

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 163342 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0786/85

(22) Indleveringsdag: 20 feb 1985

(41) Alm. tilgængelig: 22 aug 1985

(44) Fremlagt: 24 feb 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 21 feb 1984 DE 3406233

(51) Int.Cl.5

A 61 K 6/10
C 08 K 9/04
C 08 L 83/04

(71) Ansøger: *Bayer Aktiengesellschaft; 5090 Leverkusen, DE

(72) Opfinder: Peter *Schwabe; DE, Reiner *Voigt; DE

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Uorganisk fyldstof til pastaformige silikonemasser, dets anvendelse samt dentalaftryksmasser indeholdende fyldstoffet

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3591519, 4007153
AT PS nr. 209484, 252564

(57) Sammen drag

786-85

Modificerede fyldstoffer til silikonepastaer, deres anvendelse samt dentalaftryksmasser, der indeholder disse fyldstoffer.

Paraffinbelagte fyldstoffer til silikonepastaer, især til æltbare masser til fremstilling af nøjagtige aftryk af tænder, eliminerer udsvedning af olie på overfladen af aftrykkene, især i fordybningerne, så aftryksfejl undgås, og så korrekturaftertrykket klæber pålideligt overalt til foraftrykket. Silikonepastaer er fortrinsvis i og for sig kendte koldvulkaniserede tokomponent-silikonokautsjukssystemer, hvor to pastaer blandes, som derefter tværbindes efter ca. 2-5 minutter ved stuetemperatur.

DK 163342 B

Den foreliggende opfindelse angår paraffinbelagte fyldstoffer til silikonepastaer, især til æltbare masser til fremstilling af nøjagtige aftryk af tænder. Ved silikonepastaerne drejer det sig fortrinsvis om i og for sig kendte 5 koldvulkaniserende tokomponent-silikonekautsjuksystemer, hvor man blander to pastaer, som derefter tværbindes efter ca. 2-5 minutter.

Silikonepastaer til tandaftryk er vidt udbredte, jfr. US patentskrift nr. 4.007.153 og AT patentskrifterne 10 nr. 252.564 og nr. 209.484. I almindelighed består de af en med fyldstoffer blandet silikoneolie på basis af en polydimethylsiloxan, der har endestillede hydroxylgrupper og alt efter påføringsmetoden kan fås i forskellige konsistenser, og en flydende eller pastaformig hærderkomponent, som 15 indeholder et metalsalt af en monocarboxylsyre som katalysator og en kiselsyreester som tværbindingsmiddel.

Begge disse komponenter blandes før anvendelsen med hinanden og tværbindes ved stuetemperatur i løbet af 2-5 minutter som følge af en polykondensationsreaktion. Herved 20 dannes der foruden det tværbundne silikonegummi også små mængder alkohol, som langsomt diffunderer ud af gummiet og fremkalder en lineær krympning, hvilket i forbindelse med aftryk fører til unøjagtigheder.

Væsentligt mindre er den lineære krympning ved de 25 kun i få år kendte vinylsilikone-aftryksmasser. Disse masser består af to pastaer, en basispasta, der indeholder silikoneolie, fyldstof og tværbindingsmiddel, og en katalysatorpasta, der indeholder silikoneolie, fyldstof og katalysator.

Ved silikoneolien er der herved tale om en polydi- 30 methylsiloxan, der har endestillede vinylgrupper, tværbindingsmidlet indeholder de reaktive SiH-grupper, og katalysatoren består af et platinkompleks. Udover modellens større dimensionsnøjagtighed kan der ved dette system også nævnes den bedre dosérbarhed for basis- og katalysatorpasta som 35 følge af samme pastaviskositet og det afstemte blandingsforhold på 1:1 for de to pastaer, samt pastaernes fuldstændige

smags- og lugtløshed.

Da der i tandlægevidenskaben anvendes forskellige metoder til aftryk af kæber med tænder, delvis med tænder og uden tænder og af slimhinden, er en mulighed for valg
5 blandt aftryksmasser i forskellige viskositetsklasser nødvendig, f.eks. lav-, middel- og højviskose og æltbare masser. Disse masser består hver især af en basispasta og en specielt på den nødvendige forarbejdnings- og indstillet katalysatorpasta.

