



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00899

(22) Data de depozit: 24/11/2016

(41) Data publicării cererii:  
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI  
CLUJ-NAPOCA, INSTITUTUL DE  
CERCETĂRI ÎN CHIMIE RALUCA RIPAN,  
STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 1,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ ȘI  
FARMACIE "IULIU HAȚIEGANU" DIN  
CLUJ-NAPOCA, STR. EMIL ISAC NR. 13,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:  
• PREJMEREAN CRISTINA,  
BD. 1 DECEMBRIE 1918 NR. 24,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• MOLDOVAN MARIOARA,  
STR. VIILE NADAȘEL NR. 52,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• PRODAN DOINA,  
STR. PROF. TUDOR CIORTEA NR. 5, SC. 2,  
AP. 44, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• BURUIANA TINCA, BD. INDEPENDENȚEI  
NR. 11, BL. A1-4, SC. C, AP. 11, IAȘI, IS,  
RO;

• SILAGHI-DUMITRESCU LAURA,  
STR. FLORILOR NR. 101,  
COMUNA FLOREȘTI, CJ, RO;  
• SAROSI CODRUȚA LIANA,  
STR. GURGHIUȚII NR. 4, BL. 03, SC. II,  
ET. 1, AP. 25, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• VLASSA MIHAELA, ALEEA BRĂTES  
NR. 4, SC. 1, AP. 19, CLUJ-NAPOCA, CJ,  
RO;  
• COLCERIU BURTEA LOREDANA,  
ALEEA AZUGA NR. 2, SC. II, AP. 25,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• HODISAN IOANA, STR. CLUJULUI  
NR. 236/A, ORADEA, BH, RO;  
• BOBOIA STANCA, STR. IOAN RUS  
NR. 102A, SC. 1, AP. 11, FLOREȘTI, CJ, RO;  
• DADARLAT DORIN NICOLAE,  
STR. ȘTEFAN MORA NR. 2, BL. T1, AP. 16,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• STREZA MIHAELA, ALEEA MICUS NR. 3,  
BL. D12, AP. 27, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• AGAPESCU CAMELIA,  
STR. ION AGĂRBICEANU NR. 15, PARTER,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATERIAL STOMATOLOGIC INTELIGENT DE TIP GIOMER,  
ȘI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ACESTUIA

(57) Rezumat:

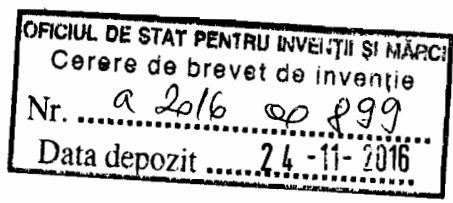
Invenția se referă la o compoziție de material stomatologic fotopolimerizabil. Compoziția conform invenției este sub formă de pastă fotopolimerizabilă, constituită, în părți în greutate, din 15...65% părți matrice organică pe bază de analogi de (2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]-propan), dimetacrilat de trietilenglicol, eventual 2-hidroxietil metacrilat, precum și 35...85%

umplutură hibridă formată din 30...60% sticlă pre-reacționată, până la 20% fluorhidroxiapatită și 20...70% sticlă radioopacă aparținând sistemului oxidic  $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art. 32 din Legea nr. 64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art. 23 alin. (1) - (3).





DESCRIERE

Invenția se referă la o compoziție de material stomatologic fotopolimerizabil de tip giomer, constituit dintr-o matrice organică pe bază de monomeri poli(metacrilici) și o umplutură hibridă conținând sticle pre-reacționate și procedeul de obținere a acestuia. Giomerul, pe lângă proprietățile specifice rășinilor diacrilice compozite dentare, aspect estetic, adeziune la țesuturile dure dentare, proprietăți mecanice adecvate, biocompatibilitate, prezintă proprietăți de eliberare, încărcare și re-eliberare controlată de ioni fluorură. Giomerii sunt indicați pentru restaurarea dinților anteriori și posteriori și pentru sigilarea șanturilor și fosetelor dentare la copii.

Apariția cariilor secundare ca efect al acumulării plăcii bacteriene (streptococi de tip mutans) în spațiile marginale, reprezintă una dintre problemele majore ale rășinilor diacrilice compozite [1].

