



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2007 00276**

(22) Data de depozit: **20.04.2007**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2011** BOPI nr. **9/2011**

(41) Data publicării cererii:  
**30.01.2009** BOPI nr. **1/2009**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" -  
INSTITUTUL DE CERCETĂRI ÎN CHIMIE  
"RALUCA RIPAN",  
STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 1,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:  
• **PREJMEREAN CRISTINA,  
BD. 1 DECEMBRIE 1918 NR. 24,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **PETRESCU ADRIANA,  
STR.PRELUNGIREA GHENCEA NR.32,  
BL.C6, SC.D, AP.128, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ENESCU ALEXANDRINA ANA,  
STR.ALECU RUSSO NR.24-26, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MOLDOVAN MARIOARA,  
STR. DOROBANȚILOR NR. 99-101, BL. 9B,  
SC. 1, AP. 1, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **FURTOS GABRIEL, STR. PRINCIPALĂ  
NR. 108, SAT POPEȘTI, BH, RO;**

• **COLCERIU AURORA,  
STR. ARINILOR NR. 18, BL. E1, AP. 23,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **TAMAȘ CODRUȚA,  
STR. EMIL RACOVITĂ NR. 2A, GHERLA,  
CJ, RO;**  
• **IONESCU MARIANA,  
INTR. RECONSTRUCȚIEI NR.6, BL.28,  
SC.1, AP.37, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **TRIF MARCELA,  
STR. TATRA NR. 1, BL. 5M, AP. 15,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **PRODAN DOINA,  
BD. 21 DECEMBRIE 1989, NR.120,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **MUȘAT OLGA,  
STR. MESTECENILOR NR. 4, AP. 4,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **SILAGHI-DUMITRESCU LAURA,  
STR.MEHEDINȚI NR.51-53, BL.C10,  
AP.112, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**  
• **BODOGA PETRU,  
BD. BASARABIEI NR. 208 A, BL. 1, AP. 32,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 122076 B1; RO a 2005 00617 A2**

(54) **PRODUS STOMATOLOGIC DE TIP COMPOZIT ARMAT  
CU FIBRE DE STICLĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit armat cu fibre de sticlă pe bază de monomeri dimetacrilici și fibre de sticlă E roving filament continuu, care prezintă proprietăți mecanice comparabile cu ale aliajelor dentare și estetica deosebită, cu aplicabilitate în protecția stomatologică

pentru confecționarea infrastructurii protezelor parțiale fixe, a coroanelor integral polimerice și a șinelor de imobilizare.

Revendicări: 2

Examinator: ing. **ANDREI ANA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acestuia

# RO 123334 B1

1 Inventția se referă la un material compozit armat cu fibre de sticlă, pe bază de rășini  
2 diacrilice, cu aplicabilitate în protetica stomatologică, utilizat pentru confecționarea infras-  
3 structurii protezelor parțiale fixe și a coroanelor integral polimerice.

4 Cu toată popularitatea pe care o au astăzi, structurile metalo-ceramice, utilizate pe  
5 scară largă pentru confecționarea coroanelor și a protezelor dentare fixe, prezintă neajunsuri  
6 care, în mod frecvent, cauzează probleme clinice. Aliajele metalice din care este confecțio-  
7 nată infrastructura coroanelor și a protezelor fixe sunt rezistente și rigide, dar nu sunt  
8 estetice și prezintă fenomenul de coroziune, conducând la reacții alergice ale pacienților.  
9 Materialele ceramice, cum este porțelanul, prezintă proprietăți optice bune, dar sunt fragile,  
10 iar uneori cauzează abrazia sau fracturarea dinților opuși.

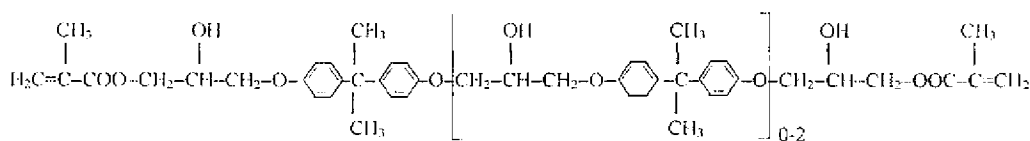
11 Scopul prezentei invenții este elaborarea unui material nou de tip compozit armat cu  
12 fibre de sticlă (FRC), care să elimine dezavantajele aliajelor metalice și să confere proprietăți  
13 superioare protezei dentare. Acest material poate fi utilizat în orice situație în care factorul  
14 primordial este estetica, deoarece prin compoziția lui posedă proprietăți estetice deosebite.  
15 Datorită fibrelor de ranforsare, proprietățile mecanice ale compozitului rezultat cresc  
16 considerabil, atingând și depășind în unele cazuri valorile obținute pentru aliajele utilizate  
17 astăzi în stomatologie.

