



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **97-00261**

(22) Data de depozit: **07.08.1995**

(30) Prioritate: **10.08.1994 US 08/288.586**

(41) Data publicării cererii:
27.02.1998 BOPI nr. 2/98

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.03.2004 BOPI nr. 3/2004

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. **US 95/09918 07.08.1995**

(87) Publicare internațională:
Nr. **WO 96/04882 22.02.1996**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5298534

(71) Solicitant: **BLOCK DRUG COMPANY, JERSEY CITY, NEW JERSEY, US**

(73) Titular: **BLOCK DRUG COMPANY, JERSEY CITY, NEW JERSEY, US**

(72) Inventatori: **HAL C. CLARKE, ELMONT, NEW YORK, US; HYUNG-KOOK AHN, EAST BRUNSWICK, NEW JERSEY, US; WONG EDDIE, NEW PROVIDENCE, NEW JERSEY, US; GASMAN ROBERT C., MONTVILLE, NEW JERSEY, US; SMETANA ALFRED J., WAYNE, NEW JERSEY, US; SYNODIS JOSEPH, SUMMIT, NEW JERSEY, US**

(74) Mandatar: **ROMINVENT S.A., BUCUREȘTI**

(54) **SARE ADEZIVĂ ȘI COMPOZIȚIE ADEZIVĂ DENTARĂ**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la o sare adezivă și la o compoziție adezivă dentară utilizată în medicină. Sarea adezivă, conform invenției, este o sare a unui copolimer alchil vinil eter și anhidridă maleică sau acid maleic, care conține de la 5 la 55% cationi de magneziu, de la 5 la 65% cationi de zinc și, opțional, până la 40% cationi de sodiu, iar compușii metalici neutralizează de la 20 la 95%

din grupele carboxilice ale copolimerului. Compoziția adezivă dentară, conform invenției, cuprinde de la 18 la 52% în greutate dintr-o sare adezivă a unui copolimer al anhidridei maleice sau acidului maleic și un alchil vinil eter care conține cationi de magneziu, zinc și, opțional, sodiu, și ale cărui grupe carboxilice nu sunt complet neutralizate, și un purtător acceptabil farmaceutic.

Revendicări: 22
Figuri: 5

RO 119064 B1



Invenția se referă la o sare adezivă și la o compoziție adezivă dentară, utilizată în medicină.

Dantura mobilă obișnuită și plăcile dentare funcționează ca înlocuitori totali sau parțiali ai dinților lipsă, care se găsesc în mod normal în gură. Deși dantura se fixează cu grijă la utilizator, în timp această fixare se modifică, producând disconfort și alunecare. Pentru a evita disconfortul și a controla alunecarea, se poate aplica pe dantură un adeziv dentar. Adezivul dentar acționează atât ca adeziv, cât și ca garnitură sau pernă, între dantură și gingia purtătorului danturii.

Adezivii dentari trebuie să prezinte un interval divers de proprietăți care, uneori, par contradictorii, într-un mediu extraordinar de complex - gura umană. Adezivii dentari trebuie să asigure o lipire rapidă la contactul cu mucoasa orală, pentru a preveni lărgirea danturii; ei trebuie să dezvolte o rezistență a lipirii imediat ce se hidratează cu umiditatea sau cu saliva. Ei trebuie, de asemenea, să mențină dantura pe loc perioade nedefinite de timp de utilizare, să fie aplicați o dată pe zi, să nu fie toxici și să fie acceptabili organoleptic. Adezivii dentari trebuie să se îndepărteze ușor la spălare. Totodată, adezivii dentari trebuie să se poată îndepărta cu ușurință de pe dantură și de pe mucoasa orală, după utilizare.

S-au făcut câteva încercări de a realiza un adeziv dentar folosind diferite săruri polimerice. Un polimer preferat în domeniu este un copolimer al anhidridei maleice cu alchil vinil eter (Gantrez^R). Această clasă de polimeri a fost prezentată ca un posibil adeziv dentar, de către Germann ș.a., în **US 3003988**, cu mai mult de 30 de ani în urmă.

Brevetul prezintă materiale sintetice, sensibile la apă dar insolubile în apă, care conțin săruri parțiale mixte ale copolimerilor alchil inferior vinil eter-anhidridă maleică, pentru stabilizarea danturii. Sărurile menționate în brevet sunt un amestec de (a) calciu și (b) alcalii, inclusiv sodiu, potasiu și compuși de amoniu cuaternar, într-un raport molar între 1:1 și 5:1. Materialele cu calciu și alcaliile se adaugă la copolimer, pentru a forma o sare mixtă. Utilizarea acestei clase de materiale a fost descrisă într-o serie de alte brevete. Exemplele includ brevetele **US 5093387**, **5037924**, **4980391** și **4373036**, cererea de brevet european **EP 406643**.

Pentru a conferi proprietăți adezive și de coeziune suplimentare adezivilor dentari obținuți din polimeri Gantrez^R, una din încercări a fost aceea de a lucra cu forma de sare a copolimerului. Exemple pot fi găsite în **WO 92/22280**, **WO 92/10988**, **WO 92/10987** și **WO 92/10986**.

O aproximare se găsește în brevetul **US 4758630** al lui Shah ș.a., din iulie 1988. Acest brevet are ca obiect adezivi dentari pe bază de săruri parțiale de zinc sau stronțiu.

