



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00851**

(22) Data de depozit: **21/11/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/09/2017** BOPI nr. **9/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2014 BOPI nr. **5/2014**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **VOICU GEORGETA, STR. GAROAFEI
NR.81, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ANDRONESCU ECATERINA,
CALEA PLEVNEI NR.141B, BL.4, ET.1,
AP. 1, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GHIȚULICĂ CRISTINA DANIELA,
STR. COMANDOR EUGEN BOTEZ NR.21,
SC.2, ET.1, AP.2, SECTOR 1, BUCUREȘTI,
B, RO;**
• **BĂDĂNOIU ALINA IOANA,
STR.LT.AV.ION MĂRĂȘESCU NR.15,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 53932; FR 2958537 B1

(54) **PROCEDEU NECONVENȚIONAL PENTRU OBȚINEREA
DE CLINCHERE SILICATICE UTILIZATE LA REALIZAREA
DE CIMENTURI DENTARE**



RO 129430 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu neconvențional pentru obținerea de clinchere silicatică utilizate la realizarea de cimenturi dentare.

3 Clincherele silicatică utilizate la obținerea cimenturilor dentare de tip MTA (mineral trioxide agregate), asemănătoare cu cimenturile portland, se obțin, în mod clasic (**Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition, Ed. Peter C. Hewlett, Elsevier, 2006; Ion Teoreanu, "Bazele tehnologiei lianților anorganici", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1993; Maria Georgescu, Annemarie Puri, "Chimia lianților anorganici", Ed. Politehnica Press, București, 2004; Alina Bădănoiu, "Elemente de chimie și tehnologia cimentului", Ed. Printech, București, 2002**), prin ardere la vitrificare la temperaturi ridicate, de cel puțin 1450°C, palier minimum 1 h, a unui amestec pulverulent de materii prime. Materiile prime aduc în sistem oxizii necesari formării compușilor mineralogici specifici pentru acest tip de clinchere. Acest procedeu de obținere presupune un contact între reactanți doar la suprafață, și nu foarte intim. Din punct de vedere microstructural, prin acest procedeu rezultă clinchere cu cristale de dimensiuni mari, de ordinul zecilor de micrometri; din acest motiv se impune o măcinare cu consumuri mari de energie, pentru a aduce clincherele la o finețe avansată, necesară pentru a le putea utiliza ca materiale dentare (dimensiunea medie de particulă sub 40 μm). În plus, silicatul tricalcic, unul dintre componenții mineralogici principali ai clincherului, cristalizează în principal în sistem triclinic și într-o foarte mică proporție sistem monoclinic; forma monoclinică este mult mai reactivă decât cea triclinică în raport cu apa. Proporția de oxid de calciu liber, conform normelor de standardizare, trebuie să fie sub 2%, dar mici abateri de la conducerea procesului tehnologic pot conduce la creșteri importante ale conținutului său, ceea ce afectează proprietățile finale ale materialului dentar.

25 Toate acestea se pot constitui în dezavantaje la obținerea, prin procedeul clasic, a clincherelor silicatică utilizate la obținerea cimenturilor dentare de tip MTA.

27 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a obține printr-un procedeu neconvențional, pe cale umedă, de tip sol-gel, clinchere silicatică, în vederea preparării de cimenturi dentare de tip MTA (mineral trioxide agregate).

29 Procedeu neconvențional pe cale umedă, de tip sol-gel, din prezenta invenție, prin care se obțin clinchere silicatică situate în sistemul oxidic $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-(ZnO-CaF}_2\text{)}$, asemănătoare cu cele portland utilizate în vederea obținerii de cimenturi dentare de tip MTA, constă în: dizolvarea în apă distilată a sărurilor metalice corespunzătoare, în principal sub formă de azotați, prin agitare magnetică, până se obține o soluție limpede, fără depuneri. Separat se realizează hidroliza alcoxidului aporator de oxid de siliciu-tetraetil ortosilicat (TEOS), la un raport molar TEOS:apă distilată de 1:4, timp de 1 h 30 min, în urma căreia rezultă o soluție limpede. Cele două soluții limpezi sunt apoi omogenizate prin agitare magnetică la 60°C, timp de 4 h. Apoi, se înlătură agitatea, și amestecul este ținut la 70°C, când are loc accelerarea proceselor de evaporare și policondensare, în urma cărora rezultă un gel vâscos. Gelul este uscat în etuvă la 120°C, până la masă constantă, când se transformă într-o pulbere albă, care este brichetată prin presare uniaxială. Brichetele sunt tratate termic la 1200...1350°C (viteza de încălzire 10°C/min), palier 30 min, având loc procesul de vitrificare, urmat de răcirea bruscă în aer, care conduce la obținerea compoziției mineralogice dorite pentru clincherul proiectat. Clincherul obținut este măcinat uscat timp de 2 h (viteza de rotație 150 rot/min), într-o moară planetară cu bile, având incinta de măcinare și bilele din corindon sinterizat (99,9% Al_2O_3), evitându-se astfel impurificarea materialului. Raportul între material și bile se calculează în funcție de randamentul morii utilizate, precizat de către producător.

