



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 01062

(22) Data de depozit: 06/12/2018

(41) Data publicării cererii:  
30/07/2020 BOPI nr. 7/2020

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN  
CLUJ-NAPOCA,  
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 ALEXANDRA,  
BD. 1 DECEMBRIE 1918 NR. 24,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• MOLDOVAN MARIOARA,  
STR. VIILE NADAȘEL NR. 52,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• PRODAN DOINA,  
STR. PROFESOR CIORTEA NR. 5, SC. 2,  
AP. 44, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• SAROȘI LIANA CODRUȚA,  
STR. GURGHIU NR. 4, AP. 25,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• SILAGHI-DUMITRESCU LAURA,  
STR. FLORILOR NR. 101,  
COMUNA FLOREȘTI, CJ, RO;  
• FILIP MIUȚA, STR. HAȚEG NR. 10,  
BL. N2, SC. 2, ET. 3, AP. 24,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• CULIC BOGDAN,  
STR. NICOLAE TITULESCU NR. 34, AP. 49,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• DUDEA DIANA, STR. LUNETEI NR. 23,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• VARVARA ADRIAN-MIHAI, STR. ȘESULUI  
NR. 2, SC. S1, AP. 4, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• BURDE ALEXANDRU-VICTOR,  
STR. HENRI BARBUSSE NR. 53,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• GASPARIK CRISTINA, STR. BUNĂ ZIUA  
NR. 37D, BLE5, SC. A1, AP. 15,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• GRECU ALEXANDRU GRAȚIAN,  
STR. ION ANDREESCU NR. 3,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

## (54) COMPOZIT RANFORSAT CU FIBRĂ DE STICLĂ PENTRU APLICAȚII CAD/CAM ÎN MEDICINA DENTARĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit ranforsat cu fibră de sticlă, folosit în medicina dentară pentru restaurare tridimensională într-o singură vizită la medic, utilizând tehnologia CAD/CAM. Materialul compozit conform invenției este constituit din următoarele componente exprimate în procente în greutate:

A. rășină compozită sub formă de pastă termo-baro-fotopolimerizabilă în proporție de 85...95%, formată din:

a. 40...60% matrice organică, ce la rândul ei este formată din:

1. 25...45% dimetacrilat de trietilenglicol,

2. 25...75% în greutate monomerul dimetacrilic 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxi-propoxi)fenil]-propan(Bis-GMA),

3. 0...50% 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4, 4-trimetilhexan, și

4. din următorii aditivi: 0,3...3% accelerator de polimerizare, de preferință N, N-dimetilaminoetil metacrilat, 0,1...1% fotoinițiator de poli-

merizare de tip chinonă, de preferință camforchinonă, 0,05...0,15% inhibitor de polimerizare, de preferință butilat hidroxitoluen, cantitățile procentuale ale aditivilor fiind calculate față de amestecurile de monomeri,

b. 40...60% umplutură hibridă sub formă de pulbere silanizată cu silan A-174, 3-metacriloloxi-propil-1-trimetoxisilan, alcătuită din:

1. 40...92% cuarț de Uricani cu dimensiunea particulelor cuprinsă în intervalul 0,1...10 μm,

2. 0...60% sticlă radioopacă având ca elemente radioopacizante Sr și Zr,

3. 0...15% silice coloidală Aerosil, și

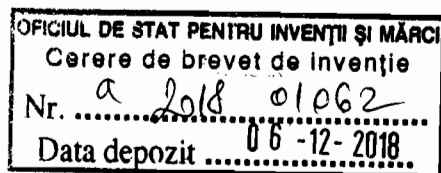
4. 0...30% hidroxilapatită Sigma-

Aldrich, și  
B. 5...15% țesătură de fibre de sticlă E sub formă de voal de fibră de sticlă E, cu densitatea de 30 g/m<sup>2</sup> și/sau STRATIMAT 150 PUDRĂ cu densitatea de 150 g/m<sup>2</sup>.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, 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