În brevetul **US 5073604**, Holeva ș.a. prezintă un adeziv dentar obținut dintr-o sare parțială a unui polimer Gantrez^R. Acest brevet s-a publicat în 17 dec. 1991. Cationii sării sunt ioni de zinc sau stronțiu în combinație cationi de calciu și eventual sodiu.

În brevetul **US 5298534**, al lui Prosise ș.a., eliberat la 29 martie 1994, se prezintă sărurile de calciu, sodiu, stronțiu, zinc, magneziu și potasiu ale Gantrez^R cu gumă guar, reticulată cu bor, și un ulei, ca purtător. Sarea mixtă preferată este sarea de Ca/Na. Guma guar este "critică" pentru puterea de susținere prelungită și pentru asigurarea viscozității.

O altă soluție a fost aceea a utilizării unui adjuvant de adeziune în formularea sau transformarea copolimerului într-un terpolimer. Exemple de astfel de soluții pot fi găsite în brevetele **US 3736274**, **5037924** și **5093387**. În ciuda eforturilor de a îmbunătăți proprietățile polimerilor de tip anhidridă maleică/alchil vinil eter și a sărurilor acestora, aceste compoziții nu asigură adeziunea, coeziunea și rezistența la spălare sub dantură, dorite.

RO 119064 B1

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este de a realiza o nouă compoziție de adeziv dentar îmbunătățită, care să prezinte o putere de adezivitate inițială, suficientă, la contactul cu mucoasa orală, să dezvolte o rezistență a coeziunii, care să asigure caracteristici de susținere bune atunci când este hidratată cu umiditate sau cu salivă, și să aibă o rezistență la efortul din timpul masticației.

50

O altă problemă a prezentei invenții este că realizează un adeziv care să-și mențină proprietățile adezive perioade de timp prelungite și care să reziste la îndepărtarea prin spălare.

Sarea adezivă, conform invenției, este o sare a unui copolimer alchil vinil eter și anhidridă maleică sau acid maleic, care conține de la 5% la 55% cationi de magneziu, de la 5% la 65% cationi de zinc și, opțional până la 40% cationi de sodiu, iar compușii metalici neutralizează de la 20% la 95% din grupele carboxilice ale copolimerului. Compoziția adezivă dentară, conform invenției, cuprinde de la 18% la 52% în greutate dintr-o sare adezivă a unui copolimer al anhidridei maleice sau acidului maleic, și un alchil vinil eter care conține cationi de magneziu, zinc și, opțional, sodiu, și ale cărui grupe carboxilice nu sunt complet neutralizate, și un purtător acceptabil farmaceutic; fragmentul alchil este metil, sub forma unei creme.

55

60

Avantajul invenției este că realizează o compoziție cu o mare putere adezivă.

Obiectele prezentei invenții pot fi realizate prin posibilitățile și combinațiile menționate în revendicările anexate.

65

Invenția se referă la un adeziv dentar care cuprinde o sare de sodiu/magneziu/zinc sau o sare de magneziu/zinc, de preferință sub forma unei sări parțiale, a copolimerului acid maleic/alchil vinil eter.

În descriere este prezentat și un mod de fixare în gură, a unui dispozitiv dentar mobil, care cuprinde aplicarea unui adeziv dentar care conține o sare de zinc/magneziu sau o sare de sodiu/magneziu/zinc, de preferință sub forma unei sări parțiale, a copolimerului acid maleic/alchil vinil eter.

70

Sărurile polimere, conform invenției, sunt săruri parțiale mixte ale copolimerului C₁-C₄ alchil vinil eter-acid maleic. Copolimerul metil vinil eter/anhidridă maleică cu o viscozitate specifică mai mare de 1,2 în metil etil cetonă la 25°C este copolimerul preferat. Cei mai preferați copolimeri sunt cei din (P/1-880) cererea de brevet intitulată "Compoziții de adezivi dentari îmbunătățite", care este inclusă ca referință în prezenta cerere de brevet și care are ca inventatori pe Synlodis, Smotana, Gasman, Wong și Clarke. Copolimerii prezentați în respectiva invenție sunt copolimerii preferați, dar prezenta invenție nu este limitată la utilizarea acestor copolimeri.

75

80

Limitele de substituție pentru sărurile parțiale alchil vinil eter/ acid maleic (MVE/MA) sunt: (a) de la aproximativ 5% la 55% magneziu, mai preferat de la aproximativ 15% la aproximativ 45% magneziu, și cel mai preferat de la aproximativ 20% la aproximativ 40% magneziu (b) de la aproximativ 5% la aproximativ 65% zinc, mai preferat de la aproximativ 10% la aproximativ 60% zinc, și cel mai preferat de la aproximativ 15% la aproximativ 55% zinc; și (c) de la aproximativ 0% la aproximativ 40% sodiu, de preferință de la aproximativ 0% la aproximativ 35% sodiu, și cel mai preferat de la aproximativ 0% la aproximativ 30% sodiu.

85

Această sare polimerică se prepară prin neutralizarea parțială a copolimerului MVE/MA cu oxizi și hidroxizi de magneziu, zinc și sodiu. La prepararea sării, compușii metalici folosiți reacționează cu grupele de acid carboxilic ale copolimerului și le neutralizează. De preferință, sunt neutralizate mai puțin de 100% din grupele carboxilice de pe catena copolimerului. Mai preferat, compușii metalici neutralizează de la aproximativ 20% la aproximativ 95% din grupele de acid carboxilic ale copolimerului și, cel mai preferat, de la aproximativ 30% la aproximativ 90% din grupele de acid carboxilic.