47 Clincherele silicatică obținute, conform invenției, printr-un procedeu neconvențional, pe cale umedă, de tip sol-gel, înlătură dezavantajele menționate mai sus. Astfel, în cazul acestui procedeu, contactul între reactanți este la nivel molecular, în soluție; materialul obținut are o puritate ridicată datorită utilizării de materii prime analitic pure; temperatura de vitrificare

RO 129430 B1

este de 1200...1350°C, palierul este de 30 min; datorită răcirii rapide, din punct de vedere microstructural, clincherele sunt microcristaline, cu dimensiuni mai mici de 20 µm, ceea ce imprimă un consum energetic mic la măcinare, și o reactivitate bună în raport cu apa; clincherele obținute prin acest procedeu umed au un conținut ridicat în silicat tricalcic monoclinic, cu consecințe pozitive asupra reactivității cu apa; conținutul în oxid de calciu liber este între 0,2...1,6%, deci în limitele impuse de normele de standardizare; mai mult, prezența oxidului de calciu are consecințe benefice asupra proprietăților antibacteriene ale cimenturilor de tip MTA obținute pe baza lor.

Se dau, în continuare, patru exemple de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1...4, ce reprezintă influența temperaturii de vitrificare asupra caracteristicilor microstructurale ale clincherelor obținute.

Exemplul 1

În tabelul 1 sunt date compoziția oxidică pentru un clincher normal, și valoarea oxidului de calciu liber determinată pe clinchere obținute la 1200...1350°C, iar în fig. 1 sunt date imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru aceste clinchere, din care se pot aprecia caracteristicile microstructurale.

Tabelul 1

	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	ZnO (%)	CaF ₂ (%)
Compoziție oxidică clincher	70,95	26,78	2,27	-	-
Temperatura de calcinare/30 min	1200°C			1350°C	
CaO _{liber} (%)	1,58			1,05	

Exemplul 2

În tabelul 2 sunt date compoziția oxidică pentru un clincher cu conținut de oxid de zinc, care este utilizat ca radio opacizant în materialele dentare, și valoarea oxidului de calciu liber, determinată pe clinchere obținute la 1200°C și 1350°C, iar în fig. 2 sunt date imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru aceste clinchere, din care se pot aprecia caracteristicile microstructurale.

Tabelul 2

	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	ZnO (%)	CaF ₂ (%)
Compoziție oxidică clincher	70,24	26,52	2,25	0,99	-
Temperatura de calcinare/30 min	1200°C			1350°C	
CaO _{liber} (%)	1,24			0,32	

Exemplul 3

În tabelul 3 sunt date compoziția oxidică pentru un clincher cu conținut de fluor, care joacă un rol foarte important în durabilitatea cimentului dentar în mediul bucal, și valoarea oxidului de calciu liber determinată pe clinchere obținute la 1200°C și 1350°C, iar în fig. 3 sunt date imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru aceste clinchere, din care rezultă caracteristicile microstructurale.

RO 129430 B1

Tabelul 3

	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	ZnO (%)	CaF ₂ (%)
Compoziție oxidică clincher	70,59	26,65	2,26	-	0,5
Temperatura de calcinare/30 min	1200°C			1350°C	
CaO _{liber} (%)	1,16			0,41	

Exemplul 4

În tabelul 4 sunt date compoziția oxidică pentru un clincher cu conținut de fluor și oxid de zinc, și valoarea oxidului de calciu liber determinată pe clinchere obținute la 1200°C și 1350°C, iar în fig. 4 sunt date imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru aceste clinchere, din care rezultă caracteristicile microstructurale.

