



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 58587
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C Patentti myönnetty 10 03 1981

(45) Patent meddelat

(51) Kv.kk.³/Int.Cl.³ A 61 K 6/08

(21) Patentihakemus — Patentansöknin 2066/74

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 05.07.74

(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag 05.07.74

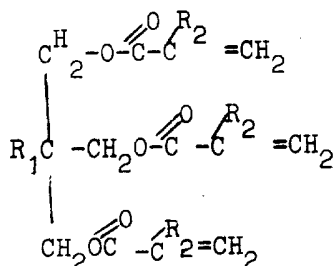
(41) Tuultu julkiseksi — Blivit offentlig 06.01.76

(44) Nähtävöispanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 28.11.80

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet

- (71) Johnson & Johnson, 501 George Street, New Brunswick, New Jersey, USA(US)
- (72) Robert Johns Gander, Whitehouse, New Jersey, Richard McCrea Potts, East Brunswick, New Jersey, USA(US)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Hampaiden paikkaussementtivalmiste - Cementprodukt för plombering av tänder

Tämä keksintö koskee parannettuja sementtivalmisteita, jotka ovat hyödyllisiä hampaiden paikkausaineina ja jotka sisältävät uuden sideainesyستمin. Tarkemmin sanoen se koskee parannettuja seosainetyyppejä hampaanpaikkausvalmisteita, joissa alifaattisten triolien, glyserolin, 1,1,1-trimetyylolietaanin, 1,1,1-trimetyylolipropaanin tai 1,1,1-trimetyylolibutaanin, trimetakrylaatti- ja triakrylaattimonomeeriestereitä käytetään joko yksin tai muiden monomeerien kanssa epäorgaanisen täyteaineen sideainesysteemissä. Nämä trimetakrylaatti- ja triakrylaattimonomeeriesterit ovat glyserolitrimetakrylaatti (GTMA), glyserolitriakrylaatti (GTA) ja monomeerit, joilla on rakenne:



jossa R_1 on CH_3^- , CH_3CH_3^- tai $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ ja R_2 on H tai CH_3^- .

Monomeerit, joilla on tämä rakenne, ovat:

trimetylolietaanitrimetakrylaatti (TMETMA),

trimetylolietaanitriakrylaatti (TMETA),

trimetyloliipropaanitrimetakrylaatti (TMPTMA),

trimetyloliipropaanitriakrylaatti (TMPTA),

trimetylolibutaanitrimetakrylaatti (TMBTMA),

trimetylolibutaanitriakrylaatti (TMBRA).

Näitä trimetakrylaattimonomeereja ja niiden lähisukulaisia triakrylaattimonomeereja käytetään epäorgaanisen täyteaineen sideaineena. Suositeltavissa hampaanpaikkausvalmisteissa täyteaine koostuu hienojakoisesta kvartsista sideaineen koostuessa trimetyloliipropaanitrimetakrylaatti-(TMPTMA) ja difenyylioksidi-metakrylaattimonomeerin seoksesta, jolloin sideainesysteemin hartsilla on oleellisesti sama taitekerroin kuin kvartsilla.

Jotkut näistä alifaattisten tiolien triakrylaatti- ja trimetakrylaattimonomeeriestereistä, kuten esimerkiksi trimetyloliipropaanitrimetakrylaatti (TMPTMA) ja trimetyloliipropaanitriakrylaatti (TMPTA) ovat tunnettuja ja kaupallisesti saatavissa ja monomeereja myydään sellaisiin tarkoituksiin, kuten valusekoitteisiin, lasikuitulujitemuoveihin, liimoihin, pinnoitteisiin, ioninvaihtohartseihin, tekstiilituotteisiin, plastisoleihin, tekohampaisiin, kumisekoitteisiin ja muihin käyttöolosuhteisiin, joissa di- ja trifunktionaaliset akryyli-monomeerit on havaittu hyöfyllisiksi. Nyt on keksitty, että kun jotakin näistä monomeereista käytetään suoraan hampaiden täyttöön tarkoitettujen erittäin täytettyjen hampaanhoitovalmisteiden sideainesysteemissä, saavutetaan yllättäen oleellisesti paremmat tulokset verrattuna tiettyihin alan aikaisempiin vaihtoehtoihin.

Tyypillistä alan aikaisempaa tietoa hampaanpaikkausvalmisteista on US-patentissa 3 066 112. Se esittää hampaantäyttöaineita, jotka sisältävät viinyyilisilaanilla käsiteltyä kvartsilasia ja sideainetta, joka koostuu kondensaatiotuotteesta, joka on saatu kahdesta moolista metakryylihappoa ja bisfenoli A:n diglysidyylietteriä tai vaihtoehtoisesti kahdesta moolista glysidyyli-metakrylaattia ja yhdestä moolista bisfenoli A:ta, josta sideaineesta käytetään nimitystä BIS-GMA. Johtuen BIS-GMA:n suuresta viskositeetista se täytyy laimentaa keskitasoisen siirapin konsistenssiin käyttäen sopivia reaktiokykyisiä

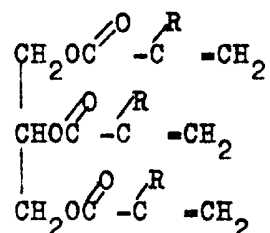
monomeereja, esim. metyyliimetakrylaattia, etyleeniglykolidimetakrylaattia ja tetraetyleeniglykolidimetakrylaattia. Hampaanpaikkausaineena käytettäessä käsiteltyä kvartsijauhetta, joka sisältää sopivaa katalyyttiä, kuten bentsoyyliperoksidia, sekoitetaan siirappimaiseen, nestemäiseen, orgaaniseen aineeseen, joka sisältää sopivaa aktivaattoria; ja sekoitettu massa asetetaan välittömästi täytettävään reikään, jossa se kovettuu orgaanisen aineen polymeroitessa.

