

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **15766**

(13) **С1**

(46) **2012.04.30**

(51) МПК

A 61K 6/06

(2006.01)

(54) МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПЛОМБИРОВАНИЯ КОРНЕВЫХ КАНАЛОВ ЗУБОВ

(21) Номер заявки: а 20101363

(22) 2010.09.22

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Плышевский Сергей Васильевич; Кузьменков Михаил Иванович; Сушкевич Анна Валерьевна; Манак Татьяна Николаевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2197940 С1, 2003.

WO 2008/100451 А2.

WO 2010/034938 А2.

US 2008/0299093 А1.

UA 32340 U, 2008.

(57)

Материал для пломбирования корневых каналов зубов, включающий порошковую часть, содержащую рентгеноконтрастное вещество, цемент, включающий двухкальциевый силикат, трехкальциевый силикат, трехкальциевый алюминат и фтор- и фосфорсодержащие вещества, и оксид кремния, и жидкую часть, содержащую дистиллированную воду и бактерицидное поверхностно-активное вещество в количестве 0,05-2,50 %, отличающийся тем, что порошковая часть дополнительно содержит двуводный сульфат кальция, сульфат алюминия и карбонат кальция при следующем соотношении компонентов, мас. %:

рентгеноконтрастное вещество	15-20
цемент	70-80
оксид кремния	1,0-2,5
двуводный сульфат кальция	1,5-3,5
сульфат алюминия	0,5-1,0
карбонат кальция	1,5-3,5,

при этом цемент в качестве фосфорсодержащего вещества содержит оксид фосфора и дополнительно содержит оксиды железа, титана, марганца, магния и бария при следующем соотношении компонентов, мас. %:

двухкальциевый силикат	62,0-68,0
трехкальциевый силикат	19,0-24,0
трехкальциевый алюминат	4,0-6,0
фторсодержащее вещество, в пересчете на F ⁻	0,1-0,2
оксид фосфора	0,1-2,0
оксид железа	0,1-4,0
оксид титана	0,1-4,0
оксид марганца	0,1-2,0
оксид магния	0,1-3,0
оксид бария	0,1-0,9,

а массовое соотношение жидкой части и порошковой части составляет 1:(2-4).

ВУ 15766 С1 2012.04.30

Изобретение относится к медицине, а именно к стоматологии, к материалам для пломбирования корневых каналов зубов. Преимущественное его применение - для obturации поврежденных твердых тканей зуба, а также для пломбирования апикальной трети зубного корня, для завершения процесса апексипикации, при эндодонтическом лечении перфорации стенок канала, для заполнения резорбций в канале, изоляции перфораций стенок и участка фуркации полости зуба, герметизации рога пульпы, обнаженной во время лечения.

Известен пломбировочный материал для пломбирования корневых каналов зубов [1] "ProRoot MTA" (Mineral Trioxide Aggregate) фирмы "Telza Dentsply Ltd." (США), включающий порошковую часть и дистиллированную воду, порошковая часть которого содержит рентгеноконтрастное вещество - оксид висмута Bi_2O_3 , портландцемент с двухкальциевым силикатом $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, трехкальциевым силикатом $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, трехкальциевым алюминатом $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, четырехкальциевым алюмоферритом $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, дигидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Порошок и дистиллированную воду берут в соотношении (4-4,5):1. Порошковая часть материала имеет следующее соотношение ингредиентов (мас. %): оксид висмута - 20, портландцемент - 75, дигидрат сульфата кальция - 5. Портландцемент получают из клинкера обжигом исходной шихты при температуре выше 1500°C .

Указанный материал МТА имеет рН в момент замешивания 10,2, который повышается при твердении до 12,5. Время твердения - 4-6 часов, рабочее время - 5 минут. Предел прочности при сжатии - 40 МПа через 24 часа и 67 МПа через 21 сутки.

Недостатками данного материала для пломбирования корневых каналов зубов являются: высокий рН, который может привести к возникновению воспалительного процесса и некрозу тканей периодонта; высокая температура обжига исходной смеси (шихты) для получения клинкера, содержащего указанные силикаты, алюминат и алюмоферрит кальция; густая консистенция, затрудняющая работу стоматолога; повышенная растворимость и усадка материала после твердения (0,7-1,0 мм/м). Материал не обладает антибактериальными свойствами, имеет короткое рабочее время.

