



(11) **RO 134323 B1**

(51) **Int.Cl.**

C08L 23/10 ^(2006.01);
C08L 101/00 ^(2006.01);
A61C 13/00 ^(2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 01062**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2023** BOPI nr. **3/2023**

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

(73) Titular:

- **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, BL. E5, SC. A1, AP. 15, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
- **GRECU ALEXANDRU GRAȚIAN, STR. ION ANDREESCU NR. 3, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 122440 B1; RO 128800

(54) **MATERIAL COMPOZIT ARMAT CU ȚESĂTURĂ DE FIBRE DE STICLĂ**



RO 134323 B1

1 Invenția se referă la un material compozit armat cu fibre de sticlă pentru realizarea restaurărilor proteice stomatologice prin tehnologie CAD/CAM.

3 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
5 ridicată și standardizarea tratamentului protetic. Avantajele în tehnologiile CAD/CAM constau în calitatea materialelor procesate, reproductibilitatea și costurile reduse. Pentru aplicații
7 clinice directe s-au dezvoltat scanere intraorale. Achiziția imaginilor optice ale dinților preparați direct cu camera intra-orală elimină necesitatea procedurilor de amprentare conven-
9 ționale și îmbunătățesc confortul pacientului. După obținerea amprente digitale, cu ajutorul unui software specializat în tehnologia CAD/CAM, materialul este transformat în restaurare
11 tridimensională prin frezare în cabinetul dentar, într-o singură vizită la medicul dentist. Execu-
13 tarea într-o singură etapă a restaurării protetice elimină nevoia unei restaurări provizorii, crește durabilitatea aderenței la țesuturile dentare și de asemenea, reduce sensibilitatea postoperatorie.

15 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.
17 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
19 este casantă, are elasticitate scăzută și conduce la uzura dinților antagoniști. Acești parametri sunt foarte mult îmbunătățiți în cazul rășinilor compozite, însă uzura materialului
21 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.

23 Pentru restaurarea protetică fizionomică a dinților există mai multe compoziții de materiale descrise în literatură.

25 În brevetul **RO 122440 B1**, cu titlul "Compozit de restaurare directă și procedeu de obținere a acestuia" se descrie un compozit bicomponent sub formă de pastă, utilizat drept
27 componentă fizionomică pentru protezele dentare fixe metalo-polimerice, care cuprinde o matrice organică pe bază de 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi) fenil]propan și o
29 umplutură anorganică pe bază de sticlă de bariu, constituit din 15...60% matrice organică și 40...85% umplutură anorganică, obținută prin silanizarea unui amestec de sticlă de bariu, în
31 proporție de 60...90%, și silice coloidală, în proporție de 10...40%. Procedeu de obținere a unei proteze dentare prin aplicarea compozitului biocomponent pe un schelet metalic condi-
33 ționat constă în aceea că pasta de compozit se depune în straturi succesive, urmate de fotopolimerizare cu lumină vizibilă din domeniul $\lambda = 400...500$ nm, timp de 30 s, iar
35 după încheierea modelajului, construcția dentară se supune tratamentului baro-termic la 135°C și presiune 8...9 N/m², timp de 20 min.

37 Deosebirea dintre rășina compozită descrisă în **RO 122440 B1** și cea din prezenta invenție constă în compoziția umpluturii anorganice, și anume prima fiind pe baza de sticlă
39 radioopacă de bariu alături de silice coloidală, iar cea propusă în invenția de față, pe bază de sticlă radioopacă de stronțiu și zirconiu alături de cuarț, silice coloidală și hidroxilapatită,
41 compoziție ce conferă radioopacitate și biocompatibilitate superioară materialului.