Tällaiset alan aikaisemmat hampaanpaikkausvalmisteet ovat tulleet tunnetuiksi aineseksina ja ne edustavat hyvin hyödyllistä paikkausaineiden luokkaa nykyaikaisessa hampaanhoitoteknologiassa. Niitä on nykyään lukuisia saatavana kaupallisesti. Tutkimuksen mukaan, jonka on esittänyt Frank H. Freeman, Kerr Manufacturing Company, Detroit, Michigan ja joka on julkaistu Houstonissa Teksasissa 21 maaliskuuta 1969 organisaation Dental Materials Group, North American Division, International Association for Dental Research kokouksessa, parhaimpien silloin kaupallisesti saatavien ainesosien puristuslujuudet olivat yleensä välillä n. 193 - 234 MN/m². Kuitenkin tiettyihin tarkoituksiin, kuten takahampaiden paikkoihin suuremmat puristuslujuudet ovat toivottavia. Tähän saakka tällaisissa tapauksissa suositeltiin yleensä hopea-amalgaamapaikkoja seosainetyyppisten paikkamateriaalien sijasta, johtuen saavutettavista suuremmista, kuten luokkaa 276 MN/m² tai sen yli olevista puristuslujuuksista.

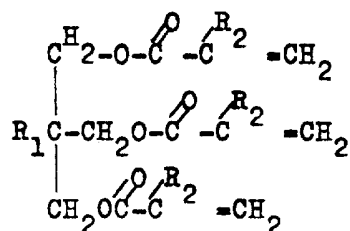
Erilaisia epäorgaanisia täyteainemateriaaleja on ehdotettu käytettäväksi hampaanhoitoseosaineiden valmistuksessa sekoittamalla täyteaine hienojakoisessa muodossa sideainehartsiin. Kokemuksenamme on ollut, että eräs suositeltavista täyteaineista on hienojakoinen kiteinen kvartsi. Kvartsi ei ole vain erittäin kulutuskestoinen, vaan kvartsin läpikuultava luonne on omiaan antamaan täytteille paremman ulkonäön täytteen ollessa tuskin havaittavissa, kun käytetyllä sideainehartsilla on taitekerroin, joka on oleellisesti sama kuin käytetyllä kvartsitäyteaineella.

Tämän vuoksi tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan uudet seosainetyyppiset hampaanpaikkausvalmisteet, joilla on haluttu suuri puristuslujuus. Toisena tarkoituksena on saada aikaan lujuudeltaan parantuneet seosainetyyppiset hampaanpaikkausvalmisteet, joissa täyteaine on hienojakoista kvartsia, sideaineen ja täyteaineen taitekertoimien ollessa oleellisesti samat ja paikkojen ollessa tuskin havaittavissa luonnollista hammasrakennetta vasten paikkauksen jälkeen. Vielä eräänä tarkoituksena on saada aikaan hampaanpaikkausvalmisteet, joilla on kaikki alan aikaisempien seosainetyyppisiin paikkausvalmisteisiin liittyvät edut ja vähemmän puutteita. Nämä ja muut tämän keksinnön tarkoitukset käyvät ilmi sen yksityiskohtaisen kuvauksen edistyessä.

Nämä tarkoitukset saavutetaan käyttämällä monomeerisessä sideainesysteemissä joko yksin tai yhdessä muiden monomeerien kanssa yhtä tai useampaa alifaattisen triolin, glyserolin, trimetylolietaanin, trimetyloliipropaanin tai trimetylolibutaanin, trimetakrylaatti- tai triakrylaattiesteriä. Butaania pitemmät alifaattiset ketjut eivät yleensä ole toivottavia, koska ne pyrkivät pehmentämään saatua sideainehartsia. Näin valmistetut monomeerit ovat glyseroliritrimetakrylaatti (GTMA), glyseroliritriakrylaatti (GTA), joka voidaan ilmaista kaavalla:



jossa R on kaikissa tapauksissa H tai $-\text{CH}_3$, ja monomeerit, joilla on rakenne:



jossa R_1 on $-\text{CH}_3$, CH_3CH_2- tai $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ja R_2 on H tai $-\text{CH}_3$.

Monomeerit, joilla on tämä rakenne, ovat:

trimetylolietaanitrimetakrylaatti (TMETMA)

trimetylolietaaniakrylaatti (TMETA)

trimetyloliipropaanitrimetakrylaatti (TMPTMA)

trimetyloliipropaanitriakrylaatti (TMPTA)

trimetylolibutaanitrimetakrylaatti (TMBTMA)

trimetylolibutaanitriakrylaatti (TMBTA).

Paikkausseosaineen muodostamiseksi monomeerisideainesysteemi sekoitetaan suurimpaan osaan epäorgaanista täyteainemateriaalia, kuten silaanikäsitteltyä kvartsilasia, kiteistä kvartsia yms., täyteaineen muodostaessa yli 50 paino-% saadusta seosaineesta, esim. n. 70 - 90 % ja mieluummin n. 75 - 85 paino-% suositeltavan täyteaineen ollessa kiteinen kvartsi. Polymeroitumisen ja vulkanoitumisen jälkeen seosaine muodostaa kovan, veteen liukenemattoman täyteainemateriaalin, jolla on toivottu suuri puristuslujuus. Tarkemmat yksityiskohdat esitetään seuraavien alaotsikoiden ja kuvavien esimerkkien yhteydessä.