Известен материал для пломбирования корневых каналов, ретроградной obturации апекса и перфорации "Триоксидент" фирмы "ВладМива" (РФ) [2], который содержит дополнительно к составу аналога [1] бактериостатическую добавку - гидроксид меди-кальция, обеспечивающую пролонгированное антисептическое действие, и пластификатор. Порошковая часть материала и дистиллированная вода берутся в соотношении 3:1.

Рабочее время материала составляет 10-15 минут, текучесть теста после замешивания порошка с водой составляет 22-24 мм, рН материала - 12,8. Твердение материала происходит в течение 24 часов. Растворимость при 37°C составляет 1,6 %.

Данный материал для пломбирования корневых каналов "Триоксидент" имеет те же недостатки, что и "ProRoot MTA", за исключением того, что у него повышено рабочее время с 5 минут до 10-15 минут, увеличена текучесть. Материал стал обладать антибактериальными свойствами. Однако время твердения у него увеличилось с 4-6 до 24 часов, что также является недостатком.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является материал для пломбирования корневых каналов зубов "Радоцем" ООО "Радуга-Р" (РФ) [3], содержащий рентгеноконтрастный наполнитель, цемент, включающий двухкальциевый силикат, трехкальциевый силикат, трехкальциевый алюминат, с фтор- и фосфорсодержащими веществами в порошковой части, замешанные на жидкости, отличающийся тем, что содержит цемент в количестве 30-70 % от массы порошка, рентгеноконтрастный наполнитель в количестве 15-25 % от массы порошка, наполнитель, замедляющий время затвердевания пломбировочного материала, в количестве 10-30 % от массы порошка, бактерицидное поверхностно-активное вещество в количестве 0,05-2,5 % от массы жидкости, пластификатор в количестве 10-60 % от массы жидкости, воду в количестве 40-90 % от массы жидкости. Материал для пломбирования корневых каналов в качестве рентгеноконтрастного вещества содержит барий серноокислый, в качестве замедлителя затвердевания материала -

ВУ 15766 С1 2012.04.30

оксид цинка, или оксид магния, или оксид алюминия, или оксид кремния, или ортофосфат кальция, или фосфат алюминия, в качестве бактерицидного поверхностно-активного вещества – алексидин, или бис-бигуаниды, или четвертичные аммониевые соединения, или хлорид бензетония, или хлорид цетилперидиния, в качестве пластификатора содержит многоатомный спирт или пропиленгликоль, или глицерин, или поливинилпирролидон, или поливиниловый спирт, или твины.

В состав цемента для снижения температуры обжига клинкера входят фторсодержащие вещества в количестве 0,1-0,5 % и фосфорсодержащие вещества в количестве 0,1-5 %. Температуру обжига клинкера за счет их введения снижают до 1100-1250 °С. Пломбировочный материал, согласно прототипу, имеет отличную проницаемость, адгезию, длительную устойчивость к влажности, малую размываемость, отсутствие дезинтеграции, создает подщелачивающий эффект при pH 8,5-9,0. Прочность материала после 24 суток твердения во влажных условиях составляет 14-15 МПа.

Недостатками прототипа являются: низкая регенерационная способность материала по формированию костной ткани зуба из-за недостаточного содержания в нем цемента (30-70 %); длительность обжига исходной шихты для получения клинкера, содержащего силикаты и алюминат кальция, отвечающие за прочностные свойства пломбировочного материала, его рабочее время и скорость твердения; низкая прочность материала и длительное время его твердения; содержание большого количества пластификатора в жидкой части материала, замедляющего процессы твердения цемента; повышенная проницаемость; высокое содержание фторсодержащего вещества, ухудшающее санитарно-гигиенические условия синтеза клинкера вследствие улетучивания фтора.

Задачей изобретения является получение материала для пломбирования корневых каналов зубов с более высокой способностью к регенерации костной ткани с менее длительным временем обжига клинкера, большим содержанием в клинкере трехкальциевого силиката и трехкальциевого алюмината при сохранении относительно низкой температуры его обжига; повышение прочности материала; расширение диапазона рабочего времени и диапазона длительности твердения при сохранении остальных физико-химических и медицинских свойств, улучшение санитарно-гигиенических условий при синтезе клинкера, снижение проницаемости и растворимости.

