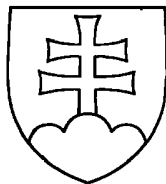


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

- (22) Dátum podania: 07.08.95
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/288 586
(32) Dátum priority: 10.08.94
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 10.09.97
(86) Číslo PCT: PCT/US95/09918, 07.08.95

(21) Číslo dokumentu:

184-97

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶ :

A 61K 6/08,
C08F 216/12,
C08F 216/38,
C 08L 31/00,
C 08L 37/00

(71) Prihlasovateľ: BLOCK DRUG COMPANY, Jersey City, NJ, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Clarke Hal C., Elmont, NY, US;
Ahn Hyung-Kook, East Brunswick, NJ, US;
Wong Eddie, New Providence, NJ, US;
Gasman Robert C., Montville, NJ, US;
Smetana Alfred J., Wayne, NJ, US;
Synodis Joseph, Summit, NJ, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Dentálna protetická adhezívna kompozícia**

(57) Anotácia:
Dentálna protetická adhezívna kompozícia s adhezívnou zmesou sa skladá zo sodnej soli karboxymetylcelulózy a kyslej zmesovej sodnej, horečnatej a zinočnatej soli kopolyméru alkylvinyléteru alebo kyslej zmesovej horečnatej a zinočnatej soli uvedeného kopolyméru.

Dentálna protetická adhezívna kompozícia

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka dentálnych protetických adhezív a spôsobu ich výroby a použitia.

Doterajší stav techniky

Bežne snímateľné dentálne náhrady a totálne protézy sa používajú ako náhrady za všetky zuby alebo za časť zubov, ktoré chýbajú v miestach, kde sa bežne v ústach nachádzajú. Aj keď sú protézy väčšinou starostlivo prispôbované ústnej dutine pacienta, kvalita priľnutia sa môže v priebehu času meniť, čo má za následok ich posúvanie a pacientove problémy. Aby sa tieto problémy zmiernili a obmedzilo sa posúvanie protézy, môže byť na protézu aplikované dentálne protetické adhezívum. Dentálne protetické adhezívum pôsobí ako priľnavá látka a tiež ako tesnenie, či podložka medzi protézou a ďasnami nositeľa.

Od dentálnych protetických adhezív sa vyžaduje, aby mali široké spektrum zdanlivo protichodných vlastností pre mimoriadne zložité prostredie, pre ľudské ústa. Dentálne protetické adhezíva musia pri kontakte s ústnou sliznicou rýchlo priľnúť, aby sa zabránilo uvoľneniu protézy. Musia tiež rýchlo vyvinúť kohezívnu silu pri hydratácii vlhkosťou alebo slinami. Taktiež musia udržať protézu na mieste počas neobmedzenej doby v priebehu používania. Malo by stačiť naniesť ich raz za deň, a mali by byť netoxické a organolepticky znášateľné. Nesmú sa ľahko vymývať. Musia byť po použití ľahko odstrániteľné z dentálnych protéz a z ústnej sliznice.

Bolo uskutočnených niekoľko pokusov vytvoriť dentálne protetické adhezívum s použitím rôznych polymérnych solí. Jedným z takých polymérov, ktorému sa v tejto oblasti dáva

prednosť, je kopolymér maleínanhydridu a alkylvinyléteru, predávaný pod obchodnou značkou Gantrez^R. Táto skupina polymérov bola popísaná ako možné dentálne protetické adhezívum v patente USA č. 3 003 988, autori Germann a kol., ktorý bol uverejnený pred viac ako 30 rokmi.

Tento patent popisuje syntetické materiály, senzibilizované vodou, ale vo vode nerozpustné, ktoré obsahujú zmes kyslých solí kopolymérov nižších alkylvinyléterov a maleínanhydridu, a ktoré sú určené pre stabilizáciu dentálnych protéz.

Soli, spomenuté v tomto patente, sú zmesi (a) vápenatých solí a (b) alkalických solí, a týmito alkalickými solami sú sodné, draselné a kvartérne amóniové soli v molárnom pomere 1 : 1 až 5 : 1. Látky, ktoré obsahujú vápenník a alkalické soli v kopolymére sú prítomné vo forme zmesových solí. Použitie tejto triedy materiálov bolo popísané v rôznych iných patentoch. Sú to napríklad patenty USA č. 5 093 387, 5 037 924, 5 980 391 a 4 373 036 a uverejnená európska patentová prihláška č. 406 643.

Jedným z prístupov na zaistenie dodatočných adhezívnych a kohezívnych vlastností dentálnych protetických adhezív, vyrábaných z polymérov Gantrez^R, je zmena solnej formy kopolymérov. Príklady sa nachádzajú v patentoch WO 92/22280, WO 92/10988, WO 92/10987 a WO 92/10986.

Ďalší prístup je popísaný v patente USA č. 4 758 630 autormi Shah a kol., vydanom 19. júla 1988. Tento patent sa zameriava na dentálne protetické adhezíva, ktoré obsahujú kyslé soli zinku alebo stroncia.

Iný prístup je ohlásený v patente USA č. 5 073 604 (Holeva a spol.), vydanom 17. decembra 1991. Tento patent sa zameriava na dentálne protetické adhezívum, ktoré je vyrobené z kyslej soli polyméru Gantrez^R. Protiióny sú zinočnaté alebo strontnaté katióny v kombinácii s vápe-

natými, prípadne sodnými kationmi.

V patente USA č. 5 298 534, autor Prosis a kol., vydanom 29. marca 1994 je popísané použitie vápenatých, sodných, strontnatých, zinočnatých, horečnatých a draselných solí polyméru Gantrez^R, s guárovou živicom, zosieťovanou bórom, a olejovou bázou ako nosičom. Výhodná je zmesová sol Ca/Na. Použitie guárovej živice je „kritické“ pre uvádzané zvýšenie priľnavosti a viskozity.

Iným prístupom bolo pridanie pomocnej adhezívnej látky do zmesi alebo premena kopolyméru na terpolymér. Príklady týchto prístupov možno nájsť v patentoch USA č. 3 736 274, 5 037 924 a 5 093 387. Napriek úsiliu, ktoré bolo vynaložené na zlepšenie vlastností kopolymérov maleínanhydridu a alkylvinyléteru a ich solí, tieto zmesi nezaisťujú v plnom rozsahu požadovanú mieru adhézie, kohézie a odolnosti proti vymývaniu spoza protézy.

