



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **120141** (13) **C2**
(51) МПК (2019.01)
C08L 33/00
A61K 6/08 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2018 01248</p> <p>(22) Дата подання заявки: 09.02.2018</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.10.2019</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 10.04.2019, Бюл.№ 7</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.10.2019, Бюл.№ 19</p>	<p>(72) Винахідник(и): Авраменко Вячеслав Леонідович (UA), Близнюк Олександр Вікторович (UA), Підгорна Лідія Пилипівна (UA), Черкашина Ганна Миколаївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Проспект фірми "VOCO", продукт "Індивідо-люкс", Німеччина SU543657, А, 25.01.1977 UA51077, А, 15.11.2002 UA60660, U, 25.06.2011 UA20396, А, 15.07.1997 RU2057092, С1, 27.03.1996 Канівець, А.В. Дослідження стоматологічних полімерних матеріалів фотохімічного структурування / Канівець А.В., Авраменко В.Л. // Студентські конференції : Сучасні технології в економіці, менеджменті та обліку - НТУ "ХПИ", 2016 GB950336, А, 26.02.1964 GB1291107, А, 27.09.1972 GB1450244, А, 22.09.1976 Хасанов А. И., Ефремов Е. А., Гареева А. Н., Гарипов Р. М/ Влияние молекулярной массы акриловых сополимеров на свойства покрытий. Текст научной статьи по специальности "Химия"/ Вестник Казанского технологического университета, 2010. - Стр. 381-384</p>
--	---

(54) ПОЛІМЕРНА КОМПОЗИЦІЯ

(57) Реферат:

Винахід належить до хімічної галузі промисловості, а саме стосується технології полімерних та композиційних матеріалів, і може бути використаний в електро- і радіотехніці, приладно-і машинобудуванні, авіації, будівництві, медицині та в інших галузях для одержання конструкційних виробів, герметизації, склеювання, виготовлення стоматологічної продукції (відбиткові і пломбувальні матеріали, штучні зуби, ортодонтичні та ортопедичні апарати тощо). Задачею винаходу є зменшення полімеризаційної усадки, а також підвищення міцності полімерної композиції.

UA 120141 C2

Для вирішення поставленої задачі до складу полімерної композиції додатково вводять кополімер метилметакрилату з бутилметакрилатом. Композицію структурують світловим або УФ-випромінюванням.

Винахід належить до хімічної галузі промисловості, а саме стосується технології полімерних та композиційних матеріалів, і може бути використаний в електро- і радіотехніці, приладо- і машинобудуванні, авіації, будівництві, медицині та інших галузях для одержання конструкційних виробів, герметизації, склеювання, виготовлення стоматологічної продукції (відбиткові і

5

плombувальні матеріали, штучні зуби, ортодонтичні та ортопедичні апарати тощо). Рівень розвитку сучасної науки потребує створення таких технологій, які б забезпечували випуск необхідної кількості продукції потрібної якості в мінімально можливих термінах при мінімальних затратах праці, енергії, в умовах нешкідливого технологічного процесу, а також максимального використання існуючого технічного потенціалу. Саме до такої технології належить і фотохімічна технологія. Використання в ній ультрафіолетового і видимого випромінювання дозволяє значно інтенсифікувати процеси одержання полімерних виробів, знизити їх енергоємність, зменшити виробничі площі та підвищити продуктивність праці.

10

Відомі полімерні композиції фотохімічного твердіння (структурування);

відомі полімерні композиції включають:

15

- епоксидно-сполуку, дифункціональний метакрилат, катіонний фотоініціатор, вільнорадикальний фотоініціатор, стабілізатор, поліоксипропіленгліколь або інший полігліколь та інші компоненти [1];

- фосфорорганічний вініловий мономер, вінілові комомери і фотоініціатори [2];

20

- містить епоксидний олігомер, суміш каталізаторів, ароматичну сіль сульфонію і комплексного галогеніду, ароматичну сіль йодонію і комплексної сполуки галогеніду [3].

Відомі полімерні композиції можуть використовуватись для виготовлення різних виробів фотохімічного твердіння, але їм притаманні такі недоліки: кожна з них відрізняється багатокомпонентним складом, необхідністю використання сумішей фотоініціаторів і незавжди в затвердженному стані мають задовільні експлуатаційні властивості.

25

Відома також полімерна композиція фотохімічного структурування, яка є найбільш близькою до заявленої за суттю.

Відома композиція-прототип включає:

- триетиленглікольдиметакрилат (TEGDMA);

- олігоуретандиметилакрилат (UDMA);

30

- бісфенол-А-гліцидилметакрилат (BIS-GMA);

- фотоініціатор;

- наповнювачі;

- олія перцевої м'яти.

35

Наповнювачі, які входять до складу композиції, містяться в кількості 70-80 % від полімерної частини. Наповнювачами цієї композиції можуть бути суміші сполук плавненого кремнію, спеціального кварцу, ароматичної сульфонієвої солі гетерополікислот, сірковмісні сполуки на основі метакрилової кислоти, колоїдального кремнезему та інш.

Композиція-прототип має назву "Індивідо-люкс" ("VOCO", Німеччина). Оскільки фірма не розкриває кількісного співвідношення компонентів, відобразити їх в даному випадку не має

40

можливості, і ми посилаємось на рекламний проспект цієї фірми [4]. Особливістю композиції-прототипу є те, що вона може структуруватись (тобто переходити в неплавкий та нерозчинний стан) під впливом видимого або ультрафіолетового світла, тому в готовому вигляді вона зберігається як один компонент (не потребує змішування перед використанням, зберігається у вигляді пластин, упакованих в світлонепроникну плівку (пакет). При видаленні з пакета вона може твердіти або під дією видимого світла або спеціальних ламп УФ-світіння.

45

Відома композиція-прототип може бути використана у наведених вище галузях, але їй притаманні такі недоліки:

- висока полімеризаційна усадка;

50

- невелика міцність композиції.

Висока полімеризаційна усадка такої композиції обумовлена тим, що при фотохімічному структуруванні (твердінні) в полімері утворюється просторова сітка за рахунок утворення поперечних хімічних зв'язків між лінійними макромолекулами. Завдяки високій щільності цієї сітки відбувається процес "хімічної усадки", який суттєво спотворює розмір виробу. З іншого боку механічні напруги, які виникають при утворенні сітки приводять до розриву хімічних зв'язків в макромолекулах і, як наслідок, до зменшення механічних властивостей (міцності композиції).

55

Недоліки відомої композиції-прототипу підтверджують також фахівці, які їх використовують [5, 6]:

В основу винаходу поставлена задача зменшення полімеризаційної усадки, а також підвищення міцності полімерної композиції.

60

Поставлена задача вирішується тим, що полімерна композиція, яка включає триетилєнєлїєольдїметакрїлат, олієоуретандїметїлакрїлат, бїсфенол-А-єлїцїдїлметакрїлат, фотолїнїцїатор, додатковл мїстїть кополїмер метїлметакрїлату і бутїлметакрїлату, а як фотолїнїцїатор - метїловїє єфїр бензолїну, при наступнлм сїввїднлшеннї компонентїв (мас. %):

- 5
- | | |
|---|-------|
| триетїлєнєлїєольдїметакрїлат | 38-49 |
| олїєоуретандїметїлакрїлат | 8-17 |
| бїсфенол-А-єлїцїдїлметакрїлат | 29-30 |
| фотолїнїцїатор - метїловїє єфїр бензолїну | 2-4 |
| кополїмер метїлметакрїлату і бутїлметакрїлату | 9-14. |

10

Прїнциповлм вїдмїннїстю полїмернлм композицїї, що заявляєтьєя, є наявнїсть в її складї термопластїчного кополїмеру метїлметакрїлату з бутїлметакрїлатом, який не бере участї у фотолїмїчнлму структуруваннї полїмернлм композицїї, де вїн рївнлмїрно розподїляетьєя мїж компонентами композицїї за рахунок вислєкого набрякання в нїх. Завдякї цлму у вслму облїмї полїмернлм композицїї виникають бар'єрнї перепони, які утворюютьєя за рахунок тїску набрякання і заповнення кополїмером всїх мїєропорожнїн, які виникають в сїтцї при структуруваннї (так звана "хімїчна усадкa"). Завдякї цлму суттєво знїжуєтьєя усадкa полїмернлм композицїї. З їншого боку, за рахунок значного зменшення усадкї і механїчних напружень, виключаєтьєя розрив хїмїчних зв'язкїв в утворенїєй сїтцї і мїцнїсть композицїї за рахунок цлго пїдвїщуєтьєя. А ущїльнюючий вплив кополїмеру метїлметакрїлату з бутїлметакрїлатом забезпечує стабїльнїсть досягнутого знїження усадкї і пїдвїщення мїцнлстї.

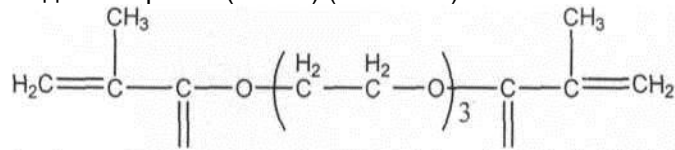
15

Таким чїном, взаємозв'язок і взаємообумовленїсть суттєвих вїдмїннлстей дозвляють вїрїшити поставлену задачу.

20

Одержання композицїї, що заявляєтьєя, ілюструєтьєя наступнїми прикладами:
Характерїстїка вїхїднїх компонентїв:

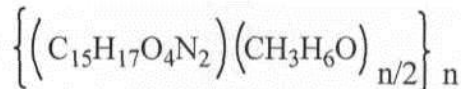
1. Триетїлєнєлїєольдїметакрїлат (ТГМ-3) (TEGDMA):



однорїдна прозора рїдїна, молекулярна маса 286, густїна 1,084 г/см³.

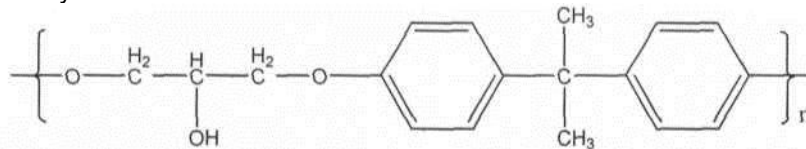
25

2. Олієоуретандїметїлакрїлат-58 (ОУА-58) (UDMA):



світлл-жовтa рїдїна, молекулярна маса 2600, густїна 1,2-1,4 г/см³.

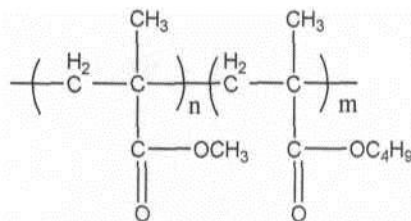
3. Бїсфенол-А-єлїцїдїлметакрїлат (БїС-ГМА) (BIS-GMA) - аддукт бїсфенолу-А-єлїцїдїлметакрїлату 2:



30

молекулярна маса 512, густїна 1,151-1,226 г/см³.

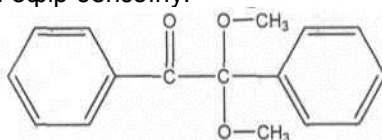
4. Кополїмер метїлметакрїлату і бутїлметакрїлату - продукт суспензїєнїє кополїмерїзацїї цих мономерїв:



35

Алїфатїчний безбарвнїє кополїмер, густїна 1,12 г/см³. Температурa склування +57 °С.

5. Фотоініціатор - метиловий ефір бензоїну:



молекулярна маса 240,26; густина 1,190 г/см³.

3 перелічених вище компонентів були виготовлені полімерні композиції за методикою, яка наведена нижче.

Методика одержання полімерної композиції

Полімерну композицію готували шляхом змішування вихідних компонентів при кімнатній температурі у поліетиленовій ємкості з перемішуванням лабораторною мішалкою. Компоненти вводили в такій послідовності: олігомер ТГМ-3 → олігоуретандиметакрилат-ОУА-58 → кополімер метилметакрилату з бутилметакрилатом → олігомер БІС-ГМА → фотоініціатор.

Було виготовлено 5 композицій (три композиції за заявленим співвідношенням: композиції 1-3), 1 композиція - нижче заявляемого співвідношення, 1 композиція вище заявляваного співвідношення (композиції 4, 5).

Паралельно була виготовлена композиція-прототип.

Дані по складах виготовлених композицій наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Склад виготовлених композицій (мас. %)

№ п/п	Компоненти	Композиція-прототип	Композиція, що заявляється за прикладами				
			1	2	3	4	5
1	Триетенглікольдиметакрилат (ТГМ-3)	38	38	43,5	49	51	35
2	Олігоуретандиметакрилат (ОУА-58)	17	17	12,5	8	6	25
3	Бісфенол-А-гліцидилметакрилат (БІС-ГМА)	29	29	29,5	30	34	32
4	Наповнювач (кремнію діоксид)	14	-	-	-	-	-
5	Фотоініціатор	2	2	3	4	1	5
6	Кополімер метилметакрилату з бутилметакрилатом	-	14	11,5	9	8	3

З одержаних композицій-прототипу і 5-ти композицій, що заявляються, були виготовлені стандартні зразки і проведені випробування за такими показниками:

- усадка за ГОСТ 18616;
- ударна в'язкість за ГОСТ 14235 (прилад ДІНстат);
- руйнівна напруга при вигині за ГОСТ 17036 (прилад ДІНстат). Отримані результати випробувань зведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Показник	Композиція-прототип	Результати випробувань за прикладами				
		1	2	3	4	5
Усадка лінійна, %	3,9	0,7	0,9	0,65	4,0	3,9
Ударна в'язкість, кДж/м ²	5,0	7,4	6,7	7,8	4,7	4,9
Руйнівна напруга при вигині, МПа	4,2	6Д	6,6	6,4	4,1	4,0
Час структурування при кімнатній температурі, хв.	15/10	11/6	11/6	14/8	16/10	16/10

Примітка:

численник - час структурування видимим світлом з кожного боку, знаменник - час структурування УФ-світлом.

З наведеної таблиці видно, що запропонована композиція за цільовими показниками значно перевищує показники композиції-прототипу.

З таблиці 2 видно, що введення в полімерну композицію термопластичного кополімеру метилметакрилату з бутилметакрилатом дозволяє у порівнянні з прототипом знизити усадку (з 3,9% до 0,65%). Також поряд зі зниженням усадки, суттєво підвищується міцність структурованої композиції, ударна в'язкість підвищується на 1,7-2,8 кДж/м², руйнівна напруга при вигині на 1,9-2,4 МПа.

Розроблену композицію необхідно тримати в неструктурованому стані в упаковці, яка не дозволяє проникати відомому або УФ-світлу. При використанні композицію у вигляді пластин або шарів використовують для виготовлення необхідних деталей. Після надання деталі необхідної форми, її структурують за допомогою видимого або УФ-світла (лампи ЛУФ-80).

Таким чином, запропонована полімерна композиція світлового і фотохімічного структурування дозволяє знизити усадку і підвищити її міцність.

Техніко-економічними перевагами запропонованої композиції у порівнянні з відомими є:

- 15 - зниження усадки полімерної композиції;
- підвищення механічної міцності;
- забезпечення стабільності властивостей полімерної композиції;
- збільшення терміну експлуатації виробів з заявленої композиції;
- спрощення складу композиції;
- 20 - можливість регулювання технологічного процесу структурування композиції.

Джерела інформації:

1. Патент РФ № 243 18 79, опубл. 20.10.2011 р., по кл. С03 F7/004, С03 F7/16.
2. Патент США № 4738870, по кл. МКВ С08 F 2/50, 30102, 1988.
3. Патент Франції № 24 603 07, 1981, по кл. МКВ С08К 3/00.
- 25 4. Проспект фірми "VOCO", Німеччина.
5. Абакаров С.И., Сорокин Д.В. Адаптация к полным съёмным протезам у больных преклонного возраста. Материалы VII Всероссийского научного форума с международным участием "Стоматология-2005". - М., 2005. - С. 8-10.
- 30 6. Луцкая И.К. Фотоотверждаемые композиционные материалы в эстетическом реставрировании постоянных зубов.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

35 Полімерна композиція, що містить триетиленглікольдиметакрилат, олігоуретандиметилакрилат, бісфенол-А-гліцидилметакрилат, фотоініціатор, яка **відрізняється** тим, що додатково містить термопластичний кополімер метилметакрилату і бутилметакрилату, а як фотоініціатор - метиловий ефір бензоїну, при такому співвідношенні компонентів, % мас.:

триетиленглікольдиметакрилат	38-49
олігоуретандиметилакрилат	8-17
бісфенол-А-гліцидилметакрилат	29-30
фотоініціатор - метиловий ефір бензоїну	2-4
термопластичний кополімер метилметакрилату і бутилметакрилату	9-14.

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601