



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00851

(22) Data de depozit: 21.11.2012

(41) Data publicării cererii:
30.05.2014 BOPI nr. 5/2014

(71) Solicitant:
• 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

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

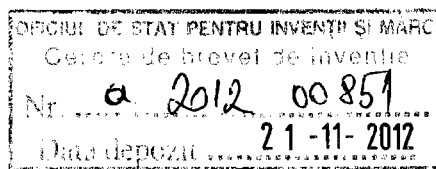
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor clinchere silicaticice, utilizate pentru realizarea de cimenturi dentare. Procedeu conform invenției constă din dizolvarea sărurilor metalice, sub agitare magnetică, până la o soluție limpede, fără depuneri, apoi, separat, se hidrolizează alcooxidul aporor de oxid de siliciu-tetraetil ortosilicat, la un raport față de apă distilată de 1:4, timp de 90 min, până la o soluție limpede, în continuare cele două soluții sunt omogenizate timp de 4 h la o temperatură de 60°C, după care amestecul este

menținut fără agitare la o temperatură de 70°C, rezultând un gel vâcos care este uscat, pulberea rezultată este brichetată și tratată termic la o temperatură de 1200...1300°C, urmată de răcirea bruscă în aer, produsul obținut având dimensiuni de până la 20 μm și un conținut de 0,2...1,6% oxid de calciu liber.

Revendicări: 2
Figuri: 4





PROCEDEU NECONVENȚIONAL PENTRU OBTINEREA DE CLINCHERE SILICATICE UTILIZATE LA REALIZAREA DE CIMENTURI DENTARE

NONCONVENTIONAL SYNTHESIS OF SILICATE CLINKERS USED FOR DENTAL CEMENTS MANUFACTURE

Georgeta Voicu, Ecaterina Andronescu,
Cristina Daniela Ghițulică, Alina Ioana Bădănoiu

DESCRIERE

Prezenta invenție se referă la un procedeu neconvențional pe cale umedă, de tip sol-gel aplicat în vederea obținerii unor clinchere silicatică asemănătoare cu cele utilizate pentru obținerea cimentului Portland, care ușurează foarte mult condițiile de obținere a acestora.

Clincherele silicatică utilizate la obținerea cimenturilor dentare de tip MTA (mineral trioxide aggregate) asemănătoare cu cimenturile portland, se obțin, în mod clasic, prin ardere la vitrificare la temperaturi ridicate, de cel puțin 1450°C, palier minim o oră, a unui amestec pulverulent de materii prime. Materiile prime aduc în sistem oxizii necesari formării compușilor mineralogici specifici pentru acest tip de clinchere. Aceasta metodă 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 40μm). 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.

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

Scopul prezentei invenții este de a obține printr-un procedeu neconvențional, pe cale umedă, de tip sol-gel, a unor clinchere silicatică, în vederea preparării de cimenturi dentare de tip MTA (mineral trioxide aggregate).

Clincherele silicatică obținute, conform invenției, prin 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 este de 1200-1350°C, palierul este de 30 minute; 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.

Procedeu neconvențional pe cale umedă de tip sol-gel, din prezenta invenție, prin care se obțin clinchere silicatică 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 alcooxidului aporor de oxid de siliciu- tetraetil ortosilicat (TEOS), la un raport molar TEOS:apă distilată de 1:4, timp de o oră și jumătate, în urma căreia rezultă o soluție limpede. Cele două soluții limpezi sunt apoi omogenizate prin agitare magnetică la 60°C, timp de 4 ore. 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 vâcos. 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.

Bricheții sunt tratați termic la 1200-1350°C (viteza de încălzire 10°C/min.), palier o jumătate de oră, 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 două ore (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.

Se dau în continuare, patru exemple de realizare a produsului, conform invenției.

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°C și 1350°C, iar în figura 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	

Figura 1 Influența temperaturii de vitrificare asupra caracteristicilor microstructurale a clincherului obținut.

Exemplul 2

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

Tabelul 2

	CaO (%)	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	ZnO (%)	CaF₂ (%)
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	

Figura 2 Influența temperaturii de vitrificare asupra caracteristicilor microstructurale a clincherului obținut.