Поставленная задача достигается тем, что материал для пломбирования корневых каналов зубов, включающий порошковую часть, содержащую рентгеноконтрастное вещество, цемент, включающий двухкальциевый силикат, трехкальциевый силикат, трехкальциевый алюминат и фтор- и фосфорсодержащие вещества, и оксид кремния, и жидкую часть, содержащую дистиллированную воду и бактерицидное поверхностно-активное вещество в количестве 0,05-2,5 %, отличается тем, что порошковая часть дополнительно содержит двуводный сульфат кальция, сульфат алюминия и карбонат кальция при следующем соотношении компонентов, мас. %:

рентгеноконтрастное вещество	15-20
цемент	70-80
оксид кремния	1,0-2,5
двуводный сульфат кальция	1,5-3,5
сульфат алюминия	0,5-1,0
карбонат кальция	1,5-3,5,

при этом цемент в качестве фосфорсодержащего вещества содержит оксид фосфора и дополнительно содержит оксиды железа, титана, марганца, магния и бария при следующем соотношении компонентов, мас. %:

двухкальциевый силикат	62,0-68,0
трехкальциевый силикат	19,0-24,0
трехкальциевый алюминат	4,0-6,0
фторсодержащее вещество, в пересчете на F	0,1-0,2

ВУ 15766 С1 2012.04.30

оксид фосфора	0,1-2,0
оксид железа	0,1-4,0
оксид титана	0,1-4,0
оксид марганца	0,3-2,0
оксид магния	0,1-3,0
оксид бария	0,1-0,9,

а массовое соотношение жидкой части и порошковой части составляет 1:(2-4).

Увеличение в материале для пломбирования корневых каналов зубов содержания цемента за счет снижения в нем количества различных наполнителей в виде оксида цинка, оксида алюминия, оксида магния, ортофосфата кальция, фосфата алюминия, используемых в качестве замедлителей твердения в прототипе, позволяет повысить количество образующихся дентинных мостиков в пульпе зубов, интенсифицировать процесс формирования твердотканевого барьера. Снижение количества наполнителей позволяет повысить одновременно прочностные показатели пломбировочного материала.

Введение в состав предлагаемого пломбировочного материала дигидрата сульфата кальция интенсифицирует процесс взаимодействия двух- и трехкальциевого силикатов цемента с водой с образованием гидросиликатов, что позволяет регулировать рабочее время в широких пределах. Количество его определяется также содержанием в цементе трехкальциевого алюмината, с которым он взаимодействует с образованием гидросульфоалюмината кальция. Содержание дигидрата сульфата кальция (гипса) в материале менее 1,5 % приводит к резкому снижению рабочего времени материала, а при содержании более 3,5 % снижается прочность, а также возможно расширение и образование трещин из-за образования при твердении большого количества гидросульфоалюмината кальция.

Сульфат алюминия в количестве 0,5-1,0 % вводится для снижения пористости пломбы, ее проницаемости и растворимости, понижения рН. Указанное количество его, вводимое в пломбировочный материал, является необходимым и достаточным для достижения указанного эффекта.

Карбонат кальция вводится для ускорения набора прочности пломбировочным материалом в начальные сроки твердения, особенно при повышенном содержании в цементе трехкальциевого силиката. При введении карбоната кальция менее 1,5 % не наблюдается снижения времени твердения пломбировочного материала, при введении более 3,5 % - значительно понижается прочность материала.

Предлагаемый состав цемента для заявляемого пломбировочного материала позволяет уменьшить длительность обжига клинкера из исходной шихты, повысить прочность пломбировочного материала при сохранении температуры обжига клинкера 1100-1250 °С.

Присутствие в клинкере оксида железа позволяет наряду с фтором и оксидом фосфора ускорить образование силикатов и алюмината кальция за счет появления жидкой фазы при температуре 1200 °С и снижения ее вязкости. Кроме того, с его участием при содержании более 2 % образуется в цементе новая кристаллическая фаза - четырехкальциевый алюмоферрит, влияющий на рабочее время пломбировочного материала. Увеличение его в клинкере более 4 % снижает прочность цемента и пломбировочного материала соответственно.

