

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245057 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434582**

(22) Data zgłoszenia: **2020.07.07**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.01.10 BUP 02/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.04.29 WUP 18/2024**

(51) MKP:

C08F 220/36 (2006.01)

A61K 6/887 (2020.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

IZABELA BARSZCZEWSKA-RYBAREK,

Zabrze, PL

MARTA CHRÓSZCZ, Marklowice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

**Żywica uretanowo-dimetakrylanowa o właściwościach antybakteryjnych, do spoiw
stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych oraz sposób jej
otrzymywania**

PL 245057 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest żywica uretanowo-dimetakrylanowa, o potencjalnych właściwościach antybakteryjnych, zwłaszcza do spoiw stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych oraz sposób jej otrzymywania. Żywica ma zastosowanie w stomatologii, jako dodatek do spoiw stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych, nadający im potencjalne właściwości antybakteryjne.

Z dokumentu E. Pawłowska, K. Loba, J. Błasiak, J. Szczepańska, *Właściwości i ryzyko stosowania metakrylanu bisfenolu A i dimetakrylanu uretanu – podstawowych monomerów kompozytów stomatologicznych*, Dental and Medical Problems, 2009, 46 (4), strony 477–485 znane są stomatologiczne kompozytowe materiały rekonstrukcyjne na bazie dimetakrylanów. Do najczęściej stosowanych, w spoiwach stomatologicznych materiałów rekonstrukcyjnych, monomerów dimetakrylanowych należą: 2,2-bis[4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenylo]propan – żywica Bis-GMA (wzór 1), opisana w dokumencie patentowym R.L. Bowen, *Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and binder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidyl acrylate*, Stany Zjednoczone, Opis patentowy: US3066112A, 27.11.1962, żywica Bis-EMA (wzór 2), będąca etoksylovaną pochodną Bis-GMA, znana z dokumentu J. Dumer, K. Schrickel, D. C. Watts, N. Ilie, *Determination of homologous distributions of bis EMA dimethacrylates in bulk-fill resin-composites by GC-MS*, Dental Materials, 2015, 31 (4), strony 473–480, DOI:10.1016/j.dental.2015.02.006, oraz żywica uretanowo-dimetakrylanowa (UDMA) – 1,6-bis(metakryloiloksy-2-etoksykarbonyloamino)-2,2,4-trimetyloheksan, opisana w dokumencie O. Polydorou, A. König, E. Hellwig, K. Kümmerer, *Urethane Dimethacrylate: A Molecule That May Cause Confusion in Dental Research*, Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials, 2009, 91B (1), strony 1–4, DOI:10.1002/jbm.b.31383 (wzór 3). Ze względu na wysoką lepkość żywic dimetakrylanowych, konieczne jest ich stosowanie w formie kompozycji z monomerem rozcieńczającym, którym zazwyczaj jest dimetakrylan glikolu trietylenowego TEGDMA (wzór 4). Z dokumentu E. Dursun, H. Fron-Chabouis, J.P. Attal, A. Raskin, *Bisphenol A Release: Survey of the Composition of Dental Composite*, The Open Dentistry Journal, 2016, 10, strony 446–453, DOI:10.2174/1874210601610010446 wiadomo, że obecnie prawie 75% spoiw stomatologicznych bazuje na żywicy Bis-GMA, a 33% bazuje na mieszaninie żywic Bis-GMA i UDMA. Monomery dimetakrylanowe wiodą prym w grupie monomerów stomatologicznych, ze względu na ich dobre właściwości wytrzymałościowe i estetyczne. Jednakże, kompozycje przygotowane z ich udziałem charakteryzują się znacznym skurczem polimeryzacyjnym, co prowadzi do powstawania nieszczelności brzeżnych pomiędzy miejscem rekonstrukcji a sąsiadującymi z nim tkankami, co zostało opisane w dokumencie S. R. Schricker, *Composite resin polymerization and relevant parameters W: Orthodontic Applications of Biomaterials*, Wydawnictwo Woodhead, 2017, strony 153–170, DOI:10.1016/B978-0-08-100383-1.00009-6. Nieszczelności te są miejscem gromadzenia się bakterii występujących w jamie ustnej, co prowadzi do powstawania próchnicy wtórnej i jest uważane za jeden głównych powodów niepowodzenia zabiegów rekonstrukcji zębów, co zostało przytoczone w dokumencie M. Bernardo, H. Luis, M. D. Martin, B. G. Leroux, T. Rue, J. Leitao, T. A. DeRouen, *Survival and reasons for failure of amalgam versus composite posteriori restorations placed in a randomized clinical trial*, The Journal of the American Dental Association, 2007, 138, strony 775–783, DOI:10.14219/jada.archive.2007.0265.

W celu ograniczenia powstawania infekcji bakteryjnych, materiały stomatologiczne wzbogaca się związkami posiadającymi właściwości antybakteryjne. Ze stanu techniki znane są modyfikacje materiałów stomatologicznych polegające na zarówno fizycznym jak i chemicznym wprowadzeniu w ich matrycę nanocząstek srebra, cząsteczek chlorheksydyny, jej pochodnych oraz związków monomerycznych o właściwościach biobójczych.

Z dokumentu niepatentowego J. Mattos Corrêa, M. Mori, H. Lajas Sanches, A. Dibo da Cruz, E. Poiate Jr., I.A. Poiate, *Silver Nanoparticles in Dental Biomaterials*, International Journal of Biomaterials, 2015, ID:485275, DOI:10.1155/2015/485275 wiadomo, że nanocząstki srebra są obecnie często wprowadzane do spoiw stomatologicznych materiałów kompozytowych, materiałów endodontycznych, żywic akrylowych oraz implantów w celu nadania im właściwości biobójczych. Nanocząstki srebra wykazują działanie biobójcze przeciwko bakteriom i grzybom występującym w jamie ustnej, takim jak: *S. mutans*, *C. albicans*, *P. aeruginosa*, *E. faecalis* oraz *S. aureus*. Cząstki nanosrebra charakteryzują się również brakiem toksyczności w stosunku do komórek zwierzęcych, co niweluje ryzyko ich stosowania w organizmach ludzkich.

Z dokumentu patentowego K. Ohyoung, M. Oh, J. Lee, D. Choi, *Dental Composite Materials Using Nanosilver*, Korea Południowa, Opis patentowy: KR100591990B1, 21.06.2006 znane są spoiwa stomatologicznych materiałów kompozytowych zawierające cząstki nanosrebra o rozmiarach od 0,001 μm do 0,1 μm . Na skutek fizycznego rozproszenia cząstek srebra w matrycy polimerowej, składającej się z żywicy Bis-GMA, TEGDMA, Bis-EMA, nieorganicznych wypełniaczy (glinokrzemian baru, amorficzna krzemionka) zwiększono aktywność antybakteryjną kompozytu, hamując wzrost bakterii na powierzchni materiału. Zauważono również, że nanocząstki srebra były sukcesywnie wymywane ze struktury materiału.