Tabelul 4

	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	ZnO (%)	CaF ₂ (%)
Compoziție oxidică clincher	70,59	26,65	2,26	-	0,5
Temperatura de calcinare/30 min	1200°C			1350°C	
CaO _{liber} (%)	1,16			0,41	

RO 129430 B1

Revendicare

1

Procedeu neconvențional pentru obținerea de clinchere silicatice utilizate la realizarea de cimenturi dentare, prin care se obțin clinchere silicatice situate în sistemul oxidic CaO- Al_2O_3 - SiO_2 -(ZnO - CaF_2), asemănătoare cu cele portland, utilizate în vederea obținerii de cimenturi dentare de tip MTA, care constă în: dizolvarea în apă distilată a sărurilor metalice corespunzătoare, în principal sub formă de azotați, prin agitare magnetică, până se obține o soluție limpede, fără depuneri; separat se realizează hidroliza alcoxidului aporor de oxid de siliciu-tetraetil ortosilicat (TEOS), la un raport molar TEOS:apă distilată de 1:4, timp de 1 h 30 min, în urma căreia rezultă o soluție limpede; cele două soluții limpezi sunt apoi omogenizate prin agitare magnetică la 60°C, timp de 4 h; apoi, se înlătură agitarea și amestecul este ținut la 70°C, când are loc accelerarea proceselor de evaporare și policondensare, în urma cărora rezultă un gel vâscos; gelul este uscat în etuvă la 120°C, până la masă constantă, când se transformă într-o pulbere albă, care este brichetată prin presare uniaxială; brichetele sunt tratate termic la 1200...1350°C (cu viteza de încălzire 10°C/min), se menține un palier 30 min, având loc procesul de vitrificare, urmat de răcirea bruscă în aer, care conduce la obținerea compoziției mineralogice dorite pentru clincherul proiectat; clincherul obținut este măcinat uscat timp de 2 h (cu viteza de rotație 150 rot/min) într-o moară planetară cu bile, având incinta de măcinare și bilele din corindon sinterizat (99,9% Al_2O_3), evitându-se astfel impurificarea materialului, raportul între material și bile calculându-se în funcție de randamentul morii utilizate.