În ultimii ani, tehnologiile CAD / CAM devin una dintre cele mai importante componente ale medicinei dentare. Tehnica este orientată spre viitor, fiind în principal axată pe eficiența ridicată și standardizarea tratamentului protetic. Avantajele în tehnologiile CAD / CAM constau în calitatea materialelor procesate, reproductibilitatea și costurile reduse. Pentru aplicații clinice directe s-au dezvoltat scanere intraorale. Achiziția imaginilor optice ale dinților preparați direct cu camera intra-orală elimină necesitatea procedurilor de amprentare convenționale și îmbunătățesc confortul pacientului. După obținerea amprente digitale, cu ajutorul unui software specializat în tehnologia CAD/CAM, materialul este transformat în restaurare tridimensională prin frezare în cabinetul dentar, într-o singură vizită la medicul dentist. Executarea într-o singură etapă a restaurării protetice elimină nevoia unei restaurări provizorii, crește durabilitatea aderenței la țesuturile dentare și de asemenea, reduce sensibilitatea postoperatorie.

Pentru realizarea restaurărilor prin tehnologia CAD/CAM, în cei 30 ani de la apariția acestora, au fost dezvoltate materiale aparținând claselor ceramicilor și rășinilor compozite. O varietate relativ mare de ceramică dentară și de rășini compozite pot fi găsite pe piață la ora actuală. Deși toate aceste materiale pot fi utile, toate au și unele dezavantaje. Ceramica este casantă, are elasticitate scăzută și conduce la uzura dinților antagoniști. Acești parametri sunt foarte mult îmbunătățiți în cazul rășinilor compozite, însă uzura materialului în sine este mai mare în acest caz. În timp ce ceramica este mai rigidă și mai dură decât structura dintelui natural, rășinile compozite prezintă valori mai mici decât aceasta.

Avantajul folosirii unui material protetic stomatologic confecționat din rășini compozite armate cu fibre de sticlă pentru prelucrare prin tehnologie CAD/CAM constă în faptul că datorită compoziției acestuia și arhitecturii fibrelor din alcătuirea acestuia, poate conduce la valori ale proprietăților mecanice (rezistență la încovoiere, modul de elasticitate, etc.) apropiate de ale țesuturilor dentare dure și la creșterea duratei de viață a protezei.

Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea compoziției chimice a materialului și a arhitecturii fibrelor de sticlă utilizate ca fază de ranforsare în vederea obținerii unui produs stomatologic destinat restaurărilor protetice prin tehnologie CAD/CAM având proprietăți mecanice superioare și radioopacitate corespunzătoare.

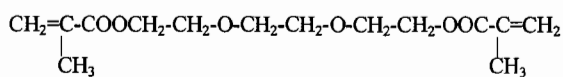
Produsul stomatologic, conform invenției, se prezintă sub forma unui disc cu diametrul de 98,5 mm și înălțimea de 10 mm specifice tehnologiei CAD/CAM, confecționat dintr-un material compozit armat cu țesătură de fibre de sticlă de tip E.

Materialul compozit armat cu țesătură de fibre de sticlă de tip E este alcătuit din:

A. rășină compozită sub formă de pastă termo-baro-fotopolimerizabilă în proporție de 85....95% în greutate, alcătuită la rândul ei din:

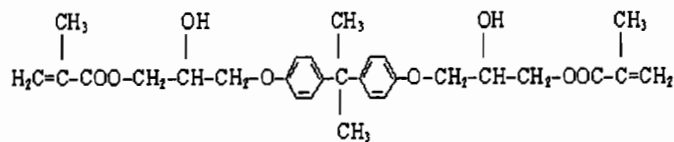
1. matrice organică în proporție de 40....60% în greutate formată din:

- dimetacrilat de trietilenglicol (DMTEG), în proporție de 25....45% în greutate, reprezentat prin formula A:



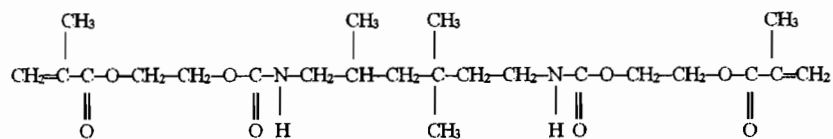
DMTEG (A)

- monomerul dimetacrilic 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxi-propoxi)fenil]-propan (Bis-GMA), în proporție de 25....75% în greutate, reprezentat prin formula B:



Bis-GMA (B)