10 Medens basis- og katalysatorpastaen ved de lav-, middel- og højviskose masser trykkes ud af tuber eller patroner i lige lange strenge på et blandingsblok og blandes med en spatel, udtages basis- og katalysatorpastaerne til
15 den æltbare aftryksmasse med tilsvarende udformede doserings-skeer fra kunststofmåler eller -bægre, og de lige store klumper æltes med fingrene til en homogen masse. Denne masse anbringes på en aftryks- og placeres derefter i patientens mund. Efter nogle minutter kan skeen med den til gummi tværbundne masse fjernes fra patientens mund. Den negative form
20 af den tilsvarende kæbesituation korrigeres derefter ved anvendelse af lavviskos aftryksmasse og udstøbes derefter med en vandig gipsgrød, som i hærdet tilstand gengiver kæbesituationen som gipsmodel.

Ved udtagelsen af basis- og katalysatorpastaerne og
25 også ved blanding af pastaerne ved æltning med fingrene er det vigtigt, at massen ikke klæber til udtagelsesskeens eller til fingrene og/eller efterlader rester. Klæbningen kan man hindre ved valg af egnede fyldstoffer og ved tilsætning af paraffinolie. Medens man ved kondensationstværbindende sili-
30 koneaftryksmasser delvis kan afdække klæbeeffekten med talkum, er dette ikke muligt ved de additionstværbindende vinylsilikoneaftryksmasser, da talkum påvirker massernes afbindingsforhold negativt. Tilsætningen af paraffinolie er heller ikke fuldstændig uproblematisk. På den ene side kræves der
35 en mængde på 6-8 vægtprocent i massen for at hindre klæbning, og på den anden side udsveder såvel pastaerne som aftrykkene

under opbevaringen en del af paraffinolie, dvs. at der i fordybningerne i pastaoverfladen samler sig paraffinolie eller på overfladen af aftrykkene dannes dråber af paraffinolie. Sidstnævnte kan på den ene side hindre sammenhæng
5 mellem den udhærdede æltbare masse og det lavviskose korrekturmateriale, hvis korrekturen først foretages efter et længere tidsrum, og kan på den anden side give fejlstilling på gipsmodellen. Desuden forringer paraffinolietilsætningen massens nødvendige adhæsion til aftryksskeens vægge.

10 Disse problemer undgås ifølge opfindelsen ved anvendelse af paraffinoliebelagte fyldstoffer i pastaerne. For at eliminere pastaernes klæbrighed kræves der fortrinsvis kun ca. 4-5 vægtprocent paraffinolie i pastaen, hvoraf dog ca. 1-2 vægtprocent paraffinolie allerede befinder sig på
15 fyldstoffernes overflade. Således indeholder pastaerne fortrinsvis kun ca. 2-4 vægtprocent fri paraffinolie, som igen har affinitet til det paraffinbelagte fyldstof og i mindre grad har tendens til udsvedning. Der fremkommer på denne måde bløde, smidige og opbevaringsstabile masser eller af-
20 tryk, dvs. der dannes knap nok dråber af paraffinolie i pastaen eller på aftrykkenes gummi, således at der også efter længere opbevaring af aftrykket kan gennemføres et fejlfrit korrekturaftryk og/eller fremstilles en fejlfri gipsmodel.

25 Desuden er massens binding til aftryksskeens vægge forbedret.

Opfindelsen angår således et uorganisk fyldstof til pastaformige silikonemasser, og dette fyldstof er ejendommeligt ved, at det består af calciumcarbonat, cristobalit
30 eller kvartsmel eller blandinger deraf, hvorhos fyldstofpartiklernes middelpartikelstørrelse ligger mellem 1 og 25 μm , og fyldstofpartiklernes overflade er belagt med 0,5-5 vægtprocent, beregnet på det samlede fyldstof, paraffinolie med en viskositet på 120-300 mPa·s ved 20°C.

35 Fortrinsvis indeholder silikonepastaerne 30-90 vægtprocent, især 50-80 vægtprocent af de ifølge opfindelsen

modificerede fyldstoffer (beregnet på pastaens samlede vægt), eventuelt i blanding med konventionelle, ikke-modificerede fyldstoffer.