18 Aplicarea unui compozit ranforsat cu particule de sticlă peste infrastructura FRC  
19 corespunde cu porțelanul aplicat peste infrastructura metalică clasică. Aceste proteze  
20 bicomponente, integral polimerice, combină cele mai bune caracteristici ale FRC (rezistență,  
21 rigiditate, aspect estetic) cu cele mai bune caracteristici ale unei compozite particulare  
(rezistență la uzură și estetică).

22 Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea compoziției chimice a materialului  
23 pentru realizarea scopului propus.

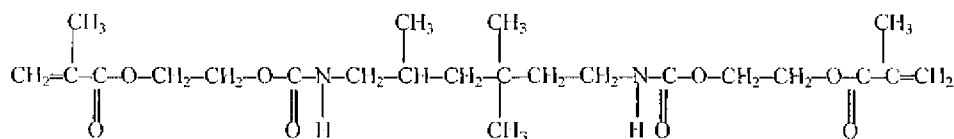
24 Produsul stomatologic de tip compozit armat cu fibre de sticlă, conform invenției,  
25 înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că este constituit din 35...60% fire roving  
26 obținute din sticlă de tip E, cu următoarea compoziție oxidică: SiO<sub>2</sub> 52,5...54%, CaO  
27 19,5...20,2%, MgO 2,9...3,5%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,5... 14,5%, B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 7,3...7,8%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <0,1%, Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O  
28 <0,1% și 40...65% rășină organică depusă pe firele de sticlă.

29 Matricea organică se realizează prin amestecarea în diferite proporții a amestecului  
30 de oligomeri superiori Bis-GMA<sub>0-2</sub> cu formula generală:



37 Bis-GMA<sub>0-2</sub>

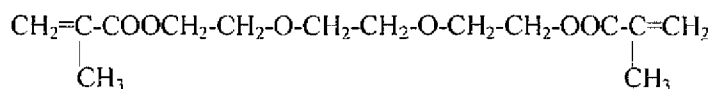
38 care conține 83% monomer- Bis-GMA<sub>0</sub>, 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi) fenil]-  
39 propan-, 16% dimer Bis-GMA<sub>1</sub> și 1% trimer Bis-GMA<sub>2</sub>, procentele fiind procente molare; cu  
40 monomerul uretan-dimetacrilic B având formula:



47 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexan (UEDMA)

# RO 123334 B1

și respectiv cu monomerul C având formula:



dimetacrilat de trietilenglicol (DMTEG)

Matricea organică se obține prin amestecarea componentului C, în proporție de 30...70%, cu componentul A, în proporție de 10...70%, și/sau componentul B, în proporție de 10...70%. La acest amestec se adaugă următorii aditivi: accelerator de polimerizare de tip amină dimetilaminoetil metacrilat (DMAEM), în proporție de 0,5...1,5%, fotoinițiator de polimerizare de tip chinonă (camforchinona, CQ), în concentrație de 0,1...1,5%, inhibitor de polimerizare (butilat hidroxitoluen BHT), în concentrație de 0,05...0,1%, și stabilizator UV, Chimassorb 81 0,1%, (aditivii sunt exprimați în procente de greutate față de amestecul de monomeri).

Pentru armarea compozitelor, s-au folosit fibre de sticlă de tip E sub formă de roving cu următoarea compoziție oxidică: SiO<sub>2</sub> 52,5...54%, CaO 19,5...20,2%, MgO 2,9...3,5%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,5...14,5%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,3...7,8% (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0,1%, Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O<0,1%).

Notarea firelor de sticlă roving utilizate pentru realizarea compozitului FRC se face după cum urmează:

- fire roving EC 15-300-P500
- fire roving EC 15-900-P500
- fire roving EC 15-1500-P500
- fire roving EC 15-2100-P500
- fire roving EC 15-4200-P500, în care:
  - E este tipul sticlei, C-tipul filamentului (filament continuu),
  - 15 - diametrul mediu al monofilamentului din care este format firul, exprimat în microni, - 300, 900, 1500, indică titlul nominal (finețea) rovingului, exprimat în tex,
  - P500 - codul ancolantului,
  - D - tehnologia de realizare a rovingului (tragere directă)

Sortimentul de roving EC 15-300-P500 a fost realizat prin tragere directă din topitură, prin filiere de Pt-Rh cu 800 de orificii, și din acesta prin reunirea a 3, 5, 7, respectiv, 14 mănunchiuri de fire, s-au obținut sortimentele de roving cu 900, 1500, 2100 și, respectiv, 4200 tex.