90

95

În alegerea compusului metalic anorganic alcalin, folosit la neutralizarea grupelor de acid carboxilic, partea de anion a compusului nu este restrictivă, deși se preferă un oxid, hidroxid, carbonat sau halogenură. Dintre halogenuri, se preferă clorurile. În general, se preferă oxizii sau hidroxizii, datorită manipulării ușoare, accesibilității și naturii inofensive a produșilor secundari formați prin reacția lor cu acizii carboxilici.

100

Pentru a obține sarea conform invenției, se prepară o soluție a polimerului, de obicei la temperatură ridicată, și se prepară o soluție sau o dispersie a compusului metalic. După răcirea soluției de polimer, se combină această soluție cu soluția sau dispersia compusului metalic și se lasă să reacționeze. Sarea obținută se usucă, fie în tavă, fie pe un uscător tambur și se macină la mai puțin de aproximativ 100 mesh, apoi se dispersează într-un purtător acceptabil farmacologic, pentru a se obține adezivul dentar conform invenției folosind tehnici cunoscute în domeniu.

105

Copolimerul MVE/MA este cunoscut sub denumirea comercială de Gantrez[®]. Polimerul este accesibil într-o serie Gantrez-5 și este metil vinil eter/acid maleic și într-o serie Gantrez AN, care este metil vinil eter/anhidridă maleică.

110

Adezivii dentari conform invenției pot fi sub formă de pudră, lichid sau cremă. Compozițiile mai conțin și alți ingrediente activi sau inactivi.

Compoziția de adeziv dentar conform invenției conține o cantitate eficientă ca adeziv dentar dintr-o sare de adeziv dentar și un purtător acceptabil farmacologic, al acestuia. Sarea de adeziv dentar conține în mod uzual de la aproximativ 15% la aproximativ 55% în greutate compoziție de adeziv dentar. De preferință, conține de la aproximativ 18% la aproximativ 52% în greutate compoziție de adeziv dentar și, cel mai preferat, de la aproximativ 27% la aproximativ 36% în greutate compoziție într-o formulare de cremă și aproximativ 45% până la aproximativ 55% în greutate într-o compoziție de pudră.

115

Ingredienții activi în adeziv sunt sarea parțială Na/Mg/Zn a copolimerului MVE/MA și guma de sodiu carboximetil celuloză. Ingredientul inactiv poate include petrolatum, ulei mineral, aromatizanți, coloranți, conservanți, agenți de îngroșare și agenți antiaglomeranți netoxici cum ar fi silicea și talcul.

120

Pe lângă adezivul dentar, compoziția conține un purtător acceptabil farmacologic. Purtătorul acceptabil farmacologic conține materiale convenționale și, dacă se dorește, poate conține orice adjuvant adeziv folosit anterior. De exemplu, purtătorul poate conține o gumă de carboximetil celuloză care este folosită pentru sensibilizarea adezivului la umiditate și pentru accentuarea proprietăților de coeziune ale formulării și îmbunătățirea rezistenței gelului.

125

Se pot folosi și substanțe cum sunt carboxietil celuloza și carboxipropil celuloza. Când este prezentă, guma celulozică este de la aproximativ 10% la aproximativ 30% în greutate din compoziția de cremă de adeziv dentar, mai preferat de la aproximativ 15% la aproximativ 25% și cel mai preferat de la aproximativ 20% la aproximativ 22% din compoziția de cremă. Într-o compoziție de pudră, guma celulozică cuprinde, de preferință, de la aproximativ 45% la aproximativ 55% din compoziție. Guma celulozică poate fi prezentă sub formă de care parțială sau totală, de preferință sub formă de sare de sodiu.

130

Ingredienții inactivi, care pot fi prezenți în porțiunea de purtător a compoziției de adeziv dentar, includ agenți de îngroșare, cum ar fi petrolatum, ceruri, ulei mineral și ale uleiuri; aromatizanți cum ar fi uleiurile aromatizante sintetice și/sau uleiurile obținute din plante și fructe; coloranți adecvați pentru alimente, medicamente și cosmetice și cunoscuți ca coloranți FD&C; agenți de conservare cum ar fi parabenii, acidul benzoic și benzoații ș.a.; modificatorii de viscozitate; și agenții anti-aglomeranți ne-toxici cum ar fi silicea, stearatul de magneziu și talcul.

140

RO 119064 B1

Într-o compoziție de cremă, uleiul mineral sau altele asemenea constituie de la aproximativ 10% la aproximativ 35%, de preferință de la aproximativ 12% la aproximativ 17% în greutate din compoziție și petrolatum-ul sau altele asemenea constituie de la aproximativ 20% la aproximativ 50%, de preferință de la aproximativ 25% la aproximativ 45% în greutate din compoziție.