- Fortrinsvis anvendes de ifølge opfindelsen modifice-
- 5 rede fyldstoffer i ved stuetemperatur hærdelige dentalmasser på polysiloxanbasis. Man skelner således, som allerede anført i det foregående, mellem additionstværbindende og kondensationstværbindende systemer. Som væsentlige komponenter indeholder ifølge additionssystemet tværbindende pastaer
- 10 a) organopolysiloxaner med to eller flere vinylgrupper i molekylet,
- b) hydrofobe uorganiske fyldstoffer ifølge opfindelsen, eventuelt sammen med konventionelle uorganiske fyldstoffer,
- 15 c) organohydrogenpolysiloxaner som tværbindingsmidler,
- d) en katalysator til fremme af additionsreaktionen,
- e) paraffinolie og
- f) farvestoffer.

- De ifølge kondensationssystemet med en flydende eller
- 20 pastaformig hærderkomponent, som består af et metalsalt af en monocarboxylsyre som katalysator og en kiselsyreester som tværbindingsmiddel, tværbindende pastaer indeholder som væsentlige bestanddele
- g) organopolysiloxaner med to eller flere hydroxylgrupper
- 25 i molekylet,
- h) fyldstoffer ifølge opfindelsen, eventuelt i kombination med konventionelle uorganiske fyldstoffer,
- i) paraffinolie og
- j) farvestoffer.

- 30 De æltbare silikonepastaer, som indeholder fyldstoffer ifølge opfindelsen, udmærker sig ved deres opbevaringsstabilitet og klæbefrihed ved blanding af basis- og katalysatorpastaer eller af pasta og hærderkomponenter. De egner sig til fremstilling af nøjagtige aftryk af tænder på grund af
- 35 deres detaljerede gengivelse i gipsmodellen, efter at tværbindings- og katalysatorpastaen er anbragt godt blandet i

mundhulen og fæstnet derinde, og aftrykket er udstøbt med en gipsopslæmning og hærdet til en model. Dette resultat opnås, fordi der ikke dannes dråber af paraffinolie på aftrykkets overflade, som forstyrrer forbindelsen mellem for-
5 aftrykket af den æltbare masse og korrekturaftrykket af lavviskose masser og/eller forfalsker gipsmodellens overflade.

De anvendte stoffer til de ovenfor nævnte ved stuetemperatur hærdelige pastaer er i og for sig kendte.

10 Ved silikoneolien (a) er der tale om en vinyl-endestandardset polydimethylsiloxan, hvis viskositet fortrinsvis ligger i området fra 500 til 5.000.000 mPa·s ved 20°C.

Som fyldstoffer (b) egner sig som allerede anført modificerede kvarts- og cristobalitmelarter og calciumcar-
15 bonat. Fyldstoffernes partikelstørrelse ligger fortrinsvis mellem 1 og 25 μ . For findelte fyldstoffer kan føre til en uønsket strukturviskositet for pastaen.

Tværbindingsmidlet (c) er et polydimethylsiloxan, som i sit molekyle har hydrogenatomer ved mindst to silicium-
20 atomer.

Ved katalysatoren (d) er der tale om f.eks. et platin-kompleks, som fremstilles ud fra hexachlorplatin(IV)-syre. Også disse forbindelser er i og for sig kendte.

Paraffinolien (e) består af en ved stuetemperatur
25 flydende blanding af alkaner med en viskositet på 120-300 mPa·s, navnlig 170-230 mPa·s, ved 20°C.

Farvestoffer (f) anvendes til at sondre mellem basis- og katalysatorpastaerne og til blandingskontrol. Uorganiske og organiske farvepigmenter foretrækkes.

30 Ved silikoneolien (g) er der tale om en hydroxyl-endestandardset polydimethylsiloxan, hvis viskositet fortrinsvis ligger i området på 500 til 200.000 mPa·s ved 20°C.

Fyldstofferne (h), paraffinolien (i) og farvestofferne (j) er de samme bestanddele som beskrevet ovenfor under
35 (b), (e) og (f).

Belægningen af fyldstofferne (b) eller (h) med paraf-

finolie sker i i og for sig kendte formalingsapparater, fortrinsvis i kuglemøller, hvis vægge er belagt med f.eks. aluminiumoxid, og hvis kugler består af f.eks. aluminiumoxid (alt efter hårdheden af de fyldstoffer, som skal belægges).

- 5 Man fylder fyldstoffet i kuglemøllebeholderen og tilsætter 0,5-5, fortrinsvis 1-2,5 vægtprocent paraffinolie og kuglerne. Den lukkede beholder lader man rotere på et valseværk. Naturligvis kan formalingsprocessen dog også ske kontinuerligt i et egnet apparatur. Derefter fraktioneres det med
- 10 paraffinolie belagte, risledygtige fyldstof gennem en vindsigte. Mængden af paraffinolie, der skal tilsættes, er begrænset, da fyldstoffet klumper sammen ved mængder over den angivne grænse og ikke længere kan vindsigtes fejlfrit.