Оксид титана, присутствующий в клинкере, интенсифицирует образование силикатов кальция за счет снижения вязкости образующейся при обжиге клинкера жидкой фазы, повышает существенно прочность цемента и, соответственно, пломбировочного материала. При содержании его в цементе более 4 % увеличивается рабочее время пломбировочного материала и существенно снижается его прочность.

Оксид марганца аналогично оксиду железа ускоряет процессы образования силикатов кальция в клинкере за счет снижения вязкости образующегося расплава в клинкере. Ускоряются также твердофазные процессы их образования. Силикаты кальция начинают образовываться уже при температуре 900 °С. При содержании оксида марганца более 2 % снижаются прочностные свойства цемента и пломбировочного материала.

ВУ 15766 С1 2012.04.30

Оксид магния в цементе способствует увеличению в клинкере жидкой фазы, снижает ее вязкость и ускоряет процессы образования силикатов кальция, снижая длительность обжига клинкера. Однако при его содержании более 2 % снижаются прочностные свойства цемента.

Оксид бария в цементе снижает вязкость жидкой фазы в клинкере, интенсифицирует образование трехкальцевого силиката. При содержании более 0,9 % он не оказывает эффективного действия на образование трехкальцевого силиката. Присутствие оксида бария в цементе позволяет также снизить содержание рентгеноконтрастного наполнителя в пломбирочном материале и не допустить значительного снижения прочности материала при сохранении рентгеноконтрастного действия наполнителя.

Кроме того, катионы железа, титана, марганца, магния и бария внедряются в кристаллическую решетку двух-, трехкальцевого силиката и трехкальцевого алюмината, легируя их, вызывают искажение кристаллической решетки, повышая при этом химическую активность силикатов и алюминатов кальция, а следовательно, снижение рабочего времени и длительности твердения материала.

Получают порошковую часть материала для пломбирования корневых каналов смешением тонкомолотых с определенными фракционным и количественным составами исходных компонентов, а жидкую часть - смешением дистиллированной воды с бактерицидным поверхностно-активным веществом, которое одновременно выполняет роль пластификатора.

Материал для пломбирования корневых каналов зубов готовят замешиванием порошковой и жидкой частей с использованием обычного стоматологического инструментария.

Изобретение поясняется примерами, приведенными в табл. 1-4.

Физико-химические и механические свойства заявленного материала определяют по методикам международного стандарта ISO 9917.

Таблица 1

Составы клинкера для приготовления цемента

№ состава	Ингредиенты цемента, %										Сумма
	2CaO·SiO ₂	3CaO·SiO ₂	3CaO·SiO ₂	F	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	MgO	BaO	
1к	66,0	22,3	4,0	0,1	2,0	2,0	2,0	1,0	0,1	0,5	100
2к	62,0	21,0	4,3	0,2	0,1	4,0	4,0	2,0	1,5	0,9	100
3к	68,0	19,0	5,85	0,15	1,0	3,0	0,1	0,3	3,0	0,1	100
4к	63,5	24	6,0	0,2	1,0	1,5	1,5	1,5	0,5	0,3	100
5к про- тотип	90-99,8			0,1-5	0,1-5	-	-	-	-	-	

Таблица 2

Составы порошковой части материала для пломбирования корневых каналов зубов

№ состава	Компоненты порошковой части материала, %											Сумма
	Рентгеноконтрастный наполнитель		№ состава клинкера					Наполнитель				
	Bi ₂ O ₃	BaSO ₄	1к	2к	3к	4к	5к	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃	CaCO ₃	SiO ₂	
1п	20,0	-	70	-	-	-	-	3,5	0,5	3,5	2,5	100
2п	-	20,0	-	75	-	-	-	2	1	1	1	100
3п	15,0	-	-	-	80	-	-	1	1	2	1	100
4п	-	15,0	-	-	-	80	-	1,5	1	1	1,5	100
5п про- тотип	-	15-25	-	-	-	-	30-70	-	-	-	10-30	

