



21 Numer zgłoszenia 297255

22 Data zgłoszenia 29.12.1992

51 IntCl⁶

A61K 6/08
C08K 3/36
C08L 33/06

CZYTEL
OGÓLNY

54

Sposób otrzymywania kompozytowego wypełniacza organiczno-nieorganicznego do stomatologicznych materiałów kompozytowych

43

Zgłoszenie ogłoszono:
11.07.1994 BUP 14/94

45

O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.08.1996 WUP 08/96

73

Uprawniony z patentu:
Politechnika Śląska, Gliwice, PL

72

Twórcy wynalazku:
Miroslaw Gibas, Gliwice, PL
Witold Pradelok, Gliwice, PL
Jacek Solich, Dorsten, DE

74

Pełnomocnik:
Ziółkowska Urszula, Politechnika Śląska

57

Sposób otrzymywania kompozytowego wypełniacza organiczno-nieorganicznego do stomatologicznych materiałów kompozytowych mikrowypełnionych chemo- i światłoutwardzalnych w wyniku kopolimeryzacji mieszaniny monomerów akrylowych w obecności submikronowej krzemionki pirolytycznej, **znamienny tym**, że prowadzi się kopolimeryzację suspensyjną pod normalnym ciśnieniem, a otrzymany kompozyt, w postaci ziaren o średnicy poniżej 1 mm, miele się do proszku o uziarnieniu poniżej 0,1 mm.

Sposób otrzymywania kompozytowego wypełniacza organiczno-nieorganicznego do stomatologicznych materiałów kompozytowych

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kompozytowego wypełniacza organiczno-nieorganicznego do stomatologicznych materiałów kompozytowych mikrowypełnionych chemo- i światłoutwardzalnych w wyniku kopolimeryzacji mieszaniny monomerów akrylowych w obecności submikronowej krzemionki pirolitycznej, **znamienny tym**, że prowadzi się kopolimeryzację suspensyjną pod normalnym ciśnieniem, a otrzymany kompozyt, w postaci ziaren o średnicy poniżej 1 mm, miełe się do proszku o uziarnieniu poniżej 0,1 mm.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wypełniacza organiczno-nieorganicznego do stomatologicznych materiałów kompozytowych w postaci ziaren usieciowanego polimeru organicznego o granulacji poniżej 100 μm wypełnionych mikrowypełniaczem nieorganicznym w postaci krzemionki pirolitycznej o średnim uziarnieniu 0,04 μm .

Znane są wypełniacze do stomatologicznych materiałów kompozytowych z grupy tzw. "makrowypełniaczy" o uziarnieniu do kilkudziesięciu μm w postaci drobno zmlonego kwarcu, korundu i różnych gatunków szkła. Proszek taki, po preparacji powierzchniowej związkami typu winylosilanów, miesza się ze spoiwem złożonym z monomerów metakrylanowych oraz odpowiednimi dodatkami otrzymując w ten sposób materiał kompozytowy przeznaczony do utwardzania chemicznego lub światłem. Kompozyt taki zawiera 70 - 80% wypełniacza, dzięki czemu wykazuje niski skurcz polimeryzacyjny i doskonale własności mechaniczne. Estetyka wypełnień wykonanych z kompozytów opartych o makrowypełniacze jest bardzo dobra, lecz krótkoterminowa, gdyż z czasem wskutek dużej różnicy twardości matrycy organicznej i ziaren wypełniacza nieorganicznego powierzchnia kompozytu staje się chropowata w wyniku ścierania się matrycy. Nierówności powierzchni sprzyjają rozwojowi mikroflory i mikrofauny jamy ustnej, co prowadzi do przybarwienia kompozytu. Utrudnione jest również formowanie wypełnienia w ubytku przy użyciu takich kompozytów, gdyż nie nadają się one do obróbki mechanicznej przez polerowanie - podczas polerowania następuje wyrywanie twardych ziaren wypełniacza z matrycy organicznej przez co chropowatość powierzchni sprzyjająca przybarwieniom pojawia się od razu.

Tej zasadniczej wady nie mają stomatologiczne materiały kompozytowe, w których wypełniaczem jest submikronowa bezpostaciowa krzemionka pirolityczna. Dzięki twardości zbliżonej do twardości matrycy organicznej i 1000-krotnie mniejszym rozmiarom ziaren, utwardzony kompozyt oparty o taki "mikrowypełniacz" doskonale się poleruje, a zużycie powierzchni wskutek ścierania jest równomierne. Własności mechaniczne są gorsze, ale przy stosowaniu do zębów przednich przeważają względy estetyczne. Zasadniczym problemem jest jednak niski możliwy do uzyskania stopień wypełnienia, czyli udział wagowy fazy nieorganicznej w kompozycie - nie przekracza on 40%. Wynika to z dużego rozwinięcia powierzchni krzemionki bezpostaciowej, a negatywną konsekwencją jest znaczny skurcz polimeryzacyjny, a więc potencjalna nietrwałość wypełnień.

Korzystniejszym rozwiązaniem jest stosowanie kompozytowych wypełniaczy organiczno-nieorganicznych w postaci cząstek usieciowanego polimeru organicznego o rozmiarach do kilkudziesięciu a nawet stukilkudziesięciu μm zawierających wewnątrz drobno rozproszoną fazę organiczną w postaci ziaren mikrowypełniacza o rozmiarach rzędu ułamków mikrometra. Ziarna te w kontakcie z monomerami spoiwa pęcznieją, a po spolimeryzowaniu spoiwa powstaje sieć

typu IPN, a więc bardzo jednorodna w swej strukturze. Można uzyskać znaczny udział takiego wypełniacza w materiale, co daje niski skurcz polimeryzacyjny. Utwardzony kompozyt doskonale się poleruje, dzięki czemu można uzyskać rekonstrukcje zębów o wysokiej estetyce.