Z amerykańskiego opisu patentowego US4496322A University of Toronto Innovations Foundation, *Benzoin antimicrobial dental varnishes*, H. J. Sandham, T. E. Balanyk, Stany Zjednoczone, znane są lakiery stomatologiczne zawierające octanową pochodną chlorheksydyny, których celem jest zapobieganie infekcjom występującym w jamie ustnej. Lakiery te, po nałożeniu na powierzchnię zęba, przybierają formę bezbarwnej, przezroczystej powłoki, posiadającej działanie antybakteryjne względem bakterii *S. mutans*. Lakiery te charakteryzują się jednak dużą wymywalnością chlorheksydyny, przez co ich działanie antybakteryjne utrzymuje się jedynie przez kilka dni.

Ponadto z innego europejskiego opisu EP0951893A3 znane są kompozycje Warner Mannschedel, *Antibakteriell wirksames Mittel zum Füllen von Wurzelkanalen und Herstellungsverfahren*, gdzie chlorheksydyna została również wprowadzona do kompozycji stomatologicznych, służących do wypełniania kanałów zębowych.

Z dokumentu niepatentowego D. Leung, D. A. Spratt, J. Pratten, K. Gulabivala, N. J. Mordan, A. M. Young, *Chlorhexidine-releasing methacrylate dental composite materials*, *Biomaterials*, 2005, 26, strony 7145–7153, DOI:10.1016/j.biomaterials.2005.05.014 również znane są spoiwa stomatologicznych materiałów kompozytowych wzbogacone chlorheksydyną, wykazujące działanie antybakteryjne. Jednakże, spoiwa te charakteryzują się zwiększoną wodorozpuszczalnością oraz uwalnianiem chlorheksydyny, co w rezultacie skutkuje pogorszeniem ich właściwości wytrzymałościowych na etapie użytkowania oraz krótkotrwałymi właściwościami antybakteryjnymi.

Drugim trendem w dziedzinie bioaktywnych stomatologicznych materiałów rekonstrukcyjnych jest opracowanie monomerów o właściwościach antybakteryjnych, które dzięki obecności wiązań podwójnych będą mogły zostać chemicznie związane z matrycą tych materiałów, na drodze reakcji polimeryzacji. Najbardziej obiecującymi biobójczymi materiałami polimerowymi są związki zawierające czwartorzędowe ugrupowanie amoniowe (wzór 5).

Z dokumentu S. Imazato, R. R. B. Russell, J. F. McCabe, *Antibacterial activity of MDPB polymer incorporated in dental resin*, *Journal of Dentistry*, 1995, 23 (3), strony 177–181, DOI:10.1016/0300-5712(95)93576-N znany jest związek o właściwościach antybakteryjnych, zawierający ugrupowanie metakrylanowe: bromek 11-(metakryloksy)dodecylpirydyniowy (MDPB) (wzór 6). Związek ten, wprowadzony do spoiw stomatologicznych wzbogaca je o właściwości antybakteryjne przeciwko bakteriom z gatunku *Streptococcus* występującym w jamie ustnej, a dodatkowo jego działanie jest długotrwałe ze względu na chemiczne związanie z matrycą spoiwa stomatologicznego.

W dokumencie L. Huang, Y. Xiao, X. Xing, F. Li, S. Ma, L. Qi, J. Chen, *Antibacterial activity and cytotoxicity of two novel crosslinking antibacterial monomers on oral pathogens*, *Archives of Oral Biology*, 2011, 56, strony 367–373, DOI:10.1016/j.archoralbio.2010.10.011, opisane zostały polimerowe czwartorzędowe związki amoniowe zawierające dwa ugrupowania metakrylanowe: bromek bis[2-(metakryloksy)etylo]dodecylometyloamoniowy (MAE-DB) (wzór 7) oraz bromek bis[2-(metakryloksy)etylo]heksadecylometyloamoniowy (MAE-HB) (wzór 8). Związki te zostały opracowane w celu przezwyciężenia problemów, wynikających ze stosowania wspomnianych wcześniej związków biobójczych, takich jak nanocząstki srebra i chlorheksydyna. Jednym z problemów związanych z fizycznym wprowadzaniem związków antybakteryjnych w matrycę materiału stomatologicznego, jest fakt, że związki te nie są trwale związane ze spoiwem materiału stomatologicznego, przez co są sukcesywnie wymywane z matrycy materiału stomatologicznego. Zaobserwowano, że wymywanie tych cząstek skutkuje ograniczaniem właściwości antybakteryjnych materiałów kompozytowych oraz pogorszeniem ich właściwości mechanicznych. W przeciwieństwie do związków antybakteryjnych fizycznie rozpraszanych w spoiwach stomatologicznych materiałów rekonstrukcyjnych, monomeryczne związki antybakteryjne są trwale związane ze spoiwem tych materiałów, ponieważ wprowadzane są do nich na drodze polimeryzacji. Trwałe związanie tych związków z matrycą kompozytową skutkuje długotrwałymi właściwościami antybakteryjnymi. Pojawia się jednak problem, związany ze stosowaniem związków monomerycznych zawierających jedno ugrupowanie metakrylanowe. Niedoskonałością wynikają-

cą z ich stosowania jest fakt, że ilość tych monomerów jaka może zostać wprowadzona w matrycę polimerową jest ograniczona. Ze względu na zawartość jednego ugrupowania metakrylowego, wprowadzenie tych związków w matrycę materiałów stomatologicznych, która zawiera głównie monomery dimetakrylanowe, skutkuje mniejszym stopniem usieciowania na etapie polimeryzacji oraz pogorszeniem właściwości mechanicznych kompozytu. Ponieważ zawierają one jedynie jedno ugrupowanie metakrylanowe, prawdopodobieństwo ich wbudowania się w matrycę polimerową kompozytu jest mniejsze niż w przypadku dimetakrylanów. Zwiększa to również prawdopodobieństwo uwalniania cząsteczek tych monomerów w formie tzw. monomeru resztkowego, co negatywnie wpływa na właściwości zarówno mechaniczne, jak i antybakteryjne kompozytu. Jak wiadomo z dokumentu N. Ebi, S. Imazato, Y. Noiri, S. Ebisu, *Inhibitory effects of resin composite containing bactericide-immobilized filler on plaque accumulation*, Dental Materials, 2001, 17 (6), strony 485–491, DOI:10.1016/s0109-5641(01)00006-9 maksymalna ilość bromku 11-(metakryloksy)dodecylpirydyniowego (MDPB) w matrycy stomatologicznego materiału rekonstrukcyjnego, zapewniająca niewymywanie się jego cząsteczek, wynosiła zaledwie 0,4% wagowych. Tak mała ilość związku antybakteryjnego w matrycy polimerowej spowodowała, że spoiwo wykazywało znikome właściwości antybakteryjne. Monomery, takie jak bromek bis[2-(metakryloksy)etylo]dodecylometyloamoniowy (MAE-DB) oraz bromek bis [2-(metakryloksy)etylo]heksadecylometyloamoniowy (MAE-HB) opisane w dokumencie L. Huang, Y. Xiao, X. Xing, F. Li, S. Ma, L. Qi, J. Chen, *Antibacterial activity and cytotoxicity of two novel crosslinking antibacterial monomers on oral pathogens*, Archives of Oral Biology, 2011, 56, strony 367–373, DOI:10.1016/j.archoralbio.2010.10.011 wykazywały silne działanie antybakteryjne przeciwko ośmiu szczepom bakterii występujących w jamie ustnej: *S. mutans*, *A. viscosus*, *L. acidophilus*, *S. aureus*, *S. sanguinis*, *P. gingivalis*, *P. melaninogenica* oraz *E. faecalis*. Dodatkowo, ich właściwości antybakteryjne były lepsze w porównaniu do właściwości biobójczych wspomnianej wcześniej chlorheksydyny.

