RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **170884**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **296857**

(22) Data zgłoszenia: **03.12.1992**

(51) IntCl[6]
C08F 20/34
C09J 133/10
A61K 6/08

(54) **Sposób wytwarzania kompozycji metakrylanowej o obniżonej wodochłonności na potrzeby stomatologii**

CZYTELNIA OGÓLNA

(43) **Zgłoszenie ogłoszono:**
13.06.1994 BUP 12/94

(45) **O udzieleniu patentu ogłoszono:**
31.01.1997 WUP 01/97

(73) **Uprawniony z patentu:**
Politechnika Śląska, Gliwice, PL

(72) **Twórca wynalazku:**
Mirosław Gibas, Gliwice, PL

(74) **Pełnomocnik:**
Ziółkowska Urszula, Politechnika Śląska

(57) 1. Sposób wytwarzania kompozycji metakrylanowej o obniżonej wodochłonności na potrzeby stomatologii przez rozcieńczenie 2,2-bis[4,4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propanu (żywicy bis-GMA lub jej pochodnych) reaktywnym rozcieńczalnikiem, **znamienny tym,** że jako reaktywny rozcieńczalnik stosuje się roztwór adduktu monometakrylanu glikolu trietylenowego z diizocyjanianem alifatycznym w dimetakrylanie glikolu trietylenowego, otrzymany przez działanie diizocyjanianu alifatycznego na przedestylowany pod próżnią produkt transestryfikacji metakrylanu metylu glikolem trietylenowym, stanowiący mieszaninę monometakrylanu glikolu trietylenowego i dimetakrylanu glikolu trietylenowego.

2. Sposób wytwarzania kompozycji metakrylanowej o obniżonej wodochłonności na potrzeby stomatologii przez rozcieńczenie 2,2-bis[4,4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propanu (zywicy bis-GMA lub jej pochodnych) reaktywnym rozcieńczalnikiem, **znamienny tym,** że jako reaktywny rozcieńczalnik stosuje się roztwór adduktu monometakrylanu glikolu trietylenowego z monoizocyjanianem alifatycznym w dimetakrylanie glikolu trietylenowego, a kompozycję otrzymuje się przez działanie monoizocyjanianu alifatycznego na roztwór żywicy bis-GMA lub jej pochodnych w mieszaninie monometakrylanu glikolu trietylenowego z dimetakrylanem glikolu trietylenowego, przy czym monoizocyjanian dodaje się w stosunku stechiometrycznym wynikającym z całkowitej zawartości grup hydroksylowych.

PL 170884 B1

Sposób wytwarzania kompozycji metakrylanowej o obniżonej wodochłonności na potrzeby stomatologii

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozycji metakrylanowej o obniżonej wodochłonności na potrzeby stomatologii przez rozcieńczenie 2,2-bis[4,4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propanu (żywicy bis-GMA lub jej pochodnych) reaktywnym rozcieńczalnikiem, **znamienny tym,** że jako reaktywny rozcieńczalnik stosuje się roztwór adduktu monometakrylanu glikolu trietylenowego z diizocyjanianem alifatycznym w dimetakrylanie glikolu trietylenowego, otrzymany przez działanie diizocyjanianu alifatycznego na przedestylowany pod próżnią produkt transestryfikacji metakrylanu metylu glikolem trietylenowym, stanowiący mieszaninę monometakrylanu glikolu trietylenowego i dimetakrylanu glikolu trietylenowego.

2. Sposób wytwarzania kompozycji metakrylanowej o obniżonej wodochłonności na potrzeby stomatologii przez rozcieńczenie 2,2-bis[4,4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propanu (żywicy bis-GMA lub jej pochodnych) reaktywnym rozcieńczalnikiem, **znamienny tym,** że jako reaktywny rozcieńczalnik stosuje się roztwór adduktu monometakrylanu glikolu trietylenowego z monoizocyjanianem alifatycznym w dimetakrylanie glikolu trietylenowego, a kompozycję otrzymuje się przez działanie monoizocyjanianu alifatycznego na roztwór żywicy bis-GMA lub jej pochodnych w mieszaninie monometakrylanu glikolu trietylenowego z dimetakrylanem glikolu trietylenowego, przy czym monoizocyjanian dodaje się w stosunku stechiometrycznym wynikającym z całkowitej zawartości grup hydroksylowych.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompozycji metakrylanowej o obniżonej wodochłonności, chemoutwardzalnej lub światłoutwardzalnej, o zastosowaniu w stomatologii jako spoiwo materiału kompozytowego do rekonstrukcji twardych tkanek zęba, materiał pośredni, lak dentystyczny lub klej.