Podstata vynálezu

Hlavným predmetom tohoto vynálezu je preto zavedenie novej a zlepšenej dentálnej protetickej adhezívnej kompozície, ktorá vykazuje dostatočnú priľnavosť pri kontakte s ústnou sliznicou a vyvíja kohezívnu silu pre dobrú, spevňujúcu charakteristiku pri hydratácii vlhkosťou alebo slinami tak, aby bola schopná odolať namáhaniu podobnému tomu, ktoré nastáva pri hryzení.

Ďalším predmetom vynálezu je adhezívum, ktoré si zachováva zlepšené adhezívne vlastnosti počas dlhšieho časového obdobia a odoláva vymývaniu.

Ďalšie aspekty, ktoré sú predmetom tohoto vynálezu a jeho výhody budú sčasti uvedené v popise, ktorý nasleduje a sčasti z tohoto popisu sú zrejmé, alebo môžu vyplývať z praktického uplatňovania vynálezu. Uvedené predmety a výhody môžu byť získané postupmi a kombináciami postupov

uvedenými v pripojených nárokoch.

Na dosiahnutie uvedených predmetov vynálezu a v súlade s jeho účelom, poskytuje tento vynález dentálne protektické adezívum, ktoré obsahuje sodno/horečnato/zinočnatú sol alebo horečnato/zinočnatú sol kopolyméru kyseliny maleínovej a alkylvinyléteru, pričom ide výhodne o kyslé soli.

Na dosiahnutie uvedených predmetov tohoto vynálezu a v súlade s jeho účelom, vynález ďalej poskytuje spôsob upevnenia snímateľného dentálneho zariadenia v ústach, ktoré spočíva v aplikácii dentálneho protetického adhezíva, ktoré obsahuje zinočnato/horečnatú sol alebo sodno/horečnato/zinočnatú sol kopolyméru kyseliny maleínovej a alkylvinyléteru, pričom týmito solami sú výhodne kyslé soli.

I keď za týmto popisom nasledujú patentové nároky, ktoré podrobne vysvetľujú jednotlivé aspekty tohoto vynálezu, predmet uvedeného vynálezu a jeho výhody môžu byť ľahko vysvetlené na základe nasledujúceho popisu preferovaného konkrétneho uskutočnenia, ktorý je sprevádzaný ďalej uvedenými obrázkami :

Na obr. 1 je znázornený testovací prístroj, používaný na meranie adhéznej sily solí pripravených postupom podľa tohoto vynálezu.

Obr. 2 je znázornením závislosti adhéznej sily na čase pre soli, pripravené postupom, popísaným v príklade 1 a v príklade 2.

Obr. 3 je znázornením závislosti adhéznej sily na čase pre soli, pripravené v prvej várke príkladu 3 a v príklade 4.

Obr. 4 je znázornením závislosti adhéznej sily na čase pre soli, pripravené v druhej várke príkladu 3 a v príklade 4.

Obr. 5 je znázornením závislosti adhéznej sily na čase pre soli, pripravené v tretej várke príkladu 3 a v príklade 4.

Nasleduje podrobný popis v súčasnej dobe preferovaných uskutočnení vynálezu.

Polymérne soli podľa predloženého vynálezu sú zmesové kyslé soli kopolyméru $C_1 - C_4$ alkylvinyléteru a kyseliny maleínovej. Výhodne je používaný kopolymér metylvinyléter/maleínanhydrid, ktorého špecifická viskozita v metyletylketóne pri $25^\circ C$ je vyššia ako 1, 2. Tieto kopolyméry sú výhodne vyberané z kopolymérov, popísaných v dokumente P/1-880, ktorým je patentová prihláška číslo, s názvom „Zlepšené dentálne protetické adhezívne kompozície“ a podaná súčasne s prihláškou tohoto vynálezu. Popis tejto prihlášky je tu uvedený ako odkaz, a autormi sú Synodis, Smetana, Gasman, Wong a Clark. Aj keď kopolyméry nakoniec uvedeného vynálezu sú preferovanými kopolymérmí, predložený vynález sa neobmedzuje na použitie týchto kopolymérov.

Stupeň substitúcie kyslých solí kopolymérov alkylvinyléteru a kyseliny maleínovej (MVE/MA) podľa tohoto vynálezu je : (a) od 5 do 55 % horčíka, výhodne od 15 do 45 % horčíka, najvýhodnejšie od 20 do 40 % horčíka; (b) od 5 do 65 % zinku, výhodne od 10 do 60 % zinku, najvýhodnejšie od 15 do 55 % zinku; a (c) od 0 do 40 % sodíka, výhodne od 0 do 35 % sodíka, najvýhodnejšie potom od 0 do 30 % sodíka.

Táto polymérna sol sa pripravuje čiastočnou neutralizáciou kopolyméru MVE/MA oxidmi a hydroxidmi horčíka, zinku a sodíka. Sol je pripravená po ukončení reakcie s karboxylovými skupinami na kopolymére, ktoré ich zneutralizujú. Výhodne sa neutralizuje menej ako 100 % karboxylových skupín na kopolymérnom reťazci. Vhodnejšie je, keď zlúčeniny kovov zneutralizujú asi 20 do 95 % karboxylových skupín kopolyméru a najlepšie od 30 do 90 % karboxylových skupín.

Pri výbere zásaditej anorganickej zlúčeniny kovu použitej na neutralizáciu, nie je aniónová časť tejto zlúčeniny obmedzená, avšak výhodne možno použiť oxid, hydroxid,

uhličitan alebo halogenid. Z halogenidov sa prednosť dáva chloridom. Všeobecne sú výhodné oxidy alebo hydroxidy pre ľahkú manipuláciu, dostupnosť, a celkovú neškodnosť vedľajších produktov, ktoré vznikajú pri ich reakcii s karboxylovými kyselinami.