43 Brevetul **RO 128800**, cu titlul "**Matrice organică și compozit de restaurare indirectă pentru utilizarea în stomatologie**" se referă la un compozit utilizat în stoma-
45 tologie. Compozitul conform invenției este constituit dintr-o matrice organică, pe bază de monomeri foto-baro-termo-polimerizabili care includ monomeri dimetacrilici fluorurați și
47 umpluturi anorganice hibride, radioopace, constând din cuarț, sticlă pe bază de stronțiu și yterbiu, și fluorhidroxilapatită.

RO 134323 B1

Spre deosebire de rășina compozită descrisă în brevetul **RO 128800 B1** care are în componența matricei organice monomerul fluorurat Bisfenol F și 2-hidroxietyl metacrilat (HEMA), matricea organică din prezenta invenție pe bază de monomer dimetacrilic Bis-GMA și TEGDMA în combinație cu sticla radioopacă pe bază de stronțiu și zirconiu, cuarț, silice coloidală și hidroxilapatită conduce la obținerea unui material cu transluență și estetică deosebită.

Dar deosebirea principală între produsul final propus în prezenta invenție și materialele care fac obiectul brevetelor **RO 128800 B1** și **RO 122440 B1** constă în faptul că rășina compozită este armată cu țesătura de fibră de sticlă, ceea ce conduce la obținerea unui produs final cu valori ale proprietăților mecanice mult superioare, similare aliajelor metalice folosite în stomatologie.

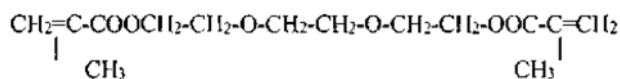
Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este stabilirea compoziției chimice a materialului și a arhitecturii fibrelor de sticlă utilizate ca fază de ranforsare în vederea obținerii unui produs stomatologic destinat restaurărilor protetice prin tehnologie CAD/CAM având proprietăți mecanice superioare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

Materialul compozit armat cu țesătură de fibre de sticlă E pentru realizarea restaurărilor protetice stomatologice prin tehnologie CAD/CAM, conform invenției, este constituit din: 85...95% în greutate rășină compozită sub formă de pastă termo-baro-fotopolimerizabilă și 5...15% procente în greutate țesătură de fibră de sticlă E, sub formă de voal de fibră de sticlă E cu densitatea 30 g/m² și/sau stratimat de fibre de sticlă E cu densitatea 150 g/m².

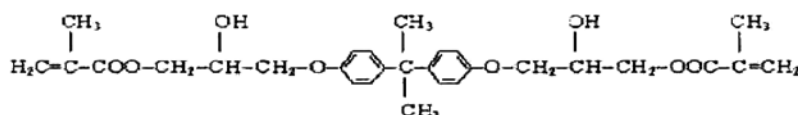
În materialul compozit armat cu țesătură de fibre de sticlă E, conform invenției, rășina compozită este constituită din;

a. 40...60% în greutate matrice organică formată din:

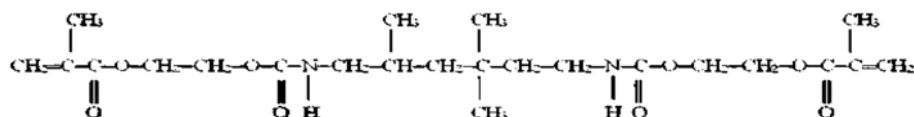
- 25...45% în greutate dimetacrilat de trietilenglicol:



- 25...75% în greutate 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacloxi-propoxi)fenil]-propan:



- până la 50% în greutate 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexan:



- și următorii aditivi: 0,3...3% accelerator de polimerizare, de preferință N,N-dimetilaminoetil metacrilat; 0,1...1% fotoinițiator de polimerizare 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, iar procentele fiind exprimate în greutate;

b. 40...60% în greutate umplutură hibridă sub formă de pulbere silanizată cu 3-metacrililoiloxi-propil-1-trimetoxisilan, alcătuită din:

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

RO 134323 B1

1 - până la 60% în greutate sticlă radioopacă având ca elemente
radioopacizante Sr și Zr;

3 - până la 15% în greutate silice coloidală, și

- până la 30% în greutate hidroxilapatită.