Znane są kompozycje metakrylanowe stosowane w stomatologii zachowawczej oparte o 2,2-bis[4,4(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propan, czyli tzw. żywicę bis-GMA o wzorze 1 podanym na rysunku, która jest historycznie pierwszym i do dzisiaj najpowszechniej stosowanym monomerem w tej dziedzinie, znanym z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 3066112. Grupy hydroksylowe żywicy bis-GMA powodują dobrą adhezję opartego na niej materiału do szkliwa zęba, jednak ich obecność jest też źródłem bardzo wysokiej lepkości samej żywicy. Powoduje to konieczność stosowania jej w kompozycji z tzw. reaktywnym rozcieńczalnikiem, czyli innym monomerem metakrylanowym o małej lepkości, którego obecność w kompozycji obniża jej lepkość. Najczęściej stosowanym reaktywnym rozcieńczalnikiem jest dimetakrylan glikolu trietylenowego (TEGDMA) o wzorze 2 podanym na rysunku. Innym negatywnym skutkiem obecności grup OH w bis-GMA jest dość wysoka wodochłonność utwardzonego materiału, która wg normy Amerykańskiego Towarzystwa Stomatologicznego pt. "American Dental Association Specification no 27 for Direct Filling Resins" z 1978 roku nie powinna przekraczać 0,70 mg/cm^2, a wg normy ISO 4049 pt "Dentistry - Resin-based filling materials" z 1988 roku nie powinna przekraczać 50 μ/mm^3. Znane są rozwiązania, w których stosuje się analogi żywicy bis-GMA nie zawierające grup hydroksylowych, np. tzw. żywica bis-PMA o wzorze 3 podanym na rysunku, lecz te żywice, ze względu na brak grup funkcyjnych takich, jak np. grupy hydroksylowe, wykazują gorszą adhezję do szkliwa. Lepszym znanym rozwiązaniem jest stosowanie adduktów żywicy bis-GMA z izocyjanianami, jak np. addukt z heksametylenodiizocyjanianem (bis-GMA/HMDI) o wzorze 4 podanym na rysunku, znany z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 3709866. Wiązania uretanowe

-O-CO-NH- w tych związkach, podobnie jak grupy OH w żywicy bis-GMA, zapewniają dobrą adhezję do szkliwa nie powodując przy tym wzrostu wodochłonności. Te korzystne cechy spowodowały pojawienie się nowej grupy monomerów stosowanych w stomatologii - tzw. monomerów uretanowo-metakrylanowych, z których pierwszym historycznie i najprostszym jest produkt addycji heksametylenodiizocyjanianu (HMDI) do metakrylanu hydroksyetylowego (HEMA) - addukt HEMA/HMDI o wzorze 5 podanym na rysunku, znany z opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec nr 2312559. Addycja diizocyjanianów do związków zawierających ugrupowanie metakrylanowe i grupę hydroksylową pozwala łatwo syntezować różnorodne monomery o rozbudowanych cząsteczkach, jak np. tetrametakrylan o wzorze 6 podanym na rysunku, znany z opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 2074590. Stosowanie tego typu monomerów jest korzystne ze względu na niski skurcz polimeryzacyjny, dobre własności mechaniczne i niską wodochłonność.

Dodatkowym źródłem podwyższonej wodochłonności klasycznych kompozytów opartych o żywicę bis-GMA i TEGDMA może być obecność domieszki monometakrylanu glikolu trietylenowego (TEGMMA) o wzorze 7 podanym na rysunku w TEGDMA, jeżeli TEGDMA otrzymuje się przez transestryfikację metakrylanu metylu glikolem trietylenowym. Surowy produkt tej syntezy zawiera głównie TEGDMA, a ponadto nieco TEGMMA i nieprzereagowanego glikolu trietylenowego. Podczas oczyszczania przez destylację próżniową w reakcji dysproporcjonowania jedna cząsteczka TEGDMA z jedną cząsteczką glikolu dają dwie cząsteczki TEGMMA. Tak więc, oczyszczony przez destylację próżniową produkt transestryfikacji stanowi mieszaninę TEGDMA z TEGMMA.