Compozițiile preferate pentru crema adezivă dentară care conține 20% Mg/40% Zn/5% Na sunt următoarele:

Ingredient	% din greutatea cremei	% din greutatea cremei	% din greutatea cremei
Sare de Mg/Zn/Na	30%	30%	30%
CMC	24%	24%	24%
Aromatizant	0,4%	--	0,35%
Petrolatum	29%	29,45%	29,05%
Ulei mineral	16%	16%	16%
Conservant	0,05%	0,05%	0,05%
Coloranți	0,05%	--	0,05%
Silice afumată	0,5%	0,5%	0,5%

Compozițiile preferate pentru cremă adezivă dentară formulată special pentru a fi compatibilă cu un container cu pompă și o formulare de pudră, ambele folosind sarea 20% Mg/40% Zn/ 5% Na, sunt următoarele:

Ingredient	% în greutate cremă pentru container cu pompă	% în greutate pentru formulare pudră
Sare Mg/Zn/Na	30%	49,25%
CMC	24%	49,25%
Aromatizant	--	0,4%
Petrolatum	3%	--
Ulei mineral	40,90%	--
Conservant	0,05%	0,1%
Coloranți	0,05%	--
Silice afumată	0,5%	1%
AC polietilenă 6A	1,5%	--

Se dau mai jos exemplele de realizare ale compoziției adezive dentare în legătură cu fig. 1...5, care reprezintă:

- fig.1, prezintă aparatul de testare folosit la măsurarea rezistenței adeziunii sărurilor conform invenției;

- fig.2, reprezintă un grafic al rezistenței adeziunii sărurilor din exemplul 1 și din exemplul 2, funcție de timp.

- fig.3, reprezintă graficul rezistenței adeziunii primei șarje de săruri din exemplul 3 și din exemplul 4, funcție de timp;

185 - fig.4, reprezintă graficul rezistenței adeziunii celei de-a doua șarje de săruri din exemplul 3 și exemplul 4, funcție de timp;

- fig.5, reprezintă graficul rezistenței adeziunii celei de-a treia șarje de săruri din exemplul 3 și din exemplul 4, funcție de timp.

190 **Exemplul 1.** 900,40 g apă purificată la temperatura camerei se introduc într-un vas de reacție principal, prevăzut cu un agitator cu viteză înaltă. Se adaugă treptat, sub amestecarea continuă, 73,38 g copolimer anhidru MVE/MA. Șarja s-a încălzit la 85...95°C.

195 Într-un al doilea vas se încarcă 250,11 g apă purificată la temperatura camerei, după care se adaugă treptat 7,52 g NaOH, 17,21 g ZnO și 1,89 g MgO. Toate materialele anorganice folosite ca ingrediente în exemple au fost materii brute de grad USP anhidre, când nu s-a specificat altceva. Cel de-al doilea vas se agită bine, pentru a obține o suspensie omogenă. Această suspensie se adaugă treptat în primul vas, sub agitare la viteză înaltă, pentru a preveni reacțiile locale. S-a redus temperatura și amestecarea s-a continuat încă două ore. Soluția rezultată se toarnă în tăvi de uscare din oțel inoxidabil, care s-au plasat într-o etuvă cu aer fierbinte la 70°C timp de 18...20 h, pentru a obține sarea uscată. În loc de tăvi se poate folosi și un uscător tambur.

200 Sarea Gantrez Mg/Zn/Na uscată s-a măcinat într-o moară adecvată și s-a sitat printr-o sită # 100 mesh. O soluție 1% a pulberii rezultate dă un pH între aproximativ 5 și aproximativ 7. Această sare este sarea 10% Mg/45 Zn/20% Na a copolimerului MVE/MA.

205 **Exemplul 2**(de comparație). S-a preparat o sare de comparație prin același procedeu ca cel descris în exemplul 1 cu deosebirea că, în locul MgO, s-a folosit o cantitate echivalentă molar de Ca(OH)₂. Sarea rezultată a fost sarea 10% Ca/45% Zn/20% Na a copolimerului MVE/MA.

210 **Exemplul 3.** Într-un vas de reacție principal, prevăzut cu un agitator cu viteză înaltă, s-a introdus 900,40 g apă purificată la temperatura camerei. Sub agitare continuă, s-au adăugat treptat 76,26 g copolimer anhidru MVE/MA. Șarja s-a încălzit la 85...95°C.

215 Într-un al doilea vas s-au introdus 250,11 g apă purificată la temperatura camerei, după care s-au adăugat treptat 3,91 g NaOH, 15,89 ZnO și 3,94 g MgO. S-a amestecat bine până la obținerea unei suspensii omogene. Această suspensie s-a adăugat treptat la primul vas de reacție, sub agitare intensă, pentru a preveni reacția locală. S-a redus temperatura și s-a continuat amestecarea încă două ore. Soluția rezultată s-a turnat în tăvi de uscare din oțel inoxidabil, care s-au introdus într-o etuvă cu circulație de ser la 705°C, timp de 18 - 20 h, obținându-se sarea uscată.

220 Sarea uscată Gantres Mg/Zn/Na s-a măcinat apoi într-o moară adecvată și s-a sitat printr-o sită # 100 mesh. O soluție 1% a pudrei rezultate a dat un pH de la aproximativ 5 la aproximativ 7. Această sare este sarea 205 Mg/40% Zn/10% Na a copolimerului MVE/MA.

Exemplul 4 (de comparație). S-a preparat o sare de comparație folosind același procedeu ca în exemplul 3, cu diferența că în loc de MgO s-a folosit o cantitate echivalentă molar de Ca(OH)₂. Sarea rezultată este sarea 20% Ca/40% Zn/10% Na a copolimerului MVE/MA.