Z literatury znane są również antybakteryjne monomery dimetakrylanowe zawierające cztery wiązania uretanowe oraz jedną czwartorzędową grupę amoniową. Żywice te zostały opisane w dokumencie X. Liang, Q. Huang, F. Liu, J. He, Z. Lin, *Synthesis of novel antibacterial monomers (UDMQA) and their potential application in dental resin*, Journal of Applied Polymer Science, 2013, DOI:10.1002/app.39113. Zostały one otrzymane przy użyciu N-metylodietanoloaminy, diizocyjanianu izoformu oraz bromków alkilu, zawierających 12, 14, 16 i 18 atomów węgla (wzór 9). Otrzymane monomery charakteryzują się dobrymi właściwościami antybakteryjnymi. Jednakże, właściwości mechaniczne ich polimerów, w porównaniu z właściwościami typowych spoiw stomatologicznych materiałów rekonstrukcyjnych są gorsze, przez co niemożliwe jest ich stosowanie jako samodzielne matryce polimerowe. Żywica otrzymana z bromku alkilu zawierającego 12 atomów węgla charakteryzuje się najlepszymi parametrami mechanicznymi, jak i zadowalającymi właściwościami bakteriobójczymi, dlatego została zastosowana jako zamiennik Bis-GMA w standardowych matrycach materiałów stomatologicznych, co zostało opisane w dokumencie Q. Huang, Z. Lin, X. Liang, F. Liu, J. He, *Preparation and Characterization of Antibacterial Dental Resin with UDMQA-12*, Advances in Polymer Technology, 2014, 33 (2), DOI:10.1002/adv.21395. Żywica o wzorze 10 została wprowadzona do matryc stomatologicznych w ilości od 10% wagowych do 40% wagowych, zastępując 2,2-bis[4-(2-hydroksy-3-metakryloiloksypropoksy)fenilo]propan (Bis-GMA). Okazało się, że właściwości antybakteryjne wykazują jedynie kompozycje zawierające 30% wagowych i 40% wagowych żywicy o wzorze 10, jednakże ich właściwości mechaniczne są gorsze niż właściwości matryc niezmodyfikowanych.

Problemem związanym ze stosowaniem rozwiązań znanych ze stanu techniki jest brak monomerów dimetakrylanowych o właściwościach antybakteryjnych. Znane ze stanu techniki monomery nie zapewniają optymalnych właściwości mechanicznych i fizykochemicznych matrycom polimerowym kompozytów stomatologicznych.

Celem wynalazku jest otrzymanie ciekłej żywicy uretanowo-dimetakrylanowej, do wykorzystania jako składnik spoiw materiałów stomatologicznych, nadającej im potencjalne właściwości biobójcze.

Cel ten osiągnięto poprzez zsyntezowanie żywicy uretanowo-dimetakrylanowej, o wzorze 11.

Żywica uretanowo-dimetakrylanowa o wzorze 11, gdzie $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CO})\text{O}-$ – grupa metakrylanowa, $>\text{N}^+<$ – czwartorzędowa grupa amoniowa, Br^- – anion bromkowy, CH_3- – grupa metylowa, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-$ – grupa heksadecylowa, $-\text{NH}(\text{CO})\text{O}-$ – wiązanie uretanowe, według wynalazku **charakteryzuje się tym, że** składa się z dwóch jednostek skrzydłowych, pochodzących od bromku [2-(metakroiloksy)etylo]heksadecylo-2-hydroksyetylometyloamoniowego o wzorze 12, gdzie $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CO})\text{O}-$ – grupa metakrylanowa, $>\text{N}^+<$ – czwartorzędowa grupa amoniowa, Br^- – anion bromkowy, CH_3- – grupa metylowa, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-$ – grupa ksadecylowa, OH^- – grupa

hydroksylowa oraz rdzenia, pochodzącego od diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametylenu o wzorze 13, gdzie CH_3 - – grupa metylowa, NCO- – grupa izocyjanianowa.

Sposób otrzymywania żywicy uretanowo-dimetakrylanowej o wzorze 11, gdzie $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CO})\text{O-}$ – grupa metakrylanowa, $> \text{N}^+<$ – czwartorzędowa grupa amoniowa, Br^- – anion bromkowy, CH_3 - – grupa metylowa, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-$ – grupa heksadecylowa, $-\text{NH}(\text{CO})\text{O-}$ – wiązanie uretanowe, według wynalazku **polega na tym, że** obejmuje trzy etapy gdzie:

w pierwszym etapie, roztwór zawierający od 95 g do 105 g metakrylanu metylu o wzorze 14, od 78 g do 82 g N-metylodietanoloaminy o wzorze 15, katalizator reakcji, korzystnie węglan potasu (K_2CO_3) w ilości od 7% wagowych do 9% wagowych, inhibitor polimeryzacji, korzystnie fenotiazynę (PTZ) w ilości od 500 ppm do 700 ppm, toluen w ilości od 350 cm^3 do 450 cm^3 pełniący rolę środowiska reakcji, ogrzewa się w zakresie temperatur od 20°C do 100°C w czasie od 2 h do 3 h, tak otrzymaną mieszaninę ekstrahuje się trzykrotnie wodą destylowaną w stosunku objętościowym 1:2, fazy wodne łączy się i ekstrahuje trzykrotnie chloroformem w stosunku objętościowym 1:3, odparowuje się chloroform pod obniżonym ciśnieniem w zakresie od 0,0002 MPa do 0,0006 MPa, po czym otrzymany surowy produkt poddaje się destylacji próżniowej, odbierając frakcję wrzącą w zakresie temperatur od 110°C do 130°C stanowiącą czysty metakrylan N,N-(2-hydroksyetylo)metyloaminoetylu o wzorze 16, przy czym stosunek niestechiometryczny metakrylanu metylu o wzorze 14, do N-metylodietanoloaminy o wzorze 15 wynosi 1,5:1;

