полимеризуемый акриловый стоматологический композиционный пломбировочный материал, включающий органическое соединение, фотоинициатор и поддерживающую фазу, в котором указанный акриловый стоматологический композиционный пломбировочный материал содержит по меньшей мере одно из следующих соединений:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ /силан, нанокластер Si/Zr, нанокластер Si/Zr/силана,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ /силан,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ /cmiaH, 3YSZ для обеспечения прочности поддерживающей фазы; по меньшей мере одно из следующих соединений: гидроксипатит или  $\beta$ -трикальция фосфата ( $\beta$ -TCP) для обеспечения регенеративных свойств поддерживающей фазы; по меньшей мере одно из следующих металлоксифторидных соединений: Al-Sr-OF или Al-Sr-Si-OF для обеспечения антибактериальных свойств поддерживающей фазы; смеси бисфенол А глицидилметакрилата (Bis-GMA), гидроксипатит метакрилата (HEMA), уретандиметакрилата (UDMA) и триэтиленгликольдиметакрилата (TEGDMA) в качестве органического соединения; по меньшей мере одно из следующих соединений: камфора-хинон (CQ), дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид, 1-фенил-1,2-пропандион, этил-4-диметиламинобензоата (4-EDMAB) в качестве фотоинициатора.

2. Акриловый стоматологический композиционный пломбировочный материал по п.1, в котором указанное органическое соединение содержит бисфенол А глицидилметакрилат (Bis-GMA) от 1 до 5 мас.%, гидроксипатит метакрилат (HEMA) от 5 до 10 мас.%, уретандиметакрилат (UDMA) от 5 до 10 мас.% и триэтиленгликольдиметакрилат (TEGDMA) от 1 до 5 мас.%.

3. Акриловый стоматологический композиционный пломбировочный материал по п.1, в котором фотоинициатор содержит соединение CQ от 0,1 до 0,5 мас.%, соединение дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид от 0,1 до 0,5 мас.%, соединение 1-фенил-1,2-пропандион от 0,1 до 0,5 мас.%, или соединение 4-EDMAB от 0,5 до 1,0 мас.%.

4. Акриловый стоматологический композиционный пломбировочный материал по п.1, в котором металлоксифторидное соединение содержится в количестве от 1 до 40 мас.%.

5. Акриловый стоматологический композиционный пломбировочный материал по п.1, который дополнительно содержит пигмент.

6. Акриловый стоматологический композиционный пломбировочный материал по п.5, где указанный пигмент выбран из группы, состоящей из оксида железа Duranat Yellow, оксида железа Duranat Red, фенил-бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида, 1-фенил-1,2-пропандиона 98%, дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида, оксида железа Duranat Brown, оксида железа Duranat Black, оксида железа, гидроксида трехвалентного железа,  $\text{TiO}_2$ , диоксида титана E171; белого пигмента 6 CI 77891 или их смесей.

7. Акриловый стоматологический композиционный пломбировочный материал по п.6, который содержит пигмент в массовом количестве от 0,01 до 1 мас.%.

8. Способ получения светоотверждаемого и полимеризуемого акрилового стоматологического композиционного пломбировочного материала по любому из пп.1-7, включающий стадии:

а) перемешивание Bis-GMA от 1 до 5 мас.% в ультразвуковой водяной бане с добавлением HEMA от 5 до 10 мас.%, UDMA от 5 до 10 мас.% и TEGDMA от 1 до 5 мас.% с получением органического матрикса композиционной структуры;

б) добавление  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ /силана, нанокластера Si/Zr, нанокластера Si/Zr/силана,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ /силана,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ /силана, 3YSZ,  $\beta$ -трикальция фосфата ( $\beta$ -TCP), частиц/волокон/нитей гидроксипатита, Al-Sr-OF и Al-Sr-Si-OF в количестве 50-90 мас.%, и/или их смеси, к полученному органическому матриксу, и перемешивание в ультразвуковой водяной бане или с помощью скоростного миксера до получения однородной смеси;

с) добавление камфора-хинона или дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида или фенил-бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида или 0,2 мас.% 1-фенил-1,2-пропандиона и 0,8 мас.% 4-EDMAB к приготовленной смеси и перемешивание в ультразвуковой бане;

д) выдерживание образцов в вакуумном термостате для удаления пузырьков воздуха, которые могут присутствовать в структуре смеси;

е) доведение приготовленного композиционного матрикса до комнатной температуры перед применением, перемешивание с помощью шпателя для цемента и помещение в тефлоновые пресс-формы;

ф) размещение листов стекла на обеих сторонах пресс-форм и сжатие путем приложения давления;

г) обработка образцов с помощью светового аппарата с синим светодиодом.

9. Способ получения акрилового стоматологического композиционного пломбировочного материала по п.8, где на стадии (а) перемешивание проводят в течение 10 мин при 40°C.

10. Способ получения акрилового стоматологического композиционного пломбировочного материала по п.8, где на стадии (б) систему поддерживающих фаз добавляют в количестве по меньшей мере 70 мас.%.

11. Способ получения акрилового стоматологического композиционного пломбировочного материала по п.8, где на стадии (б) перемешивание выполняют в течение одного дня.

12. Способ получения акрилового стоматологического композиционного пломбировочного материала по п.8, где на стадии (с) перемешивание выполняют в течение 3 ч.

13. Способ получения акрилового стоматологического композиционного пломбировочного материала по п.8, где на стадии (d) выдерживание образцов осуществляют в течение 30 мин при 37°C.

14. Способ получения акрилового стоматологического композиционного пломбировочного материала по п.8, где на этапе (g) обработку с помощью светового аппарата с синим светодиодом выполняют в течение 20 с.