- 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexan (UEDMA), în proporție de 0.....50% în greutate, reprezentat prin formula C:



UEDMA (C)

-și următorii aditivi: 0,3.....3% accelerator de polymerizare, de preferință N,N-dimetilaminoetil metacrilat (DMAEM); 0,1.....1% fotoinițiator de polymerizare de tip chinonă, de preferință camforchinonă (CQ), 0,05.....0,15% inhibitor de polymerizare, de preferință butilat hidroxitoluen (BHT), cantitățile procentuale ale aditivilor fiind calculate față de amestecurile de monomeri, iar procentele fiind exprimate în greutate

2. umplutură hibridă în proporție de 40.....60% în greutate, alcătuită din:

- cuarț de Uricani cu dimensiunea particulelor între 0,1....10 μm, în proporție de 40....92% în greutate

- sticlă radioopacă având ca elemente radioopacizante Sr și Zr, în proporție de 0....60% în greutate

Sticlă radioopacă cu următoarea compoziție: SrO în proporție de 15.....30%, SiO<sub>2</sub> în proporție de 20....40%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> între 10.....30%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> între 5.....10), ZrO<sub>2</sub> între 5....10% (procente greutate) și între 10....15% component eutectic format dintr-un amestec de fluoruri de Ca, Na și Al care contribuie la fluidizarea topiturii de sticlă și scăderea temperaturii de topire. Sticla se obține prin metoda convențională de topire la 1300°C, după care masa vitroasă sub formă de frită se macină până la obținerea unei pulberi cu dimensiuni micronice (între 1 și 5 μm).

- silice coloidală (Aerosil) în proporție de 0-15% în greutate

- hidroxilapatită (Sigma-Aldrich) în proporție de 0-30% în greutate

Pulberile amestecate au fost silanizate cu silan A-174 (3-metacrililoxi-propil-1-trimetoxisilan), apoi amestecul fost sitat printr-o sită cu 14.400 ochiuri/cm<sup>2</sup>.

B. țesătură de fibră de sticlă E ( compoziție oxidică 53-55% SiO<sub>2</sub>, 14-15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6-8%, CaO 17-22%, MgO < 5%, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O<1%.) în proporție de 5....15% procente în greutate, compusă din:

1. Voal de fibră de sticlă E (densitate 30 g/m<sup>2</sup>) în proporție de 0....100% în greutate
2. STRATIMATUL 150 PUDRA (Stratimat de fibră de sticlă E cu densitatea de 150 g/m<sup>2</sup>) în proporție de 0-100%, în greutate

18

STRATIMATUL 150 PUDRĂ este o împâslitură formată din fire de fibră de sticlă de tip E tăiate, liate cu o pudră poliestică. STRATIMATUL 150 PUDRĂ se umectează într-un timp scurt, asigurând un consum scăzut de rășină pentru atingerea proprietăților convenționale ale fibrei de sticlă de tip E. STRATIMATUL 150 PUDRĂ este compatibil cu rășini poliesterice nesaturate, vinilesterice și epoxidice, este rezistent la agenți chimici (cu excepția acidului fluorhidric); nu este toxic.

Pentru prepararea produsului stomatologic, conform invenției, s-au obținut în prealabil matricea organică, umplutura hibridă și rășina compozită. Matricea organică a fost obținută prin amestecarea până la omogenizare a componentelor acesteia în felul următor : aditivii (CQ, DMAEM și BHT) în cantitățile corespunzătoare au fost dizolvați în DMTEG, iar apoi amestecul obținut s-a amestecat cu Bis-GMA și UDMA până la omogenizare. Umplutura hibridă s-a obținut prin amestecarea cuarțului cu sticla radioopacă, silicea coloidală și respectiv hidroxilapatita. Rășina compozită a fost obținută prin dispersarea uniformă a umpluturii hibride în matricea organică într-un malaxor mecanic.

