

Warszawa, 14 kwietnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24585.

Kl. 39 b, 4/02.

Carbide and Carbon Chemicals Corporation
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

3964 37/10

Sposób otrzymywania materiału nadającego się do wytwarzania sztucznych szczęk i podobnych wyrobów dentystycznych.

Zgłoszono 15 grudnia 1933 r.

Udzielono 22 lutego 1937 r.

Pierwszeństwo: 27 grudnia 1932 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania materiału nadającego się specjalnie do wyrobu udoskonalonych wyrobów dentystycznych.

Materiał odpowiedni do wytwarzania szczęk sztucznych lub innych wyrobów dentystycznych powinien posiadać pewne ściśle określone właściwości, w zależności od warunków, w jakich szczęki sztuczne są używane, oraz od przebiegu czynności mechanicznych wykonywanych w technice dentystycznej. Dobry materiał do wyrobów dentystycznych powinien być sztywny w temperaturze właściwej jamie ustnej, to jest w temperaturze mniej więcej 36,7°C lub nieco wyższej.

Materiał ten w temperaturach zbliżonych do temperatury ciała powinien być odporny na działanie zarówno wody i soków wydzielających się w jamie ustnej, jak i na działanie słabych kwasów spotykanych we wzmiankowanych sokach, produktach spożywczych, napojach i t. d. względnie na działanie alkoholu i ługów. Materiał ten poza tym powinien być ciągliwy i posiadać znaczną wytrzymałość mechaniczną; powinien ponadto być złym przewodnikiem ciepła, lecz powinien dawać się stosować łącznie z wkładkami metalowymi, aby możliwe było przenoszenie ciepła przez tę szczękę sztuczną do tkanek jamy ustnej.

Jest rzeczą ważną, aby wyrób denty-
styczny posiadał mały współczynnik roz-
szerzalności cieplnej. Ponadto wyrób taki
powinien posiadać barwę, która nie zmie-
nia się zasadniczo pod działaniem rozpro-
szonego światła dziennego, poza tym bar-
wa ta powinna być jednakowa zarówno
przy świetle naturalnym, jak i sztucznym.
Sam materiał do wyrobów dentystycznych
powinien być bezbarwny lub prawie bez-
barwny, aby można było nadać mu pożą-
daną barwę oraz odcień i pożądaną stopień
przezroczystości lub połysk. Materiał ten
nie powinien zawierać składników draż-
niących tkanki jamy ustnej.

Materiał powyższy nie powinien zmie-
niać się w warunkach, w których przetwa-
rza się go na wzmiankowane wyroby, oraz
pod działaniem ciepła, lecz powinien da-
wać się przekształcać w takich warunkach,
jakie dają się osiągnąć z łatwością w
zwykłej pracy technika dentystycznego
przy zastosowaniu używanych powszechnie
przyrządów. Wzmiankowany materiał nie
powinien kurczyć się w znaczniejszym
stopniu podczas przekształcania i powin-
nie posiadać należytej płynności oraz zdol-
ność przywierania do rozmaitych wkładek
stosowanych w sztucznych szczękach, jak
np. usztywniających wkładek metalowych,
oraz do sztucznych zębów, bez wypaczania
się szczęki oraz bez wytwarzania w niej
naprężeń wewnętrznych. Materiał ten po-
winien być tak plastyczny, aby można by-
ło otrzymać dokładny odcisk formy, lecz
nie powinien posiadać dążności do od-
kształcania się i utraty nadanego mu
kształtu.

Okazało się, że materiałem najbardziej
odpowiadającym celowi niniejszemu jest
jedna z odmian żywicy winylowej, to jest
produkt żywicowaty otrzymywany w wy-
niku polimeryzacji pewnych związków
winylowych.