Pre syntézu soli podľa tohoto vynálezu sa pripraví roztok polyméru bežne pri zvýšenej teplote, a roztok alebo disperzia zlúčeniny kovu. Po dostatočnom ochladení polymérneho roztoku sa roztok alebo disperzia zlúčeniny kovu a roztok polyméru zmiešajú a nechajú reagovať. Vytvorený produkt sa vysuší v lieskovej alebo bubnovej sušiarňi, potom sa zomelie na veľkosť zrna, výhodne pod 100 mesh, a s použitím známych techník nakoniec sa disperguje vo farmakologicky prijateľnom nosičovi počas vzniku dentálneho protetického adhezíva podľa tohoto vynálezu.

Kopolymér MVE/MA je možné získať od firmy ISP Corporation v New Jersey, pod obchodným názvom Gantrez^R. Tento polymér je dostupný v sérii Gantrez-S, čo je kopolymér metylvinyléteru a kyseliny maleínovej, a v sérii Gantrez AN, čo je kopolymér metylvinyléteru a maleínanhydridu.

Dentálne protetické adhezíva podľa tohoto vynálezu môžu byť vyrábané vo forme prášku, kvapaliny alebo krému. Zmes tiež obsahuje iné aktívne alebo neaktívne prísady.

Dentálne protetické adhezívne kompozície podľa predloženého vynálezu obsahujú určité množstvo adhezívne účinnej dentálnej protetickej adhezívnej soli a farmakologicky prijateľného nosiča tejto soli. Dentálno protetická adhezívna sol bežne tvorí 15 až 55 hmotnostných % dentálno protetickej adhezívnej kompozície. Výhodné je 18 až 52 hmotnostných % dentálno protetickej adhezívnej kompozície, a najlepšie 27 až 36 hmotnostných % kompozície v krémovom prípravku a 45 až 55 hmotnostných % v práškovom prípravku.

Aktívnymi prísadami v adhezíve sú Na/Mg/Zn kyslej

soli kopolyméra MVE/MA a živica zo sodnej soli karboxymetylcelulózy. Neaktívnymi prísadami môžu byť prírodná vazelína, minerálny olej, príchute, farbivá, stabilizátory, zahusťovadlá a netoxické činidlo proti stvrdnutiu, ako silikagél a mastencová múčka.

Okrem dentálneho protetického adhezíva obsahuje kompozícia farmakologicky prijateľný nosič. Farmakologicky prijateľný nosič obsahuje konvenčné materiály, a môže, pokiaľ je to žiadúce, obsahovať akékoľvek adhezívne prídavky, ktoré boli až dosiaľ používané. Nosič môže obsahovať napríklad karboxymetylcelulóзовú živicu, ktorá sa používa na senzibilizáciu adhezíva voči vlhkosti, na zosilnenie kohezívnych vlastností prípravku a na zlepšenie pevnosti gélu.

Môžu byť tiež použité karboxyetylcelulóзовé a karboxypropylcelulóзовé materiály. Ak sú prítomné, tvorí celulóзовá živica výhodne 10 až 30 hmotnostných % dentálno protetického adhezívneho krémového prípravku, výhodnejšie 15 až 25 % a najvýhodnejšie 20 až 22 % kompozície pre krémový prípravok. V práškovom prípravku tvorí celulóзовá živica výhodne 45 až 55 % kompozície. Celulóзовá živica môže byť prítomná vo forme soli alebo kyslej soli, výhodne sodnej soli.

Neaktívne prídavky, ktoré môžu byť prítomné v nosičovej časti dentálno protetickej adhezívnej kompozície, zahŕňujú zahusťovadlá ako je prírodná vazelína, vosky, minerálne oleje a iné oleje; chuťové prísady typu syntetických olejových príchutí a/alebo olejov získaných z rastlín a ovocia; farbivá vhodné pre potravinárske, liečebné a kozmetické použitie a známe ako FD & C farbivá; stabilizátory, ako sú parabény, kyselina benzoová, benzoáty a podobne; modifikátory viskozity; a netoxické činidlá proti stvrdnutiu, ako sú silikagél, stearát horečnatý a mastencová múčka.

V krémovom prípravku tvorí minerálny olej a podobné

látky výhodne 10 až 35 hmotnostných %, výhodne 12 až 17 hmotnostných % kompozície a prírodná vazelína a podobné látky tvoria výhodne 20 až 50 hmotnostných %, výhodnejšie 25 až 45 hmotnostných %.

Preferované zmesi pre dentálno protetické adhezívne krémové prípravky, ktoré používajú sol v zložení 20 % Mg/ 40 % Zn/ 5 % Na, majú zloženie :

zložka	% hmotnosti krému	% hmotnosti krému	% hmotnosti krému
Mg/Zn/Na sol	30	30	30
CMC	24	24	24
prichuťovacia látka	0,4	-	0,35
prírodná vazelína	29	29,45	29,05
minerálny olej	16	16	16
stabilizátor	0,05	0,05	0,05
farbivá	0,05	-	0,05
aerosil	0,5	0,5	0,5

Zmes pre dentálno protetický adhezívny krém špeciálne formulovaný tak, aby bol vhodný pre aplikáciu pomocou čerpadla, a príslušná zmes práškových zložiek, ktoré používajú sol zloženia 20 % Mg/ 40 % Zn/ 5 % Na, majú zloženie :

zložka	% hmotnosti krému aplikovaného pomocou čerpadla	% hmotnosti prášku
Mg/Zn/Na sol	30	49,25
karboxymetylcelulóza	24	49,25
prichuťovacia látka	-	0,4

prírodná vazelína	3	-
minerálny olej	40,90	-
stabilizátor	0,05	0,1
farbivá	0,05	-
aerosil	0,05	1
AC polyetylén 6A	1,5	-

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

900,40 gramov vyčistenej vody s teplotou miestnosti bolo vložené do hlavného reakčného kotla, vybaveného vysokorýchlostným miešačom. 73,38 g bezvodného MVE/MA kopolyméru bolo pomaly pridané do hlavného zmiešavacieho kotla počas stáleho miešania. Várka bola zohrievaná na 85 - 95° C.