Znane są sposoby otrzymywania kompozytowego wypełniacza organiczno-nieorganicznego poprzez kopolimeryzację suspensyjną monomerów akrylowych takich, jak metakrylan metylu z komonomerami sieciującymi, takimi, jak diwinylobenzen lub dimetakrylan glikolu etylenowego w obecności krzemionki pirolitycznej. Aby uzyskać produkt o odpowiednio drobnym uziarnieniu, należy polimeryzację suspensyjną prowadzić pod nadciśnieniem, np. 5 barów, tak jak to opisano np. w patentach EP 0 011 190 i EP 0 011 761 z 1979 roku, EP 0 026 398 z 1980 roku oraz w DE 3 201 109 z 1983 roku. Wiąże się to ze znacznymi trudnościami technicznymi charakterystycznymi dla procesów technologicznych prowadzonych pod ciśnieniem - utrudnione jest efektywne mieszanie, szczególnie istotne przy polimeryzacji suspensyjnej, dozowanie reagentów i kontrola procesu.

Inny znany sposób otrzymywania kompozytowego wypełniacza organiczno-nieorganicznego zawierającego mikrowypełniacz, opisany np. w patencie EP 0 023 321 z 1980 roku, to polimeryzacja blokowa wielofunkcyjnych monomerów metakrylanowych, np. tetrametakrylanu pentaerytrytu, w mieszaninie z submikronową krzemionką pirolityczną. Produkt rozdrabnia się i miele do odpowiedniej granulacji. Proces jest trudny technicznie, gdyż ogólnie znane są trudności z odprowadzaniem ciepła w polimeryzacji blokowej, pozostałością resztkowego monomeru oraz rozdrabnianiem i mieleniem usieciowanego materiału polimerowego.

Sposób według wynalazku polega na wstępnym otrzymaniu materiału organiczno-nieorganicznego w postaci ziaren o średnicy < 1 mm poprzez kopolimeryzację suspensyjną monomerów akrylowych z komonomerem sieciującym w obecności submikronowej krzemionki pirolitycznej pod normalnym ciśnieniem, a następnie zemlenie uzyskanego produktu do odpowiedniej granulacji. Unika się przez to wielu znacznych trudności aparaturowych związanych z stosowaniem podwyższonego ciśnienia, jak również i szeregu niedogodności związanych z polimeryzacją w bloku, takich jak trudne odprowadzanie ciepła, szczególnie w większych szarżach, pozostałość resztkowego monomeru oraz wstępne rozdrabnianie produktu. Sumaryczna wydajność procesu jest wysoka, przekracza 90%.

Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest to, że otrzymany wypełniacz można wprowadzić do materiału kompozytowego w ilości przekraczającej 60%, co jest korzystne z punktu widzenia skurczu polimeryzacyjnego. Można z niego otrzymać materiały kompozytowe zarówno w postaci dwuskładnikowego chemoutwardzalnego układu typu pasta-pasta jak i w jednoskładnikowej postaci światłoutwardzalnej. Kompozyty sporządzone w oparciu o otrzymany sposobem według wynalazku wypełniacz cechują się bardzo dobrą estetyką i są dobrze polerowane.

P r z y k ł a d. Do reaktora szklanego o pojemności 2,5 l zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, wysokoobrotowe mieszadło dwułopatkowe, doprowadzenie gazu obojętnego i termometr wprowadza się 0,4 l 1,5% wodnego roztworu kopolimeru metakrylanu metylu z kwasem metakrylowym w stosunku 1:1 o pH równym 6,5. Przy intensywnym mieszanii wkrapla się w ciągu 15 minut uprzednio zhomogenizowaną mieszaninę 30 g silanizowanego Aerosilu R972, 60 g metakrylanu metylu, 9 g dimetakrylanu glikolu etylenowego i 1 g nadtlenu benzoilu. Otrzymaną suspensję przedmucha się wciąż mieszając gazem obojętnym i temperaturę w reaktorze podnosi się do 80°C. Utrzymując dopływ gazu obojętnego i intensywne mieszanie prowadzi się proces polimeryzacji przez dwie godziny. Następnie dodaje się 1 l wodnego kilkuprocentowego roztworu kwasu octowego i podnosi temperaturę do 95°C na okres 15 minut. Po schłodzeniu zawartość reaktora wylewa się na lejek ze spieku szklanego, produkt odsącza, przemywa wodą destylowaną i suszy.

Wysuszony produkt po przesianiu przez sito 100 µm daje 40% drobnej frakcji. Nadziarno w postaci granulatu o rozmiarach 0,1 - 1 mm miele się pół godziny w agatowym młynku planetarnym, produkt mielenia przesiewa przez sito 100 µm nadziarno zawracając do mielenia następnej szarży.

Otrzymane dwie frakcje drobne < 100 µm - odsiana bezpośrednio po syntezie i odsiana po mieleniu nadziarna uciera się ilościowo ze spoiwem metakrylanowym (60% żywicy bis-GMA,

40% dimetakrylanu glikolu trietylenowego) do uzyskania pasty o konsystencji odpowiedniej dla stomatologicznych materiałów kompozytowych. Z frakcji odsianej bezpośrednio po syntezie pastę o odpowiedniej konsystencji otrzymuje się przy zawartości 50% wagowych wypełniacza. Z frakcji odsianej po mieleniu pastę o odpowiedniej konsystencji otrzymuje się przy zawartości 70% wagowych wypełniacza.