Keksinnön hampaanpaikkausvalmisteet

Tässä esitetyt alifaattisten triolien trimetakrylaatti- ja triakrylaattiesterit saavat molemmat aikaan erityisiä etuja, kun niitä käytetään epäorgaanisten täyteaineiden sideaineena. Erityisesti kovia, veteen liukenemattomia hampaanpaikkausvalmisteita, joilla on halutut suuret puristulusjuudet, voidaan helposti valmistaa. Sitäpaitsi monomeerivalmisteen alhainen viskositeetti sallii sen käytön seosainepaikkausvalmisteiden muodostuksessa tarvitsematta viskositeettia alentavia laimentimia. On kuitenkin ymmärrettävä, että muita polymeroituvia monomeereja, kuten edellä mainittua BIS-GMA:a voidaan haluttaessa sisällyttää hampaanhoitovalmisteisiin yhdessä alifaattisen triolitrimetakrylaatti- tai triakrylaattimonomeerin kanssa ja saavuttaa parantunut puristulusjuus ja ulkonäkö. Triolimonomeerin trimetakrylaatti- tai triakrylaattiesteriä tulee kuitenkin olla läsnä sideainesysteemissä vähintään 10 paino-%:n määrät käytettyjen sideainemonomeerien painosta.

Kuten jo esitettiin tämän keksinnön mukaiset seosainepaikkausvalmisteet valmistetaan sekoittamalla sanottu monomeeriseos pääosaan hiukkasmaista epäorgaanista täyteainetta viimeainitun muodostaessa yli 50 paino-%, esim. 70 - 90 % ja mieluummin n. 75 - 85 paino-% saadusta seosaineesta. Useita eri epäorgaanisia täyteainemateriaaleja voidaan käyttää. Tyypillisiä tällaisia materiaaleja ovat, piihappo, lasihelmet, alumiinioksidi, kvartsilasi, sulatettu tai kiteinen kvartsi yms. Täyteainemateriaalin hiukkaskoko vaihtelee yleensä alle 1 µm:sta n. 125 µm:iin keskimääräisen hiukkaskoon ollessa välillä n. 15 - 30 µm ja mieluummin välillä n. 20 - 25 µm.

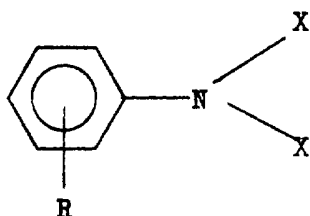
Hiukkasmaisen epäorgaanisen täyteainemateriaalin tulee mieluummin olla käsitelty kytkentäaineella hartsin sitomiseksi paremmin siihen. Kytkentäaineita ja niiden käyttömenetelmiä on kuvattu edellä mainitussa amerikkalaisessa patentissa 3066112. Kytkentäaineita, jotka on havaittu erityisen sopiviksi, ovat erittäin tehokkaat, etyleenisesti tyydyttämättömät orgaaniset silaaniyhdisteet, kuten gamma-metakryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani, vinyylitrikloorisilaani, vinyylitrietoksisilaani, vinyylitrimetoksisilaani, vinyylitriasetoksisilaani yms.

Polymeroinnin initiointi, joka saa aikaan seosaineen vulkanoitumisen kovaksi massaksi, on sopivaa suorittaa huoneenlämpötilassa, kuten n. 25 - 30°C:ssa sisällyttämällä seokseen peroksidipolymerointikatalyyttiä ja aktivaattoria, joka toimii aiheuttaen peroksidin nopean hajoamisen, mistä on seurauksena polymeroitumisen aiheuttavien vapaiden radikaalien muodostuminen.

Useita eri alalla tunnettuja peroksidipolymerointikatalyyttejä voidaan käyttää ja niistä tyypillisiä ovat bentsoyyliperoksidi ja 4-klooribentsoyyliperoksidi. Katalyyttiä käytetään yleensä 0,1 - 1,0 paino-%:n määrät laskettuna läsnä olevan aktiivisen monomeerin tai monomeerien painosta.

Samalla tavoin seoksessa käytetään aktivaattori- tai kiihdytinmateriaalia, joka aiheuttaa katalyytin hajoamisen, kuten esimerkiksi N,N-dialkyyliitoluidiineja ja N,N-dialkyylianiliineja.

Aktivaattoria käytetään yleensä määriä, jotka vaihtelevat välillä n. 0,1 - 1,0 paino-% laskettuna läsnä olevan monomeerin tai monomeerien painosta. Vaikka erilaisia aktivaattoreita voidaan käyttää, erityisen tehokkaita ovat amiiniaktivaattorit, jotka ovat seuraavan kaavan esittämää tyyppiä:



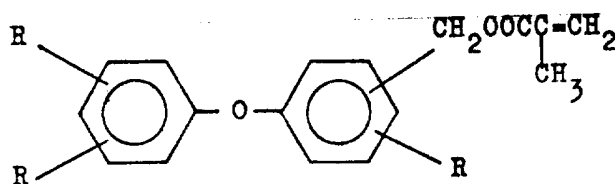
jossa R on vetyatomi tai metyyli-ryhmä ja X on metyyli-, etyyli- tai hydroksi-etyyli-ryhmä. Suositeltava aktivaattori on N,N-di(2-hydroksietyyli)-p-toluidiini.