Sposób wytwarzania kompozycji metakrylanowej o obniżonej wodochłonności na potrzeby stomatologii według wynalazku polega na rozcieńczeniu 2,2-bis[4,4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propanu (żywicy bis-GMA lub jej pochodnych) reaktywnym rozcieńczalnikiem, przy czym jako reaktywny rozcieńczalnik stosuje się roztwór adduktu monometakrylanu glikolu trietylenowego z diizocyjanianem alifatycznym w dimetakrylanie glikolu trietylenowego, otrzymany przez działanie diizocyjanianu alifatycznego na przedestylowany pod próżnią produkt transestryfikacji metakrylanu metylu glikolem trietylenowym, stanowiący mieszaninę monometakrylanu glikolu trietylenowego i dimetakrylanu glikolu trietylenowego.

Jako pochodna żywicy bis-GMA może być zastosowany addukt bis-GMA/HMDI o wzorze 4 podanym na rysunku lub addukty z innymi izocyjanianami. Surowcem wyjściowym do otrzymywania reaktywnego rozcieńczalnika jest przedestylowany pod próżnią produkt transestryfikacji metakrylanu metylu glikolem trietylenowym, stanowiący mieszaninę monometakrylanu glikolu trietylenowego (TEGMMA) o wzorze 7 podanym na rysunku i dimetakrylanu glikolu trietylenowego (TEGDMA) o wzorze 2 podanym na rysunku. Na mieszaninę tę działa się diizocyjanianem alifatycznym, np. heksametylenodiizocyjanianem (HMDI). Dimetakrylan glikolu trietylenowego jest niereaktywny względem izocyjanianów i spełnia w tej reakcji rolę rozpuszczalnika, którego nie trzeba usuwać po syntezie, ponieważ stanowi składnik kompozycji. W wyniku tej reakcji otrzymuje się roztwór adduktu TEGMMA/HMDI o wzorze 8 podanym na rysunku w TEGDMA. Addukt ten jest dimetakrylanem - a więc monomerem zdolnym do sieciowania, zawiera wiązania uretanowe, przez co powinien cechować się dobrą adhezją do szkliwa, a ponadto cechuje się względnie dużą masą cząsteczkową, co zapewnia minimalny skurcz polimeryzacyjny. Jest to nowy monomer uretanowo-metakrylanowy, nie znany dotąd w stomatologii. Kompozycję o obniżonej wodochłonności sporządza się sposobem według wynalazku przez rozcieńczenie żywicy bis-GMA lub adduktu bis-GMA/HMDI otrzymanym roztworem adduktu TEGMMA/HMDI w TEGDMA. Kompozycja ta jest nową kompozycją monomerów uretanowo-metakrylanowych, nadającą się do sporządzania stomatologicznego kompozytowego materiału rekonstrukcyjnego o obniżonej wodochłonności.

Inny sposób wytwarzania kompozycji metakrylanowej o obniżonej wodochłonności na potrzeby stomatologii według wynalazku polega na rozcieńczeniu 2,2-bis[4,4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propanu (żywicy bis-GMA lub jej pochodnych) reaktywnym rozcieńczalnikiem, przy czym jako reaktywny rozcieńczalnik stosuje się roztwór adduktu monometakrylanu glikolu trietylenowego z monoizocyjanianem alifatycznym w dimetakrylanie

glikolu trietylenowego, a kompozycję otrzymuje się przez działanie monoizocyjanianu alifatycznego na roztwór żywicy bis-GMA lub jej pochodnych w mieszaninie monometakrylanu glikolu trietylenowego z dimetakrylanem glikolu trietylenowego, przy czym monoizocyjanian dodaje się w stosunku stechiometrycznym wynikającym z całkowitej zawartości grup hydroksylowych.

Surowcem wyjściowym do otrzymywania reaktywnego rozcieńczalnika jest przedestylowany pod próżnią produkt transestryfikacji metakrylanu metylu glikolem trietylenowym, stanowiący mieszaninę monometakrylanu glikolu trietylenowego (TEGMMA) o wzorze 7 podanym na rysunku i dimetakrylanu glikolu trietylenowego (TEGDMA) o wzorze 2 podanym na rysunku. Kompozycję o obniżonej wodochłonności sposobem według wynalazku można otrzymać przez działanie izocyjanianu n-butylowego (BuI) na roztwór żywicy bis-GMA w surowcu wyjściowym - mieszaninie TEGMMA i TEGDMA przy czym izocyjanian dodaje się ilościowo w stosunku stechiometrycznym, wynikającym z całkowitej zawartości grup hydroksylowych. Następuje wtedy reakcja monoizocyjanianu zarówno z monometakrylanem glikolu trietylenowego, jak i z bis-GMA, a niereaktywny względem izocyjanianu TEGDMA spełnia w tej reakcji rolę rozpuszczalnika, którego nie trzeba usuwać po syntezie. W rezultacie otrzymuje się kompozycję zawierającą TEGDMA, addukt TEGMMA/BuI o wzorze 9 podanym na rysunku oraz addukt bis-GMA/BuI o wzorze 10 podanym na rysunku. Jest to nowa kompozycja monomerów uretanowo-metakrylanowych, nadająca się do sporządzania stomatologicznego kompozytowego materiału rekonstrukcyjnego o obniżonej wodochłonności.