225 **Exemplul 5.** Într-un vas principal de reacție s-a introdus 900,40 g apă purificată la temperatura camerei. Vasul a fost prevăzut cu un agitator cu viteză înaltă. Sub amestecare continuă, s-au adăugat treptat în vasul principal 82,37 g copolimer MVE/MA. Șarja s-a încălzit la 85...95°C.

230 Într-un al doilea vas s-a introdus 250,11 g apă purificată la temperatura camerei, după care s-au introdus treptat în apă 7,52 g ZnO și 10,11 g MgO. Vasul al doilea s-a agitat bine pentru a obține o suspensie omogenă. Această suspensie s-a adăugat treptat în vasul principal de reacție, sub agitare intensă pentru a preveni reacțiile locale. S-au redus temperatura

RO 119064 B1

și s-a continuat amestecarea încă 2 h. Soluția rezultată s-a turnat în tăvi din oțel inoxidabil, și tăvile s-au plasat într-o etuvă cu circulație de aer la 70°C timp de 18...20 h pentru a obține sarea uscată.

235

Sarea uscată Gantrez Mg/Zn s-a măcinat apoi într-o moară adecvată și s-a sitat printr-o sită # 100 mesh. O soluție 1% a pudrei rezultate a avut un pH de la aproximativ 4,5 la aproximativ 6,5. Această sare este sarea 47,5% Mg/17,5% Zn a copolimerului MVE/MA.

Exemplele 6-9. S-au preparat compoziții de adeziv dentar din sărurile fin măcinate obținute conform exemplelor 1 - 4 și s-au testat din punct de vedere al rezistenței adeziunii, folosindu-se mecanismul prezentat în fig.1 în felul următor:

240

(a) 0,15 g probă s-au plasat pe partea superioară a blocului acrilic 1;

(b) proba s-a dispersat pentru a acoperi partea superioară a blocului acrilic 1, care are un diametru de 1,5 inch;

(c) blocul superior 2 s-a plasat pe partea superioară a blocului inferior 1;

245

(d) în baia de apă 3 s-a introdus apă până la acoperirea blocului inferior 1 (apa penetrează încet între blocuri pentru a hidrata sarea; o țesătură 4, de pe partea superioară a blocului inferior 1, absoarbe apa în timpul testului, pentru a hidrata sarea. Țesătura este făcută din bumbac și relon, și este accesibilă comercial de la Laboratoarele Mark V);

(e) proba s-a lăsat timp de 10 min;

250

(f) s-a aplicat o presiune de 20 lbs. timp de 5 s de pe blocul superior 2;

(g) s-a măsurat forța necesară pentru a separa blocul superior 2 de blocul inferior 1, cu un aparat Instron Model 1122;

(h) după separarea blocurilor, ele au fost lăsate imersate în apă timp de 10 s înainte de plasarea din nou a blocului superior pe blocul inferior, astfel ca proba să absoarbă mai multă apă; și

255

(i) s-au repetat etapele (f), (g) și (h) de numărul de ori indicat în tabele.

Rezultatele sunt prezentate în tabelele 1 - 7. Pentru compararea sării din exemplul 3 cu sarea din exemplul 4, s-au testat trei șarje diferite pentru fiecare sare.

Tabelul 1

260

Comparație între sarea din exemplul 1 și sarea din exemplul 2

Timp (minute)	Rezistența adeziunii (unități: g/3,14 in. ²)	
	Sarea din exemplul 1	Sarea din exemplul 2
10	4086	2769
40	5448	6220
70	6855	6992
100	6492	7899
130	6084	7582
160	5403	8081
220	2361	7082
250	1362	6530
280	499	2906
310	454	1589

265

270

275

Tabelul 2

Rezistența la adeziune a sării din exemplul 3 (prima șarjă)

Timp (minute)	Rezistența adeziunii (unități: g/3,14 in. ²)		
	prima exp.	a 2-a exp.	Media
10	3405	3223	3314
40	2815	4585	3700
70	3904	4767	4336
100	4994	4994	4994
130	5857	4767	5312
160	5811	4540	5176
220	4631	1725	3178
250	1589	499	1044
280	227	227	227
310	182	227	230

280

285

290

Tabelul 3

Rezistența adeziunii sării din exemplul 4 (prima șarjă)

Timp (minute)	Rezistența adeziunii (unități: g/3,14 in. ²)		
	Exp.1	Exp.2	Media
10	3450	3360	3405
40	5312	4903	5108
70	4358	2951	3655
100	3269	3405	3337
130	3042	2906	2974
160	2996	N.A.	N.A.
190	3223	3314	3269
220	N.A.	3904	N.A.
250	2588	4540	3564
280	4495	5857	5174
310	5993	8628	7310

295

300

305

Tabelul 4

Rezistența adeziunii sării din exemplul 3

Timp (minute)	Rezistența adeziunii (unități: g/3,14 in. ²)		
	Exp.1	Exp.2	Media
10	3178	2906	3042
40	4994	5130	5062

310

Tabelul 4 (continuare)

Timp (minute)	Rezistența adeziunii (unități: g/3,14 in. ²)		
	Exp.1	Exp.2	Media
70	6084	5266	5675
100	6810	7355	7083
130	6084	6946	6515
160	6628	5266	5947
190	N.A.	2724	N.A.
220	5539	1135	3337
250	2633	N.A.	N.A.
280	772	272	522
310	363	227	295

315

320

325

Tabelul 5

Rezistența adeziunii sării din exemplul 4 (șarja a 2-a)

Timp (minute)	Rezistența adeziunii (unități: g/3,14 in. ²)		
	Exp.1	Exp.2	Media
10	2951	3087	3019
40	5630	4858	5244
70	5130	4676	4903
100	4767	5403	5085
130	4495	4540	4518
160	2951	4767	3859
220	3995	4631	4313

330

335

Exemplul 10. Într-un vas de reacție principal, prevăzut cu agitator intensiv, s-a introdus 900,40 g apă purificată la temperatura camerei. Apoi, s-au adăugat 77,80 g copolimer NVE/MA și s-a continuat amestecarea în timpul adăugării copolimerului. Vasul de reacție s-a menținut la 85...95°C.