- De følgende eksempler, i hvilke alle dele betyder
- 15 vægtdele, belyser opfindelsen nærmere.

Eksempel 1 (sammenligningsforsøg)

- Basispastaen fremstilles ved i en æltemaskine at blande 175 dele vinyl-endestandardset polydimethylsiloxan med
- 20 en viskositet på 80.000 mPa·s ved 20°C, 50 dele dimethylhydrogensilylendestandardset polydimethylsiloxan med en viskositet på 50 mPa·s ved 25°C, 650 dele kvarts-finnel med en middel-partikelstørrelse på ca. 4 µm, 60 dele calciumcarbonat med en middelpartikelstørrelse på ca. 8 µm, 60 dele paraf-
- 25 finolie med en viskositet på ca. 180 mPa·s ved 20°C og 5 dele uorganisk farvepigment.

- Fremstillingen af katalysatorpastaen sker ved blanding i en æltemaskine af 229,8 dele vinyl-endestandardset polydimethylsiloxan med en viskositet på 80.000 mPa·s ved 20°C,
- 30 650 dele kvarts-finnel med en middel-partikelstørrelse på ca. 4 µm, 60 dele calciumcarbonat med en middel-partikelstørrelse på ca. 8 µm, 60 dele paraffinolie med en viskositet på 180 mPa·s og 0,2 dele af et kompleks af platin og dimethylvinyl-disiloxan.

- 35 Begge pastaer er smidige, klæbefri og kan let æltes, men ved en opbevaring i 7 dage dannes der dog i fordybning-

erne i begge pastaoverfladerne ansamlinger af paraffinolie.

15 g basispasta og 15 g katalysatorpasta æltes med fingrene i 30 sekunder til en homogen masse, placeres på en aftryksske og indbringes under passende tryk i munden. I løbet af 5 minutter hærder massen til en elastomer. Efter fjernelse fra munden, afvaskning med strømmende vand og aftørring med cellostof opbevares aftrykket i 24 timer ved stuetemperatur. På aftrykkets overflade dannes der derefter små dråber af paraffinolie, som føres over på gipsmodellen, fremstillet ved udstøbning af aftrykket med en gipsopslæmning af 100 dele calciumsulfat-hemihydrat og 30 dele vand og påfølgende opbevaring i 30 minutter, i form af fordybninger, som således forfalsker gipsmodellen.

Til et som allerede beskrevet fremstillet, i 24 timer opbevaret og med oliedråber forsynet aftryk sættes en lavviskos vinylsilikone-aftryksmasse til korrekturaftryk og anbringes under passende tryk i munden. Den efter 5 minutter til en elastomer udhærdede masse har efter fjernelse fra munden ingen binding til foraftryksmaterialet på de oliebefugtede steder.

Eksempel 2 (ifølge opfindelsen)

I en kuglemølle blandes 2000 dele kvartsmel og 30 dele paraffinolie med en viskositet på 180 mPa·s ved 20°C i 60 minutter og vindsigtes derefter, idet fraktionen med under 25 µm kornstørrelse anvendes til pastafremstillingen.

I en æltemaskine fremstilles basispastaen ved blanding af 170 dele vinyl-endestandset polydimethylsiloxan med en viskositet på 80.000 mPa·s ved 20°C, 50 dele dimethylhydrogensilyl-endestandset polydimethylsiloxan med en viskositet på 50 mPa·s ved 20°C, 742 dele af det med paraffinoliebelagte kvarts-finnel, 33 dele paraffinolie med en viskositet på 180 mPa·s ved 20°C og 5 dele organisk farvepigment.

Katalysatorpastaen fremstilles i en æltemaskine ved blanding af 230 dele vinyl-endestandset polydimethylsiloxan med en viskositet på 80.000 mPa·s ved 20°C, 732 dele af det

med paraffinolie belagte kvarts-finmel, 37,8 dele paraffinolie med en viskositet på 180 mPa·s ved 20°C og 0,2 dele platin-siloxankompleks.

Begge pastaer er smidige og klæbefri og er let æltbare. Efter en opbevaring på 2 måneder kan der ikke konstateres nogen paraffinolie-udskillelse.