Sposób otrzymywania materiału zawie-
rającego żywicę winylową i nadającego się

do wytwarzania sztucznych szczęk i in-
nych wyrobów dentystycznych polega we-
dług wynalazku niniejszego na tym, że
polimeryzuje się chlorowcowy związek wi-
nylu i ester winylowy jednego z kwasów
alifatycznych w celu otrzymania żywicy
winylowej zawierającej 75% do 95% chlo-
rowcowego związku winylu, wydziela się tę
żywicę winylową przez częściowe osadzenie
jej z roztworu i wyciąga się ją za pomo-
cą rozpuszczalnika w celu usunięcia
rozpuszczalnych zanieczyszczeń. Następnie
żywica, z której, usunięte zostały zanieczy-
szczenia rozpuszczalne, może być rozpu-
szczona w rozpuszczalniku, takim jak ace-
ton, keton metyloizobutylovowy, keton dwu-
propylovowy lub podobny, i przefiltrowana
w celu usunięcia zanieczyszczeń nierozpu-
szczalnych, po czym żywicę osadza się z
przefiltrowanego roztworu i suszy się w ce-
lu otrzymania produktu ostatecznego.

Żywice winylowe mogą być otrzymywa-
ne przez polimeryzację rozmaitych estrów
winylowych, lecz okazało się, że żywice
otrzymywane w wyniku łącznej polimery-
zacji, to jest polimeryzacji zmieszanych
ze sobą dwóch lub większej liczby estrów
winylowych, znacznie różnią się od poli-
merów poszczególnych estrów winylowych
i są od nich znacznie lepsze. Specjalnie
użyteczne są żywice otrzymane w wyniku
łącznej polimeryzacji chlorowcowego
związku winylowego, np. chlorku winylu,
i winylowego estru kwasu tłuszczowego,
np. octanu winylu, propionianu winylu, bu-
tyranu winylu i t. d., zawierające 75 —
95% wagowych chlorowcowego związku
winylu.

Z pomiędzy całego szeregu takich żywic
najlepsze są jednak, jak się okazało, żywi-
ce otrzymywane w wyniku łącznej polime-
ryzacji mieszaniny zawierającej 84 — 90%
wagowych chlorku winylu, zwłaszcza zaś
zawierającej mniej więcej 87% chlorku
winylu. Żywice te mogą być otrzymywane
przez polimeryzację związków winylowych

w temperaturze poniżej 60°C, najlepiej poniżej 40°C, przy użyciu niewielkiej ilości katalizatora oraz ewentualnie w obecności rozpuszczalników lub innych cieczy. Odpowiednie katalizatory stanowią nadtlenki związków organicznych, np. nadtlenek dwubenzoylowy oraz nadtlenek acetylobenzoylowy. W razie użycia przy tym cieczy należy stosować ciecz, które nie rozpuszczają wcale lub rozpuszczają żywice winylowe bardzo nieznacznie, przy czym należy stosować jak najmniejszą ilość tych cieczy.

Żywice winylowe otrzymywane normalnie w wyniku łącznej polimeryzacji np. chlorku winylu i octanu winylu zawierają mieszaninę polimerów o różnym skupieniu cząsteczkowym. Polimery winylu o małym ciężarze cząsteczkowym posiadają niskie i ostro uwydatniające się punkty topnienia i są bardziej zbliżone swą budową fizyczną do ciał krystalicznych, niż polimery winylu o większym ciężarze cząsteczkowym, które mogą nawet wcale nie dać się roztopić bez rozkładu lub nie wykazują wyraźnie zaznaczających się punktów topnienia. Polimery winylu o mniejszym ciężarze cząsteczkowym są mniej odporne na działanie ciepła i światła od polimerów winylu o większym ciężarze cząsteczkowym. W tych zwykłych produktach polimeryzacji oprócz żywic winylowych o różnym ciężarze cząsteczkowym znajdują się zwykle niewielkie ilości zanieczyszczeń oraz nie spolimeryzowanych związków winylowych. Nie spolimeryzowany octan winylu, na przykład, drażni tkanki jamy ustnej, a w zetknięciu z substancjami zasadowymi zmienia swą barwę przybierając rozmaite odcienie od barwy jaskrawo żółtej aż do czerwonej.