În scopul realizării materialului compozit armat cu fibre de sticlă (FRC), sub forma unui disc cu diametrul de 98,5 mm și înălțimea de 30 mm din material compozit ranforsat cu fibră de sticlă (FRC), s-au confecționat matrițe speciale din silicon. În matrița de silicon s-a introdus primul strat de rășina compozită, peste care s-a înglobat țesătura din fibre de sticlă E. Peste țesătură s-a introdus un alt strat de rășina compozită, apoi un alt strat de țesătură s.a.m.d., până la umplerea totală a matriței. După introducerea fiecărui strat de rășină compozită, materialul a fost fotopolimerizat, în incinta de polimerizare Triad 2000 (Dentsply Sirona, Germania), timp de 2 minute. Probele FRC astfel întărite, au fost scoase din matriță și au fost supuse unei polimerizări suplimentare (postpolimerizare) prin menținerea lor în cuptorul stomatologic BelleGlass la temperatura de 135°C timp de 20 minute.

### Exemplul 1

Într-un balon cu fund rotund se introduc 50g monomer Bis-GMA, peste care se adaugă 80 g monomer UEDMA. Într-un pahar berzelius de 100 cm<sup>3</sup> se introduc 70 g DMTEG peste care se adaugă sistemul de inițiere fotochimic: 0,05g CQ, 0,1g DMAEM, și 0,001g BHT și se agită pe un agitator magnetic cu 600 rot/min până la obținerea unui lichid limpede. Compoziția din pahar se toarnă peste amestecul din balon, sub agitare mecanică la 40°C timp de aproximativ o oră, cu 600 rot/min până la obținerea unei rășini omogene. Pentru obținerea amestecului de pulberi, care alcătuiesc umplutura anorganică hibridă, se cântăresc 84 g cuarț (macroumplură), 84 g sticlă radioopacă având ca elemente radioopacizante Sr și Zr (microumplură) și 32 g hidroxilapatită (nanoumplură). Pulberile amestecate au fost silanizate cu silan A-174 apoi amestecul fost sitat printr-o sită cu 14.400 ochiuri/cm<sup>2</sup>. Amestecul de monomeri din balon se transvazează într-un malaxor mecanic unde se adaugă treptat, amestecul de pulberi anorganice și se malaxează cca 2 ore până la obținerea unei paste omogene.

Pentru prepararea materialului compozit ranforsat cu fibra de sticla (FRC) întărite, s-au confecționat matrițe speciale din silicon, de forma unui cilindru cu înălțimea de 10±1 mm și diametrul de 98,5±1 mm. Cantitatea de pastă obținută s-a împărțit în 5 părți egale. S-a introdus în matriță prima cantitate de pastă peste care s-a aplicat o folie de plastic iar apoi o greutate, pentru nivelare. După înlăturarea greutății și a foliei s-a aplicat un strat de

țesătură *Stratimat*, impregnată în prealabil în amestecul de rășină. După așezarea țesăturii s-a aplicat din nou folia și greutatea, pentru nivelare. S-a înlăturat folia și greutatea iar matrița cu primul strat de pastă și de țesătură *Stratimat* s-a introdus în incinta de polimerizare Triad 2000 (Dentsply Sirona, Germania), timp de 2 minute. La fel s-a procedat și cu aplicarea straturilor următoare de material, realizând polimerizări successive. În final, discul obținut este alcătuit din 5 straturi egale de pastă și 4 straturi de țesătură *Stratimat*. După fotopolimerizare discurile obținute au fost menținute în cuptorul BelleGlass la temperatura de 135°C timp de 20 minute.

Caracteristicile rășinii FRC întărite: radioopacitate probă (mmAl) 2,89; rezistența la încovoiere (MPa) 267,72; modulul lui Young (GPa) 18,327.

### Exemplul 2

Într-un balon cu fund rotund se introduc 130g monomer Bis-GMA. Modul de lucru și celelalte cantități de substanțe adăugate în vederea obținerii unei rășini omogene sunt identice cu cele prezentate în Exemplul 1. Obținerea amestecului de pulberi, care alcătuiesc umplutura anorganică hibridă, cât și cantitățile adăugate sunt similare cu cele prezentate în Exemplul 1. Modul de prepararea a FRC întărite este similar cu cel prezentat în exemplul 1, cu diferența că în loc de țesătură *Stratimat* s-a utilizat țesătură de Voal de fibră de sticlă E 30 g / m<sup>2</sup>. Discul obținut este alcătuit din 7 straturi continand cantitati egale egale de pastă și 6 straturi de țesătură de *Voal de fibră de sticlă*. După fotopolimerizare, discurile obținute au fost menținute în cuptorul BelleGlass la o temperatură de 135°C, timp de 20 minute.