Begge pastaer blandes i forholdet 1:1, og der fremstilles et aftryk, som efter 24 timer ikke viser nogen olie-dråber på overfladen. Korrekturmaterialet binder upåklageligt, og gipsmodellen udviser ingen fejl.

Eksempel 3 (sammenligningsforsøg)

I en æltemaskine fremstilles en pasta ved blanding af 210 dele hydroxyl-endestandset polydimethylsiloxan med en viskositet på 50.000 mPa·s ved 20°C, 80 dele paraffinolie med en viskositet på 180 mPa·s ved 20°C, 100 dele calcium-carbonat, 6000 dele kvarts-finmel fra eksempel 1 og 10 dele titandioxid.

Pastaen er smidig, klæbefri og let æltbar. Ved en opbevaring i 7 dage dannes der dog i fordybningerne i pasta-overfladen ansamlinger af paraffinolie.

25 g pasta og 1 g af en hærderkomponent, bestående af dibutyltindilaurat og tetraethoxysilan (1:1), æltes i 30 sekunder til en homogen masse, anbringes på en aftryksske og anbringes under passende tryk i munden. I løbet af 5 minutter hærder massen til en elastomer. Efter fjernelse fra munden, afvaskning med strømmende vand og aftørring med cellestof opbevares aftrykket i 24 timer ved stuetemperatur. På aftrykkets overflade dannes derefter dråber af paraffinolie, som overføres til gipsmodellen, fremstillet ved at udstøbe aftrykket med en gipsopslæmning af 100 dele calcium-sulfat-hemihydrat og 30 dele vand og følgende opbevaring i 30 minutter, i form af fordybninger, som således forfalsker gipsmodellen.

Til et som ovenfor beskrevet fremstillet, i 24 timer opbevaret og med oliedråber forsynet aftryk sættes en lav-

viskos silikoneaftryksmasse til korrekturaftryk og anbringes under passende tryk i munden. Den efter 5 minutter til en elastomer udhærdede masse har efter fjernelse fra munden ingen binding til foraftryksmaterialet på de oliebefugtede
5 steder.

Eksempel 4 (ifølge opfindelsen)

En pasta fremstilles i en æltemaskine ved blanding af 220 dele hydroxyl-endestandard polydimethylsiloxan med
10 en viskositet på 50.000 mPa·s ved 20°C, 40 dele paraffinolie med en viskositet på 180 mPa·s, 100 dele calciumcarbonat, 630 dele med paraffinolie på overfladen belagt kvarts-finnel som beskrevet i eksempel 2 og 10 dele titandioxid.

Pastaen er smidig og klæbefri og er let æltbar. Efter
15 en opbevaring i 2 måneder kan der ikke konstateres nogen paraffinolieudskillelse.

Efter blanding af pastaen med hærderkomponenten af dibutyltindilaurat og tetraethoxysilan fremstilles et aftryk, som efter 24 timer ikke udviser nogen oliedråber på over-
20 fladen. Korrekturmaterialet binder fejlfrit, og gipsmodellen udviser ingen fejl.

25

30

35

P A T E N T K R A V.

1. Uorganisk fyldstof til pastaformige silikonemasser, k e n d e t e g n e t ved, at fyldstoffet består af calcium-carbonat, cristobalit eller kvartsmel eller blandinger deraf, 5 hvorhos fyldstofpartiklernes middelpartikelstørrelse ligger mellem 1 og 25 μm , og fyldstofpartiklernes overflade er belagt med 0,5-5 vægtprocent, beregnet på det samlede fyldstof, paraffinolie med en viskositet på 120-300 mPa·s ved 20°C.
- 10 2. Fyldstof ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at fyldstofpartiklernes overflade er belagt med 1-2,5 vægtprocent paraffinolie.
3. Fyldstof ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at paraffinoliens viskositet er 170-230 mPa·s ved 20°C.
- 15 4. Anvendelse af et modificeret fyldstof ifølge krav 1-3 i æltbare, ved stuetemperatur udhærdende dentalmasser på silikonebasis.
5. Anvendelse ifølge krav 4 i additionstværbindende systemer.
- 20 6. Anvendelse ifølge krav 4 i kondensationstværbindende systemer.
7. Dentalaftryksmasse på silikonebasis, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder et modificeret fyldstof ifølge krav 1-3.

25

30

35