250,11 gramov vyčistenej vody s teplotou miestnosti bolo vložené do ďalšieho reakčného kotla, do ktorého bolo pomaly pridané 7,52 gramov NaOH, 17,21 gramov ZnO a 1,89 gramov MgO. Pokiaľ nie je uvedené inak, všetky anorganické materiály, používané ako prísady v tu uvedených príkladoch, sú bezvodné suroviny s kvalitou stupňa USP (United States Pharmacopeia). Obsah vedľajšieho kotla bol rozmiešaný tak, aby vznikla homogénna suspenzia. Táto suspenzia bola pomaly a pri intenzívnom miešaní pridávaná do hlavného reakčného kotla tak, aby sa zabránilo lokálnym reakciám. Teplota bola znížená a v miešaní sa pokračovalo ďalšie dve hodiny. Výsledný roztok bol naliaty do plytkých sušiacich liesok z nerezovej ocele, a tieto liesky boli umiestnené v teplovzdušnej konvekčnej sušiarňi pri 70° C počas doby 18 - 20 hodín, čím vznikla vysušená sol. Aj keď v tomto prípade boli použité liesky, bolo možné použiť aj bubnovú sušiareň.

Vysušená Mg/Zn/Na sol polyméru Gantrez potom bola

zomletá pomocou vhodného mlyna a preosiatá cez sito s veľkosťou ok 100 mesh. Jednopercentný roztok výsledného prášku by mal mať hodnotu pH od 5 do 7. Uvedená sol je 10% Mg/ 45% Zn/ 20 % Na solí kopolyméru MVE/MA.

Príklad 2 (porovnávací)

Porovnávacía sol bola pripravená rovnakým postupom ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že množstvo MgO, použité v príklade 1 bolo nahradené ekvimolárnym množstvom $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Výslednou solou je 10 % Ca/ 45 % Zn/ /20 % Na sol kopolyméru MVE/MA.

Príklad 3

900,40 gramov vyčistenej vody s teplotou miestnosti bolo umiestnené do hlavného reakčného kotla, vybaveného vysokorýchlostným miešačom. Počas stáleho miešania bolo do hlavného zmiešavacieho kotla pomaly pridané 76,26 gramov bezvodného kopolyméru MVE/MA. Násada bola zohriata na 85 - 95° C.

250,11 gramov vyčistenej vody s teplotou miestnosti bolo vložené do vedľajšieho kotla a k tejto vode bolo pomaly pridané 3,91 gramov NaOH, 15,89 gramov ZnO a 3,94 gramov MgO. Obsah vedľajšieho kotla bol rozmiešaný tak, aby vznikla homogénna suspenzia. Táto suspenzia potom bola pomaly pridávaná do hlavného reakčného kotla pri intenzívnom miešaní tak, aby sa zabránilo miestnej reakcii. Teplota bola znížená a v miešaní sa pokračovalo dve hodiny. Výsledný roztok bol naliaty do plytkých sušiacich misiek z nerezovej ocele a tieto misy boli umiestnené v teplo-vzdušnej konvekčnej sušiarňi pri 70° C počas doby 18 - 20 hodín, čím vznikla vysušená sol.

Vysušená Mg/Zn/Na sol polyméru Gantrez potom bola zomletá pomocou vhodného mlyna a preosiatá cez sito s veľkosťou ok 100 mesh. Jednopercentný roztok výsledného

prášku by mal mať hodnotu pH od 5 do 7. Uvedená sol je 20 % Mg/ 40 % Zn/ 10 % Na solí kopolyméru MVE/MA.

Príklad 4 (porovnávací)

Porovnávacía sol bola pripravená rovnakým postupom ako v príklade 3, len s tým rozdielom, že množstvo MgO, použité v príklade 3 bolo nahradené ekvimolárnym množstvom Ca (OH)₂. Výslednou solou je 20 % Ca/ 40 % Zn / 10% Na sol kopolyméru MVE/MA.

Príklad 5

900,40 gramov vyčistenej vody s teplotou miestnosti bolo vložené do hlavného reakčného kotla, vybaveného vysokorýchlostným miešačom. Počas stáleho miešania bolo do hlavného zmiešavacieho kotla pomaly pridané 82,37 gramov kopolyméru MVE/MA. Násada bola zahriatá na 85-95°C.

250,11 gramov vyčistenej vody s teplotou miestnosti bolo vložené do vedľajšieho kotla a k tejto vode bolo pomaly pridané 7,52 gramov ZnO a 10,11 gramov MgO. Obsah vedľajšieho kotla bol rozmiešaný tak, aby vznikla homogénna suspenzia. Táto suspenzia potom bola pomaly pridávaná do hlavného reakčného kotla pri intenzívnom miešaní tak, aby sa zabránilo miestnej reakcii. Teplota bola znížená a v miešaní sa pokračovalo dve hodiny. Výsledný roztok bol naliaty do plytkých sušiacich liesok z nerezovej ocele, a tieto liesky boli umiestnené v teplovzdušnej konvekčnej sušiarňi pri 70° C počas doby 18 - 20 hodín, čím vznikla vysušená sol.

Vysušená Mg/Zn sol kopolyméru Gantrez potom bola zomletá pomocou vhodného mlyna a preosiatá cez sito s veľkosťou ok 100 mesh. Jednopercentný roztok výsledného prášku by mal mať hodnotu pH od 4,5 do 6,5. Uvedená sol je 47,5 % Mg/ 17,5 % Zn solí kopolyméru MVE/MA.

Príklady 6 - 9

Dentálno protetické adhezívne kompozície boli pripravené z jemne zomletých solí podľa príkladov 1 - 4 a ich adhézia bola skúšaná pomocou zariadenia, znázorneného na obrázku 1, nasledovným spôsobom :

(a) 0,15 g vzorky bolo umiestnené na hornú stranu spodného akrylového bloku 1;

(b) vzorka bola rozotretá tak, aby zakryla vrchnú časť akrylového bloku 1, ktorý mal priemer 3,81 cm;

(c) horný blok 2 bol umiestnený na hornej časti spodného bloku 1;

(d) do vodného kúpeľa 3 bola umiestnená voda tak, aby len zakrývala spodný blok 1 (voda pomaly preniká pomedzi bloky a hydratuje sol; tkanina 4 na vrchnej časti spodného bloku 1 absorbuje vodu v priebehu testu na hydratáciu solí; tkanina je vyrobená z bavlny a viskózového hodvábu a je možné kúpiť ju vo firme Mark V Laboratory);

(e) vzorka sa nechá stáť 10 minút;

(f) horný blok 2 bol potom zaťažený 9,07 kg počas doby 5 sekúnd;

(g) pomocou prístroja Instron, model č. 1122, bola odmeraná sila, potrebná na oddelenie horného bloku 2 od dolného bloku 1;

(h) keď boli bloky oddelené, a ponechané ponorené vo vode počas 10 sekúnd, potom bol horný blok umiestnený späť na dolný blok tak, aby vzorka mohla absorbovať ďalšiu vodu;

a

(i) kroky (f), (g) a (h) boli opakované v časových intervaloch, uvedených v tabuľkách.