Käytön helpottamiseksi seosainehampaantäyttövalmisteet voidaan laatia pastojen muotoon, jotka soveltuvat hammaslääkäriin tai muun käyttäjän sekoitettavaksi valmiiksi tuotteeksi. Näin ollen voidaan sekoittaa pasta (A), joka sisältää hartsin muodostavaa monomeeria, epäorgaanista täyteainetta ja aktivaattoria, kun taas toinen pasta (B) voi sisältää monomeeria, täyteainetta ja peroksidia siten, että monomeeria ja täyteainetta on mukavuussyistä läsnä molemmissa pastoissa samoissa suhteissa, vaikka niitä ei välttämättä ole rajoitettu tällaisiin suhteisiin. Sekoitettaessa nämä kaksi pastaa monomeerin tai monomeerien polymeroituminen alkaa työskentelyajan tai kovettumisajan ollessa muunneltavissa ja säädettävissä käyttäen enemmän tai vähemmän aktivaattoria.

Tyypillinen resepti pastoille A ja B tässä toteutusmuodossa käyttäen suositeltavaa monomeeriseosta, olisi seuraava:

Komponentti	Määrä, Pasta A	Paino-% Pasta B
Silaanikäsitelty kvartsi	82,0	82,0
^x CMDPO-25 MA	7,0	7,0
Trimetylolipropaanimetakrylaatti (TMPTMA)	11,0	11,0
Kiihdytin A	0,02	-
Bentsoyyliperoksidi	-	0,02

^xCMDPO-25 MA on difenyylioksidin polymeroituvien metakrylaattiesterien seos. Näissä metakrylaattiestereissä on metakryylioksi-ryhmä tai -ryhmät kiinnittyneenä difenyylioksidiytimeen yksinkertaisten metyleenisiltojen välityksellä ja näitä monomeereja esittämään yleinen kaava:



jossa R on kaikissa tapauksissa H tai $-\text{CH}_2\text{OOCC}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ ja niitä on lmsnä seuraavassa taulukossa esitetyt määrät:

Taulukko		
Ryhmän R asema	Nimitys	% monomeeria seoksessa
o	mono-CMDPO	0 - 2 %
p	mono-CMDPO	6 - 8 %
o,p'	di-CMDPO	20 - 23 %
p,p'	di-CMDPO	46 - 50 %
o,p,p'	tri-CMDPO	13 - 23 %
o,p,o',p'	tetra-CMDPO	1 - 2 %

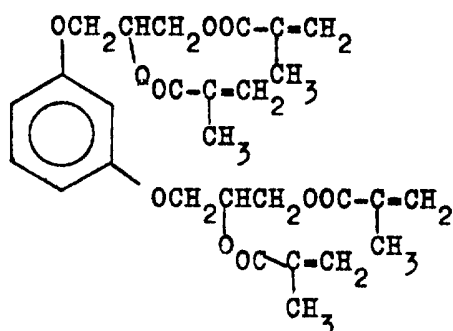
Monomeerin koostumus tyypillisessä pastojen A ja B 1:1-seoksessa olisi tällöin 61 paino-% trimetylolipropaanitrimetakrylaattia (TMPTMA) laskettuna monomeerin kokonaismäärästä.

Esteettisistä syistä on erittäin toivottavaa, että hampaanpaikkauksessa erityisesti silloin kun paikkausseosta käytetään etuhampaiden täyttöön, saadaan se sulautumaan viereiseen hammasrakenteeseen. Tämä saavute-

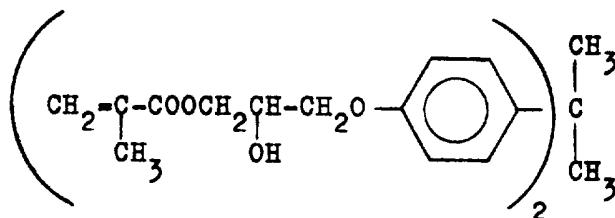
taan parhaiten käyttäen läpikuultavaa täyteainetta yhdessä läpikuultavan tai läpinäkyvän sideainehartsin kanssa. Kaikki tässä esitetyt alifaattisten triolien trimetakrylaatti- ja triakrylaattiesterimonomeerit tuottavat polymeroituessa läpikuultavia tai läpinäkyviä hartseja.

Suositteluvia paikkausvalmisteita ovat ne, joissa käytetään hienojakoista kiteistä kvartsia täyteaineena. Kun kiteisellä kvartsilla täytetyn paikkausaineen sideainesysteemin taitekerroin on välillä 1,525 - 1,565, tästä seoksesta valmistetut paikat sopivat hyvin hammasrakenteeseen ja parhaat vaikutukset saavutetaan taitekertoimilla n. 1,545. Näistä alifaattisten triolien esterimonomeereista muodostettujen homopolymeerien taitekertoimet ovat yleensä alle 1,525.

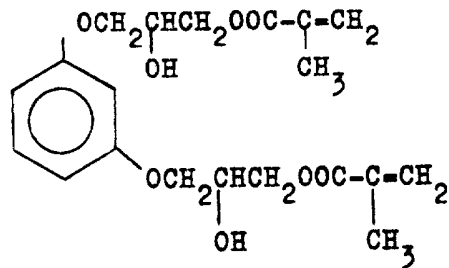
On havaittu, että näiden monomeerien polymeroinnista saadun sideainehartsin taitekerrointa voidaan suurentaa ja saada aikaan taitekerroin, joka sopii oleellisesti yhteen kiteisen kvartsitäyteaineen taitekertoimen kanssa, sekoittamalla alifaattisen triolin esterimonomeeriin yhtä tai useampaa monomeeria, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat 1,3-bis(2,3-di(metakryylioksi)propoksi)-bentseeni (RGTM), jolla on kaava:



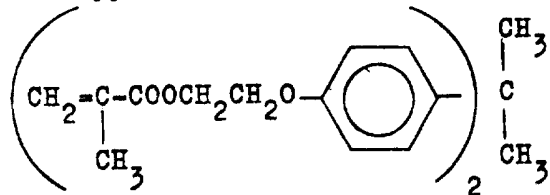
2,2-bis(4-(3-metakryylioksi-2-hydroksipropoksi)-fenyyli)-propani (BIS-GMA), jolla on kaava:



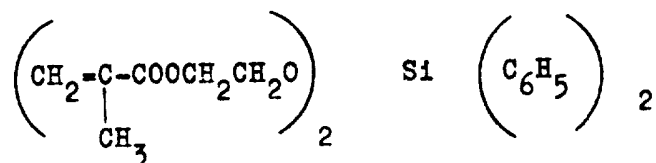
1,3-bis(3-metakryylioksi-2-hydroksipropoksi)-bentseeni (RGDMA), jolla on kaava:



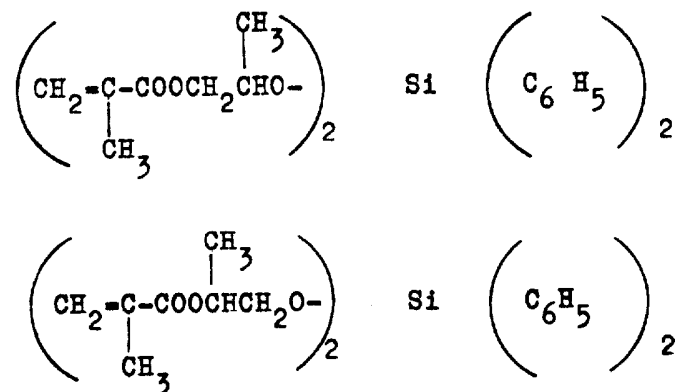
2,2-bis(4-(2-metakryylioksietoksi)-fenyyli)-propani (SR-348), jolla on kaava:



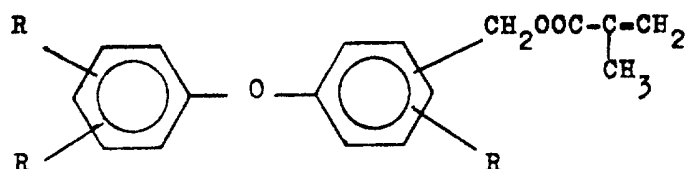
di(2-metakryylioksietyyli)difenyylisilaani, jolla on kaava:



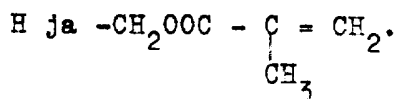
di-(2-metakryylioksimetyylietoksi)difenyylisilaani, jota edustavat seuraavat kaavat:



ja metakrylaattiestarit (CMDPO-25 metakrylaatti), joissa metakryylioksiyryhmä tai ryhmät ovat kiinnittyneet difenyylioksidiytimeen yksinkertaisten metyleenisiltojen välityksellä, ja joita monomeereja esittää yleinen kaava:



jossa R on kaikissa tapauksissa ainakin toinen ryhmästä, johon kuuluvat



Vaikka kiteinen kvartsi on suositeltava täyteaine, lasia tai muuta läpikuultavaa tai läpinäkyvää materiaalia voidaan käyttää kuten edellä esitettiin. Monilla lasilla on suhteellisen alhainen taitekerroin, jopa niin alhainen, että on vaikeaa sovittaa sideaineen tai sideainehartsin taitekerroin lasin taitekertoimeen. Näin ollen kun halutaan käyttää lasia täyteaineena, tulee valita lasi, jolla on riittävän korkea taitekerroin niin, että se voidaan saada oleellisesti sopimaan yhteen sideainehartsin taitekertoimen kanssa lopillisessa paikkausaineessa.

Esimerkki 1

trimetylolipropaanitrimetakrylaatti (TMPTMA), jossa 81,5 % kvartsi-täyteainetta ja 1,3 % kolloidista piihappoa

Kiteistä kvartsia jauhetaan posliinikuulamylyssä kokoon, joka läpäisee 200 meshin seulan. Hiukkasten kokoalue on 75 µm:sta alle 1 µm:iin keskikoon ollessa n. 20 µm. Jauhettu kvartsi (500 g) asetetaan 1000 ml:n 20 %:sta kloorivetyhappoa ja seosta pidetään 80°C:ssa tunnin ajan. Happo suodatetaan ja kvartsia pestään vedellä, kunnes poistovesi saavuttaa pH-arvon 6 - 7. Tämän jälkeen kvartsi kuivataan avoimessa lasivadissa 54°C:ssa.

Valmistetaan silaanin vesiliuos asettamalla 0,4 ml etikkahappoa ja 10 g gamma-metakryylioksiipropyylimetoksisilaania 200 ml:aan vettä ja sekoittamalla nopeasti huoneenlämpötilassa. Happestystä kvartsista ja silaaniliuoksesta valmistetaan liete. Neste imetään sitten kvartsista keraamisella suodattimella niin, että mahdollisimman vähän vettä jää kvartsiin. Kvartsi kuivataan jälleen 54°C:ssa lasivadilla. Sitä sekoitetaan usein kuivauksen aikana paakkuuntumisen estämiseksi. Saatua silaanikäsiteltyä kvartsia näytetään kahden jäljempänä esitetyn pastan valmistuksessa.