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 figura 3 sunt date imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru aceste clinchere din care rezultă caracteristicile microstructurale.

Tabelul 3

	CaO (%)	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	ZnO (%)	CaF₂ (%)
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	

Figura 3 Influența temperaturii de vitrificare asupra caracteristicilor microstructurale a clincherului obținut.

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 figura 4 sunt date imaginile de microscopie electronică de baleiaj pentru aceste clinchere din care rezultă caracteristicile microstructurale.

Tabelul 4

	CaO (%)	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	ZnO (%)	CaF₂ (%)
Compoziție oxidică clincher	69,90	26,38	2,24	0,99	0,49
Temperatura de calcinare/30 min.	1200°C			1350°C	
CaO_{liber} (%)	0,84			0,28	

Figura 4 Influența temperaturii de vitrificare asupra caracteristicilor microstructurale a clincherului obținut.

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

**NONCONVENTIONAL SYNTHESIS OF SILICATE CLINKERS USED FOR DENTAL
CEMENTS MANUFACTURE**

**Georgeta Voicu, Ecaterina Andronescu,
Cristina Daniela Ghițulică, Alina Ioana Bădănoiu**

REVENDICĂRI

Prin prezentul brevet revendicăm:

- 1) dreptul de proprietate intelectuală asupra tehnologiei de obținere a clincherelor silicaticice utilizate la realizarea de cimenturi dentare de tip MTA (mineral trioxide aggregate) **caracterizată prin aceea că ușurează condițiile de obținere a acestora și îmbunătățește considerabil caracteristicile acestora;**
- 2) dreptul de proprietate asupra tehnologiei de obținere a clincherelor silicaticice utilizate la realizarea de cimenturi dentare de tip MTA (mineral trioxide aggregate) **caracterizate prin aceea că prin compoziția oxidică proiectată se pot aduce îmbunătățiri asupra proprietăților cimenturilor dentare realizate pe baza acestora, prin creșterea radioopacității datorită prezenței oxidului de zinc și creșterea durabilității în mediul bucal prin prezența ionului fluor în compoziție.**

**PROCEDEU NECONVENȚIONAL PENTRU OBTINEREA DE CLINCHERE SILICATICE
UTILIZATE LA REALIZAREA DE CIMENTURI DENTARE**

**NONCONVENTIONAL SYNTHESIS OF SILICATE CLINKERS USED FOR DENTAL
CEMENTS MANUFACTURE**

**Georgeta Voicu, Ecaterina Andronescu,
Cristina Daniela Ghițulică, Alina Ioana Bădănoiu**

FIGURI

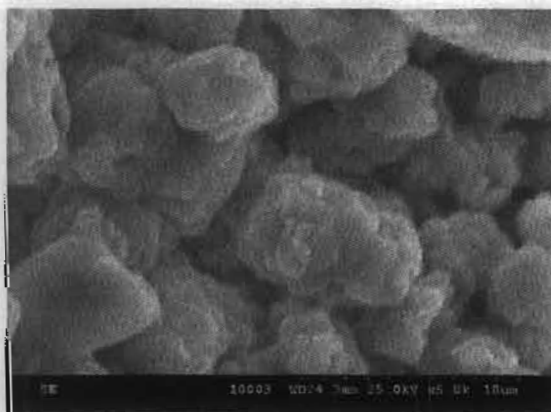


1200°C/30 min.

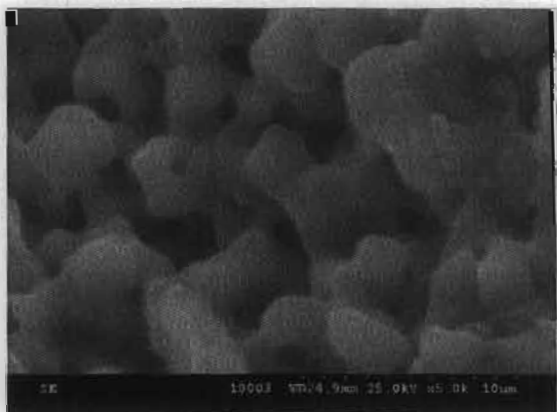


1350°C/30 min.