Výsledky sú uvedené v tabuľkách 1 - 7. Pri porovnávaní solí z príkladu 3 so solami z príkladu 4 boli testované tri rôzne várky od každej soli.

Tabuľka 1

Porovnanie soli z príkladu 1 so solou z príkladu 2

čas (min)	Adhézia ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 10^{-3}$)	
	sol z príkladu 1	sol z príkladu 2
10	20,22	13,70
40	26,96	30,79
70	33,93	34,61
100	32,13	39,10
130	30,11	37,53
160	26,74	40,00
220	11,46	35,05
250	6,49	27,87
280	2,47	14,38
310	2,24	7,86

Tabuľka 2

Adhézna sila soli podľa príkladu 3 (prvá várka)

čas (min)	Adhézia ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 10^{-3}$)		
	prvý pokus	druhý pokus	priemer
10	16,85	15,95	16,40
40	13,93	22,69	18,31
70	19,32	23,59	21,46
100	24,72	24,72	24,72
130	28,99	23,59	26,29
160	28,76	22,47	25,62
220	22,83	8,53	15,73
250	7,85	2,47	5,17
280	1,12	1,12	1,12
310	1,53	1,12	1,13

Tabuľka 3

Adhézna sila soli podľa vzorky 4 (prvá várka)

Adhézia ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 10^{-3}$)			
čas (min)	prvý pokus	druhý pokus	priemer
10	17,08	16,63	16,85
40	26,29	24,26	25,28
70	21,57	14,60	18,09
100	16,18	16,85	16,52
130	15,06	14,38	14,72
160	14,83	neuvadené	neuvadené
190	15,95	16,42	16,18
220	neuvadené	19,32	neuvadené
250	12,81	22,47	17,64
280	22,25	28,99	25,61
310	29,66	42,70	36,18

Tabuľka 4

Adhézna sila soli podľa príkladu 3 (druhá várka)

Adhézia ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 10^{-3}$)			
čas (min)	prvý pokus	druhý pokus	priemer
10	15,73	14,38	15,05
40	24,72	25,39	25,06
70	30,11	26,07	28,08
100	33,71	36,41	35,06
130	30,12	34,38	32,25
160	32,81	26,07	29,44
190	nestanovené	13,48	nestanovené
220	27,42	5,61	16,52
250	13,03	nestanovené	nestanovené
280	3,82	1,35	2,73
310	1,80	1,12	1,46

Tabuľka 5

Adhézna sila soli podľa príkladu 4 (druhá várka)

čas (min)	Adhézia ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 10^{-3}$)		
	prvý pokus	druhý pokus	priemer
10	14,61	15,28	14,94
40	27,87	24,04	25,96
70	25,39	23,15	24,27
100	23,60	31,69	25,17
130	22,25	22,47	22,36
160	14,61	23,60	19,10
220	19,77	22,92	21,35
250	18,65	17,53	18,09
280	18,88	27,42	23,15
310	26,74	28,76	27,75

Príklad 10

900,40 gramov vyčistenej vody s teplotou miestnosti bolo vložené do hlavného reakčného kotla, vybaveného vysokorýchlostným miešačom. Počas stáleho miešania bolo do hlavného zmiešavacieho kotla pomaly pridané 77,80 gramov kopolyméru MVE/MA. Reakčný kotol bol udržiavaný pri 85 - 95° C.

250,11 gramov vyčistenej vody s teplotou miestnosti bolo vložené do vedľajšieho kotla spolu s 3,99 gramami NaOH, 12,18 gramami ZnO a 6,03 gramami MgO. Táto zmes bola miešaná až pokiaľ nevznikla homogénna suspenzia. Uvedená suspenzia potom bola pomaly pridávaná do hlavného reakčného kotla pri intenzívnom miešaní tak, aby sa zabránilo miestnej reakcii. Teplota bola znížená a v miešaní sa pokračovalo dve hodiny. Výsledný roztok bol prenesený do

plytkých sušiacich misiek z nerezovej ocele a tieto misky boli umiestnené v teplovzdušnej konvekčnej sušiarňi pri 70° C počas doby 18 - 20 hodín. Vysušená Mg/Zn/Na sol polyméru Gantrez potom bola zomletá pomocou vhodného mlyna a preosiata cez sito s veľkosťou ok 100 mesh. Jednopercentný roztok výsledného prášku by mal mať hodnotu pH od 5 do 7. Uvedená sol je 30 % Mg/ 30 % Zn/ 10 % Na solí kopolyméru MVE/MA.

Príklad 11

900,40 gramov vyčistenej vody, s teplotou miestnosti bolo vložené do hlavného reakčného kotla, vybaveného vysokorýchlostným miešačom. Počas stáleho miešania bolo do hlavného zmiešavacieho kotla pomaly pridané 76,27 gramov kopolyméru MVE/MA. Reakčný kotol bol udržiavaný pri 85 - 95° C. 250,11 gramov vyčistenej vody s teplotou miestnosti bolo vložené do vedľajšieho kotla spolu s 3,91 gramami NaOH, 11,94 gramami ZnO a 7,88 gramami MgO. Táto zmes bola premiešavaná až po vzniknutie homogénnej suspenzie. Vzniknutá suspenzia potom bola pomaly pridávaná do hlavného reakčného kotla pri intenzívnom miešaní tak, aby sa zabránilo miestnej reakcii. Teplota bola znížená a v miešaní sa pokračovalo dve hodiny. Výsledný roztok bol prenesený do plytkých sušiacich liesok z nerezovej ocele a tieto liesky boli umiestnené v teplovzdušnej konvekčnej sušiarňi pri 70° C do 18 - 20 hodín. Vysušená Mg/Zn/Na sol polyméru Gantrez potom bola zomletá pomocou vhodného mlyna a preosiata cez sito s veľkosťou ok 100 mesh. Jednopercentný roztok výsledného prášku by mal mať hodnotu pH od 5 do 7. Uvedená sol je 40 % Mg/30 % Zn/ 10% Na solí kopolyméru MVE/MA.