21

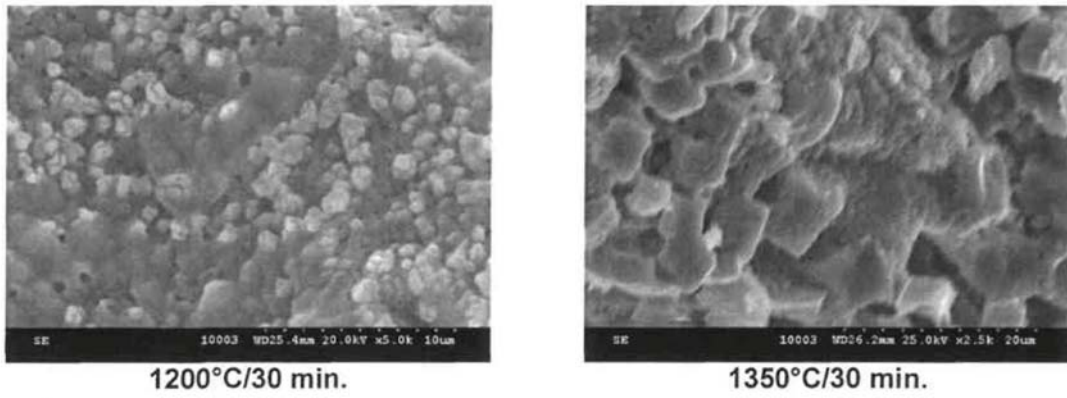


Fig. 1

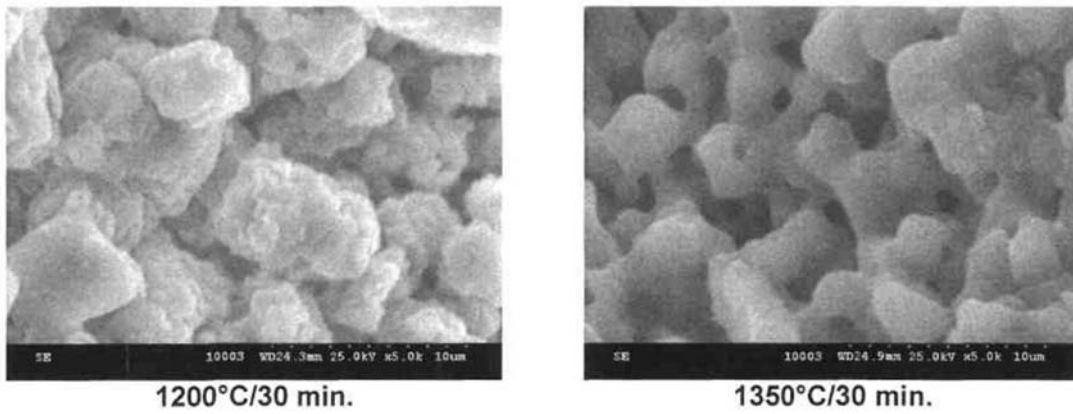


Fig. 2

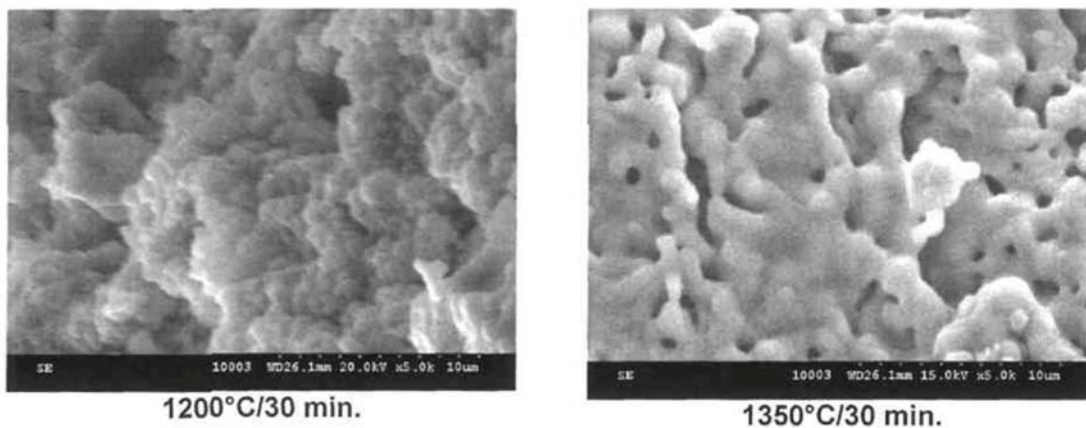


Fig. 3

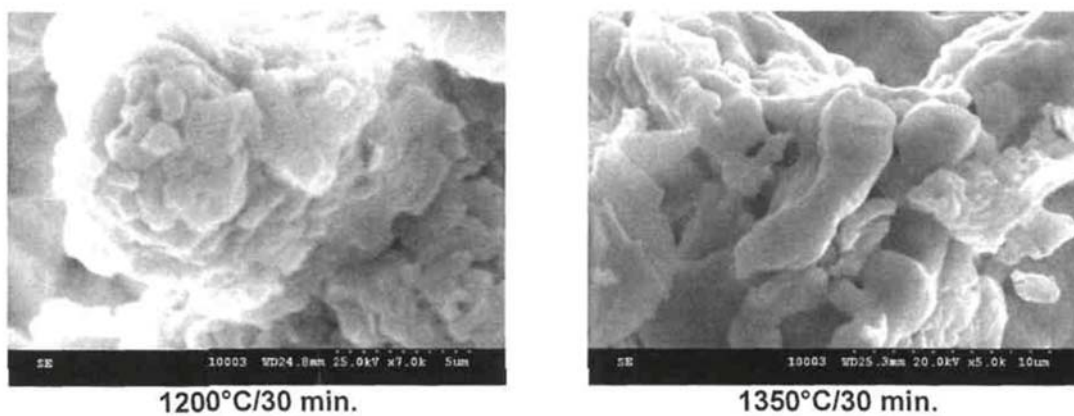


Fig. 4