w drugim etapie, do kolby wprowadza się od 37 g do 38 g metakrylanu N,N-(2-hydroksyetylo)metyloaminoetylu o wzorze 16, od 60 g do 62 g 1-bromoheksadekanu o wzorze 17, inhibitor polimeryzacji, korzystnie fenotiazynę (PTZ) w ilości od 500 ppm do 700 ppm, osuszony aceton w ilości od 150 cm^3 do 250 cm^3 , pełniący rolę środowiska reakcji, mieszaninę ogrzewa się w czasie od 93 h do 97 h w zakresie temperatur od 60°C do 64°C , odparowuje się aceton pod obniżonym ciśnieniem w zakresie od 0,0002 MPa do 0,0006 MPa, po czym przemywa się trzykrotnie od 350 cm^3 do 450 cm^3 eteru dietylowego i odparowuje się eter diety lowy pod obniżonym ciśnieniem w zakresie od 0,0002 MPa do 0,0006 MPa, przy czym stosunek stechiometryczny metakrylanu N,N-(2-hydroksyetylo)metyloaminoetylu o wzorze 16 do 1-bromoheksadekanu o wzorze 17 wynosi 1:1 ;

w trzecim etapie, od 20 g do 22 g diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametylenu o wzorze 13, rozpuszczonego w od 15 cm^3 do 17 cm^3 chlorku metylenu wkrapla się w czasie od 1 h do 1,5 h do ogrzanego w zakresie temperatur od 35°C do 40°C roztworu zawierającego od 97 g do 99 g bromku [2-(metakroiloksy)etylo]heksadecylo-2-hydroksyetylometyloamoniowego o wzorze 12 rozpuszczonego w od 73 cm^3 do 77 cm^3 chlorku metylenu, inicjator poliaddycji, korzystnie dilaurylian dibutylocyny (DBTDL) w ilości od 0,025% wagowych do 0,035% wagowych, inhibitor polimeryzacji, korzystnie fenotiazynę (PTZ) w ilości od 500 ppm do 700 ppm, kontynuuje się ogrzewanie w czasie od 3 h do 4 h, a następnie odparowuje się chlorek metylenu pod obniżonym ciśnieniem w zakresie od 0,0002 MPa do 0,0006 MPa, przy czym stosunek stechiometryczny bromku [2-(metakroiloksy)etylo]heksadecylo-2-hydroksyetylometyloamoniowego o wzorze 12 do trimetylo-1,6-heksametylenu o wzorze 13 wynosi 2:1.

Żywica uretanowo-dimetakrylanowa określona powyżej, o wzorze 11, nadaje się do zastosowania jako składnik spoiw stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych i wykazuje właściwości antybakteryjne.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1

Metakrylan N,N-(2-hydroksyetylo)metyloaminoetylu (wzór 16) otrzymuje się według znanej ze stanu techniki procedury opisanej w I. Barszczewska-Rybarek, M. Gibas, M. Kurcok, *Evaluation of network parameter in aliphatic poly(urethane dimethacrylate)s by dynamic thermal analysis*, Polymer, 2000, 41, strony 3129–3135, DOI:10.1016/S0032-3861(99)00530-3.

W jednoszyjnej kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w kolumnę Vigreux z nasadką destylacyjną umieszcza się metakrylan metylu (100,12 g, 1 mol), N-metylodietanoloaminę (79,85 g, 0,67 mola), katalizator reakcji, korzystnie węglan potasu (K_2CO_3) w ilości 14,40 g (8% wagowych), inhibitor polimeryzacji, korzystnie fenotiazynę (PTZ) w ilości 0,11 g (600 ppm) oraz toluen w ilości 400 cm^3 pełniący rolę środowiska reakcji. Układ umieszcza się na mieszadle magnetycznym zaopatrzonym w czaszę grzewczą. Reakcję prowadzi się przez około 2,5 h do momentu osiągnięcia na szczycie deflegmatora temperatury 100°C , odbierając ciągle mieszaninę azeotropową składającą się z metakrylanu metylu, toluenu oraz metanolu. Mieszaninę reakcyjną po ostudzeniu filtruje się i przemywa trzykrotnie wodą destylowaną w stosunku objętościowym 1:2. Połączone warstwy wodne ekstrahuje się trzykrotnie przy

pomocy chloroformu w stosunku objętościowym 1:3. Następnie chloroform odparowuje się na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem 0,0003 MPa. Otrzymuje się surowy produkt, który następnie poddaje się destylacji próżniowej (0,0003 MPa), odbierając frakcję wrzącą w zakresie od 110°C do 130°C, którą stanowi oczyszczony produkt, będący bezbarwną, lepką cieczą. Reakcja przebiega z 14% wydajnością.

Na widmie magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR znajdują się następujące sygnały:

- 1) 1,95 ppm – singlet pochodzący od protonów grupy CH_3 - przy wiązaniu podwójnym (3H),
- 2) 2,40 ppm – singlet pochodzący od protonów grupy CH_3 - sąsiadującej z atomem azotu (3H),
- 3) od 2,60 ppm do 2,90 ppm – dwa multiplety pochodzące od protonów grup $-\text{CH}_2-$ sąsiadujących z atomem azotu (4H),
- 4) 3,45 ppm – multiplet pochodzący od protonu grupy $-\text{OH}$ (1H),
- 5) od 3,55 ppm do 4,40 ppm – dwa multiplety pochodzące od protonów grup $-\text{CH}_2-$ sąsiadujących z atomami tlenu (4H),
- 6) 5,60 ppm i 6,20 ppm – dwa multiplety pochodzące od protonów grupy $\text{CH}_2=$ (2H).

Na widmie magnetycznego rezonansu jądrowego ^{13}C NMR znajdują się następujące sygnały:

- 1) 18 ppm – sygnał pochodzący od węgla grupy CH_3 - przy wiązaniu podwójnym,
- 2) 42 ppm – sygnał pochodzący od węgla grupy CH_3 -, sąsiadującej z atomem azotu,
- 3) od 55 do 62 ppm – cztery sygnały pochodzące od węgli grup $-\text{CH}_2-$, sąsiadujących z atomami azotu i tlenu,
- 4) 125 ppm – sygnał pochodzący od węgla grupy $\text{CH}_2=$,
- 5) 138 ppm – sygnał pochodzący od węgla grupy $>\text{C}=$,
- 6) 166 ppm – sygnał pochodzący od węgla grupy $\text{C}=\text{O}$ wiązania estrowego.