Príklady 12 - 19

Soli z predchádzajúcich príkladov boli zmiešané

s oxidom kremičitým (1 % z celej zmesi) a testované na adhéziu tak, ako je popísané hore. Výsledky sú uvedené postupne na obrázkoch 1 až 5, a v každom prípade je sol podľa vynálezu označená bodkami a porovnávacia sol je označená krížikmi.

Účelom predchádzajúceho popisu je ilustrovať niektorú realizáciu predloženého vynálezu bez obmedzenia. Pre odborníkov v tomto odbore bude zrejmé, že v zariadení alebo v postupe môžu byť použité rôzne modifikácie a variácie tohoto vynálezu, bez odchýlenia od rámca, resp. ducha vynálezu.

Tabuľka 6

Adhézna sila soli podľa príkladu 3 (tretia várka)

čas (min)	Adhézia ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 10^{-3}$)		
	prvý pokus	druhý pokus	priemer
10	3133	4449	3791
40	3768	5085	4427
70	4631	4812	4722
100	5085	4994	5039
130	5947	5357	5652
160	6265	3723	4994
220	1226	2270	1748
250	409	726	568
280	182	318	250
310	136	227	182

Tabuľka 7

Adhézna sila soli podľa príkladu 4 (tretia várka)

čas (min)	Adhézia ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 10^{-3}$)		
	prvý pokus	druhý pokus	priemer
10	23,82	23,82	23,82
40	20,68	18,65	19,67
70	17,75	16,63	17,19
100	15,51	7,86	11,69
130	10,33	11,01	10,68
160	12,36	13,48	12,92
220	17,53	13,03	15,28
250	18,65	19,32	18,98
280	21,34	17,08	19,21
310	25,84	23,14	24,50

P a t e n t o v é n á r o k y

1. Zmesová kyslá sol kopolyméru alkylvinyléteru a maleínanhydridu alebo kyseliny maleínovej, ktorej katióny sú zinočnaté a horečnaté ióny.
2. Zmesová kyslá sol podľa nároku 1, ktorej katióny sú tiež sodné ióny.
3. Zmesová kyslá sol podľa nároku 1, v ktorej je neutralizovaných 20 až 95 % karboxylových skupín kopolyméru.
4. Zmesová kyslá sol podľa nároku 1, v ktorej je neutralizovaných 30 až 90 % karboxylových skupín kopolyméru.
5. Zmesová kyslá sol podľa nároku 1, v ktorej je 5 až 55 % karboxylových skupín neutralizovaných horčíkom.
6. Zmesová kyslá sol podľa nároku 5, v ktorej je 15 až 45 % karboxylových skupín neutralizovaných horčíkom.
7. Zmesová kyslá sol podľa nároku 6, v ktorej je 20 % až 40 % karboxylových skupín neutralizovaných horčíkom.
8. Zmesová kyslá sol podľa nároku 1, v ktorej je 5 až 65 % karboxylových skupín neutralizovaných zinkom.
9. Zmesová kyslá sol podľa nároku 8, v ktorej je 10 až 60 % karboxylových skupín neutralizovaných zinkom.
10. Zmesová kyslá sol podľa nároku 9, v ktorej je 15 až 55 % karboxylových skupín neutralizovaných zinkom.
11. Zmesová kyslá sol podľa nároku 2, v ktorej 5 až 55 % karboxylových skupín je neutralizovaných horčíkom, 5 až 65 % karboxylových skupín je neutralizovaných zinkom a 0 až 40 % karboxylových skupín je neutralizovaných sodíkom.
12. Zmesová kyslá sol podľa nároku 11, v ktorej 0 % až 35 % karboxylových skupín je neutralizovaných sodíkom.
13. Zmesová kyslá sol podľa nároku 12, v ktorej 0 % až 30 % karboxylových skupín je neutralizovaných sodíkom.
14. Zmesová kyslá sol podľa nároku 2, v ktorej je neutralizovaných 20 až 95 % karboxylových skupín kopolyméru.

15. Zmesová kyslá sol podľa nároku 2, v ktorej je neutralizovaných 30 až 90 % karboxylových skupín kopolyméru.
16. Dentálno protetická adhezívna kompozícia, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že sa skladá z dentálno proteticky účinného množstva dentálno protetickej adhezívnej soli a farmakologicky prijateľného nosiča tejto soli, pričom uvedená dentálno protetická adhezívna sol je zmesovou kyslou solou kopolyméru kyseliny maleínovej alebo maleínanhydridu a alkylvinyléteru, ktorej katiónmi sú zinočnaté a horečnaté ióny.
17. Dentálno protetické adhezívum podľa nároku 16, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že uvedenými katiónmi sú tiež sodné ióny.
18. Dentálno protetická adhezívna kompozícia podľa nároku 16, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že karboxylové skupiny uvedeného kopolyméru nie sú celkom neutralizované.
19. Dentálno protetická adhezívna kompozícia podľa nároku 16, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že uvedeným alkylom je metyl.
20. Dentálno protetická adhezívna kompozícia podľa nároku 16, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že uvedená kopolymérna sol tvorí 18 až 52 % uvedeného dentálneho adhezíva.
21. Dentálno protetická adhezívna kompozícia podľa nároku 16 vo forme krému.
22. Dentálno protetická adhezívna kompozícia podľa nároku 21, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že uvedená kopolymérna sol tvorí 27 až 36 hmotn. % uvedenej dentálno protetickej adhezívnej kompozície.
23. Dentálno protetická adhezívna kompozícia podľa nároku 16 vo forme prášku.
24. Dentálno protetická adhezívna kompozícia podľa nároku 23, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že uvedená

