



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 057 777** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 09 J 133/04, A 61 K 6/083**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4614082/05, 22.05.1989

(30) Приоритет: 30.12.1987 US 139387

(46) Дата публикации: 10.04.1996

(56) Ссылки: R.S.Mathis, J.L.Ferrocane, J.Dent.
Res, N 51, 1987, p.1-6.

(62) Первичная заявка, из которой выделена
настоящая: 4613226/05

(71) Заявитель:

Миннесота Майнинг энд Мануфакчуринг
Компани (US)

(72) Изобретатель: Сумита Б.Митра[IN]

(73) Патентообладатель:

Миннесота Майнинг энд Мануфакчуринг
Компани (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИОНОМЕРНОГО КЛЕЯ

(57) Реферат:

Использование: изобретение относится к способам получения иономерной клеющей системы, используемой для получения стоматологических и медицинских клеев. Сущность изобретения: способ получения иономерного клея путем смешения акрилового привитого сополимера,

фторалюмосиликатного стекла, радикального инициатора и 2-оксиэтилметакрилата в водной среде при массовом соотношении сополимер: 2-оксиэтилметакрилат, равном 1 : (0,46 - 1,64), и жидкость: стекло, равном 1:1,4, с последующим отверждением под действием УФ-облучения. 2 з. п. ф-лы, 8 табл.

RU 2 0 5 7 7 7 7 C 1

RU 2 0 5 7 7 7 7 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 057 777** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 09 J 133/04, A 61 K 6/083**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4614082/05, 22.05.1989

(30) Priority: 30.12.1987 US 139387

(46) Date of publication: 10.04.1996

(62) Earlier application: 4613226/05

(71) Applicant:
**Minnesota Majning ehnd Manufakchuring
Kompani (US)**

(72) Inventor: **Sumita B.Mitra[IN]**

(73) Proprietor:
**Minnesota Majning ehnd Manufakchuring
Kompani (US)**

(54) **PROCESS FOR PREPARING IONOMERIC ADHESIVE**

(57) Abstract:

FIELD: preparation of stomatological and medicinal adhesives. SUBSTANCE: the process for preparing ionomeric adhesive by mixing grafted acrylic copolymer, fluoroaluminosilicate glass, radical initiator and 2- oxyethyl methacrylate in

aqueous medium at copolymer to 2-oxyethyl methaethylate weight ratio of 1:(0.46-1.64) and liquid to glass weight ratio of 1:1.4 followed by solidification when exposed to UV-irradiation. EFFECT: more efficient preparation process. 8 tbl

RU 2 0 5 7 7 7 7 C 1

RU 2 0 5 7 7 7 7 C 1

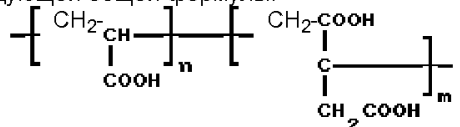
Изобретение относится к способам получения отвержденной иономерной клеящей системы, используемой, например, для получения стоматологических и медицинских клеев, субстратов, покровных материалов, замазок, герметиков и наполнителей для восстановления и/или лечения зубов.

Реакция охватывания иономерных клеев известна главным образом и результате изучения стекольных иономерных клеев, то есть иономерных клеев, у которых используемый в них порошок представляет иононвыщелачиваемое стекло, например, порошок на основе кальций-алюмосиликатного стекла или из оснoв боратного стекла.

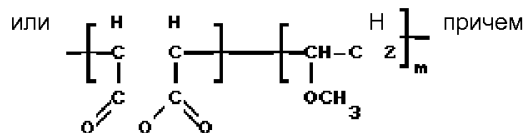
Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности является способ получения иономерного клея путем смешения акрилового сополимера и порошкообразного алюмосиликатного стекла в водной среде и отверждения полученной смеси под действием облучения (1). Известный иономерный клей медленно отверждается, что создает неудобство при его использовании на практике.

Преимуществом предлагаемого способа является увеличение рабочего времени, т. е. времени до полного отверждения композиции. Предлагаемый способ осуществляют путем смешения акрилового привитого сополимера с фторалюмосиликатным стеклом в водной среде в присутствии радикального инициатора и 2-оксиэтилметакрилата при массовом соотношении акриловый сополимер: 2-оксиэтилметакрилат, равном 1:0,46-1,64, с последующим отверждением под действием УФ-облучения.

В качестве иономера для получения иономерного клея используют привитой сополимер 19,2-50,0 мас.ч. мономера, содержащего функциональные группы, на 100 мас.ч. сополимера мол. м. 9700-500000 следующей общей формулы:



где $m \geq 0$



соотношение n/m изменяется от 4:1 до 7:3.

В качестве мономера используют 2-изоцианатэтилметакрилат, аллилцианат, 2-оксиэтилметакрилат. В качестве сополимера акриловой кислоты преимущественно используют сополимер акриловой и итаконовой кислот. Смешание осуществляют при массовом соотношении жидкость фторалюмосиликатное стекло, равном 1:1,4.

Пример 1. Синтез низкомолекулярной полиакриловой кислоты.

В стеклянный реактор, оснащенный двумя воронками для добавления компонентов, термометром, механической мешалкой,

обратным холодильником и трубкой для впуска азота, загружают 354,4 ч. сухого тетрагидрофурана (содержащие воды 0,02%). В одну из воронок для добавления компонентов загружают раствор 144 ч. мономера-акриловой кислоты в 82,4 ч. тетрагидрофурана. Раствор 1,64 ч. азобисизобутиронитрила, используемого в качестве инициатора, в 102 ч. тетрагидрофурана загружают во вторую воронку. Начинают продувку азотом и нагревают реактор. После достижения в реакторе температуры, равной 60°C добавляют раствор мономера со скоростью около 9 ч. в течение каждых 5 мин, также добавляют раствор инициатора со скоростью около 4,5 ч. в течение каждых 5 мин. Выдерживают реакционную смесь при 60°C в течение 2 ч до получения гомогенного немного мутного раствора. По данным гель-проникающей хроматографии средний мол.м. полученного полимера равняется 9700 при полидисперсности, равной 2,7.

Пример 2. Синтез высокомолекулярной полиакриловой кислоты.

Газообразный азот барботируют в раствор, состоящий из 15 ч. акриловой кислоты, 82,5 ч. парадиксана и 0,15 ч. азобисизобутиронитрила, в течение 15 мин. Реактор затем закрывают пробкой и нагревают при 60°C в течение примерно 18 ч, после чего методом инфракрасной спектроскопии показывают отсутствие C=C полос. По данным гель-проникающей хроматографии гомогенного, светового, вязкого продукта средний мол.м. полимера равняется 115452 при полидисперсности, равной 4,48.

Пример 3. Синтез сополимера акриловой и итаконовой кислот с массовым соотношением 4:1.

В реактор по примеру 1, загружают 132,9 ч. тетрагидрофурана. Через воронку загружают раствор мономера, содержащий 58,6 ч. акриловой кислоты, 26,0 ч. итаконовой кислоты и 150,6 ч. тетрагидрофурана. Через другую воронку загружают раствор инициатора, содержащий 0,32 ч. азобисизобутиронитрила в 115 ч. тетрагидрофурана. Реактор продувают азотом и нагревают до 60°C. Раствор мономера добавляют со скоростью 9 ч. в течение каждых 15 мин, раствор инициатора добавляют с такой же скоростью, а раствор инициатора добавляют со скоростью 4,5 ч. в течение 15 мин. Температуру в реакторе поддерживают равной 62-64°C. После окончания добавления раствора мономера и инициатора реакционную смесь перемешивают при 64°C в течение 17 ч.

Пример 4. Синтез сополимера акриловой и итаконовой кислот с массовым соотношением 7:3.

В реактор загружают 134 ч. тетрагидрофурана и продувают азотом. Раствор мономера, содержащий 39 ч. итаконовой кислоты, 50,4 ч. акриловой кислоты и 226 ч. тетрагидрофурана добавляют со скоростью 12 ч. в течение каждых 5 мин. Раствор инициатора, содержащий 6,82 ч. азобисизобутиронитрила в 51 ч. тетрагидрофурана, добавляют со скоростью 2,2 ч. в течение каждых 5 мин. Затем реакционную смесь нагревают при

60 °С в течение 2 ч. По данным гель-проникающей хроматографии средний мол.м. равен 18310 при полидисперсности 3,0.

Пример 5.

Синтез сополимера акриловой и малеиновой кислот с соотношением 4:1.

В реактор, загружают 268 ч. тетрагидрофурана и продувают азотом. Раствор мономера, содержащий 23,2 ч. малеиновой кислоты, 57,6 ч. акриловой кислоты и 88,6 ч. тетрагидрофурана, добавляют со скоростью 6,6 ч. в течение каждых 5 мин. Раствор инициаторов, содержащий 0,82 ч. азобисизобутиронитрила в 51,4 ч. тетрагидрофурана, добавляют со скоростью 2,2 ч. в течение каждых 5 мин. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч при 60°С. По данным гель-проникающей до консистенции сиропа. Этот концентрат добавляют тонкой струей и 500 ч. простого диэтилового эфира при встряхивании, в результате полимер выпадает в осадок в виде мелкого белого твердого вещества. Осадок фильтруют, промывают 100 ч. простого диэтилового эфира и высушивают в условиях вакуума. В табл. 1 указаны части 2-изоцианатоэтилметакрилата, выход полимера и вязкость 45%-ного раствора полимера в смеси 2-оксиэтилметакрилата и воды (весовое соотношение 2:3).

В примере 6 количество 2-изоцианатоэтилметакрилата составляет 25,8 мас. ч. в расчете на 100 мас.ч. полиакриловой кислоты.

В примере 7 количество 2-изоцианатоэтилметакрилата составляет 32,2 мас. ч. в расчете на 100 мас.ч. полиакриловой кислоты с учетом конверсии мономера.

В примере 8 количество 2-изоцианатоэтилметакрилата составляет 37,3 мас. ч. в расчете на 100 мас.ч. с учетом конверсии мономера.

Пример 9. Взаимодействие полиакриловой кислоты с аллилизотиоцианатом.

К раствору, содержащему 2,3 ч. полиакриловой кислоты, полученной по примеру 2, добавляют 0,005 ч. ВНТ и 0,01 ч. дилеурата дибутиллолона. Смесь перемешивают до образования светлого раствора. По каплям добавляют раствор 0,6 ч. аллилизотиоцианата в 2 ч. парадиоксана. Реакционную смесь перемешивают при 60°С до прекращения выделения СО₂. Смесь затем охлаждают до 20°С и перемешивают в течение 18 ч. Осажденный полимер фильтруют, промывают гексаном и высушивают. В примере к 100 мас.ч. полиакриловой кислоты привито 26,0 мас.ч. аллилизотиоцианата, хроматографии средняя мол. м. 10800 при полидисперсности 2,5.

Примеры 6-8. Взаимодействие полиакриловой кислоты по примеру 1 с 2-изоцианатоэтилметакрилатом.

В трехгорлый стеклянный реактор, оснащенный механической мешалкой, трубкой для впуска воздуха, воронкой для добавления компонентов и термометром, переносят часть раствора тетрагидрофурана по примеру 1, который содержит 24,7 ч. полиакриловой кислоты. К этому раствору последовательно добавляют 0,08 ч. ВНТ 0,08 ч. трифенилстибина 0,135 ч. дилаурата дибутиллолона и 26,6 ч. тетрагидрофурана.

Включают мешалку и реакционную смесь нагревают до 32-35°С. Количество 2-изоцианатоэтилметакрилата для каждого примера изменяют согласно табл. 1. 2-Изоцианатоэтилметакрилат добавляют по каплям в течение 45-50 мин, температура реакции не превышает 40°С. После добавления 2-изоцианатоэтилметакрилата реакционную смесь перемешивают при этой температуре до прекращения выделения двуокиси углерода. В этот момент источник тепла удаляют и реакционную смесь перемешивают при температуре около 20°С в течение 1 ч. Методом инфракрасной спектроскопии показано отсутствие полосы, соответствующей группе СО при частоте 2350 см⁻¹ и наличие полосы амида при частоте 1530 см⁻¹. Гомогенный раствор переносят в ротационный выпарной аппарат и концентрируют.

Пример 10. Взаимодействие полиакриловой кислоты с 2-изоцианатоэтилметакрилатом.

2 ч. Дилаурата дибутиллолона добавляют при перемешивании к 15 ч. раствора полиакриловой кислоты, полученной по примеру 2. К смеси по каплям добавляют 2-изоцианатоэтилметакрилат (7,5 ч.), содержащий 0,05 ч. ВНТ. Реакционную смесь перемешивают при температуре около 20°С в течение 1/2 ч с последующим нагревом при 60°С в течение 1 ч. Сначала наблюдается обильное выделение двуокиси углерода, которое прекращается к концу реакции. Осажденное диэтиловым эфиром твердое вещество фильтруют, промывают диэтиловым эфиром и высушивают в условиях вакуума. Сухой полимер растворяют в смеси 2-оксиэтилметакрилата и воды (соотношение 2:3). В примере 10 добавляют 7,5 ч. 2-изоцианатоэтилметакрилата к раствору, содержащему 15 мас.ч. полиакриловой кислоты, что составляет при 100%-ной конверсии мономера 50 мас.ч. 2-изоцианатоэтилметакрилата в расчете на 100 мас.ч. полиакриловой кислоты.

Пример 11. Взаимодействие сополимера акриловой и итаконовой кислот с соотношением 4:1 с 2-изоцианатоэтилметакрилатом.

Реакционную смесь по примеру 3 оставляют для охлаждения до 35 °С к перемешанной смеси добавляют 0,15 ч. ВНТ 0,15 ч. трифенилстибина и 1,03 ч. дилаурата дибутиллолона. В реакционную смесь подают поток воздуха и повышают температуру до 40 °С. В реакционную смесь по каплям добавляют раствор 35,34 ч. 2-изоцианатоэтилметакрилата, растворенного в 22 ч. тетрагидрофурана, в течение примерно 1,5 ч. Реакционную смесь перемешивают при температуре около 40°С в течение 1 ч с последующим перемешиванием при температуре около 20 °С в течение 18 ч. Гомогенный раствор концентрируют до консистенции сиропа. Затем его осаждают этилацетатом, объем которого в пять раз превосходит объем сиропа. Осадок фильтруют, промывают этилацетатом и сушат в вакууме. Выход полимера составляет 98% Сухой полимер (45 ч.) растворяют в смеси, содержащей 33 ч. воды и 22 ч. 2-оксиэтилметакрилата, с выходом раствора, имеющего вязкость 276

сСт.

В примере 11 прививают 35,34 мас.ч. изоцианатоэтилметакрилата к сополимеру, содержащему 58,6 мас.ч. звеньев акриловой кислоты и 26,0 мас.ч. звеньев итаконовой кислоты, что с учетом конверсии мономера составляет 40,9 мас. ч. 2-изоцианатоэтилметакрилата в расчете на 100 мас.ч. сополимера.

П р и м е р 12. Получение раствора иономера.

К высушенным иономерам (полученным из 10 ч. полиакриловой кислоты, полученной по примеру 1, и подвергнутым взаимодействию с 2,08 ч. 2-изоцианатоэтилметакрилата, согласно примерам 6-8 добавляют 2-оксиэтилметакрилата и дистиллированную воду в количествах, указанных в табл.2. Измеряют вязкость каждого полученного раствора.

В примере 12 иономер содержит 20,8 мас.ч. звеньев 2-изоцианатоэтилметакрилата, привитых к 100 мас.ч. полиакриловой кислоты.

Каждый из указанных растворов иономеров соединяют с системой инициатора в следующих пропорциях, ч. Раствор иономера 4,346 Камфархинон 0,021

Хлористый дифенил- иодоний 0,135

П р и м е р 13. Измерение сцепления с дентином.

Сцепление отверждаемых на свету иономерных клеящих систем с бычьим дентином измеряют при помощи следующей процедуры.

1. Наносят смещенную иономерную клеящую систему на свежестополитированный (номер абразивного материала 600) бычий дентин.

2. Производят и отверждение в течение 20 с при помощи зубоорачебной лампы для отверждения (Визилюкс 2, 3М).

3. Наносят зубной клей.

4. Производят отверждение в течение 20 с.

5. Вводят отверждаемую на свету пломбу путем формования в виде таблетки.

6. Производят отверждение в течение 20 с.

7. Выдерживают в воде при 37°C в течение 24 ч.

8. Прилагают срезающее усилие к этой таблетке в динамометре при скорости направляющей головки, равной 2 мм/мин.

Спекшуюся фторалюминосиликатную стекломассу получают путем совместного плавления и последующего охлаждения следующих ингредиентов, ч. SiO₂ 26,84 Al₂O₃ 0,80 P₂O₅ 0,94 NH₄F 3,32 AlF₃ 20,66 Na₂AlF₆ 10,65 ZnO 20,66 MgO 2,12

SrO 12,55

Полученную спекшуюся стекломассу растирают с образованием отверстий 44 микрон. Площадь поверхности, равную 1,1 м²/г, определяют с использованием динамического потока в односточном анализаторе площади поверхности.

Полученные растворы иономеров, соединенные с системой инициатора по примеру 12, смешивают со стекляннм порошком при соотношении порошка и жидкости, равном 1,4:1, и растирают в течение примерно 15 с при 20°C с образованием гладкой кремообразной смеси.

Результаты сцепления приведены в табл.3.

Для сравнения определены значения сцепления для выпускаемых промышленностью иономерных клеящих систем, равные 40 и 45 кг/см². Результаты, приведенные в табл. 3, показывают, что значения сцепления клеев, полученных из фотоотверждаемых иономерных клеящих систем по изобретению, могут значительно превышать значения сцепления выпускаемых промышленностью иономерных клеев.

П р и м е р 14. Влияние добавок на реакционноспособный порошок.

Спекшуюся стекломассу, полученную в соответствии с примером 13, соединяют с различными количествами динатрийфосфата и перемалывают с образованием порошка (с использованием шпателя из окиси алюминия размером 12 мм x 12 мм) в керамическом сосуде, вращающемся со скоростью 60 об./мин в течение примерно 3 ч. Площадь поверхности определяют по примеру 13. Порошок суспендируют и в растворе, содержащем 1 ч. хлористого дифенилиодония (инициатор полимеризации) и 99 ч. метанола. Растворитель выпаривают и сухой порошок, содержащий инициатор, просеивают через сито с размером отверстий 74 мкм. Растворы иономеров, полученные в соответствии с примером 12 и соединенные с 0,5% камфархинона) смешивают порошок, содержащим инициатор, при массовом соотношении порошка и жидкости, равном 1,4:1, и растирают при 20°C в течение 15 с, производя при этом около 30 ударов, с образованием тщательно перемешанной смеси.

Рабочее время определяют путем быстрого формования смешиваемого клея при помощи шпателя и в виде бусины длиной 2,5 см и шириной 0,6 см. Через 40 с после начала смешения через бусину протягивают в перпендикулярном направлении шероховатый аппликатор, в результате чего клей распределяется по смешивающему основанию. Эту процедуру повторяют через каждые 10-20 с до тех пор, пока клей не становится тягучим или непригодным для обработки.

Сцепление определяют согласно примеру 13. Для измерения сопротивления разрыву по диаметру и прочности на сжатие образцы клея вводят в стеклянную трубку с внутренним диаметром 4 мм. Заполненную трубку помещают в вибратор на 30 с с целью удаления захваченных пузырьков воздуха, затем подвергают воздействию давления, равного 2,88 кг/см² (40 фунтов на кв. дюйм) с последующим отверждением под давлением при воздействии зубоорачебной лампы для отверждения Визилюкс 2. Отвержденные образцы выдерживают в течение 1 ч при температуре около 37°C и относительной влажности 90% Затем их разрезают алмазным резцом с образованием цилиндрических пробок длиной 2 мм, предназначенных для измерения предела прочности при растяжении по диаметру, и длиной в 8 мм, предназначенных для измерения предела прочности при сжатии. Пробки хранят в дистиллированной воде при 37°C в течение 24 ч, пределы прочности при растяжении и при сжатии по диаметру определяют в соответствии со спецификацией 7489 Международной

организации по стандартизации.

Состав порошков и концентрация динатрийфосфата, свойства каждого образца, приведены в табл.4.

П р и м е р 15. Сравнение различных добавок в качестве модификаторов.

Раствор иономера, полученный по примеру 11 и соединенный с системой инициатора по примеру 12, смешивают с различными добавками, указанными в табл.5 и 6, с целью изменения значений рабочего времени иономерных клеев по изобретению. Полученные растворы смешивают с порошком, полученным путем измельчения стекольного состава, приготовленного по примеру 13. Значения рабочего времени определяют по примеру 14. Сцепление определяют по примеру 13.

Данные, приведенные в табл.5 и 6, показывают, что кислотные добавки способствуют сокращению рабочего времени, в то время как основные добавки способствуют увеличению рабочего времени.

П р и м е р 16. Определение свойств затвердевших клеев.

Стекланный порошок, содержащий инициатор по примеру 14, смешивают с растворами иономеров, описанными в примерах 6-8 (содержащих 0,5% камфархинода при массовом соотношении порошка и жидкости, равном 1,4:1. Значения рабочего времени и свойства клея после отверждения в течение 20 с при воздействии зубоветрачебной лампы приведены в табл.7. В качестве сравнительного образца взят выпускаемый промышленностью иономерный клей.

Клеи по изобретению характеризуются эквивалентным пределом прочности при сжатии и более высоким значением сцепления и пределом прочности при сжатии по сравнению с обычным клеем.

П р и м е р 17. Получение фотоотвержденных иономеров, имеющих сложные эфирные связи.

К раствору поливинилазалактона добавляют 1,31 ч. 2-оксиэтилметакрилата, 0,02 ч. 4-метоксифенола и 0,15 ч. трифторуксусной кислоты. Смесь нагревают при 60°C. Через 21 ч пик азалактона при частоте 1820 см⁻¹ уменьшается из-за образования амида, что указывает на присоединение 2-оксиэтилметакрилата. К 18,9 ч. полученного продукта добавляют 0,43 ч. воды и 3 ч. трифторуксусной кислоты, после чего смесь перемешивают при 20°C. Через 3 дня реакционная смесь становится более вязкой, чем в первоначальном состоянии. Методом инфракрасной спектроскопии показано, что пик азалактона полностью исчез и заменен пиком CO₂H в области 3000-2500 см⁻¹. Этот полимер осаждают гексаном фильтруют и сушат в вакууме. Порцию (1,09 мас.ч.) полимера растворяют в 0,80 ч. 2-оксиэтилметакрилата и 0,67 ч. раствора полиакриловой кислоты. К полученному раствору добавляют 0,091 ч. хлористого дифенилиодония 0,0156 ч. камфархинона. Одну часть раствора смешивают с 1,2 ч. стеклянного порошка, полученного по примеру 13, после чего облучают с использованием зубоветрачебной лампы в течение 30 с. Получение твердая масса.

П р и м е р 18. Получение

фотоотверждаемых иономеров, содержащих метилвиниловый эфир.

К смеси 1,77 ч. сополимера метилвинилового эфира и малеинового ангидрида в 51 ч. сухого тетрагидрофурана добавляют раствор, содержащий 0,34 ч. 2-оксиэтилметакрилата 0,009 ч. 4-метоксифенола и 1,6 ч. тетрагидрофурана, а затем раствор катализатора 0,015 ч. 1,4-диазабиперидина (2,2,2) октана в 1,6 ч. тетрагидрофурана. Смесь нагревают с обратным холодильником в течение примерно 21,5 ч. охлаждают до 20°C, осаждают гексаном, фильтруют, промывают гексаном и сушат в вакууме. Методом инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса показано, что в этиленненасыщенные группы связаны с поликарбоневой кислотой.

В примере 18 для получения иономера, содержащего 19,2 мас.ч. 2-оксиэтилметакрилата на 100 мас. ч. полимера, используют сополимер малеинового ангидрида и метилвинилового эфира.

П р и м е р 19. Способ получения иономерного клея с использованием иономера по примеру 18.

Получение раствора отвержденного иономерного клея.

Раствор иономера, полученного по примеру 18, смешивают со стеклянным порошком при массовом соотношении порошок:жидкость, равном 1,4:1, растирают вручную в течение 15 с при 20°C до образования гладкой кремообразной смеси. Смешение осуществляют в присутствии 2-оксиэтилметакрилата и системы инициаторов, указанной в примере 12.

П р и м е р 20. Высвобождение фторида.

В лабораторных условиях высвобождение фторида измеряют для образования отвержденной клеящей смеси по примеру 13 с использованием иономера по примеру 12с в фосфатном буфере с показателем pH 6,4 при применении избирательного электрода для ионов фторида в соответствии с методом Шварца. В табл.8 указано совокупное количество фторида, выщелаченного на грамм образца отверждаемого на свету стекольного иономера по сравнению с обычным выпускаемым промышленностью стекольным иономерным клеем.

Отверждаемую на свету стекольную иономерную клеящую систему оценивают в лабораторных условиях в отношении приостановления кариозного процесса. Установлено, что иономерный клей образует значительную зону торможения кариозного процесса, что указывает на кариостатичность данного материала.

Формула изобретения:

1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИОНОМЕРНОГО КЛЕЯ путем смешения акрилового сополимера, порошкообразного алюмосиликатного стекла и радикального инициатора в водной среде с последующим отверждением под действием УФ-облучения, отличающийся тем, что в качестве акрилового сополимера используют привитой сополимер 19,2 50,0 мас.ч. функционального мономера на 100 мас.ч. карбоксилсодержащего (со)полимера с мол. м. 9700 500000, в качестве алюмосиликатного стекла фторалюмосиликатное стекло, смешение

осуществляют в присутствии 2-оксиэтилметакрилата при массовом соотношении акриловый сополимер: 2-оксиэтилметакрилат 1 0,46 1,64 и массовом соотношении жидкость:

фторалюмосиликатное стекло 1,0 1,4.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве акрилового сополимера используют сополимер 2-изоцианатэтилметакрилата,

или аллилцианата, или 2-оксиэтилметакрилата, привитого на (со)полимер акриловой кислоты или сополимер малеинового ангидрида и метилвинилового эфира.

5 3. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве сополимера акриловой кислоты используют сополимер акриловой и итаконовой кислот.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-7-

RU 2057777 C1

RU 2057777 C1

Таблица 1

Пример	Части 2-изоцианатотэтилметакрилата	Выход полимера, %	Вязкость, сСт
6	6,38	100	233
7	7,98	99,9	286
8	9,56	96,5	262

Таблица 2

Пример	Иономер	2-Оксиэтилметакрилат, вес. %	Вода, мас. %	Вязкость, сСт
12а	25	28	47	26
12	25	41	34	35
12с	35	31	34	125
12	45	21	34	181
12е	35	30	25	185

Таблица 3

Иономер	Сцепление, кг/см ²
12а	68,0
12	115
12с	125
12	115
12е	91

Таблица 4

Характеристика	Показатель по примеру		
	14а	14	14с
Na ₂ HPO ₄ , %	0	1	2
Площадь поверхности, м ² /г	1,39	1,24	1,17
Рабочее время, с	35	135	260
Предел прочности при сжатии, МПа	–	93,5	68,9
Предел прочности при растяжении по диаметру, МПа	–	18,1	11,6
Сцепление с дентином, кг/см ²	89	114	118

Таблица 5

Влияние добавок на рабочее время.
Площадь поверхности порошка 1,04 м²/г.
Соотношение порошок : жидкость 1,4:1.

Добавка	Концентрация, мол. %	Рабочее время, с
—	—	100–120
Винная кислота	1	70
Винная кислота	3	35
Лимонная кислота	1	60–90
Лимонная кислота	3	60–90
Лимонная кислота	5	40
Этилендиаминотетрауксусная кислота	1	60–75
Динатрийэтилендиаминотетрауксусная кислота	1	80
H ₃ PO ₄	3	100–120
H ₃ PO ₄	6	60
H ₃ PO ₄	12	10

Таблица 6

Влияние добавок на рабочее время и сцепление иономерного клея.
Площадь поверхности порошка 1,4 м²/г.
Соотношение порошок : жидкость 1,4:1.

Добавка	Концентрация, мас. %	Рабочее время, с	Сцепление, кг/см ²
—	—	40–60	94
Этаноламин	3	125	—
Триэтаноламин	5	200	—
NaH ₂ PO ₄ H ₂ O	3	390	78
NaH ₂ PO ₄ H ₂ O	5	325	86
Na ₂ HPO ₄	1	120	107
Na ₂ HPO ₄	3	330	100
Na ₂ HPO ₄	5	450	65
NaH ₂ PO ₄ 12H ₂ O	7,8	400	—

Таблица 7

Характеристика	Показатель по примеру			Сравнение-образец
	6	7	8	
Рабочее время, мин:с	3:15	3:45	4:10	1:30
Сцепление с дентином, кг/см ²	104,5	99,5	101,2	40
Предел прочности при сжатии, МПа	63,7	67,5	53,2	59,0
Предел прочности при сжатии растяжения по диаметру, МПа	11,4	12,4 11:2		5,6

Таблица 8

Дни	Высвобождение фторида (мг/г)	
	образец	сравн. образец
1	186	83
2	176,5	161
3	252	169
4	370	198
7	550	298
11	715	379
17	900	463
26	1110	657
31	1235	740
46	1669	871
74	1791	959
102	1950	1036
137	2450	1140
203	2984	1084

RU 2057777 C1

RU 2057777 C1