Fluorul reprezintă cel mai eficient mijloc de prevenire a cariei dentare atunci când este menținut constant un nivel optim în cavitatea orală. Există dovezi clare că o expunere de lungă durată la un nivel optim de fluoruri produce o scădere a frecvenței cariei atât printre copii cât și în rândul populației adulte. Fluorurile se pot obține din apa potabilă fluorizată, sare, lapte, apă de gură sau paste de dinți, sau prin aplicarea unor materiale profesionale cu fluor. Materialele se folosesc în special pentru tratarea leziunilor carioase la dinții temporari; pentru tratarea leziunilor carioase minim invazive până la înlocuirea sau repararea obturațiilor necorespunzătoare la dinții permanenți, precum și pentru tratarea leziunilor carioase la pacienții cu probleme generale de sănătate și cu localizarea acestor leziuni în locuri specifice cum ar fi cariile radiculare.

Dezvoltarea "materialelor inteligente" care raspund la microflora bucală prin eliberarea de fluoruri chemoterapeutice și antimicrobiene în latura neajunsurilor obturațiilor din material compozit.

Giomerii reprezintă un nou concept de biomaterial stomatologic adeziv bazat pe tehnologia sticlei pre-reacționate (Pre-Reacted Glass, PRG). Pentru obținerea PRG, particule de sticle fluoroaluminosilicice reacționează cu un acid polialchenoic, formând sticla pre-reacționată, care apoi este introdusă în rășina organică. Deoarece reacția acid-bază se desfășoară înaintea amestecării cu rășina, se formează un strat extins de hidrogel care înconjoară particulele de sticlă, conducând la formarea unei matrici bine definite, în care eliberarea și reîncărcarea cu ioni fluorură pot fi controlate [2]. Giomerii prezintă un nivel crescut și susținut de eliberare și încărcare cu fluoruri, fără o „explozie” inițială de eliberare, adesea întâlnită în cazul ionomerilor de sticlă și al compomerilor.

Sticla pre-reacționată este componenta giomerului capabilă să elibereze în timp ioni fluorură, ioni ce penetrează matricea polimerică, ajungând la interfața materialului cu smalțul. Acest fenomen se întâmplă ca rezultat al atacului produs de către bacterii asupra smalțului, când pH-ul mediului scade la valori de 4,5-5,5, moment în care se declanșează eliberarea ionilor fluorură din giomer. Ionii de fluorură eliberați conduc la formarea fluorapatitei în prezența ionilor de calciu și fosfat produși prin demineralizarea smalțului de către

acizii organici din placa bacteriană. Prin formarea fluorapatitei, mult mai rezistentă și mai puțin solubilă decât hidroxiapatita, procesul de demineralizare este oprit și începe procesul de remineralizare a cariilor incipiente. Când ionii fluorură din sticla pre-reacționată sunt epuizați, giomerii se pot reîncărca prin folosirea pastelor de dinți sau a apelor de gură cu conținut de fluor, sau alte produse fluorurate orale.

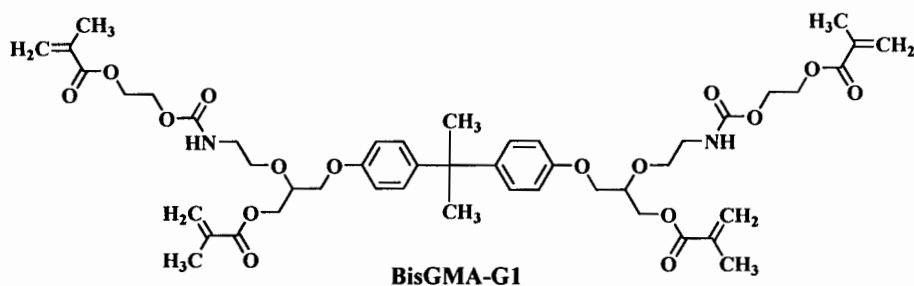
Datorită proprietății de eliberare continuă în timp a ionilor fluorură, și de asemenea propriului mecanism de acțiune la interfața cu osul (țesutul dentar), giomerii au fost introduși în clasa „materialelor inteligente” [3].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este elaborarea unei formule optime a compoziției pastei de giomer, în scopul obținerii unui produs stomatologic cu proprietăți superioare, caracterizat prin aspect fizionomic, proprietăți fizico-chimice și mecanice superioare, precum și eliberare continuă și controlată în timp a ionilor fluorură.