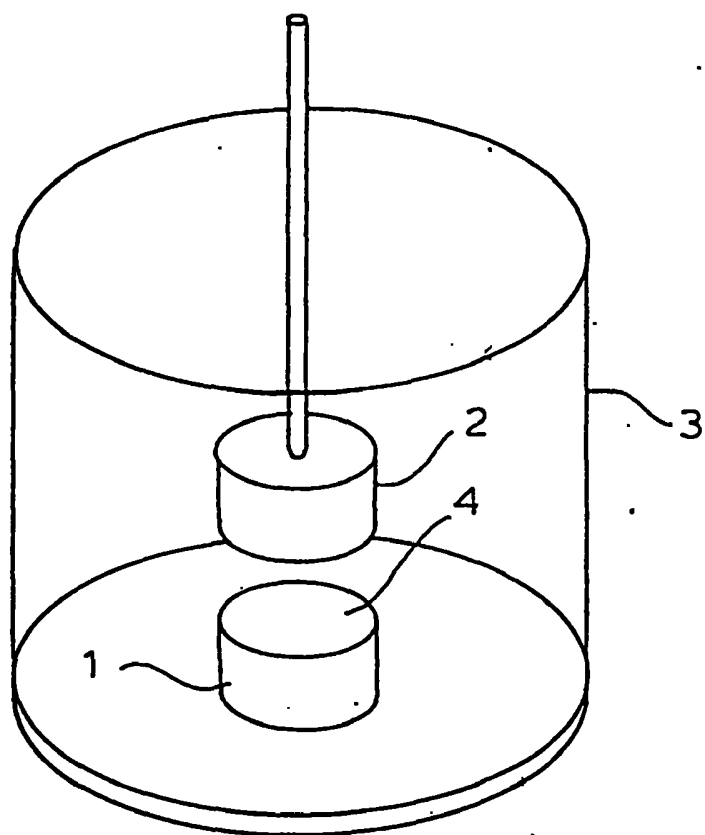
kopolymérna sol tvorí 50 % uvedenej dentálno protetickej adhezívnej kompozície.

25. Dentálno protetická adhezívna kompozícia podľa nároku 16, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že ďalej obsahuje 10 až 30 % karboxymetylcelulózovej živice.
26. Dentálno protetická adhezívna kompozícia podľa nároku 25, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že uvedenou živicom je sodná sol karboxymetylcelulózy.
27. Dentálno protetická adhezívna kompozícia podľa nároku 26, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že uvedená sodná sol karboxymetylcelulózovej živice tvorí 15 až 53 % uvedenej dentálno protetickej adhezívnej kompozície.
28. Dentálne protetické adhezívum podľa nároku 16 vo forme kvapaliny.
29. Dentálne protetické adhezívum podľa nároku 16 vo forme tekutiny, kompatibilnej s čerpadlom.
30. Metóda, ktorou sa pri použití dentálno protetickej adhezívnej kompozície dosiahne priľnutie dentálnej protézy k ústnej sliznici, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že táto kompozícia obsahuje polymérnu sol podľa nároku 1.
31. Metóda, ktorou sa pri použití dentálno protetickej adhezívnej kompozície dosiahne priľnutie dentálnej protézy k ústnej sliznici, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že touto kompozíciou je protetická adhezívna kompozícia podľa nároku 2.
32. Metóda, pomocou ktorej sa dosiahne priľnutie dentálnej protézy k ústnej sliznici, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že pri tejto metóde sa používa protetická adhezívna kompozícia podľa nároku 16.
33. Spôsob prípravy zmesovej kyslej soli kopolyméru maleínanhydridu alebo kyseliny maleínovej a alkylvinyléteru, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že je vytvorený týmito krokmi :

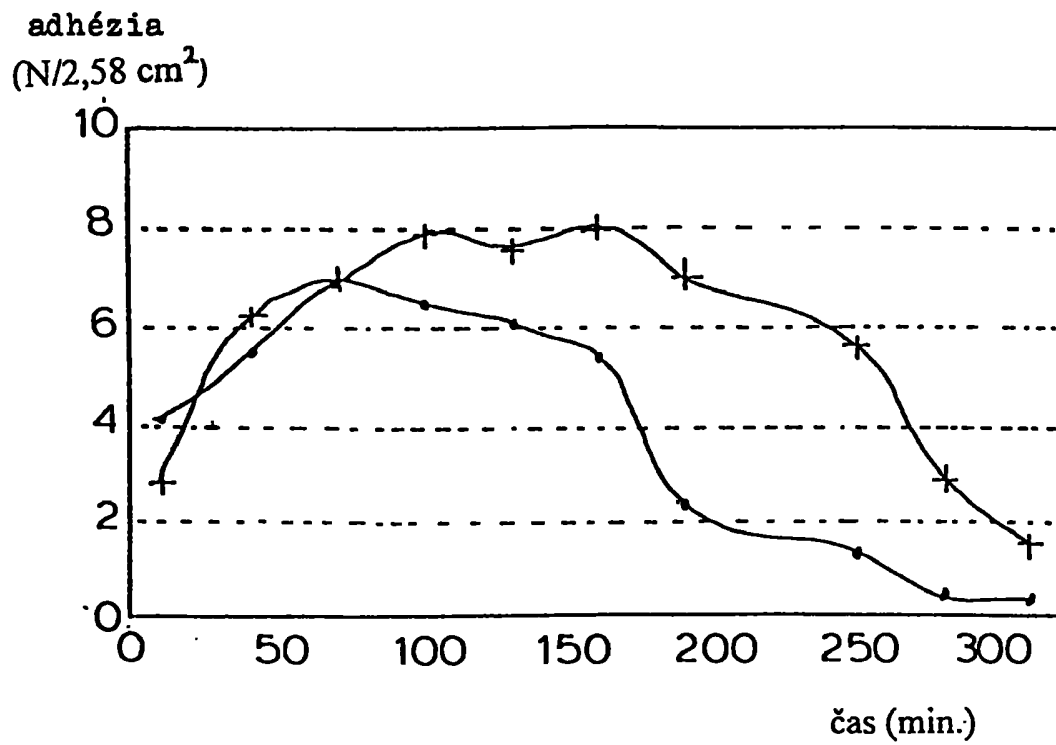
(a) prípravou kopolyméru maleínanhydridu alebo kyseliny maleínovej a alkylvinyléteru pre reakciu s kationmi horčíka a zinku; a

(b) reakciou uvedeného kopolyméru s uvedenými kationmi.