Przykład 2

Bromek [2-{metakroiloksy)etylo]heksadecylo-2-hydroksyetylometyloamoniowy (wzór 12) otrzymuje się według znanej ze stanu techniki procedury opisanej w X. Liang, Q. Huang, F. Liu, J. He, Z. Lin, *Synthesis of Novel Antibacterial monomers (UDMQA) and Their Potential Application in Dental Resin*, Journal of Applied Polymer Science, 2013, DOI:10.1002/app.39113, z uwzględnieniem faktu, że czas reakcji podany we wspomnianym dokumencie, różni się od rzeczywistego czasu reakcji.

Do kolby dwuszyjnej okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr wprowadza się metakrylan N,N-(2-hydroksyetylo)metyloaminoetylu (37,4 g, 0,2 mola), 1-bromoheksadekan (61,07 g, 0,2 mola), inhibitor polimeryzacji, korzystnie fenotiazynę (PTZ) w ilości 0,059 g (600 ppm) oraz 200 cm^3 osuszonego na sitach molekularnych typu 4A acetonu, pełniącego rolę środowiska reakcji. Układ umieszcza się na mieszkadle magnetycznym, zaopatrzonym w łożnię olejową. Reakcję prowadzi się przez 96 h w temperaturze wrzenia acetonu, czyli ok. 62°C. Mieszaninę ochładza się do temperatury pokojowej i przemywa trzykrotnie przy pomocy 400 cm^3 eteru dietylowego. Następnie, pozostałości eteru dietylowego odparowuje się na wyparce rotacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem 0,0003 MPa. Reakcja przebiega z 90% wydajnością.

Na widmie magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR znajdują się następujące sygnały:

- 1) 0,90 ppm – tryplet pochodzący od protonów grupy CH_3 - podstawnika heksadecylowego (3H),
- 2) 1,35 ppm – multiplet pochodzący od protonów grup $-\text{CH}_2-$ podstawnika heksadecylowego (z wyjątkiem protonów dwóch grup $-\text{CH}_2-$ położonych najbliżej czwartorzędowego atomu azotu) (2H),
- 3) 1,60 ppm – multiplet pochodzący od protonów drugiej grupy $-\text{CH}_2-$ podstawnika heksadecylowego, licząc w kolejności od czwartorzędowego atomu azotu (2H),
- 4) 1,95 ppm – singlet pochodzący od protonów grupy CH_3 - przy wiązaniu podwójnym (3H),
- 5) 3,45 ppm – singlet pochodzący od protonów grupy CH_3 -, sąsiadującej z czwartorzędowym atomem azotu (3H),
- 6) 3,60 ppm – multiplet pochodzący od protonów grupy $-\text{CH}_2-$ podstawnika heksadecylowego, bezpośrednio sąsiadującej z czwartorzędowym atomem azotu (2H),
- 7) od 3,75 ppm do 4,10 ppm – dwa multiplety pochodzące od protonów grup $-\text{CH}_2-$ bezpośrednio sąsiadujących z czwartorzędowym atomem azotu, z pominięciem grupy $-\text{CH}_2-$ podstawnika heksadecylowego (4H),
- 8) 4,20 ppm – multiplet pochodzący od protonu grupy $-\text{OH}$ (1H),
- 9) od 4,25 ppm do 4,70 ppm – dwa multiplety pochodzące od protonów grup $-\text{CH}_2-$ sąsiadujących z atomami tlenu (4H),
- 10) 5,60 ppm i 6,10 ppm – dwa multiplety pochodzące od protonów grupy $\text{CH}_2=$ (2H).

Na widmie magnetycznego rezonansu jądrowego ^{13}C NMR znajdują się następujące sygnały:

- 1) 14 ppm – sygnał pochodzący od węgla grupy CH_3 - podstawnika heksadecylowego,
- 2) 18 ppm – sygnał pochodzący od węgla grupy CH_3 - przy wiązaniu podwójnym,
- 3) od 22 do 32 ppm – grupa sygnałów pochodzących od węgli grup $-\text{CH}_2-$ podstawnika heksadecylowego (z pominięciem grupy bezpośrednio sąsiadującej z czwartorzędowym atomem azotu),
- 4) 50 ppm – sygnał pochodzący od węgla grupy CH_3 - sąsiadującej z czwartorzędowym atomem azotu,
- 5) od 55 do 64 ppm – pięć sygnałów pochodzący od węgli grup $-\text{CH}_2-$ sąsiadujących z atomami azotu i tlenu,
- 6) 127 ppm – sygnał pochodzący od węgla grupy $\text{CH}_2=$,
- 7) 135 ppm – sygnał pochodzący od węgla grupy $>\text{C}=$,
- 8) 166 ppm – sygnał pochodzący od węgla grupy $\text{C}=\text{O}$ wiązania estrowego.

Przykład 3

Żywicę uretanowo-dimetakrylanową, opisaną wzorem 11, otrzymuje się według znanej ze stanu techniki procedury I. M. Barszczewska-Rybarek, *Characterization of novel urethane-dimethacrylate, derivatives as alternative monomers for the restorative composite matrix*, Dental Materials, 2014, 30 (12), strony 1336-1344, DOI:10.1016/j.dental.2014.09.008.

Do kolby trójszyjnej okrągłodennej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz wprowadza się 50% roztwór bromku [2-(metakroiloksy)etylo]heksadecylo-2-hydroksyetylometylamoniowego (98,47 g, 0,2 mola) w chlorku metylenu (75 cm^3), inicjator poliaddycji, korzystnie dilaurynian dibutylocyny (DBTDL), w ilości 0,036 g (0,03% wagowych) oraz inhibitor polimeryzacji, korzystnie fenotiazynę (PTZ) w ilości 0,072 g (600 ppm). We wkraplaczu umieszcza się 50% roztwór diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametylenu (21,03 g, 0,1 mola) w chlorku metylenu ($15,81\text{ cm}^3$). Układ umieszcza się na mieszadle magnetycznym, zaopatrzonym w czaszę grzewczą. Zawartość kolby ogrzewa się do temperatury 40°C , a następnie wkrapla się roztwór diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametylenu przez 1,5 h. Reakcję prowadzi się w czasie od 3 h do 4 h, utrzymując mieszaninę reakcyjną w temperaturze wrzenia chlorku metylenu, czyli ok. 40°C . Po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury pokojowej, chlorek metylenu odparowuje się na wyparce rotacyjnej pod obniżonym ciśnieniem 0,0003 MPa. Po odparowaniu rozpuszczalnika, w kolbie pozostaje jasnożółta, lepka, ciekła substancja, stanowiąca produkt. Reakcja przebiega ze 100% wydajnością. Na widmie magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR widoczne są sygnały:

- 1) od 0,80 ppm do 1,00 ppm – szereg multipletów pochodzących od protonów grup CH_3 - podstawników heksadecylowych (6H) oraz rdzenia pochodzącego od diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametylenu (9H),
- 2) od 1,20 ppm do 1,90 ppm – szereg multipletów pochodzących od protonów grup $-\text{CH}_2-$ i $>\text{CH}-$ wchodzących w skład rdzenia pochodzącego od diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametylenu (5H) (z pominięciem skrajnych grup $-\text{CH}_2-$ tego rdzenia) oraz grup $-\text{CH}_2-$ pochodzących od podstawników heksadecylowych (56H) (z pominięciem grupy $-\text{CH}_2-$ sąsiadującej z czwartorzędowym atomem azotu). W tym zakresie, przy przesunięciu chemicznym odpowiadającym 1,26 ppm, wyróżnia się sygnał pochodzący od grup $-\text{CH}_2-$ podstawników heksadecylowych, poczynawszy od trzeciej grupy, licząc od czwartorzędowego atomu azotu (52H),
- 3) 1,95 ppm – singlet pochodzący od protonów grup CH_3 - przy wiązaniu podwójnym (6H),
- 4) od 2,70 ppm do 3,20 ppm – szereg multipletów pochodzących od protonów grup $-\text{CH}_2-$ rdzenia pochodzącego od diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametylenu, sąsiadujących z wiązaniem uretanowym (4H),
- 5) 3,51 ppm – singlet pochodzący od protonów grup CH_3 - sąsiadujących z czwartorzędowym atomem azotu (6H),
- 6) od 3,55 ppm do 3,70 ppm – multiplet pochodzący od protonów grup $-\text{CH}_2-$ należących do podstawników heksadecylowych, bezpośrednio sąsiadujących z czwartorzędowymi atomami azotu (4H),
- 7) od 3,90 ppm do 4,30 ppm – dwa multiplety pochodzące od protonów grup $-\text{CH}_2-$ jednostek skrzydłowych, sąsiadujących bezpośrednio z czwartorzędowymi atomami azotu (8H),
- 8) od 4,50 ppm do 4,80 ppm – dwa multiplety pochodzące od protonów grup $-\text{CH}_2-$ jednostek skrzydłowych, sąsiadujących z atomami tlenu (8H),
- 9) 5,60 ppm i 6,10 ppm – dwa multiplety pochodzące od protonów grup $\text{CH}_2=$ (4H),
- 10) od 6,35 ppm do 7,15 ppm – dwa multiplety pochodzące od protonów grup $-\text{NH}-$ wiązania uretanowego (2H).

Na widmie magnetycznego rezonansu jądrowego ^{13}C NMR znajdują się następujące sygnały:

- 1) 14 ppm – sygnał pochodzący od węgli grup CH_3 - podstawników heksadecylowych,
- 2) od 18 do 32 ppm – szereg sygnałów pochodzących od: węgli grup CH_3 - przy wiązaniu podwójnym, węgli grup $-\text{CH}_2-$ podstawników heksadecylowych (z pominięciem grup bezpośrednio sąsiadujących z czwartorzędowym atomem azotu) oraz węgli grup CH_3 -, $-\text{CH}<$, $>\text{C}<$ należących do rdzenia (diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametylenu),
- 3) od 36 ppm do 48 ppm – szereg sygnałów pochodzących od węgli grup $-\text{CH}_3$ -, należących do rdzenia (diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametylenu),
- 4) 50 ppm – sygnał pochodzący od węgli grup CH_3 - sąsiadujących z czwartorzędowym atomem azotu,
- 5) od 56 ppm do 63 ppm – pięć sygnałów pochodzących od węgli grup $-\text{CH}_2-$ sąsiadujących z atomami czwartorzędowego azotu i tlenu.
- 6) przy 127 ppm – sygnał pochodzący od grup $\text{CH}_2=$,
- 7) przy 134 ppm – sygnał pochodzący od grup $=\text{C}<$,
- 8) przy 155 ppm – sygnał pochodzący od grup $-\text{C}=\text{O}$ wiązania uretanowego,
- 9) przy 166 ppm – sygnał pochodzący od grup $-\text{C}=\text{O}$ wiązania estrowego.

Na widmie spektroskopii w podczerwieni znajdują się następujące charakterystyczne sygnały:

- 1) 3221 cm^{-1} – pasmo drgań rozciągających wiązania N-H grupy $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$,
- 2) 3105 cm^{-1} – pasmo drgań rozciągających wiązania C-H grupy $\text{CH}_2=$,
- 3) 2923 cm^{-1} – pasmo drgań rozciągających wiązania C-H grup $-\text{CH}_2-$ i CH_3 -,
- 4) 1716 cm^{-1} – pasmo drgań rozciągających wiązania $\text{C}=\text{O}$,
- 5) 1639 cm^{-1} – pasmo drgań rozciągających wiązania podwójnego $\text{C}=\text{C}$,
- 6) 1536 cm^{-1} – pasmo drgań deformacyjnych wiązania N-H grupy $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$.

Literatura

- [1] E. Pawłowska, K. Loba, J. Błasiak, J. Szczepańska, *Właściwości i ryzyko stosowania metakrylanu bisfenolu A i dimetakrylanu uretano – podstawowych monomerów kompozytów stomatologicznych*, Dental and Medical Problems, 2009, 46 (4), strony 477–485
- [2] R. L. Bowen. *Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and binder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidyl acrylate*, Stany Zjednoczone, Opis patentowy: US3066112A, 27.11.1962
- [3] J. Durner, K. Schrickel, D. C. Watts, N. Ilie, *Determination of homologous distributions of bisEMA dimethacrylates in bulk-fill resin-composites by GC-MS*, Dental Materials, 2015, 31 (4), strony 473–480, DOI:10.1016/j.dental.2015.02.006
- [4] O. Polydorou, A. König, E. Hellwig, K. Kümmerer, *Urethane Dimethacrylate: A Molecule That May Cause Confusion in Dental Research*, Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials. 2009, 91B (1), strony 1–4, DOI:10.1002/jbm.b.31383
- [5] E. Dursun, H. Fron-Chabouis, J. P. Attal, A. Raskin, *Bisphenol A Release: Survey of the Composition of Dental Composite*, The Open Dentistry Journal, 2016, 10, strony 446–453, DOI:10.2174/1874210601610010446
- [6] S. R. Schricker. *Composite resin polymerization and relevant parameters W: Orthodontic Applications of Biomaterials*, Wydawnictwo Woodhead, 2017, strony 153–170, DOI:10.1016/B978-0-08-100383-1.00009-6
- [7] M. Bernardo. H. Luis, M. D. Martin, B. G. Leroux, T. Rue, J. Leitão, T. A. DeRouen, *Survival and reasons for failure of amalgam versus composite posteriori restorations placed in a randomized clinical trial*, The Journal of the American Dental Association, 2007, 138, strony 775–783, DOI:10.14219/jada.archive.2007.0265
- [8] J. Mattos Corrêa, M. Mori, H. Lajas Sanches, A. Dibo da Cruz, E. Poiate Jr., LA. Poiate, *Silver Nanoparticles in Dental Biomaterials*, International Journal of Biomaterials, 2015, ID:485275, DOI:10.1155/2015/485275
- [9] K. Ohyoung, M. Oh, J. Lee, D. Choi. *Dental Composite Materials Using Nanosilver*, Korea Południowa, Opis patentowy: KR100591990B1, 21.06.2006
- [10] University of Toronto Innovations Foundation, *Benzoin antimicrobial dental varnishes*, H. J. Sandham, T. E. Balanyk, Stany Zjednoczone, Opis patentowy: US4496322, 29.01.1985