Caracteristicile sortimentelor de roving realizate sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	Caracteristici tehnice	UM	Cod roving				
			EC15-300-P500-D	EC15-900-P500	EC15-1500-P500	EC15-2100-P500	EC15-4200-P500
1	Tipul sticlei		Sticlă tip E, aluminoborosilicatică cu maximum 1% alcalii				
2	Număr monofilamente în firul de roving		800	2400	4000	5600	11200
3	Diametrul monofilamentului	μm	14,25	14,20	14,31	14,5	14,5

Tabelul 1 (continuare)

Nr. crt.	Caracteristici tehnice	UM	Cod roving				
			EC15-300-P500-D	EC15-900-P500	EC15-1500-P500	EC15-2100-P500	EC15-4200-P500
4	Densitate de lungime (finețea firului)	tex	308	885	1526	2010	4200
5	Natura ancolantului		Pe bază de gama-metacriloxipropil trimetoxisilan și gama-aminopropiltriethoxisilan, Cod ancolant P500				
6	Conținut de umiditate	%	0,01	0,01	0,01	0,01	0,015
7	Conținut de ancolant	%	0,72	0,73	0,72	0,58	0,60
8	Scama	mg/kg	2,6	8	5,4	4	4,5
9	Forța de rupere la tracțiune	kgf	12,72	36,16	50,9	-	-

Pentru prepararea compozitului FRC, se depune cu pensula un strat de rășină pe sortimentul de roving. Rășina pătrunde ușor între monofilamentele care compun firul de roving, firele devenind, aproape instantaneu, translucide.

Pentru întărirea compozitului, rovingul impregnat cu rășină se expune, inițial, la o radiație vizibilă în domeniul 400-500 nm, timp de 40 s. Radiația în vizibil este generată de o lampă stomatologică. După întărirea prin iradiere în vizibil, materialul compozit se supune tratamentului baro-termic, într-o unitate de tratare, la o temperatură de 135°C și presiune de 60 p.s.i., timp de 20 min. În final, rezultă un material compozit translucid, cu grad crescut de conversie a monomerilor și valori ale proprietăților mecanice mari. Rășina se păstrează în recipiente de culoare neagră, pentru a fi protejată de lumina vizibilă.

Materialul compozit obținut conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- prezintă o bună rezistență și o bună rigiditate;
- are aspect estetic;
- este rezistent la uzură.

Se prezintă, în continuare, 7 exemple de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** Se realizează o compoziție a rășinii de impregnare din următorii componenți: Bis-GMA<sub>0,2</sub> 60%, DMTEG 40%, CQ 0,5%, DMAEM 1%, BHT 0,065%, Chimassorb 81 0,1% (aditivii sunt raportați la amestecul de monomeri). Pentru aceasta, se cântăresc 60 g din oligomerii superiori (Bis-GMA)<sub>0,2</sub> într-un reactor de sticlă de culoare neagră. Într-un alt reactor, se introduce o cantitate de 40 g DMTEG, în care se dizolvă 0,5 g CQ; 1 g DMAEM 0,065 g BHT și respectiv Chimassorb 81 0, 1 g. După completa dizolvare a celor trei aditivi (circa 30 min sub agitare), amestecul omogen se adaugă peste oligomerii (Bis-GMA)<sub>0,2</sub> din primul reactor. Lichidul obținut este menținut sub agitare continuă timp de 2 h, pentru omogenizare. După 2 h, amestecul este omogenizat complet și se poate folosi ca rășină pentru impregnarea fibrelor de sticlă. Toate operațiile de la prepararea rășinii de impregnare se realizează într-o încăpere ferită de lumină (cameră obscură).

# RO 123334 B1

**Exemplul 2.** Se realizează o compoziție a rășinii de impregnare din următorii 1  
componenti: Bis-GMA<sub>0,2</sub> 35%, DMTEG 30%, UEDMA 25%. CQ se adaugă în proporție de 0,5%, 3  
DMAEM 1%, BHT 0,065%, iar Chimassorb 81 în proporție de 0,1% față de amestecul  
de monomeri. Rășina de impregnare 2 se prepară la fel ca și rășina de impregnare de la 5  
exemplul 1, cu deosebirea că în primul reactor se introduc 35 g din oligomerii superiori  
(Bis-GMA)<sub>0,2</sub>, iar în cel de al doilea reactor se introduc 40 g DMTEG și 25 g UEDMA.