Wobec tego w celu otrzymania żywicy, nadającej się do użycia jej do wyrobów dentystycznych, ze zwykłego produktu łącznej polimeryzacji zawierającego polimery o różnym ciężarze cząsteczkowym,

nie spolimeryzowane estry winylowe oraz inne zanieczyszczenia, należy stosować specjalne sposoby oczyszczania tego produktu polegające na stosowaniu naczyń i sprzętu nie zawierającego żelaza oraz na wielokrotnym osadzaniu żywicy z roztworu w celu oddzielenia od niej nie spolimeryzowanych związków i żywic o małym ciężarze cząsteczkowym oraz otrzymania tak oczyszczonej żywicy w jej ostatecznej postaci. Oczyszczanie to najlepiej jest skutecznie przeprowadzić przez kilkakrotne ługowanie i rozpuszczanie, a następnie osadzanie żywicy traktując ją w temperaturze pokojowej chemicznie czystym toluenem w celu usunięcia rozpuszczających się w toluenie polimerów o małym ciężarze cząsteczkowym i polimerów mało odpornych na działanie wody oraz w celu usunięcia wszelkich innych zanieczyszczeń. Oczyszczanie to może być skutecznie przeprowadzane w dowolny sposób polegający jednak na całkowitym lub częściowym strącaniu żywicy z roztworu, na traktowaniu jej specjalnym rozpuszczalnikiem rozpuszczającym tylko zanieczyszczenia oraz na filtrowaniu roztworu tak potraktowanej uprzednio żywicy w celu oddzielenia jej od zanieczyszczeń nierozpuszczalnych. Jako taki rozpuszczalnik należy stosować rozpuszczalnik, który nie rozpuszcza większości żywic (np. toluen, ksylen oraz mieszaniny rozpuszczalników, np. mieszaninę wody z acetonem, izopropanolu z acetonem i t. d. Okazało się, że w ten sposób można otrzymywać produkt bardzo jednorodny. Produkt ten posiada znaczną wytrzymałość mechaniczną i, co jest rzeczą bardzo ważną, nie poddaje się odkształcaniu mechanicznemu.

Ponieważ tak oczyszczona żywica nie zawiera polimerów o małym ciężarze cząsteczkowym oraz polimerów mało odpornych na działanie wody, posiada ona odpowiednio większą wytrzymałość mechaniczną i nie wykazuje dążności do kruszenia się z biegiem czasu. Kruchość tę może

powodować w niektórych odmianach żywicy winylowej obecność w niej nie spolimeryzowanych estrów winylowych. Na przykład octan winylu (w jego jednocząsteczkowej postaci) rozpuszcza żywicę, przy czym jego obecność w żywicy w tej postaci nie daje się zauważyć, z biegiem czasu jednak octan ten polimeryzuje się i powoduje, że żywica nabiera właściwości kruszenia się.

Produkt polimeryzacji otrzymuje się zwykle w postaci roztworu żywicy winylowej, np. w acetonie. Roztwór ten poddaje się następnie specjalnemu traktowaniu w celu otrzymania żywicy oczyszczonej, jednorodnej zasadniczo w swej masie i stanowiącej podstawowy składnik materiału używanego do wytwarzania wyrobów dentystycznych. Zabiegi stosowane przy tym są nadzwyczaj ważne i polegają zasadniczo na wielokrotnym całkowitym lub częściowym strącaniu i ponownym rozpuszczaniu żywicy w celu oczyszczenia jej od zanieczyszczeń dających się łatwiej usuwać, jak np. od nie spolimeryzowanych związków winylowych oraz pewnych zanieczyszczeń pochodzenia nieorganicznego. Żwicę winylową traktuje się następnie rozpuszczalnikami, np. toluenem, który nie rozpuszcza w znaczniejszym stopniu pożądaných składników żywicy, którą osadza się następnie i przepłukuje. Żywica ta może być również rozpuszczona przed traktowaniem lub po jej traktowaniu wzmiankowanym rozpuszczalnikiem, po czym roztwór filtruje się w celu oddzielenia od żywicy polimerów o małym ciężarze cząsteczkowym, składników mało odpornych na działanie wody oraz zanieczyszczeń nierozpuszczalnych. Przy częściowym (frakcjonowanym) strącaniu żywicy z roztworu jest rzeczą bardzo ważną uregulowanie tego osadzania się tak, aby otrzymać raczej żel lub substancję półstałą niż normalny osad żywicy, z wyjątkiem oczywiście zabiegu ostatecznego strącania z roztworu oczyszczonej już żywicy podle-