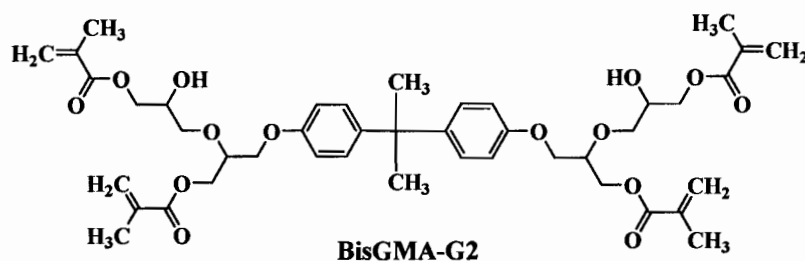
Produsul stomatologic de tip giomer, conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că se prezintă sub forma unei paste fotopolimerizabile constituită din 15-65% părți în greutate fază organică (matrice organică) și respectiv 35-85% umplutură hibridă, cea din urmă fiind constituită la rândul ei din sticlă pre-reacționată, fluorhidroxiapatită și sticlă radioopacă.

Conform prezentei invenții, matricea organică din giomer este alcătuită din:

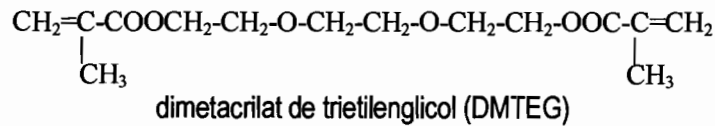
- a) 40-55% analog de Bis –GMA (2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]-propan), notat cu Bis-GMA-G1



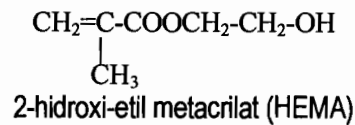
- b) 0-20% analog de Bis –GMA (2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]-propan), notat cu Bis-GMA-G2:



c) 25-40% dimetacrilat de trietilenglicol (DMTEG)



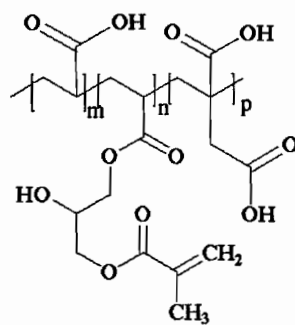
d) 0-20% 2-hidroxietil metacrilat (HEMA)



e) aditivi: 0,5-1,5%, accelerator de polimerizare de tip amină dimetilaminoetil metacrilat (DMAEM); 0,1-1,5%, fotoinițiator de polimerizare de tip chinonă camforchinona (CQ); 0,05-0,1% inhibitor de polimerizare butilat hidroxitoluen (BHT) și 0,1-0,15% stabilizator UV Chimassorb 81, cantitățile procentuale ale aditivilor fiind calculate față de amestecul de monomeri, iar procentele fiind exprimate în greutate.

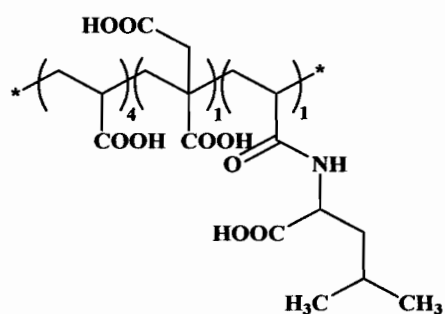
La rândul ei umplutura hibridă din componența pastei de giomer este constituită din:

- a) 30-60 % sticlă pre-reacționată. Aceasta este obținută prin reacția dintre soluția apoasă 50% a unuia dintre acizii polialchenoici aleși dintre :