340

Într-un al doilea vas de reacție s-a introdus 250,11 g apă purificată la temperatura camerei și 3,99 g NaOH, 12,18 g ZnO și 6,03 g MgO. Combinația s-a amestecat până la formarea unei paste omogene. Suspensia s-a adăugat treptat în primul vas de reacție, sub agitare intensă pentru a preveni reacțiile locale. S-au redus temperatura și s-a continuat amestecarea încă două ore. Soluția rezultată s-a trecut în tăvi de uscare din oțel inoxidabil, și tăvile s-au plasat într-o etuvă cu circulație de aer la 70°C, timp de 18 - 20 h. Sarea Gentrez Mg/Zn/Na s-a măcinat apoi într-o moară adecvată și s-a sitat printr-o sită #100 mesh. Soluția 1% a pudrei a dat un pH de la aproximativ 5 la aproximativ 7. Sarea obținută este sarea 30% Mg/30% Zn/10% Na a copolimerului MVE/MA.

345

350

Exemplul 11. Într-un vas de reacție principal, prevăzut cu agitator intensiv, s-au introdus 900,40 g apă purificată la temperatura camerei. Apoi, s-au adăugat treptat 76,27g copolimer MVE/MA și s-a continuat agitarea în timpul adăugării copolimerului. Vasul de

355 reacție s-a menținut la 85...95°C. Într-un al doilea vas de reacție s-au adăugat 250,11 g apă purificată, la temperatura camerei și 3,91 g NaOH, 11,94 g ZnO și 7,88 g MgO. S-a continuat agitarea până s-a obținut o suspensie omogenă. Suspensia s-a adăugat treptat în vasul de reacție principal, sub agitare, pentru a evita reacțiile locale. S-a redus temperatura și s-a continuat amestecarea timp de două ore. Soluția rezultată s-a trecut în tăvi din oțel inoxidabil, și tăvile s-au plasat într-o etuvă cu circulație de aer la 70°C timp de 18 - 20 h. Sarea Gentrez Mg/Zn/Na s-a măcinat apoi printr-o moară adecvată și s-a sitat printr-o sită # 100 mesh. Soluția 1% a pudrei a dat un pH de la aproximativ 5 la aproximativ 7. Sarea obținută este sarea 40% Mg/30% Zn/10% Na a copolimerului MVE/MS.

360 **Exemplele 12-19.** Sarea din exemplele anterioare s-a combinat cu silice (1% raportată la total amestec) și s-a testat din punct de vedere al adeziunii. Rezultatele sunt prezentate în fig.2 la 5, în care sarea conform invenției este reprezentată prin puncte, și sarea de comparație, prin cruciulițe.

Revendicări

- 370 1. Sare adezivă, **caracterizată prin aceea că** este o sare a unui copolimer alchil vinil eter și anhidridă maleică sau acid maleic care conține de la 5% la 55% cationi de magneziu, de la 5% la 65% cationi de zinc și, opțional până la 40% cationi de sodiu iar compușii metalici neutralizează de la 20% la 95% din grupele carboxilice ale copolimerului.
- 375 2. Sare adezivă, conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că**, respectiv, compușii metalici neutralizează, de preferință, de la 30% la 90% din grupele carboxilice ale copolimerului.
- 3 3. Sare adezivă, conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că** de la 5% la 55% din grupele carboxilice ale copolimerului sunt neutralizate de magneziu.
- 380 4. Sare adezivă, conform revendicărilor 1 și 3, **caracterizată prin aceea că**, de preferință, de la 15% la 45% din grupele carboxilice ale copolimerului sunt neutralizate de magneziu.
5. Sare adezivă, conform revendicărilor 1, 3 și 4, **caracterizată prin aceea că**, mai de preferință, de la 20% la 40% din grupele carboxilice ale copolimerului sunt neutralizate de magneziu.
- 385 6. Sare adezivă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, de la 5% la 65% din grupele carboxilice ale copolimerului sunt neutralizate de zinc.
7. Sare adezivă, conform revendicărilor 1 și 6, **caracterizată prin aceea că**, de preferință, de la 10% la 60% din grupele carboxilice ale copolimerului sunt neutralizate de zinc.
- 390 8. Sare adezivă, conform revendicărilor 1, 6 și 7, **caracterizată prin aceea că**, mai de preferință, de la 15% la 55% din grupele carboxilice ale copolimerului sunt neutralizate de zinc.
9. Sare adezivă, conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că**, de la 5% la 55% din grupele carboxilice ale copolimerului sunt neutralizate de magneziu, de la 5% la 65% din grupele carboxilice ale copolimerului sunt neutralizate de zinc și până la 40% din grupele carboxilice ale copolimerului sunt neutralizate de sodiu.
- 395 10. Sare adezivă, conform revendicărilor 1 și 9, **caracterizată prin aceea că**, de preferință, până la 35% din grupele carboxilice ale copolimerului sunt neutralizate de sodiu.
- 400 11. Sare adezivă, conform revendicărilor 1, 9 și 10, **caracterizată prin aceea că**, mai de preferință până la 30% din grupele carboxilice ale copolimerului sunt neutralizate de sodiu.