5 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
7 datorită compoziției acestuia și arhitecturii fibrelor din alcătuirea acestuia, poate conduce la
valori ale proprietăților mecanice (rezistență la încovoiere, modul de elasticitate etc.) apro-
9 piate de ale țesuturilor dentare dure și la creșterea duratei de viață a protezei.

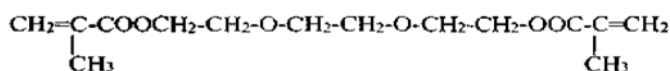
Produsul stomatologic, conform invenției, se prezintă sub forma unui disc cu
11 diametrul de 98,5 mm și înălțimea de 10 mm specifice tehnologiei CAD/CAM, confecționat
dintr-un material compozit armat cu țesătură de fibre de sticlă de tip E.

13 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
15 de 85...95% în greutate, alcătuită la rândul ei din:

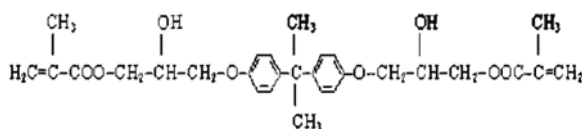
1. matrice organică în proporție de 40...60% în greutate formată din:

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



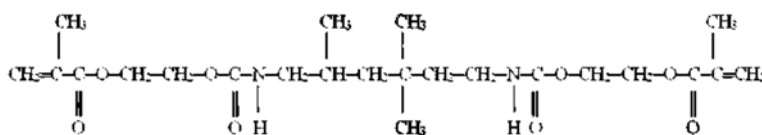
DMTEG (A)

23 - 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)

31 - 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-earbonilamino)-2,4,4-trimetilhexan (UEDMA), în proporție
de 0...50% în greutate, reprezentat prin formula C:



UEDMA (C)

39 - 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,
41 de preferință camforchinonă (CQ), 0,05...0,15% inhibitor de polimerizare, de preferință butil
hidroxitoluen (BHT), cantitățile procentuale ale aditivilor fiind calculate față de amestecurile
43 de monomeri, iar procentele fiind exprimate în greutate.

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

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

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

RO 134323 B1

Sticlă radioopacă cu următoarea compoziție: SrO în proporție de 15...30%, SiO ₂ în proporție de 20...40%, Al ₂ O ₃ între 10...30%, B ₂ O ₃ între 5...10), ZrO ₂ 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).	1
- silice coloidală (Aerosil) în proporție de 0-15% în greutate;	3
- hidroxilapatită (Sigma-Aldrich) în proporție de 0-30% în greutate.	5
Pulberile amestecate au fost silanizate cu silan A-174 (3-metacriloloxi-propil-1-trimetoxisilan), apoi amestecul fost sitat printr-o sită cu 14400 ochiuri/cm ² .	7
B. țesătură de fibră de sticlă E (compoziție oxidică 53-55% SiO ₂ , 14-15% Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ 6-8%, CaO 17-22%, MgO < 5%, K ₂ O, Na ₂ O < 1%) în proporție de 5...15% procente în greutate, compusă din:	9
1. Voal de fibră de sticlă E (densitate 30 g/m ²) în proporție de 0...100% în greutate.	11
2. Stratimatul 150 Pudră (Stratimat de fibră de sticlă E cu densitatea de 150 g/m ²) în proporție de 0-100%, în greutate.	13
Stratimatul 150 Pudră este o împâslitură formată din fire de fibră de sticlă de tip E tăiate, liate cu o pudră poliesterică. 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.	17
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.	19
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 rășină compozită, peste care s-a înglobat țesătura din fibre de sticlă E. Peste țesătură s-a introdus un alt strat de rășină 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 min. 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 min.	21
În continuare se dau 4 exemple de realizare a invenției:	23
Exemplul 1	25
Într-un balon cu fund rotund se introduc 50 g monomer Bis-GMA, peste care se adaugă 80 g monomer UEDMA. Într-un pahar berzelius de 100 cm ³ se introduc 70 g DMTEG peste care se adaugă sistemul de inițiere fotochimic: 0,05 g CQ, 0,1 g DMAEM, și 0,001 g 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	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 134323 B1