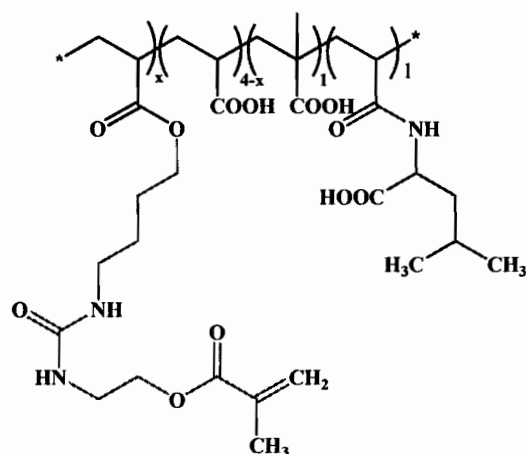


**PalkM**

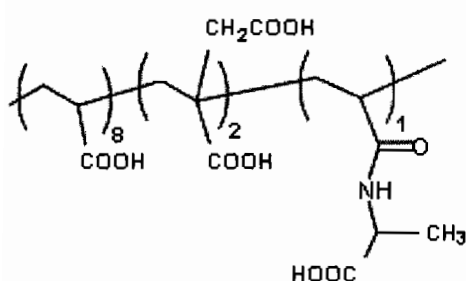
Acid poli(acid acrilic-co-acid itaconic) modificat cu grupări metacrilice (m=8, p=1 n=20% grupari carboxil functionalizate)

**PAIk-Leu**

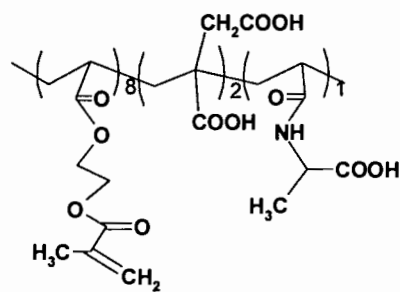
Acid poli(acid acrilic-co-acid itaconic-co-N-acrilolil-L-leucină)

**PAIk-LeuM**

Acid poli(acid acrilic-co-acid itaconic-co-N-acrilolil-L-leucină) modificat cu grupări metacrilice

**PAIkT-Ala**

Acid poli(acid acrilic-co-acid itaconic-co-N-acrilolil- alanina)

**PAIkT-AlaM**

Acid poli(acid acrilic-co-acid itaconic-co-N-acrilolil- alanina) modificat cu grupări metacrilice

și o sticlă superficial activă aparținând sistemului oxidic  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$  (49%  $\text{SiO}_2$ -22%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -29%  $\text{CaF}_2$ , având raportul  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,9$ ) [4]. Raportul între sticla superficial activă și soluția acidului polialchenoic a fost de 70/30.

Pentru obținerea sticlei pre-reacționate, sticla superficial activă depusă în strat subțire într-un cristalizor se pulverizează cu soluția apoasă a acidului polialchenoic. După 48 ore, sticla pre-reacționată se usucă în etuvă la  $150^\circ\text{C}$  timp de 2 ore și apoi se sitează pe o sită de 14.400 ochiuri/cm<sup>2</sup>. La pulverizarea sticlei superficial active cu soluția de acid polialchenoic are loc degradarea suprafeței particulelor de sticlă cu eliberarea ionilor metalici  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Al}^{3+}$  urmată de generarea polisării de carboxilat reticulate, conducând în final la întărirea compozitiei formată prin gelare. Astfel, termenul de „pre-reacționat” se referă la situația în care la suprafața particulelor de sticlă se formează sarea de policarboxilat (polisare).

b) 0-20% Fluorhidroxiapatita obținută prin metoda descrisă anterior [5].

c) 20-70% Sticlă radioopacă aparținând sistemului oxidic  $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sticla radioopacă a fost obținută din materiile prime corespunzătoare,  $\text{SiO}_2$  (25%),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (11%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (14%),  $\text{BaF}_2$  (50%), de puritate peste 99%, prin metoda topirii convenționale la  $1160^\circ\text{C}$ . După topire, masa topită a fost turnată în apă rece. După decantarea apei și uscare, sticla astfel obținută a fost măcinată și sitată pe sită de 14.400 ochiuri/cm<sup>2</sup>.

Umplutura hibridă se obține prin amestecarea uniformă a sticlei pre-reacționate cu sticla radioopacă și fluorohidroxiapatită.