- [11] Warner Mannschedel, *Antibakteriell wirksames Mittel zum Füllen von Wurzelkanalen und Herstellungsverfahren*. Europejski Urząd Patentowy, Opis patentowy: EP0951893A3, 05.09.2001.
- [12] D. Leung, D. A. Spratt, J. Pratten, K. Gulabivala, N. J. Mordan, A. M. Young, *Chlorhexidine-releasing methacrylate dental composite materials*, Biomaterials, 2005, 26, strony 7145–7153, DOI:10.1016/j.biomaterials.2005.05.014
- [13] S. Imazato, R. R. B. Russell, J. F. McCabe, *Antibacterial activity of MDPB polymer incorporated in dental resin*, Journal of Dentistry, 1995, 23 (3), strony 177–181, DOI:10.1016/0300-5712(95)93576-N
- [14] L. Huang, Y. Xiao, X. Xing, F. Li, S. Ma, L. Qi, J. Chen, *Antibacterial activity and cytotoxicity of two novel crosslinking antibacterial monomers on oral pathogens*. Archives of Oral Biology, 2011, 56, strony 367–373, DOI:10.1016/j.archoralbio.2010.10.011
- [15] N. Ebi, S. Imazato, Y. Noiri, S. Ebisu, *Inhibitory effects of resin composite containing bactericide-immobilized filler on plaque accumulation*, Dental Materials, 2001, 17 (6), strony 485–491, DOI:10.1016/S0109-5641(01)00006-9
- [16] X. Liang, Q. Huang, F. Liu, J. He, Z. Lin, *Synthesis of novel antibacterial monomers (UDMQA) and their potential application in dental resin*. Journal of Applied Polymer Science, 2013, DOI:10.1002/app.39113
- [17] Q. Huang, Z. Lin, X. Liang, F. Liu, J. He, *Preparation and Characterization of Antibacterial Dental Resin with UDMQA-12*. Advances in Polymer Technology, 2014, 33 (2), DOI:10.1002/adv.21395
- [18] I. Barszczewska-Rybarek, M. Gibas, M. Kurcok, *Evaluation of network parameter in aliphatic poly(urethane dimethacrylate)s by dynamic thermal analysis*, Polymer, 2000, 41, strony 3129–3135, DOI:10.1016/S0032-3861(99)00530-3.
- [19] I. M. Barszczewska-Rybarek, *Characterization of novel urethane-dimethacrylate derivatives as alternative monomers for the restorative composite matrix*, Dental Materials, 2014, 30 (12), strony 1336–1344, DOI:10.1016/j.dental.2014.09.008

Zastrzeżenia patentowe

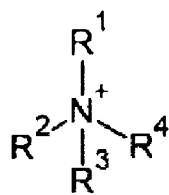
1. Żywica uretanowo-dimetakrylanowa, o wzorze 11, gdzie $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CO})\text{O}-$ – grupa metakrylanowa, $>\text{N}^+<$ – czwartorzędowa grupa amoniowa, Br – anion bromkowy, CH_3- – grupa metylowa, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-$ – grupa heksadecylowa, $-\text{NH}(\text{CO})\text{O}-$ – wiązanie uretanowe, **znamienna tym**, że składa się z dwóch jednostek skrzydłowych, pochodzących od bromku [2-(metakroiloksy)etylo]heksadecylo-2-hydroksyetylometyloamoniowego o wzorze 12, gdzie $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CO})\text{O}-$ – grupa metakrylanowa, $>\text{N}^+<$ – czwartorzędowa grupa amoniowa, Br – anion bromkowy, CH_3- – grupa metylowa, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-$ – grupa heksadecylowa, OH – grupa hydroksylowa oraz rdzenia, pochodzącego od diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametyleny o wzorze 13, gdzie CH_3- – grupa metylowa, $\text{NCO}-$ – grupa izocyjanianowa.
2. Sposób otrzymywania żywicy uretanowo-dimetakrylanowej, o wzorze 11, gdzie $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CO})\text{O}-$ – grupa metakrylanowa, $>\text{N}^+<$ – czwartorzędowa grupa amoniowa, Br – anion bromkowy, CH_3- – grupa metylowa, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-$ – grupa heksadecylowa, $-\text{NH}(\text{CO})\text{O}-$ – wiązanie uretanowe, **znamienny tym**, że obejmuje trzy etapy gdzie:
w pierwszym etapie, roztwór zawierający od 95 g do 105 g metakrylanu metylu o wzorze 14, od 78 g do 82 g N-metylodietanoloaminy o wzorze 15, katalizator reakcji, korzystnie węglan potasu (K_2CO_3) w ilości od 7% wagowych do 9% wagowych, inhibitor polimeryzacji, korzystnie fenotiazynę (PTZ) w ilości od 500 ppm do 700 ppm, toluen w ilości od 350 cm^3 do 450 cm^3 pełniący rolę środowiska reakcji, ogrzewa się w zakresie temperatur od 20°C do 100°C w czasie od 2 h do 3 h, tak otrzymaną mieszaninę ekstrahuje się trzykrotnie z wodą destylowaną w stosunku objętościowym 1:2, fazy wodne łączy się i ekstrahuje trzykrotnie z chloroformem w stosunku objętościowym 1:3, odparowuje się chloroform pod obniżonym ciśnieniem w zakresie od 0,0002 MPa do 0,0006 MPa, po czym otrzymany surowy produkt poddaje się destylacji próżniowej, odbierając frakcję wrzącą w zakresie temperatur od 110°C do 130°C stanowiącą czysty metakrylan N,N-(2-hydro-

ksyetylo)metylo-aminoetylu, przy czym stosunek niestechiometryczny metakrylanu metylu o wzorze 14, do N-metylodietanoloaminy o wzorze 15 wynosi 1.5:1;