34. Spôsob podľa nároku 33, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedenými kationmi sú tiež sodné kationy.



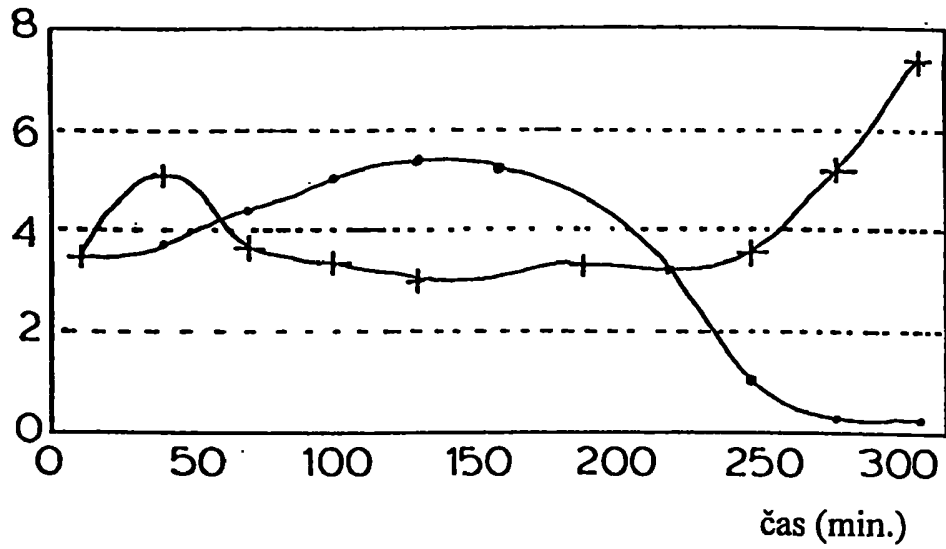
Obr. 1



99 % sol podľa príkladu 1, s 1% SiO₂
 99 % sol podľa príkladu 2, s 1% SiO₂

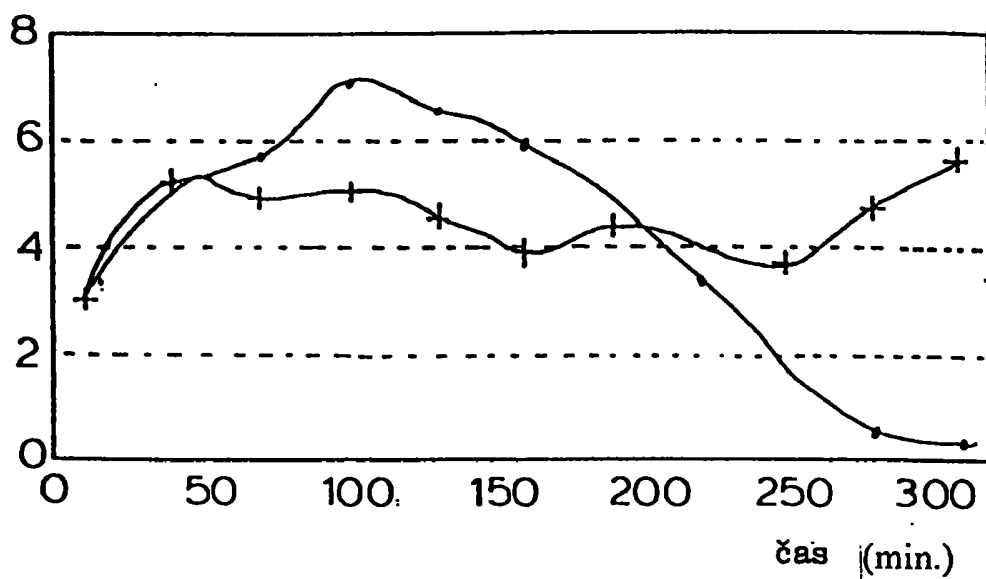
Obr. 2

adhézia

(N/2,58 cm²)99 % sol podľa príkladu 3, várka 1, s 1% SiO₂99 % sol podľa príkladu 4, várka 1, s 1% SiO₂

Obr. 3

adhézia
(N/2,58 cm²)

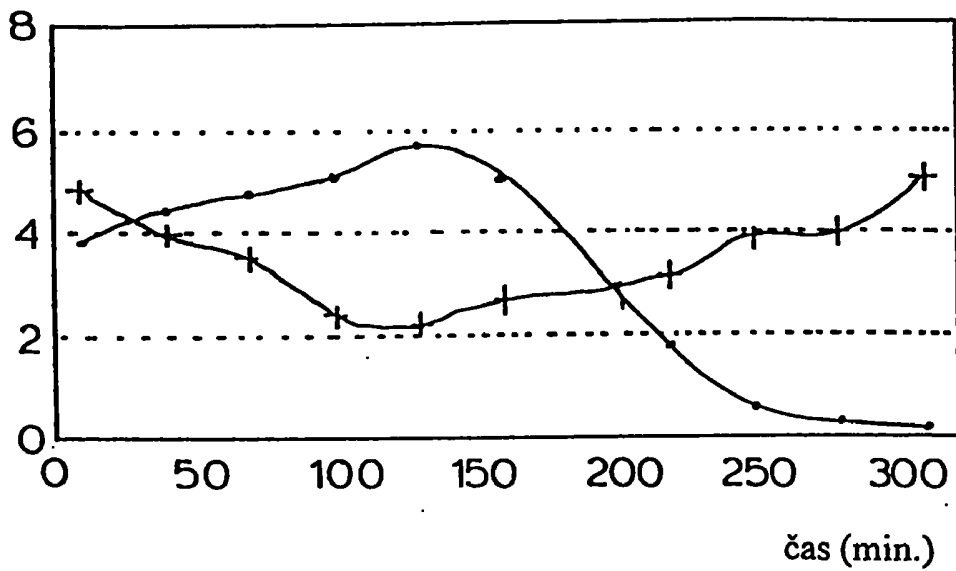


99 % sol podľa príkladu 3, várka 2, s 1 % SiO₂

99 % sol podľa príkladu 4, várka 2, s 1 % SiO₂

Obr. 4

adhézia
(N/2,58 cm²)



99 % sol podľa príkladu 3, várka 3, s 1% SiO₂
99 % sol podľa príkladu 4, várka 3, s 1% SiO₂

Obr. 5