Pastele de giomer se prepară prin dispersia uniformă a umpluturii hibride în matricea organică. După preparare, pastele se păstrează în recipiente de culoare neagră pentru a fi protejate de lumina vizibilă.

Pentru obținerea materialului întărit, pasta de giomer se expune la o radiație vizibilă în domeniul 400-500 nm, timp de 30 secunde, sub folie de polietilenă. Radiația în vizibil este generată de o lampă stomatologică cu halogen sau LED.

#### **Exemplul 1**

Se realizează o compoziție a matricei organice din următorii componenți: Bis-GMA-G1 5,5g, Bis-GMA-G2 1g, DMTEG 2,5g, HEMA 1g, CQ 0,05g, DMAEM 0,1g, BHT 0,0065g, Chimassorb 81 0,01g. Pentru obținerea amestecului de monomeri, se cântăresc cantitățile de Bis-GMA-G1 și Bis-GMA-G2 care se introduc într-un reactor de sticlă (1) de culoare neagră. Într-un alt reactor (2) se dizolvă cantitățile corespunzătoare de CQ, BHT, DMAEM, și Chimassorb 81 în monomerii de diluție DMTEG și HEMA, în prealabil cântăriți, menținând sub agitare amestecul la temperatura camerei timp de 1 oră. După dizolvarea completă a aditivilor, amestecul intermediar din reactorul 2 se transvazează în reactorul 1 peste monomerii Bis-GMA-G1 și Bis-GMA-G2, unde se menține sub agitare la temperatura camerei timp de 2 ore, rezultând în final un amestec omogen, care va fi folosit în continuare la realizarea pastei de giomer.

#### **Exemplul 2**

Se realizează o compoziție de sticlă pre-reacționată (PRG1) folosind următorii componenți: PAIkM 5g, apă 5g, sticlă superficial activă G 23,33g. Pentru obținerea soluției apoase de acid polialchenoic, PAIkM se introduce într-un reactor de sticlă, peste care se adaugă apă. Amestecul se menține sub agitare cca o jumătate de oră, până la completa dizolvare a copolimerului. Separat, într-un cristalizor de sticlă se depune în strat subțire sticla superficial activă G. Peste aceasta se pulverizează soluția apoasă de PAIkM. După 48 ore, sticla pre-reacționată se usucă în etuvă la

150 °C timp de 2 ore și apoi se siteaza pe sita de 14.400 ochiuri/cm<sup>2</sup>. Rezultă o pulbere fină cu  $d(0,1)= 1.584 \mu\text{m}$ ,  $d(0,5)= 10.806 \mu\text{m}$ ,  $d(0,9)= 23.932 \mu\text{m}$ .

### Exemplul 3

Se realizează o compoziție de umplutură hibridă constituită din PRG1 5g (sintetizată la Exemplul 2), fluorhidroxiapatită 1g și sticlă radioopacă 3g. Sticla radioopacă este sintetizată prin metoda convențională de topire, la 1160 °C. Componentele care intră în compoziția sticlei sunt introduse în cuptorul de topire: SiO<sub>2</sub> 25g, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11g, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14 g BaF<sub>2</sub> 50g, de puritate peste 99% (Merk). După topire, masa topită se toarnă în apă rece. După decantarea apei și uscare, sticla radioopacă astfel obținută se macină și se siteaza pe sita de 14.400 ochiuri/cm<sup>2</sup>. Rezultă o pulbere fină cu  $d_{50}= 5\mu\text{m}$ . Sticla radioopacă obținută se amestecă cu fluorhidroxiapatita și PRG1 într-un mojar mecanic timp de cca o ora, până la obținerea unui amestec omogen.

### Exemplul 4

Se formulează o compoziție de giomer de restaurare sub formă de monopastă prin dispersia uniformă a umplutură hibridă, cu compoziția prezentată la exemplul 3, în 2 g amestec de monomeri cu compoziția arătată la exemplul 1. Pasta de giomer se iradiază cu lumină vizibilă în domeniul 400-500 nm, timp de 40 secunde, folosind lampa stomatologica Optilux. Gradul de conversie a monomerilor în giomerul întărit prin fotopolimerizare a fost de 76,5%. Rezistența la încovoiere în 3 puncte a fost de 90 Mpa, iar modulul lui Young a fost 10 Gpa. Cantitatea de ioni fluorură eliberată după 60 zile a fost de 85 ppm (aprox 1,5 ppm/zi), iar radioopacitatea înregistrată cu ajutorul etalonului de Aluminiu este 2,21 mmAl.