Caracteristicile rășinii FRC întărite: radioopacitate probă (mmAl) 2,86 rezistența la încovoiere (MPa) 258,62; modulul lui Young (GPa) 17,702 .

### Exemplul 3

Modul de lucru și cantitățile de substanțe adăugate în vederea obținerii unei rășini omogene sunt identice cu cele prezentate în Exemplul 1. Pentru obținerea amestecului de pulberi, care alcătuiesc umplutura anorganică hibridă, se cântăresc 180 g cuarț și 20 g silice coloidală, silanizate fiecare în prealabil cu silan A-174. Amestecul fost sitat printr-o sită cu 14400 ochiuri/cm<sup>2</sup>. Modul de prepararea a FRC întărite este similar cu cel prezentat în exemplul 1, cu mențiunea că discurile obținute nu au mai fost menținute la temperatură, în cuptor. Pentru armare s-au utilizat tot 4 straturi de țesătură *Stratimat*.

Caracteristicile rășinii FRC întărite: radioopacitate probă (mmAl) 1,66; rezistența la încovoiere (MPa) 248,23; modulul lui Young (GPa) 17,697.

### Exemplul 4

Modul de lucru și cantitățile de substanțe adăugate în vederea obținerii unei rășini omogene sunt identice cu cele prezentate în Exemplul 2. Modul de obținere și cantitățile de pulberi, care alcătuiesc umplutura anorganică hibridă sunt similare cu cele prezentate în Exemplul 3. Modul de prepararea a FRC întărite este similar cu cel prezentat în exemplul 2. Pentru armare s-au utilizat tot 6 straturi de țesătură de *Voal de fibră de sticlă*. Discurile obținute nu au mai fost menținute la temperatură, în cuptor.

Caracteristicile rășinii FRC întărite: radioopacitate probă (mmAl) 1,65; rezistența la încovoiere (MPa) 242,57; modulul lui Young (GPa) 16,385.

H

## REVENDICARI

1. Material compozit armat cu țesătură de fibre de sticlă E pentru realizarea restaurărilor protetice stomatologice prin tehnologie CAD/CAM, **caracterizat prin aceea că** este constituit din:

A. rășină compozită sub formă de pastă termo-baro-fotopolimerizabilă în proporție de 85....95% în greutate,

și

B. țesătură de fibră de sticlă E în proporție de 5....15% procente în greutate, sub forma de voal de fibră de sticlă E (densitate 30 g/m<sup>2</sup>) și/sau STRATIMAT 150 PUDRA (densitatea 150 g/m<sup>2</sup>).

2. Rășină compozită, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** este constituită din:

- matrice organică în proporție de 40.....60% în greutate formată din:

- dimetacrilat de trietilenglicol (DMTEG), în proporție de 25.....45% în greutate,

- monomerul dimetacrilic 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxi-propoxi)fenil]-propan (Bis-GMA), în proporție de 25.....75% în greutate,

- 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexan (UEDMA), în proporție de 0.....50% în greutate.

-și următorii aditivi: 0,3.....3% accelerator de polimerizare, de preferință N,N-dimetilaminoetil metacrilat (DMAEM); 0,1.....1% fotoinițiator de polimerizare de tip chinonă, de preferință camforchinonă (CQ), 0,05.....0,15% inhibitor de polimerizare, de preferință butilat hidroxitoluen (BHT), cantitățile procentuale ale aditivilor fiind calculate față de amestecurile de monomeri, iar procentele fiind exprimate în greutate

- umplutură hibridă sub forma de pulbere silanizată cu silan A-174 (3-metacriloxi-propil-1-trimetoxisilan), în proporție de 40.....60% în greutate, alcătuită din:

- cuarț de Uricani cu dimensiunea particulelor între 0,1....10 μm, în proporție de 40....92% în greutate

- sticlă radioopacă având ca elemente radioopacizante Sr și Zr, în proporție de 0....60% în greutate

- silice coloidală (Aerosil) în proporție de 0-15% în greutate

- hidroxilapatită (Sigma-Aldrich) în proporție de 0-30% în greutate