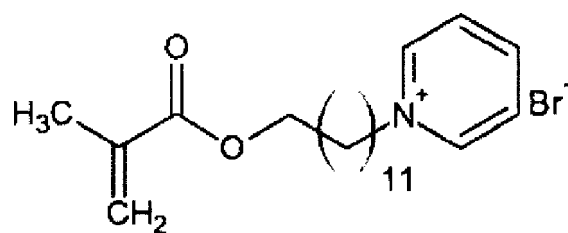
w drugim etapie do kolby wprowadza się od 37 g do 38 g metakrylanu N,N-(2-hydroksyetylo)metyloaminoetylu o wzorze 16, od 60 g do 62 g 1-bromoheksadekanu o wzorze 17, inhibitor polimeryzacji, korzystnie fenotiazynę (PTZ) w ilości od 500 ppm do 700 ppm, osuszony aceton w ilości od 150 cm³ do 250 cm³, pełniący rolę środowiska reakcji, mieszaninę ogrzewa się w czasie od 93 h do 97 h w zakresie temperatur od 60°C do 64°C, odparowuje się aceton pod obniżonym ciśnieniem w zakresie od 0,0002 MPa do 0,0006 MPa, po czym przemywa się trzykrotnie od 350 cm³ do 450 cm³ eteru dietylowego i odparowuje się eter dietylowy pod obniżonym ciśnieniem w zakresie od 0,0002 MPa do 0,0006 MPa, przy czym stosunek stechiometryczny metakrylanu N,N-(2-hydroksyetylo)metyloaminoetylu o wzorze 16 do bromoheksadekanu o wzorze 17 wynosi 1:1;

w trzecim etapie od 20 g do 22 g diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametyleny o wzorze 13 rozpuszczonego w od 15 cm³ do 17 cm³ chlorku metylenu wkrapla się w czasie od 1 h do 1,5 h do ogrzanego w zakresie temperatur od 35°C do 40°C roztworu zawierającego od 97 g do 99 g bromku [2-(metakroiloksy)etylo]heksadecylo-2-hydroksyetylometyloamoniowego o wzorze 12 rozpuszczonego w od 73 cm³ do 77 cm³ chlorku metylenu, inicjator poliaddycji, korzystnie di-laurynian dibutylocyny (DBTDL) w ilości od 0,025% wagowych do 0,035% wagowych, inhibitor poliaddycji, korzystnie fenotiazynę (PTZ) w ilości od 500 ppm do 700 ppm, kontynuuje się ogrzewanie w czasie od 3 h do 4 h i odparowuje się chlorek metylenu pod obniżonym ciśnieniem w zakresie od 0,0002 MPa do 0,0006 MPa, przy czym stosunek stechiometryczny bromku (2-(metakroiloksy)etylo]heksadecylo-2-hydroksyetylometyloamoniowego o wzorze 12 do diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametyleny o wzorze 13 wynosi 2:1.

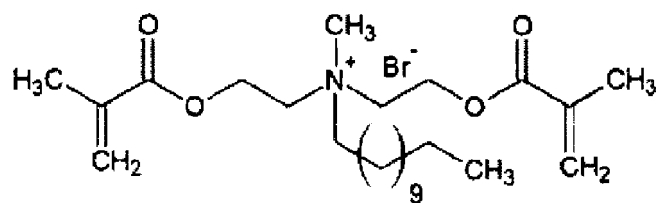
3. Żywica uretanowo-dimetakrylanowa określona w zastrz. 1 o wzorze 11 do zastosowania jako składnik spoiw stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych o właściwościach antybakteryjnych.



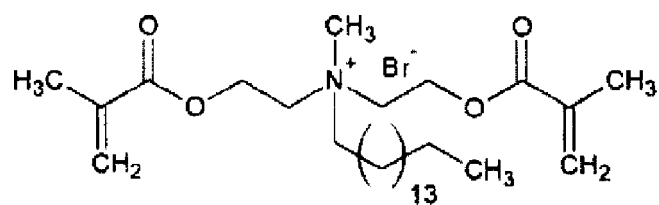
wzór 5



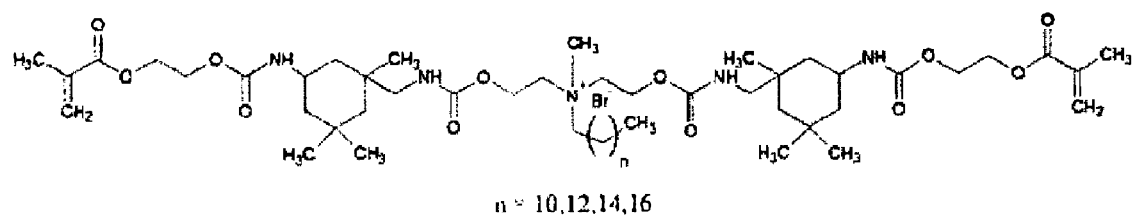
wzór 6



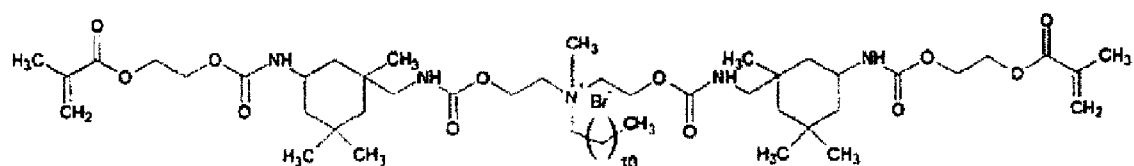
wzór 7



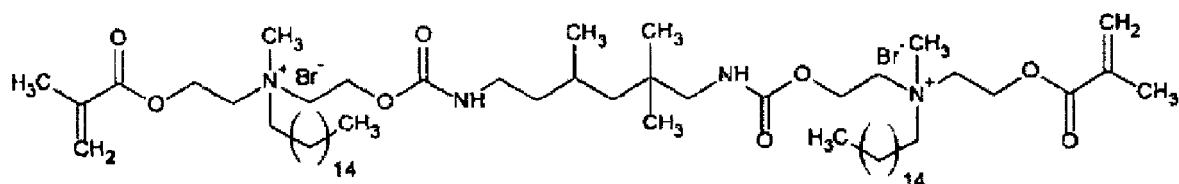
wzór 8



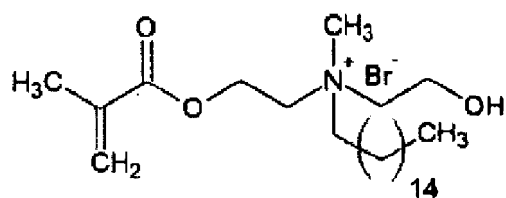
wzór 9



wzór 10



wzór 11



wzór 12