### Exemplul 5

Se realizează o compoziție a matricei organice din următorii componenți: Bis-GMA-G1 5g, DMTEG 4g, HEMA 1g, CQ 0,045g, DMAEM 0,15g, BHT 0,007g, Chimassorb 81 0,015g. Pentru obținerea amestecului de monomeri, se cântărește cantitatea de Bis-GMA-G1 care se introduce într-un reactor de sticlă (1) de culoare neagră. Într-un alt reactor (2) se dizolvă cantitățile corespunzătoare de CQ, BHT, DMAEM, și Chimassorb 81 în monomerii de diluție DMTEG și HEMA, în prealabil cântăriți, menținând sub agitare amestecul la temperatura camerei timp de 1 oră. După dizolvarea completa a aditivilor, amestecul intermediar din reactorul 2 se transvazează în reactorul 1 peste monomerul Bis-GMA-G1, unde se menține sub agitare la temperatura camerei timp de 2 ore, rezultând în final un amestec omogen, care va fi folosit în continuare la realizarea pastei de giomer.

### Exemplul 6

Se realizează o compoziție de sticlă pre-reacționată (PRG2) folosind următorii componenți: PAlk-LeuM 5 g, apă 5 g, sticlă superficial activă G 23,33 g. Pentru obținerea soluției apoase de acid polialchenoic, PAlk-LeuM se introduce într-un reactor de sticlă, peste care se adaugă apă. Amestecul se menține sub agitare cca o jumătate de oră, până la completa dizolvare a copolimerului. Separat, într-un cristalizor de sticlă se depune în strat subțire sticla superficial activă G. Peste aceasta se pulverizează soluția apoasă de PAlk-LeuM. După 48 ore, sticla pre-reacționată se usucă în etuvă la 150 °C timp de 2 ore și apoi se sitează pe sita de 14.400 ochiuri/cm<sup>2</sup>. Rezultă o pulbere fină cu  $d(0,1)=1,628 \mu\text{m}$ ,  $d(0,5)=10,760 \mu\text{m}$ ,  $d(0,9)=21,992 \mu\text{m}$ .

### Exemplul 7

Se realizează o compoziție de umplutură hibridă constituită din PRG2 4,5 g (sintetizată la Exemplul 6), fluorhidroxiapatită 1,5 g și sticlă radioopacă 4 g. Sticla radioopacă este sintetizată prin metoda descrisă la Exemplul 3. Sticla radioopacă obținută se amestecă cu fluorhidroxiapatita și PRG2 într-un mojar mecanic timp de cca o oră, până la obținerea unui amestec omogen.

### Exemplul 8

Se formulează o compoziție de giomer de sigilare a șanțurilor și fosețelor la copii, sub formă de monopastă prin dispersia uniformă a 5 g umplutură hibridă cu compoziția prezentată la exemplul 7, în 5 g amestec de monomeri cu compoziția aratăată la exemplul 5. Pasta de giomer se iradiază cu lumină vizibilă în domeniul 400-500 nm, timp de 40 secunde, folosind lampa stomatologică Optilux. Gradul de conversie a monomerilor în giomerul întărit prin fotopolimerizare a fost de 73%. Rezistența la încovoiere în 3 puncte a fost de 71 MPa, iar modulul lui Young a fost 9 GPa. Cantitatea de ioni fluorură eliberată după 60 zile a fost de 62 ppm (aprox 1 ppm/zi), iar radioopacitatea înregistrată cu ajutorul etalonului de Aluminiu este 1,58 mmAl.

### Referințe

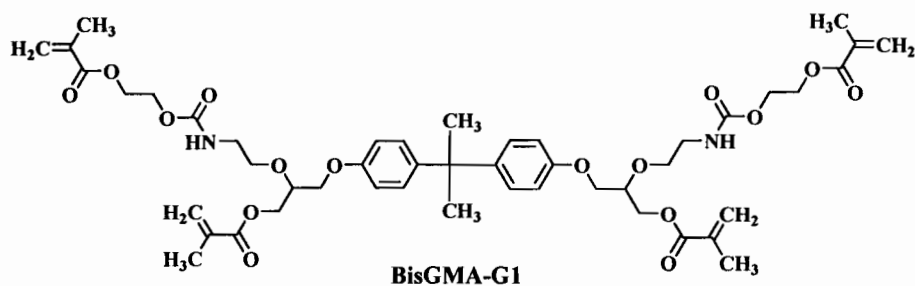
- [1] Peutzfeldt A 1997, Resin composites in dentistry, *Eur J Oral Sci*; 105; 97-116
- [2] Dionysopoulos D., Koliniotou-Koumpia E., Helvatzoglou-Antoniades and Kotsanos N 2013 Fluoride release and recharge abilities of contemporary fluoride-containing restorative materials and dental adhesives *Dent Mater J.* 32(2) 296-304
- [3] John F. McCabe and Angus W.G. Walls, 2008, *Applied Dental Materials*, Blackwell Publishing,
- [4] Brevet de inventie Nr. RO123366B1, 30.11.2011
- [5] Cerere de brevet de inventie RO128800A2



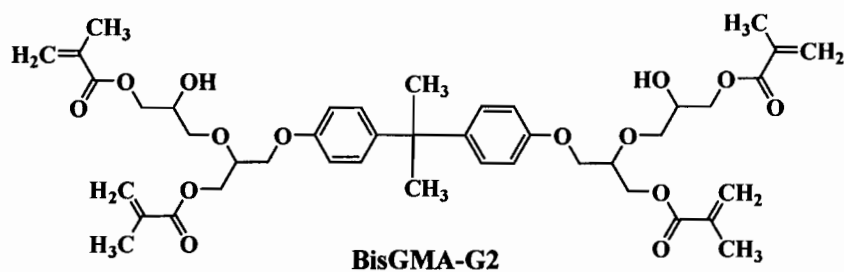
## REVENDICĂRI

1. Compoziție de matrice organică pe bază de analogi de Bis-GMA (2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi)fenil]-propan), **caracterizată prin aceea că este constituită din :**

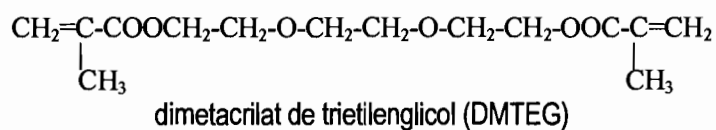
- a) 40-55% analog de Bis -GMA notat cu Bis-GMA-G1



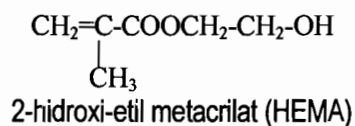
- b) 0-20% analog de Bis -GMA, notat cu Bis-GMA-G2:



- c) 25-40% dimetacrilat de trietilenglicol (DMTEG)



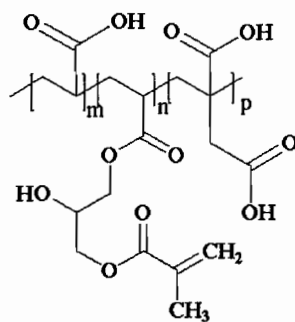
- d) 0-20% 2-hidroxietil metacrilat (HEMA)



și următorii aditivi: 0,5-1,5%, accelerador de polimerizare de tip amină dimetilaminoetil metacrilat (DMAEM); 0,1-1,5%, fotoinițiator de polimerizare de tip chinonă camforchinona (CQ); 0,05-0,1% inhibitor de polimerizare butilat hidroxitoluen (BHT) și 0,1-0,15% stabilizator UV Chimassorb 81, cantitățile procentuale ale aditivilor fiind calculate față de amestecul de monomeri, iar procentele fiind exprimate în greutate.

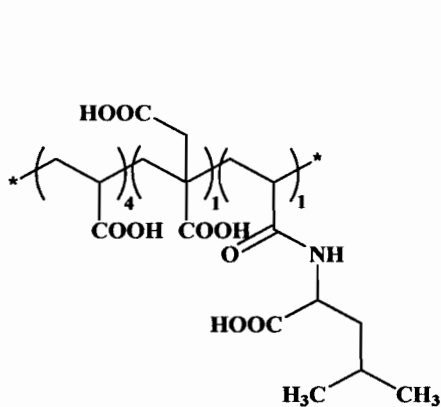
2. Compoziție de sticlă pre-reacționată, **caracterizată prin aceea că** este constituită din:

a) 30% soluție apoasă 50% a unuia dintre acizii polialchenoici aleși dintre :



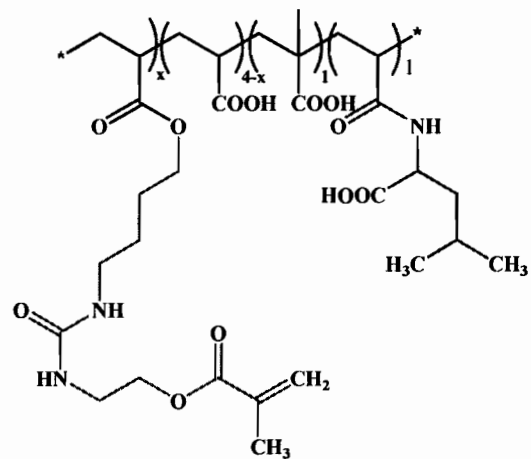
**PalkM**

Acid poli(acid acrilic-co-acid itaconic) modificat cu grupări metacrilice (m=8, p=1 n=20% grupari carboxil functionalizate)



**PAlk-Leu**

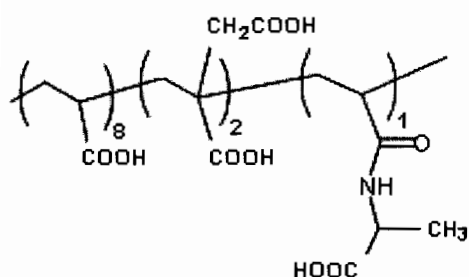
Acid poli(acid acrilic-co-acid itaconic-co-N-acriloil-L-leucină)



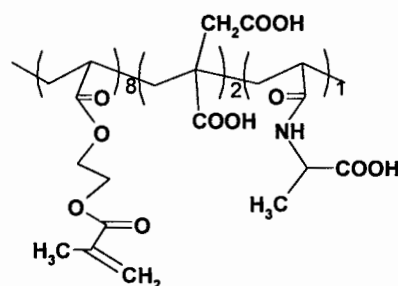
**PAlk-LeuM**

Acid poli(acid acrilic-co-acid itaconic-co-N-acriloil-L-leucină) modificat cu grupări metacrilice

24



PAIKT-Ala

Acid poli(acid acrilic-co-acid itaconic-co-*N*-acriloil- alanina)

PAIKT-AlaM

Acid poli(acid acrilic-co-acid itaconic-co-*N*-acriloil- alanina) modificat cu grupări metacrilice

b) 70% sticla superficial activă aparținând sistemului oxidic  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$  (49%  $\text{SiO}_2$ -22%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -29%  $\text{CaF}_2$ , având raportul  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,9$ . Sticla pre-reacționată se obține prin depunerea sticlei superficial active în strat subțire într-un cristalizor și pulverizarea acesteia cu soluția apoasă a acidului polialchenoic. După 48 ore de la pulverizare, sticla pre-reacționată se usucă în etuvă la  $150^\circ\text{C}$  timp de 2 ore și apoi se sitează pe o sită de 14.400 ochiuri/ $\text{cm}^2$ .

3. Compoziție de giomer fotopolimerizabil **caracterizată prin aceea că** este constituită din compoziția de matrice organică definită la revendicarea 1 și o umplutură hibridă alcătuită din 30-60% compoziție de sticlă pre-reacționată definită la revendicarea 2, 20-70% sticlă radioopacă aparținând sistemului oxidic  $\text{SiO}_2\text{-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  și 0-20% fluorhidroxiapatită.