gającej następnie tylko wysuszeniu. Ostrożność ta jest niezbędna w celu zapobieżenia mechanicznemu wydzieleniu się wraz z żywicą zanieczyszczeń, które w innych warunkach pozostawałyby w roztworze, oraz w celu zapobieżenia osadzaniu się odmian żywicy łatwiej rozpuszczających się lub posiadających mniejszy ciężar cząsteczkowy. W celu łatwiejszego osiągnięcia wzmiankowanych powyżej wyników korzystne jest zastosowanie, jako czynnika strącającego z roztworu wzmiankowane zanieczyszczenia, takiej substancji, która jest jednocześnie czynnikiem rozpuszczającym żywicę.

Podane poniżej przykłady wyjaśniają sposoby otrzymywania materiału według wynalazku niniejszego nadającego się do wytwarzania z niego wyrobów dentystycznych.

Przykład I. Octan winylu oraz chlorek winylu zostały spolimeryzowane w obecności acetonu oraz nadtlenku dwubenzoylowego (jako katalizatora), przy czym otrzymano roztwór żywicy w acetonie zawierający 100 części wagowych żywicy w 300 częściach wagowych acetonu. Żywica ta zawierała mniej więcej 85% wagowych chlorku winylu. Następnie do roztworu tego dodano izopropanolu aż do skoaagulowania się cząstek żywicy, czyli „wyziarnienia” się żywicy i osadzenia się mułowatego żelu. Na zabieg ten zużyto około 90 części wagowych alkoholu. Ciecz następnie zlano ostrożnie z żelu (dekantując) i żel rozpuszczono w 100 częściach wagowych acetonu. Takie strącanie i ponowne rozpuszczanie żelu powtórzono 5 razy. Za każdym razem używano 100 części wagowych acetonu do ponownego rozpuszczania żelu, a ilość izopropanolu użytego do strącania żelu wynosiła kolejno 40,60, 30,50 i 50 części wagowych.

Po ostatnim z kolei strąceniu żelu i zlaniu zeń cieczy (przez dekantację) do żelu dodano 300 części wagowych acetonu w celu otrzymania jednorodnego roztworu

żywicy, który następnie przefiltrowano. Do filtrowania mogą być zastosowane rozmaite substancje ułatwiające filtrowanie, np. rozmaite odmiany dwutlenku krzemu lub inne sproszkowane substancje pochodzenia mineralnego.

Żywica otrzymana w ten sposób może być używana jako produkt gotowy lub też może być poddana dalszemu oczyszczaniu polegającemu na ługowaniu jej odpowiednimi rozpuszczalnikami. (W następnym przykładzie opisane będzie ługowanie żywicy za pomocą toluenu).

Jeżeli żywica (po przefiltrowaniu jej roztworu) ma być używana następnie jako produkt gotowy (bez dodatkowego ługowania), to żywicę tę strąca się z roztworu, przepłukuje wodą w celu usunięcia z niej czynnika zastosowanego do strącenia żywicy i suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 45° — 50°C aż do uzyskania zawartości substancji stałych wynoszącej 95%. Następnie suszy się ją w suszarce powietrznej (zwykłej) w temperaturze 45° — 50°C aż do osiągnięcia zawartości substancji stałych = 99%, po czym żywica jest gotowa do użytku.

Przykład II. Roztwór żywicy otrzymany w sposób, opisany w przykładzie I, i składający się ze 100 części wagowych żywicy winylowej rozpuszczonych w 400 częściach wagowych acetonu potraktowano następnie mieszaniną acetonu i wody zawierającą 30% wody i dodawaną powoli do roztworu żywicy. Mieszaniny tej dodaje się w ilości wystarczającej do spowodowania utworzenia się i wydzielenia żelu mułowatego; w danym przypadku ilość ta wynosiła 30 części wagowych. Następnie ciecz zlano z żelu (dekantując) i dodano do nich 175 części wagowych acetonu w celu ponownego rozpuszczenia żelu. Żywicę strącano ponownie i ponownie rozpuszczano dokładnie w ten sam sposób jeszcze trzy razy. Po ostatnim dodaniu acetonu w celu rozpuszczenia żelu żywicę strącono z roz-

tworu przez rozcieńczenie tego roztworu dodając do niego 90 części wagowych mieszaniny izopropanolu i acetonu zawierającej 10% acetonu, po czym dodano powoli 60 części wagowych izopropanolu. Strąconą żywicę przepłukano 120 częściami wagowymi izopropanolu w celu usunięcia resztek wody oraz przeważnej części acetonu, po czym żywica jest już przygotowana do traktowania jej toluenem.