**Exemplul 3.** Se realizează o compoziție a rășinii de impregnare din următorii 7  
componenti: UEDMA 70%, DMTEG 30%. CQ se adaugă în proporție de 0,5%, DMAEM 1%, 9  
BHT 0,065%, iar Chimassorb 81 în proporție de 0,1% față de amestecul de monomeri.  
Rășina de impregnare 3 se prepară la fel ca și rășina de impregnare de la exemplul 1, cu 11  
deosebirea că în primul reactor se introduc 70 g UEDMA g, iar în cel de al doilea reactor, se  
introduc 30 g DMTEG.

**Exemplul 4.** Se realizează un compozit armat cu fibre de sticlă prin depunerea unui 13  
strat de rășină obținută în exemplul 1 pe 2 mănunchiuri de fire roving EC15-2100-P500,  
obținut din sticlă E, cu următoarea compoziție: SiO<sub>2</sub> 54%, CaO 20,2%, MgO 3,5%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15  
14,5%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,8% (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < 0,1%, Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O<0,1%), astfel încât să se realizeze o șarjare 17  
de 60%. Firele de sticlă au fost obținute prin procedeul tehnologic de filare continuă, prin  
tragere directă din topitură, prin filiere din aliaj Pt-Rh cu 800 duze. Compozitul se întărește 19  
prin expunere inițială la o radiație vizibilă, în domeniul 400-500 nm, timp de 40 s. Radiația  
în vizibil este generată de o lampă stomatologică, marca Optilux, având caracteristicile de 21  
14 V și 35 W, produsă de firma Demetron Research Corporation, U.S.A. După întărirea prin  
iradiere în vizibil, materialul compozit se supune tratamentului baro-termic, într-o unitate de 23  
tratate BelleGlass, la o temperatură de 135°C și presiune de 60 p.s.i., timp de 20 min. Se  
obține un material compozit translucid, cu rezistența la încovoiere RI=720 MPa și modulul 25  
la încovoiere 17 GPa.

**Exemplul 5.** Se realizează un compozit armat cu fibre de sticlă prin depunerea unui 31  
strat de rășină obținută în exemplul 1 pe 1 mănunchi fire roving EC15-2100-P500, obținut 27  
din sticlă E, după procedeul prezentat în exemplul 4, astfel încât să se realizeze o șarjare  
de 35%. Se obține un material compozit translucid, cu rezistența la încovoiere RI=420 MPa 29  
și modulul la încovoiere 7,5 GPa.

**Exemplul 6.** Se realizează un compozit armat cu fibre de sticlă prin depunerea unui 31  
strat de rășină obținută în exemplul 2 pe 1 mănunchi fire roving EC15-4200-P500, obținut 33  
din sticlă E, după procedeul prezentat în exemplul 4, astfel încât să se realizeze o șarjare  
de 60%. Se obține un material compozit translucid, cu rezistența la încovoiere RI=650 MPa  
și modulul la încovoiere 14 GPa. 35

**Exemplul 7.** Se realizează un compozit armat cu fibre de sticlă prin depunerea unui 37  
strat de rășină obținută în exemplul 3 pe 2 mănunchiuri fire roving EC15-2100-P500, obținut 37  
din sticlă E, după procedeul prezentat în exemplul 4, astfel încât să se realizeze o șarjare  
de 60%. Se obține un material compozit translucid, cu rezistența la încovoiere RI=623 MPa 39  
și modulul la încovoiere 14 Gpa.

# RO 123334 B1

## Revendicări

1

3

1. Material compozit armat cu fibre de sticlă, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 35...60% fire roving, obținute din sticlă de tip E, cu următoarea compoziție oxidică:  $\text{SiO}_2$  52,5...54%,  $\text{CaO}$  19,5...20,2%,  $\text{MgO}$  2,9...3,5%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13,5... 14,5%,  $\text{B}_2\text{O}_5$  7,3...7,8%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,1\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,1\%$  și 40...65% rășină organică depusă pe firele de sticlă.

7

9

2. Material compozit, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** rășina organică este alcătuită din 30...70% dimetacrilat de trietilenglicol, 10...70% amestec de oligomeri superiori 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacrililoiloxi-propoxi)fenil]-propan care conține 83% monomer, 16% dimer și 1% trimer, % fiind exprimate în moli, și/sau 10...70% monomer 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexan și următorii aditivi: de 0,5...1,5% dimetilaminoetil metacrilat, 0,1...1,5% camforchinonă, 0,05... 0,1% butilat hidroxitoluen și 0,05...0,5% 2-hidroxi-4n-octoxi-benzofenonă, % fiind exprimate în procente de greutate față de amestecul de monomeri.

11

13

15



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci