



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 622
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 L 33/08

C 08 L 33/10

(C 08 L 33/10, 33/12)

(22) Přihlášeno 11 12 79

(21) PV 8652-79

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 31 10 83

[75]

Autor vynálezu

DNEBOSKÝ Josef, Ing., Praha

(54) Syntetická pryskyřice s prodlouženou dobou zpracovatelnosti

1

2

Vynález se týká syntetické pryskyřice s prodlouženou dobou zpracovatelnosti, určené zejména pro dentální praxi, sestávající ze složky práškové a tekuté, na bázi polymerních a monomerních esterů kyseliny metakrylové a/nebo akrylové.

Jak je známo, při vytváření pryskyřičných součástí zubních náhrad se obvykle polymeruje těsto vzniklé smíšením monomerního a polymerního metylmetakrylátu (ČSN 66 5222, Syntetická pryskyřice pro zubní náhrady, typ I, třída 1).

Rozpouštění čistého polymethylmetakrylátu v monomeru probíhá z hlediska upotřebení pro zpracovatele příliš pomalu. Nejprve se rozpouštějí povrchové vrstvy perlového polymeru na lepkavou směs, která teprve časem houstne a mění se v plastické nelepivé těsto, vhodné k formování zubní náhrady, jak to popisuje zmíněná norma. Dalším rozpouštěním viskozita směsi však dále stoupá, až směs přejde z plastického do elastického stavu a je nezpracovatelná. Interval zpracovatelnosti takové směsi je krátký a navíc je příliš vzdálen od okamžiku smíchání. U obvykle používaného materiálu na bázi homopolymeru metylmetakrylátu začíná doba zpracovatelnosti 20 až 30 minut po smíchání složek a trvá asi 15 minut.

Průběh procesu rozpouštění složek, nazývaný také „zrání těsta“, je určen řadou faktorů, například poměrem tuhé (polymerní) a tekuté (monomerní) fáze složky, teplotou rozpouštění, zrněním, molekulovou hmotností, chemickým složením apod., svázaných

většinou s požadovanými mechanickými a biologickými vlastnostmi zubní náhrady.

Již dříve bylo známo, že kopolymerace metylmetakrylátu s řadou jiných akrylových a metakrylových monomerů zkracuje dobu potřebnou ke vzniku plastického nelepivého těsta. Výběr těchto komonomerů byl však náhodný a jejich působení předem neodhadnutelné.

Bylo nalezeno, že zkrácení intervalu rozpouštění kopolymeru metylmetakrylátu s různými akryláty není nahodilé, ale je řízeno teplotou skelného přechodu T_g užitého polymeru. Polymer při teplotě pod T_g je ve sklovitém stavu, nad T_g se stává elastickým. Při rozpouštění existují dvě fáze, pomalá nad T_g , kdy dochází ke zřetřování polymeru tak dlouho, až se T_g soustavy polymer—rozpouštědlo vyrovná teplotě prostředí a difuzní koeficient se zvýší o několik řádů následkem uvolnění řetězců polymeru. Rychlost pronikání molekul monomeru do zbotnalého polymeru ve druhé fázi rozpouštění je proto již neporovnatelně vyšší. Zrychlení rozpouštění lze proto nejsnáze dosáhnout především zkrácením první fáze, čili snížením T_g polymeru.

Popisované kopolymeru mají však zároveň krátký interval zpracovatelnosti, i když různě vzdálený od okamžiku smíchání. Obdobně se chovají i čisté (homo)polymery jednotlivých akrylátů a metakrylátů.

Bylo dále nalezeno, že prodloužení intervalu zpracovatelnosti lze dosáhnout jedině použitím směsi o různém chemickém slo-

žení. Potřebného snížení Tg jedné složky lze dosáhnout buď jejím vnitřním změkčovadlem, nebo i externím změkčovadlem, například dibutylftalátem. Dalšímu prodloužení intervalu zpracovatelnosti napomáhá náhrada určité části monomerního metylmetakrylátu za méně aktivní monomerní rozpouštědlo, obvykle dimetakrylát glykolu.

Předmětem vynálezu je tedy syntetická pryskyřice s prodlouženou dobou zpracovatelnosti, určená zejména pro dentální praxi, sestávající ze složky práškové a tekuté, na bázi polymerních a monomerních esterů kyseliny metakrylové a/nebo akrylové; podstata této pryskyřice spočívá v tom, že prášková složka obsahuje směs polymeru esteru kyseliny akrylové a/nebo metakrylové, zejména polymethylmetakrylátu, s hodnotou Tg 90 až 110 °C, s polymerem a/nebo kopolymerem na bázi esterů akrylové a/nebo metakrylové kyseliny s hodnotou Tg 40 až 100 °C, ve hmotnostním poměru 1:3 až 9:1, s výhodou 1:1 až 4:1, přičemž tekutá složka obsahuje alespoň jeden monomerní ester kyseliny akrylové a/nebo metakrylové, zejména metylakrylát, s případnou přísadou nejvýše 60 % hmot. esteru kyseliny akrylové a/nebo metakrylové s vícefunkčními alkoholy, zejména glykoldimetakrylátu.

Při výhodné obměně syntetické pryskyřice podle vynálezu může prášková složka s nižší hodnotou Tg obsahovat 3 až 15 % hmot. změkčovadla, například na bázi esterů kyseliny ftalové nebo fosforečné.