1 și Zr (microumplutură) și 32 g hidroxilapatită (nanoumplutură). Pulberile amestecate au fost
silanizate cu silan A-174 apoi amestecul fost sitat printr-o sită cu 14400 ochiuri/cm². Ames-
tecul de monomeri din balon se transvazează într-un malaxor mecanic unde se adaugă
treptat, amestecul de pulberi anorganice și se malaxează circa 2 h până la obținerea unei
paste omogene.

Pentru prepararea materialului compozit ranforsat cu fibră de sticlă (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 țesă-
tură 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 min. La fel s-a procedat și cu aplicarea straturi-
lor următoare de material, realizând polimerizări succesive. 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 min.

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

21 **Exemplul 2**

Într-un balon cu fund rotund se introduc 130 g 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/m². Discul obținut este alcătuit din 7 straturi conținând cantități 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 min.

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

33 **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/cm². 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.

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

43 **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.

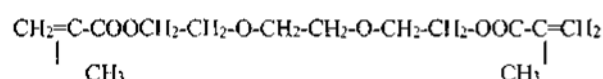
51 Caracteristicile rășinii FRC întărite: radioopacitate probă (mmAl) 1,65; rezistența la
încovoiere (MPa) 242,57; modulul lui Young (GPa) 16,385.

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: 85...95% în greutate rășină compozită sub formă de pastă termo-baro-fotopolimerizabilă și 5...15% procente în greutate țesătură de fibră de sticlă E, sub formă de voal de fibră de sticlă E cu densitatea 30 g/m² și/sau stratimat de fibre de sticlă E cu densitatea 150 g/m².

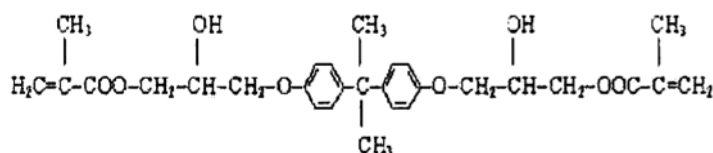
2. Material compozit armat cu țesătură de fibre de sticlă E, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, rășina compozită este constituită din;

a. 40...60% în greutate matrice organică formată din:

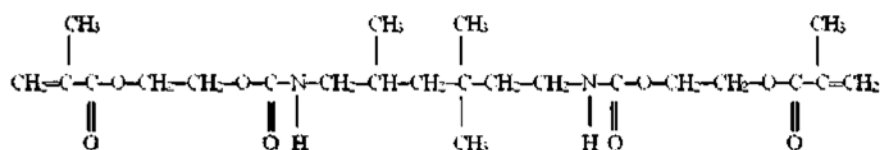
- 25...45% în greutate dimetacrilat de trietilenglicol:



- 25...75% în greutate 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacnloxi-propoxi)fenil]-propan:



- până la 50% în greutate 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxi-carbonilamino)-2,4,4-trimetilhexan:



- și următorii aditivi: 0,3...3% accelerator de polimerizare, de preferință N,N-dimetilaminoetil metacrilat; 0,1...1% fotoinițiator de polimerizare 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, iar procente fiind exprimate în greutate;

b. 40...60% în greutate umplutură hibridă sub formă de pulbere silanizată cu 3-metacrililoiloxi-propil-1-trimetoxisilan, alcătuită din:

- 40...92% în greutate cuarț cu dimensiunea particulelor între 0,1...10 μm;
- până la 60% în greutate sticlă radioopacă având ca elemente radioopacizante Sr și Zr;

- până la 15% în greutate silice coloidală, și

- până la 30% în greutate hidroxilapatită.