RO 119064 B1

12. Compoziție adezivă dentară, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde de la 18% la 52% în greutate dintr-o sare adezivă a unui copolimer al anhidridei maleice sau acidului maleic și un alchil vinil eter care conține cationi de magneziu, zinc și, opțional, sodiu, și ale cărui grupe carboxilice nu sunt complet neutralizate, și un purtător acceptabil farmaceutic.
13. Compoziție adezivă dentară, conform revendicării 12, **caracterizată prin aceea că** fragmentul alchil este metil. 405
14. Compoziție adezivă dentară, conform revendicării 12, **caracterizată prin aceea că** este sub forma unei creme.
15. Compoziție adezivă dentară, conform revendicării 12 și 14, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde de la 27% la 36% în greutate dintr-o sare adezivă a unui copolimer. 410
16. Compoziție adezivă dentară, conform revendicării 12, **caracterizată prin aceea că** este sub forma unei pudre.
17. Compoziție adezivă dentară, conform revendicărilor 12 și 16, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde circa 50% în greutate dintr-o sare adezivă a unui copolimer.
18. Compoziție adezivă dentară, conform revendicării 12, **caracterizată prin aceea că** mai cuprinde de la 10% la 30% în greutate dintr-o gumă carboximetil celuloză. 415
19. Compoziție adezivă dentară, conform revendicărilor 12 și 18, **caracterizată prin aceea că** guma este gumă carboximetil celuloză de sodiu.
20. Compoziție adezivă dentară, conform revendicărilor 12 și 19, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde de la 15% la 53% în greutate dintr-o gumă carboximetil celuloză de sodiu. 420
21. Compoziție adezivă dentară, conform revendicării 12, **caracterizată prin aceea că** este sub forma unui lichid.
22. Compoziție adezivă dentară, conform revendicării 12, **caracterizată prin aceea că** este sub forma unui fluid de pompă, compatibil. 425

Președintele comisiei de examinare: **biochim. Adina Crețu**
Examinator: **farm. Doina Anghel**

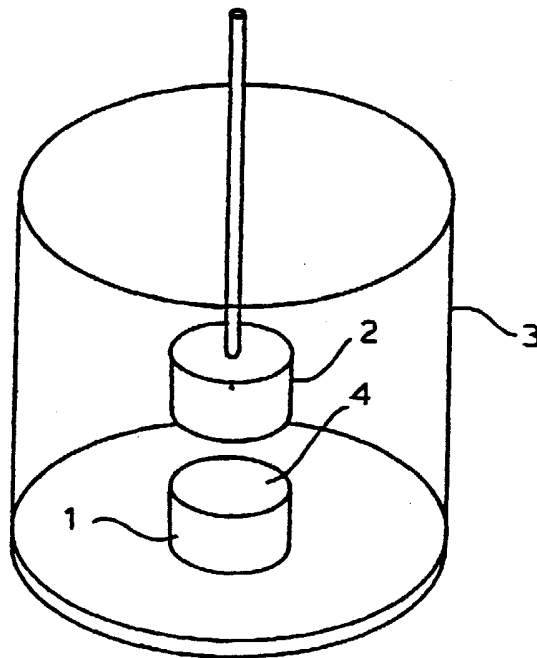
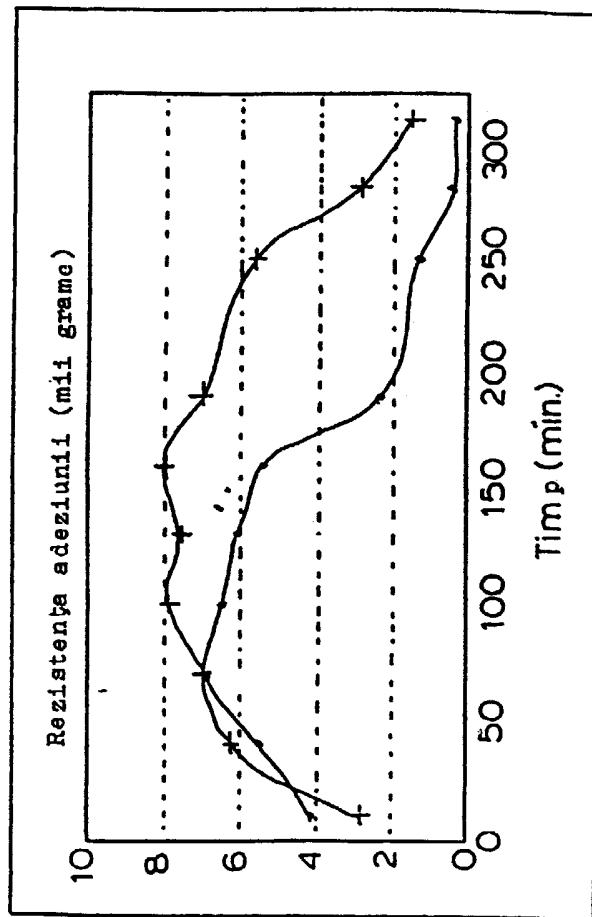
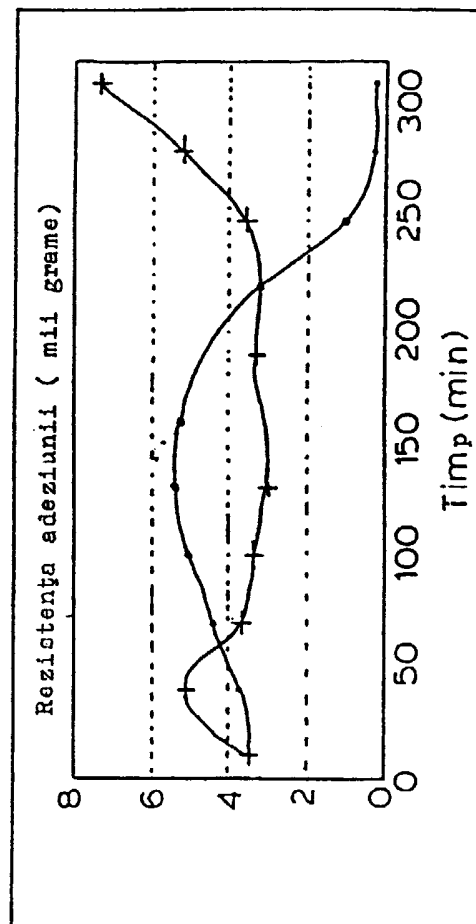