Valmistetaan kaksi pastaa, jotka ovat koostumukseltaan oleellisesti identtiset paitsi, että toinen sisältää lisäkomponenttina bentsoyyliperoksidia ja toinen sisältää N,N-di-(2-hydroksietyyli)-p-toluidiinia. Trimetylolipropaanitrimetakrylaatti (TMPTMA) on ainoa monomeeri tässä systeemissä. Pastojen koostumukset ovat seuraavat:

Pasta A	Paino-%
Trimetylolipropaanitrimetakrylaatin (TMPTMA)	16,9
N,N-di-(2-hydroksietyyli)-p-toluidiini	0,2
Silaanikäsitelty kiteinen kvartsi	81,6
Silaanikäsitelty kolloidinen piihappo	1,3

Pasta B	Paino-%
Trimetylolipropaanitrimetakrylaatti (TMPTMA)	16,9
Bentsoyylisidi	0,3
Silaanikäsitelty kolloidinen piihappo	1,3

Yhtä suuret painomäärät pastaa A ja B sekoitetaan 30 sekuntia ja pakataan sitten sylinterimäisiin teräksisiin jakomuotteihin. Noiden halkaisija on 0,401 cm ja pituus n. 0,79 cm ja muottien päät peitetään tasaisilla lasilevyillä. Kolmen minuutin kuluttua tapahtuu kovettuminen ja muotit upotetaan 37,8 °C:seen veteen 24 tunniksi. Seosainesylinterit, jotka sisältävät 81,5 % kvartsitäyteainetta, poistetaan sitten teräsmuoteista, mitataan tarkasti ja koestetaan. Kymmenen sylinteriä murskataan puristuslujuuskokeissa käyttäen Instron-vetokonetta ja toiset kymmenen sylinteriä murskataan säteittäisen vetolujuuden määrittämisessä. Puristuslujuuden havaitaan olevan 328,8 MN/m² ja vetolujuuden havaitaan olevan 48,2 MN/m².

Taivutusmoduli 17190 MN/m².

Rockwell 30 T-kovuus 70.

Esimerkki 2

Trimetylolipropaanitrimetakrylaatin (TMPTMA) ja metakryylioksimetyyli-difenyylioksidien seoksen (CMDPO-25 MA) seosaine, jossa 81 % kvartsitäyteainetta

Monomeeriseos, josta tässä käytetään nimitystä CMDPO-25 MA, valmistetaan seuraavasti:

Kahden litran 3-kaulakolvi varustetaan lämpömittarilla, mekaanisella sekoittajalla, tiputussuppilolla ja vesijäähdyttäjällä. Kolviin asetetaan 127,6 g jauhattua natriummetakrylaattia, 600 ml dimetyylisulfoksidia ja 0,076 g p-metoksifenolia. Tiputussuppiloon panostetaan 150,0 g CMDPO-25:a, joka on yllä kuvattujen di(kloorimetyyli)-difenyylioksidien seos.

Kolvissa oleva liete lämmitetään n. 75 °C:een sähkölämmitteisellä öljyhauteella ja pidetään tässä lämpötilassa 70 minuutin ajan, joka tarvitaan CMDPO-25:n lisäämiseen tipoitain tiputussuppilosta. Lisäyksen päätyttyä reaktioseosta sekoitetaan ja pidetään 75 °C:ssa vielä kaksi tuntia. Reaktioseos jäähdytetään sitten n. 35 °C:een ja kaadetaan lietteeseen, jossa on 300 g jäätä 2100 ml:ssa vettä. Raskas öljytuote erotetaan ja vesiliuos uutetaan 500 ml:lla liuotinseosta, joka on valmistettu 9 tilavuusosasta petrolieetteriä (kp. 30 - 60 °C) ja 1 tilavuusosasta bentseeniä. Uute lisätään raskaaseen öljyyn ja koko seos laimennetaan 1400 ml:n tilavuuteen liuotinseoslisäyksellä. Tämä orgaaninen liuos uutetaan sitten

neljällä 200 ml:n erällä vettä. Vaaleankeltaista orgaanista liuosta kuivataan sitten Drierite-valmisteella yli yön.

Kromatografiputkeen, kooltaan 38 x 230 mm pakataan 60 g adsorptio-alumiinioksidia, jonka hiukkaskoko on 80 - 200 mesh. Kolonni kostutetaan petrolieetterillä ja suodatettu, kuivattu liuos johdetaan sen läpi tipoitain. N. 3,5 tuntia tarvitaan liuoksen johtamiseen kolonnin läpi.

Väritön, kromatografoitu liuos pannaan tislaukolviin yhdessä 0,024 g:n kanssa p-metoksifenolia ja liuotin tislataan 40 - 50°C:n haudelämpötilassa ja vesipumpun paineessa. Muutamat viimeiset liuotin millilitrat pumpataan pois öljypumpulla 5,0 - 2,5 mmHg:n paineessa. Tislaukolviin jäävä jäännös on CMDPO-25 MA:a, väritön, hajuton öljy, joka painaa 156 g ja jonka viskositeetti on alle 100 cP 25°C:ssa ja taitekerroin n_D^{30} on 1,5489. NMR-spektri osoittaa, että tuotteessa ei ole läsnä reagoimattomia kloorimetyyliryhmiä tai muita epäpuhtauksia. CMDPO-25 MA:n homopolymeerin taitekerroin on 1,588.

Noudattaen esimerkissä 1 esitettyä menettelyä, mutta käyttäen sideainemonomeerina erilaisia trimetylolipropaanitrimetakrylaatin (TMPTMA) ja CMDPO-25 MA:n seoksia valmistetaan sarja sylintereitä. Sylinterit testataan lujuuden suhteen samalla tavoin kuin esimerkissä 1 esitettiin. Niiden sementtisylintereiden suhteelliset lujuudet, jotka on valmistettu käyttäen erilaisia trimetylolipropaanitrimetakrylaatin (TMPTMA) ja CMDPO-25 MA:n seoksia, ja sideainepolymeerin taitekerroin kussakin tapauksessa esitetään seuraavassa taulukossa.