P r z y k ł a d I.

Sporządzanie reaktywnego rozcieńczalnika: w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne i wkraplacz umieszcza się 20,0 g przedestylowanego pod próżnią produktu transestryfikacji metakrylanu metylu glikolem trietylenowym zawierającego 16,8 g dimetakrylanu glikolu trietylenowego (TEGDMA) i 3,2 g monometakrylanu glikolu trietylenowego (TEGMMA) (skład obliczony na podstawie oznaczenia liczby hydroksylowej).

Dodaje się 40 mg dilaurynianu dibutylocyny jako katalizatora, całość ogrzewa na łaźni olejowej do 45°C i wkrapla w ciągu 1 godziny 1,26 g heksametylenodiizocyjanianu (HMDI). Mieszanie w tej temperaturze konytnuuje się jeszcze przez 3 godziny i pozostawia masę reakcyjną na trzy dni.

Sporządzanie kompozycji: 10 g otrzymanego jak powyżej roztworu adduktu TEGMMA/ /HMDI o wzorze 8 podanym na rysunku w dimetakrylanie glikolu trietylenowego (TEGDMA) dodaje się do 10 g ogrzanego do 60°C adduktu bis GMA/HMDI o wzorze 4 podanym na rysunku i miesza do uzyskania jednorodnego roztworu.

Sporządzanie stomatologicznego kompozytowego materiału rekonstrukcyjnego: z otrzymanej jak powyżej kompozycji metakrylanowej uciera się w agatowym młynku planetarnym dwie pasty o następującym składzie:

Pasta"A":
- 10 g kompozycji j.w.
- 26,6 g silanizowanego proszku kwarcowego o średnim uziarnieniu 11 μm
- 1,4 g krzemionki pirolitycznej "Aerosil R972"
- 0,06 g N,N-dimetylo-p-toluidyny

Pasta "B"
- 10 g kompozycji j.w.
- 26,6 g proszku kwarcowego j.w.
- 1,4 g krzemionki pirolitycznej "Aerosil R972"
- 0,16 g nadtlenku benzoilu
- 0,005 g 2,6-di-t-butylo-p-krezolu

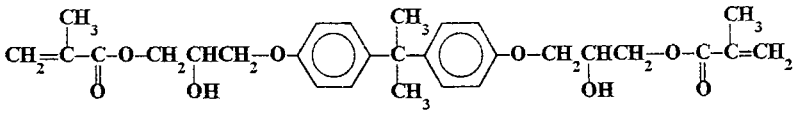
Otrzymane pasty stanowią chemoutwardzalny dwuskładnikowy materiał kompozytowy, dla którego wyznaczona wg normy ADA nr 27 wodochłonność wynosi 0,49±0,18 mg/cm^2.

P r z y k ł a d II.

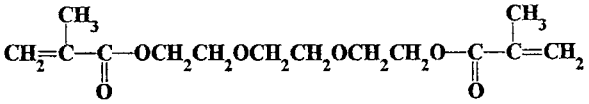
Jednoczesne sporządzanie reaktywnego rozcieńczalnika i kompozycji: w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne i wkraplacz umieszcza się 15 g żywicy bis-GMA i 15,0 g przedestylowanego pod próżnią produktu transestryfikacji metakrylanu metylu

glikolem trietylenowym zawierającego 12,6 g dimetakrylanu glikolu trietylenowego (TEGDMA) i 2,4 g monometakrylanu glikolu trietylenowego (TEGMMA) (skład obliczony na podstawie oznaczenia liczby hydroksylowej). Dodaje się 60 mg dilaurynianu dibutylocyny jako katalizatora, całość ogrzewa się na łaźni olejowej do 45°C i wkrapla w ciągu 1 godziny 5,3 g izocyjanianu n-butylowego (BuI). Mieszanie w tej temperaturze kontynuuje się jeszcze przez 3 godziny i pozostawia masę reakcyjną na trzy dni. Otrzymana kompozycja stanowi roztwór adduktów TEGMMA/BuI o wzorze 9 podanym na rysunku i bis-GMA/BuI o wzorze 10 podanym na rysunku w dimetakrylanie glikolu trietylenowego (TEGDMA).