Aplikací těchto poznatků lze připravovat pryskyřice velmi rychle rozpustné s dlouhou, až prakticky neomezenou dobou plasticity, při zachování požadovaných mechanických vlastností.

Příklady provedení

Příklad 1

Suspenzní polymeraci za přítomnosti 1 % hmot. dibenzoylperoxidu byly připraveny perlové kopolymery metylmetakrylátu s níže uvedenými komonomery. Jejich průměrná hmotnost byla 250 000 a zrnění perliček 100 % pod 0,3 mm a 80 % pod 0,1 mm. Směsi polymerů s monomerním metylmetakrylátem v hmotnostním poměru 2:1 měly při 23 °C tuto zpracovatelnost podle ČSN 66 5222:

Kopolymer s % hmot.	Zpracovatelnost v min. počátek konec		Tg vy- počtené ze slo- žení, °C
5 metylakrylátu	20	26	93,6
5 etylakrylátu	15	24	91,2
10 etylakrylátu	12	16	82,7
10 n-butylakrylátu	7	13	72,3

20 n-butylakrylátu	1	2	53,6
10 n-butyl- metakrylátu	19	24	90,1
20 n-butyl- metakrylátu	11	22	80,7
homopolymer metyl- metakrylátu	25	37	105,0

Hodnota T kopolymeru byla počítána z rovnice

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

kde w_1 a w_2 jsou hmotnostní zlomky kopolymeračních složek. Za základ byly brány hodnoty Tg pro metylakrylát 3 °C, etylakrylát -22 °C, n-butylakrylát -55 °C, n-butylmetakrylát 20 °C.

Z uvedeného je zřejmé, že k dosažení stejného účinku lze zaměnit směsi o různém chemickém složení, ale se stejným Tg.

Příklad 2

4 hmot. díly homopolymeru metylmetakrylátu, připraveného suspenzí polymerací za přítomnosti 1 % hmot. dibenzoylperoxidu, byly smíchány s 1 hmot. dílem polymeru metylmetakrylátu, při jehož polymeraci bylo použito 15 % hmot. dibutylftalátu a 3 % hmot. dibenzoylperoxidu. Zrnění obou polymerů se pohybovalo v rozmezí 0,300 až 0,050 mm. Ke 2 hmot. dílům této směsi byl přidán 1 hmot. díl monomerní tekutiny o složení 90 % hmot. metylmetakrylátu a 10 % hmot. glykoldimetakrylátu. Při teplotě 23 °C byl materiál plastický od 5. do 50. minuty. Po obarvení anorganickými pigmenty je tento materiál vhodný pro vytváření báze zubních náhrad a lze jej zpolymerovat obvyklými postupy při teplotě okolo 100 °C.

Příklad 3

2 hmot. díly homopolymeru metylmetakrylátu, připraveného suspenzí polymerací za přítomnosti 1 % hmot. dibenzoylperoxidu, byly smíchány s 1 hmot. dílem kopolymeru o složení 80 % hmot. metylmetakrylátu a 20 % hmot. butylakrylátu, při jehož přípravě byla použita 3 % hmot. dibenzoylperoxidu. Zrnění obou polymerů se pohybovalo mezi 0,160 až 0,050 mm. 2 hmot. díly této směsi byly přidány k 1 hmot. dílu monomerní tekutiny o složení 50 % hmot. metylmetakrylátu a 50 % hmot. trietylenglykoldimetakrylátu. Plastické lepidlo vzniklo za 2 minuty, nelepivé za 6 min. Těsto zůstalo plastické a modelovatelné další 3 hodiny. Materiál je po obarvení anorganickými pigmenty určen k přímé modelaci zubové části zubní náhrady a polymeruje se hydropneumaticky za tlaku 0,6 MPa a teploty okolo 100 °C.

Příklad 4

2 hmot. díly práškové směsi z příkladu 3 byly smíchány s 0,9 hmot. dílu metylmeta-

krylátu obsahujícího 4 % hmot. glykoldimetakrylátu. Při teplotě 23 °C vzniklo po 10 minutách plastické těsto, zpracovatelné 2 hodiny. Materiál je po vhodném obarvení

použitelný ke zhotovování báze zubních náhrad polymerací v sádrové formě nebo pro výrobu zubů lisováním těsta a tepelnou polymerací okolo 100 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Syntetická pryskyřice s prodlouženou dobou zpracovatelnosti, určená zejména pro dentální praxi, sestávající ze složky práškové a tekuté, na bázi polymerních a monomerních esterů kyseliny metakrylové a/nebo akrylové, vyznačující se tím, že prášková složka obsahuje směs polymeru esteru kyseliny akrylové a/nebo metakrylové, zejména polymethylmetakrylátu, s hodnotou Tg 90 až 110 °C, s polymerem a/nebo kopolymerem na bázi esterů akrylové a/nebo metakrylové kyseliny s hodnotou Tg 40 až 100 °C, ve

hmotnostním poměru 1:3 až 9:1, s výhodou alespoň jeden monomerní ester kyseliny akrylové a/nebo metakrylové, zejména metylmetakrylát, s případnou přísadou nejvýše 60 % hmot. esteru kyseliny akrylové a/nebo metakrylové s vícefunkčními alkoholy, zejména glykoldimetakrylátu.

2. Syntetická pryskyřice podle bodu 1, vyznačující se tím, že prášková složka s nižší hodnotou Tg obsahuje 3 až 15 % hmot. změkčovačů, například na bázi esterů kyseliny ftalové nebo fosforečné.