Taulukko

Sideaine Paino-osaa	Monomeeri	Sideainepolymeerin taitekerroin	Puristus- lujuus, MN/m ²	Vetolujuus, MN/m ²	Taivutus- moduli, MN/m ²
30	CMPDO-25 MA	1,535	277,7	47,8	16 900
70	TMPTMA				
39	CMPDO-25 MA	1,545	318,8	48,0	15 200
61	TMPTMA				
50	CMPDO-25 MA	1,551	257,9	46,0	14 500
50	TMPTMA				

Esimerkki 3

Trimetylolipropaanitrimetakrylaatin (TMPTMA) ja metakryylioksimetyyliidifenyylioksidien seoksen (CMDPO-25 MA) aineseos, jossa 82 % kvartsi-täyteainetta ja siitä valmistettu hammaspaikka

Käyttäen seosta, jossa on 39 paino-osaa kromatografoitua CMDPO-25 MA:a ja 61 paino-osaa trimetylolipropaanitrimetakrylaattia (TMPTMA) sideainemonomeerina ja esimerkissä 1 kuvatulla tavalla valmistettua, silaanikäsitteltyä kvartsitäyteainetta, valmistetaan seuraavat pastat:

Pasta A	Paino-osaa
Trimetylolipropaanitrimetakrylaatti (TMPTMA)	11,0
CMDPO-25 MA (dimetakryylioksimetyyliidifenyylioksiidi)	7,0
N,N-di(2-hydroksietyyli)-p-toluidiini	0,02
Silaanikäsittelty kiteinen kvartsi	82,0
Pasta B	Paino-osaa
Trimetylolipropaanitrimetakrylaatti (TMPTMA)	11,0
CMDPO-25 MA (dimetakryylioksimetyyliidifenyylioksiidi)	7,0
Bentsoyyliperoksidi	0,02
Silaanikäsittelty kiteinen kvartsi	82,0

Yhtä monta paino-osaa pastoja A ja B sekoitetaan 30 sekuntia ja sylinterit, jotka sisältävät 82 % kvartsitäyteainetta, valetaan esimerkissä 2 kuvatulla tavalla puristuskokeita, vetolujuuskokeita ja Rockwell-kovuuskokeita varten. Taivutusmodulinäytepalkit, 3,175 cm pitkät, 0,635 cm leveät ja 0,152 cm paksut valetaan myös; ja modulikoe tehdään yhden tuuman jännevälillä yli. Näiden kokeiden tulokset ovat seuraavat:

Puristuslujuus, MN/m^2	$336,3 \pm 13,9$
Vetolujuus, MN/m^2	$48,3 \pm 3,7$
Taivutusmoduli, MN/m^2	$17\,700 \pm 700$
Rockwell-kovuus: (F-skaala)	103

Tätä kahden pastan systeemiä käytetään asetettaessa virhepurentaluokan II paikka hammaspotilaan yläleuan oikeaan toiseen välihampaaseen. Hammas valmistellaan täyttöä varten tavanomaisella poraustekniikalla, kuten sellaisella, jota käytetään ennen hopea-amalgaamapaikkojen paikalleenasettamista. Reiän pohja peitetään sinkkioksiidi-neilikkahapposementtipohjuksella. Metallinen matriisinauha asetetaan sitten hampaan ympärille ja reunat asetellaan purseiden välttämiseksi ja sopivan pitkittäisprofiilin aikaansaamiseksi.

Suunnilleen yhtä suuret määrät pastoja A ja B sekoitetaan päällyste-

tyllä paperisekoituslualustalla n. 20 sekuntia. Sekoitettu pasta kiinnitetään sitten käyttäen normaalia täyttöpainetta alta uurtuneiden kohtien täyttämiseksi. Paikkausaine geelittyy kovaksi seokseksi noin kaksi minuuttia kiinnityksen jälkeen. Viisi minuuttia kiinnityksen jälkeen matriisinauha poistetaan varovasti. Täyte viimeistellään hinolla, vesijäähdytteisellä timanttikivellä, senjälkeen hienolla viherkivellä ja lopuksi voidellulla hienolla valkokivellä. Lopullinen paikka on vahva ja kestävä ja toimii erinomaisesti potilaan suussa. Satunnaisessa tarkastuksessa ei myöskään voida nähdä mitään eroa paikan ja siihen liittyvän hammaskiilteen välillä paikan ollessa huomaamaton.

Esimerkki 4

Trimetylolipropaanitrimetakrylaatin (TMPTMA) ja trimetylolipropaanin sekametakrylaatti-asetaatitistereiden (ACET) seosaine, jossa 81 % kvartsitäytettä

Monomeeri, josta tässä käytetään lyhennystä ACET+ siis trimetylolipropaanin metakrylaatti-asetaatitistereiden seos, valmistetaan seuraavasti. Seuraava liuos kuivataan käyttäen 8 g tyyppiä 4 A olevia molekyyliseuloja: trimetylolipropaania 33,6 g (0,25 mol); asetonia, reagenssilaatua 108 ml; pyridiiniä, reagenssilaatua 61,0 g (0,77 mol); p-metoksifenolia 0,04 g. Kuivattu liuos suodatetaan 500 ml:n kolmikaulakolviin, jossa on lämpömittari, jäähdyttävä, mekaaninen sekoitin ja tiputusuppilo. Liuosta sekoitetaan ja jäähdytetään aika ajoin kuivajää-asetonihauteella lämpötilan pitämiseksi välillä $-5 - +5^{\circ}\text{C}$ samalla, kun 53,4 g (0,51 mol) uudelleentislattua metakrylylikloridia (kp. $43 - 44^{\circ}\text{C}/97 \text{ mmHg}$) lisätään tipoitain 24 minuutin aikana. Tämän jälkeen lisätään 20,4 g (0,26 mol) asetyylikloridia 8 minuutin aikana samassa lämpötilassa. Jäähdytyslaute poistetaan ja reaktioseosta sekoitetaan 4,5 tuntia.