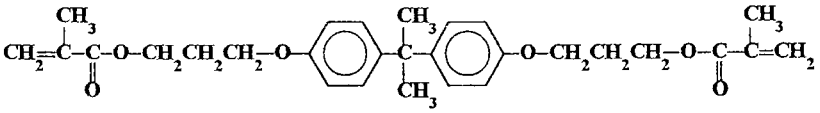
Sporządzanie stomatologicznego kompozytowego materiału rekonstrukcyjnego: z otrzymanej jak powyżej kompozycji metakrylanowej otrzymuje się materiał kompozytowy o składzie jak w przykładzie I. Wyznaczona wg normy ADA nr 27 wodochłonność wynosi 0,42±0,09 mg/cm^2.



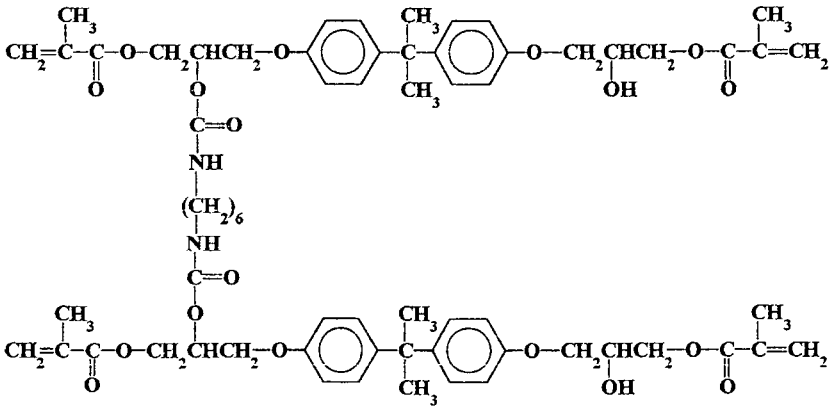
wzór 1



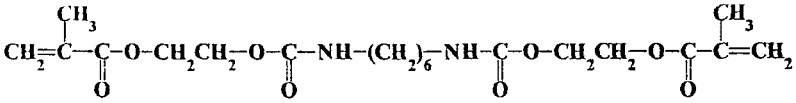
wzór 2



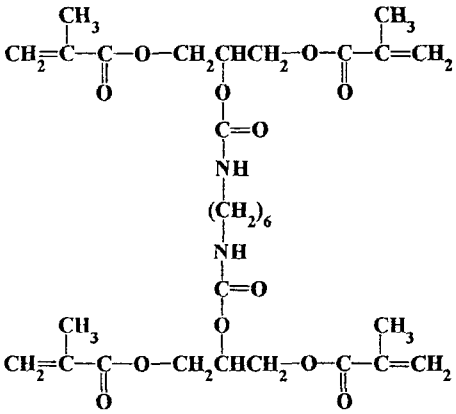
wzór 3



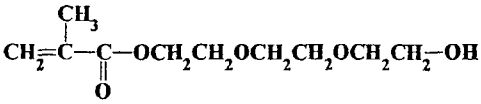
wzór 4



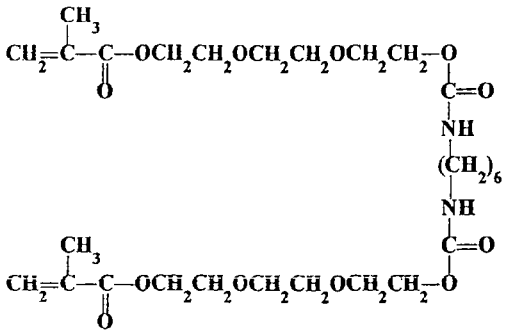
wzór 5



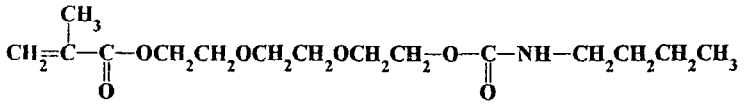
wzór 6



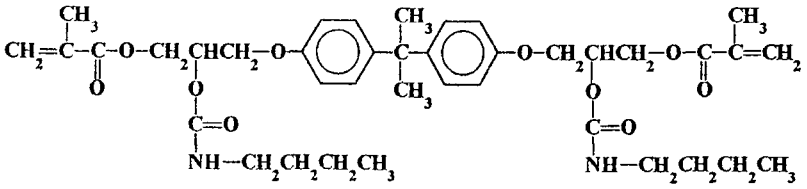
wzór 7



wzór 8



wzór 9



wzór 10

Departament Wydawnictw UP RP. Nakład 90 egz.
Cena 2,00 zł