Figura 1 Influența temperaturii de vitrificare asupra caracteristicilor microstructurale a clincherului obținut.

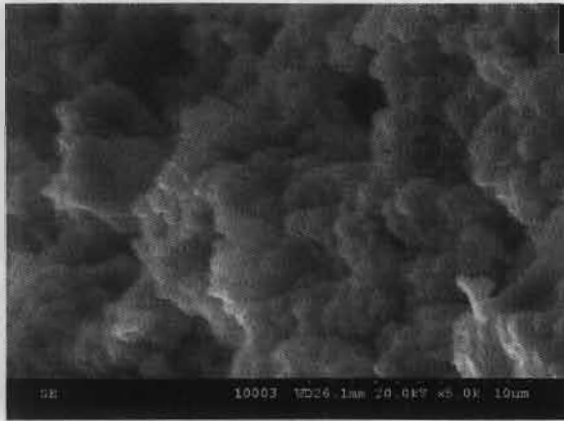


1200°C/30 min.

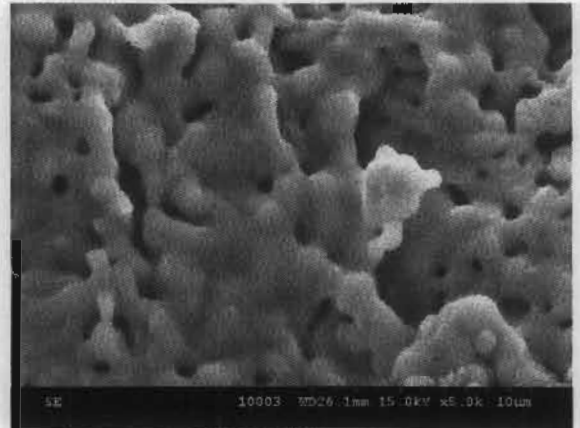


1350°C/30 min.

Figura 2 Influența temperaturii de vitrificare asupra caracteristicilor microstructurale a clincherului obținut.

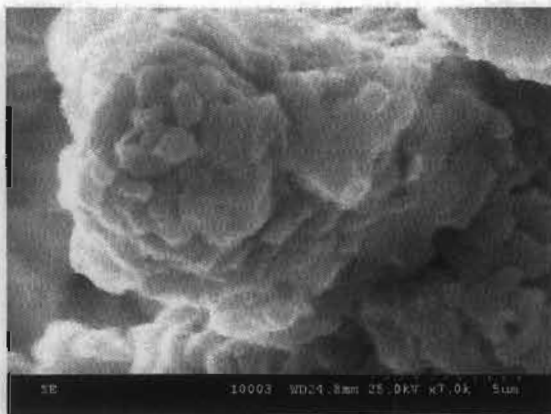


1200°C/30 min.

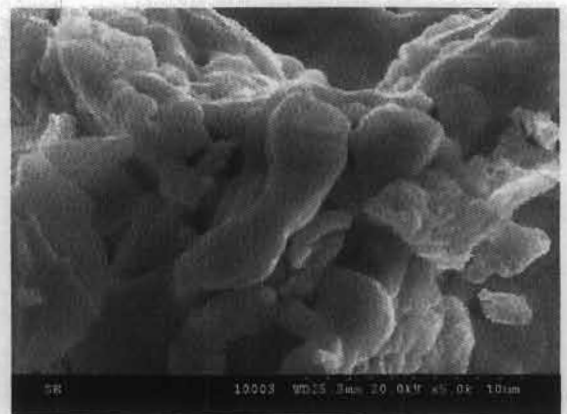


1350°C/30 min.

Figura 3 Influența temperaturii de vitrificare asupra caracteristicilor microstructurale a clincherului obținut.



1200°C/30 min.



1350°C/30 min.

Figura 4 Influența temperaturii de vitrificare asupra caracteristicilor microstructurale a clincherului obținut.