Następnie do żywicy dodano 350 części wagowych toluenu i mieszaninę tę mieszano w ciągu 2 godzin. Doświadczenie wykazało, że żywica została w znacznym stopniu rozpuszczona w toluenie wskutek obecności w mieszaninie niewielkiej pozostałości acetonu. Błąd ten naprawiono dodając 60 części wagowych izopropanolu w celu strącenia żywicy, po czym wlano wszystkie te ciecze otrzymując gęsty żel. Żel ten ługowano następnie dwukrotnie mieszając go w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny za każdym razem ze 100 względnie 150 częściami wagowymi toluenu. Po wyługowaniu żywicę przepłukano dwukrotnie izopropanolem w celu usunięcia toluenu, następnie rozpuszczono ją w 300 częściach wagowych acetonu i roztwór ten przefiltrowano. Z roztworu tego strącono żywicę przez dodanie izopropanolu, przepłukano ją izopropanolem oraz wodą i wysuszono, jak opisano w przykładzie I.

Oczyszczona i wyługowana żywica otrzymana sposobami opisanymi w przykładach I i II jest ciągliwa, prawie bezbarwna i przezroczysta; nadaje się ona do wykonywania z niej wyrobów dentystycznych najwyższego gatunku (po nadaniu jej koloru, połysku i odpowiednich kształtów).

Żywice winylowe inne, niż opisane w powyższych przykładach, mogą być traktowane zasadniczo w taki sam sposób.

Najlepsze nawet gatunki żywicy winylowych używanych dotychczas do rozmaitych innych celów nie nadawały się, praktycznie biorąc, do przerabiania ich na wy-

roby dentystyczne bez uprzedniego oczyszczenia ich w sposób podobny do opisanego powyżej; wszelkie zaś próby wykonywania wyrobów dentystycznych (nadających się do użytku) z nieoczyszczonych i niewyługowanych żywic winylowych nie dawały żadnych wyników pomyślnych.

Żywice według wynalazku niniejszego nie zawierają składników nie spolimeryzowanych, polimerów o małym ciężarze cząsteczkowym, polimerów rozpuszczających się w toluenie, pozostałości katalizatorów, zanieczyszczeń metalowych i t. d.

Żywice winylowe według wynalazku niniejszego odznaczają się swą ciągliwością; odpornością na działanie sił odkształcających; małą chłonnością wody; złym przewodzeniem ciepła; plastycznością podczas formowania i zdolnością przywierania do wkładek; odpornością na działanie ciepła i zimna; obojętnością pod względem chemicznym oraz połyskliwością.

Żywica winylowa, jako podstawowy składnik materiału do wyrobów dentystycznych, może być uczyniona jeszcze bardziej odporną na działanie światła i ciepła przez dodanie do niej obojętnego stearynianu wapnia lub mieszaniny obojętnego stearynianu wapnia z woskiem, np. z woskiem karnauba; domieszka ta ma za zadanie nadanie żywicy większej odporności oraz zwiększenie jej plastyczności przy formowaniu. W razie potrzeby zwiększenia odporności żywicy na działanie ciepła, nadaje się odczyn alkaliczny domieszcze zwiększającej tę odporność przez dodanie do niej wodorotlenku wapnia.

W celu nadania żywicy winylowej pożądanego stopnia plastyczności względnie pożądaney temperatury topnienia mogą być dodawane do niej najrozmaitsze substancje, jak to chlorowane pochodne dwufenylowe, chlorowany naftalen, etylan abietynowy, żywice naturalne, spolimeryzowane żywice aldehydowe, polimery estrów glikolowych i t. d.

Przez dodanie związków naftalenu z chlorem powoduje się zwiększenie twardości żywicy, zmniejsza się jej współczynnik tarcia oraz zwiększa jej odporność na działanie światła.

W niektórych przypadkach pożądanę jest dodanie do żywicy niewielkiej ilości sproszkowanego dwutlenku krzemu lub innej obojętnej, przezroczystej lub przeświecającej substancji napełniającej, co ma na celu zwiększenie twardości zewnętrznej warstwy wyrobu dentystycznego. Domieszka takiej substancji napełniającej nie powinna być zasadniczo większa od 5 — 10% (w przybliżeniu na wagę) żywicy winylowej.

Barwa wyrobu dentystycznego jest szczególnie ważną jego cechą znamioną. Materiał wytworzony według wynalazku niniejszego jest bardzo jasny i błyszczący, dzięki czemu można osiągnąć pożądanę odcienie wszelkich barw oraz wszelkie pożądanę stopnie połysku i przezroczystości wyrobu. Jako pigmentu zmniejszającego przezroczystość żywicy najlepiej jest użyć chemicznie czystego tlenku tytanu. W celu nadania żywicy pożądaney barwy mogą być dodawane do niej najrozmaitsze barwniki, jak np. czerwień litolowa, toluidyna, zasadowa rodamina B, zasadowy żółty barwnik chinolinowy i t. d. Najlepiej jest stosować barwniki nie rozpuszczające się w wodzie, lecz w razie potrzeby mogą być użyte również i takie barwniki.

Wyroby dentystyczne wykonane z materiałów wytworzonych według wynalazku niniejszego nie ulegają zasadniczo działaniu rozproszonego światła dziennego; właściwość ta umożliwia zachowywanie przez wyroby dentystyczne dowolnych, nadanych im odcieni zabarwień.

Na żywice winylowe wytworzone sposobem według wynalazku niniejszego nie działają wcale: parafina, składniki ropy naftowej, trójetanoloamina, terpentyna oraz woda, wskutek czego substancje te

mogą być stosowane jako ośrodki, w których ogrzewa się materiał w autoklawach dentystycznych. Wyroby dentystyczne wykonane z żywicy winylowej mogą być wielokrotnie przekształcane podczas normalnej naprawy tych wyrobów. Materiał ten posiada w odpowiedniej temperaturze taką plastyczność, iż wyroby wykonane z tego materiału mogą być naprawiane bez potrzeby przemodelowywania całego wyrobu; np. ząb sztuczny może być usunięty z takiej szczęki za pomocą odpowiedniego narzędzia dentystycznego i zastąpiony nowym zębem, przy czym może być dodana pewna ilość tego materiału i stopiona z całością wyrobu za pomocą rozgrzanego narzędzia. W razie życzenia zamiast ogrzewania wyrobów w autoklawach z zastosowaniem cieczy można stosować również modelowanie „na sucho”, stosowane zwykle przy wytwarzaniu wyrobów z materiałów plastycznych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania materiału nadającego się do wytwarzania sztucznych szczęk i podobnych wyrobów dentystycznych, znamieny tym, że polimeryzuje się chlorowcowy związek winylowy i ester winylowy kwasu tłuszczowego w celu wytworzenia żywicy winylowej zawierającej od

około 75% do około 95% chlorowcowego związku winylu, po czym tak wytworzoną żywicę winylową strąca się z roztworu i wyciąga odpowiednim rozpuszczalnikiem w celu usunięcia rozpuszczalnych zanieczyszczeń, następnie roztwór żywicy filtruje się i wreszcie strąca się żywicę winylową z przefiltrowanego roztworu i suszy się strąconą żywicę.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że wytwarza się żywicę winylową zawierającą 84% — 90% chlorowcowego związku winylowego.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tym, że jako chlorowcowy związek winylu stosuje się chlorek winylu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że jako ester winylowy stosuje się octan winylu.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że do wysuszonej żywicy winylowej wprowadza się substancje stabilizujące oraz substancje nadające jej mniejszą przezroczystość lub barwniki.

Carbide and Carbon Chemicals
Corporation.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.