Fig. 1



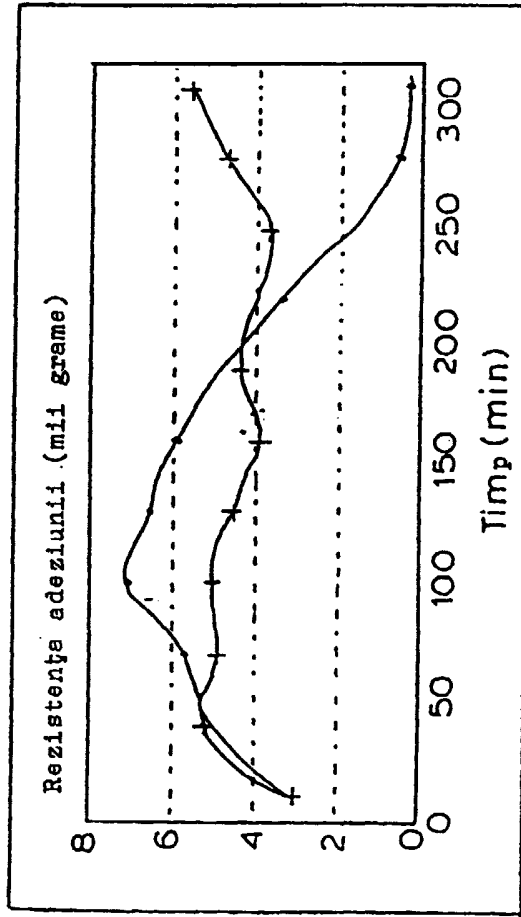
... este 99% sarea din Exemplul 1 cu 1% SiO₂
 *** este 99% sarea din Exemplul 2 cu 1% SiO₂
 Suprafața de adeziune este 3,14 in² (2 inch diametru)

Fig. 2



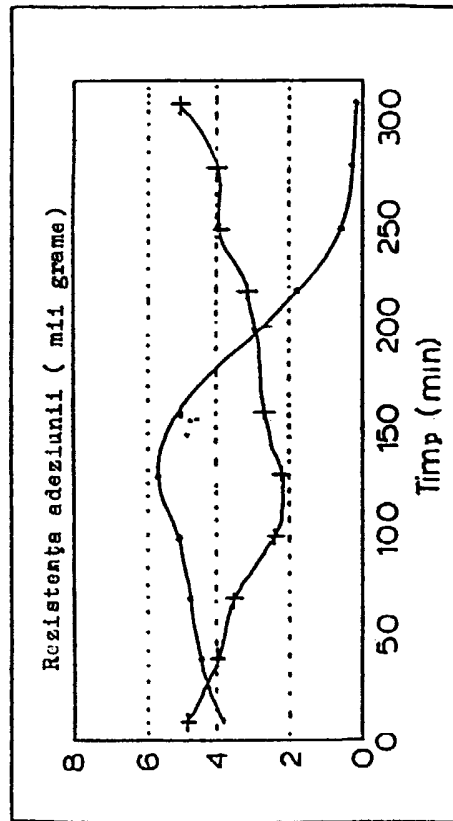
... este 99% sarea din Exemplul 3, șarja 1 cu 1% SiO₂
+++ este 99% sarea din Exemplul 4, șarja 1 cu 1% SiO₂
Suprafața de adeziune este 3,14 in² (2 inch diametru)

Fig. 3



• • • este 99% sarea din Exemplul 3, șarja 2, cu 1% SiO₂
 + + + este 99% sarea din Exemplul 4, șarja 2, cu 1% SiO₂
 Suprafața de adeziune este 3,14 in² (2 inch diametru)

Fig. 4



...este 99% sarea din Exemplul 3, șarja 3, cu 1% SiO₂
 ++este 99% sarea din Exemplul 4, șarja 3, cu 1% SiO₂
 Suprafața de adeziune este 3,14 in² (2 inch diametru)

Fig. 5