Таблица 3

Составы материала для пломбирования корневых каналов зубов

№ состава	Материал для пломбирования корневых каналов зуба							
	Порошковая часть, № состава					Жидкая часть		
	1п	2п	3п	4п	5п	Вода + 0,05 % бактер. ПАВ	Вода + 1,0 % бактер. ПАВ	Вода + 2,5 % бактер. ПАВ
1м	2	-	-	-	-	1	-	-
2м	-	3	-	-	-	-	1	-
3м	-	-	3	-	-	1	-	-
4м	-	-	-	4	-	-	-	1
5м прототип	-	-	-	-	3	-	1	-

Таблица 4

Свойства клинкера и материала для пломбирования корневых каналов зубов

№ материала	Содержание цемента в материале, %	Температура обжига клинкера, °С	Длительность обжига клинкера, ч	Рабочее время материала, мин	Длительность отверждения, ч	Прочность на сжатие, МПа, через 24 ч	Пористость, %	Растворимость, %	Адгезия к ткани зуба, МПа	рН среды
1м	70	1200	5	14	7	40	12	1,2	2,8	8,5
2м	75	1150	6	8	12	45	17	1,4	2,4	8,0
3м	80	1200	5	10	10	43	20	1,5	2,3	9,0
4м	80	1250	4	20	16	35	23	1,6	2,0	9,0
5м прототип ("Радоцем")	30-70	1100-1250	6-10	16-25	24	14-15 через 24 суток	28	1,8	1,5	8,5-9,0
Известный уровень техники: пломбировочный материал "ProRoot МТА"[1]; материал для пломбирования корневых каналов "Триоксидент"[2]	75	-	-	5	4-6	40	-	-	-	12,5
	-	-	-	10-15	24	-	-	-	-	12,8

Как видно из данных, приведенных в таблицах, разработанный материал для пломбирования корневых каналов зубов позволяет устранить недостатки прототипа, а именно: обеспечить более высокую регенеративную способность по восстановлению костной ткани зуба за счет увеличения содержания в материале цемента с 30-70 до 70-80 %;

ВУ 15766 С1 2012.04.30

снизить длительность обжига клинкера с 6-10 до 4-6 часов за счет дополнительного введения в его состав оксидов Fe_2O_3 , TiO_2 , Mn_2O_3 , MgO , BaO , снижающих вязкость образующегося в клинкере расплава и ускоряющих процесс образования двух- и трехкальциевых силикатов и алюмината кальция при сохранении температуры обжига клинкера прототипа (1100-1250 °С);

увеличить прочность материала с 14-15 МПа через 24 суток до 35-45 МПа через 24 часа за счет повышения содержания в материале цемента повышенной активности, достигнутой за счет повышения активности содержащихся в нем силикатов и алюминатов кальция цемента из-за введения в клинкер дополнительных оксидов, приведенных выше;

получить материал с широким диапазоном рабочего времени от 8 до 20 минут за счет изменения как состава цемента, так и состава порошковой части материала;

снизить пористость материала до 12 % и, соответственно, рассасываемость его за счет введения сульфата алюминия;

повысить адгезию материала к тканям зуба за счет увеличения содержания в нем цемента.

Таким образом, поставленная в изобретении задача решена.

Сопоставительный анализ свойств предлагаемого материала для заполнения корневых каналов зубов и его аналогов, определяющих известный уровень техники (табл. 4), показывает, что он по всем показателям свойств не уступает им, а по некоторым из них - превышает.

Предлагаемое изобретение будет использовано в ОАО "Гродненский НИПИ азотной промышленности и органического синтеза" и в стоматологических поликлиниках и медицинских центрах.

Источники информации:

1. Скрипнікова Т.П., Даценко В.І., Хавалкіна Л.М. і др. Сучасний стоматологічний матеріал для усунення дефектів корневих каналів. ВДНЗУ "Українська медична стоматологічна академія". - Полтава: Світ медицини та біології, 4, 2006. - С. 80-82.

2. Кузьмин Е.А., Чуев В.П. "Триоксидент" в помощь стоматологам. - Институт стоматологии. - № 3. - 2005. - С. 112-113.

3. Патент RU 2197940 МПК⁷ А 61К 6/06, 2003 (прототип).