Reaktioseos suodatetaan pyridiinin hydrokloridin poistamiseksi, joka pestään 200 ml:lla kylmää, kuivaa bentseeniä. Asetonisuodos kaadetaan 450 g:aan vettä ja 150 g:aan jäätä ja tämä vesiliuos uutetaan sillä 200 ml:lla bentseeniä, jota käytettiin pyridiinin hydrokloridin pesemiseen. Vesiliuos uutetaan sitten kolmella uudella 200 ml:n erällä bentseeniä. Yhdistetyt bentseeniuutteet pestään kahdella 100 ml:n erällä 5 %:sta natriumbikarbonaattiliuosta ja kahdella 100 ml:n erällä vettä. Bentseeniliuos kuivataan, suodatetaan ja 0,024 g di-tert.-butyylihydrokinonia liuotetaan siihen. Bentseeni haihdutetaan sitten ensin vesipumppupaineissa ja sitten alle 5 mm:n paineessa käyttäen öljypumppua. Liuottimen haihdutuksen jälkeen jäävä jäännös on metakrylaattiasetaattistereiden seos (ACET), lähes vesivalkea, herkkäliikkeinen neste, jolla on makea tuoksu, N_D^{30} on 1,4592,

joka painaa 28,3 g. Integroidusta NMR-spektristä saadaan pinta-alat, jotka vastaavat olefiinisia protoneja (metakrylaattiosissa) ja etyyliprotoneja (trimetylolipropaaniosissa). Keskimäärin esterien seos sisältää 1,75 metakrylaattiesteriryhmää molekyyliä kohti ja 1,25 asetaattiesteriryhmää molekyyliä kohti.

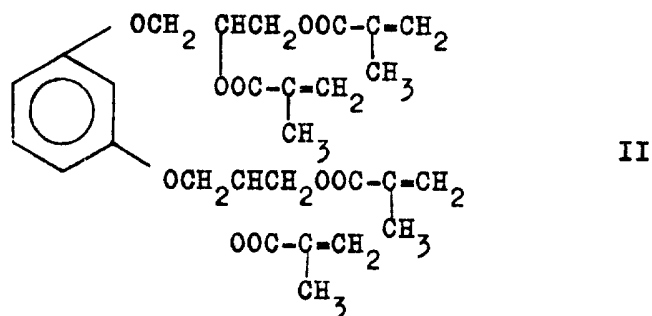
Noudattaen esimerkin 1 menettelyä valmistetaan sideainemonomeeri 40 painoprosentista trimetylolipropaanin metakrylaatti-asetaattiestereiden seosta ja 60 painoprosentista trimetylolipropaanitrimetakrylaattia. Yhtä suurua painomääriä pastaa A ja B sekoitetaan 30 sekuntia, näytteet vataan ja testataan sen jälkeen kun ne on upotettu 24 tunniksi 37,8 °C:een veteen.

Puristuslujuus, MN/m ²	292,1 ± 14,6
Vetolujuus, MN/m ²	45,9 ± 4,7
Taivutusmoduli, MN/m ²	16300 ± 100
Sideaineen taitekerroin	1,512

Esimerkki 5

Trimetylolipropaanitrimetakrylaatin (TMPTMA) ja 1,3-bis-(2,3-di(metakryylioksi)propoksi)-bentseenin (RGTM) seosaine, jossa 82 % kvartsiäytettä

Monomeeri, joka on sitä tyyppiä, joka on kuvattu ja jonka vattimukset on esitetty ratkaisemattomassa patenttihakemuksessa, joka on jätetty yhdessä tämän hakemuksen kanssa, ja josta monomeerista käytetään nimitystä RGTM, resorsinoliglysidyyli-tetrametakrylaatti (II), valmistetaan seuraavasti:

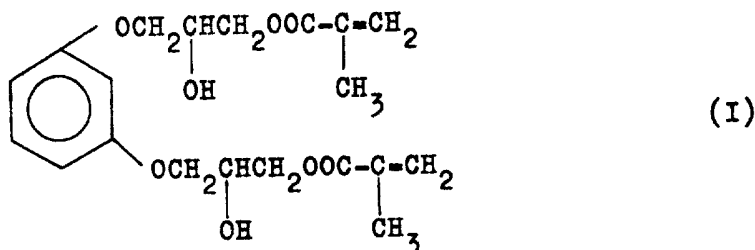


Kahden litran 3-kaulakolviin asetetaan 600 g (5,10 epoksiekvivalenttia) resorsinolidiglysidyylietteriä; 430 g (5,00 mol) metakryylihappoa; 5,0 g trifenyylifosfiinia ja 0,5 g p-metoksifenolia. Vesijäähdytin kiinnitetään kolviin ja sisältöä sekoitetaan jatkuvasti 48 tuntia samalla kuumentamalla öljyhauteella 80 - 85 °C:ssa. Reaktioseos on tässä vaiheessa oleellisesti resorsinoliglysidyyli-metakrylaattia (I), joka on keltainen, viskoosi neste, jolla on seuraavat ominaisuudet:

Paino epäksiekvivalenttia kohti: 33543

Happoluku: 3,2 mg KOH/g

n_D^{30} 1,5268



Seuraavansisältöistä liuosta kuivataan yli yön 10 g:lla tyyppiä 4 A olevia molekyyliseuloja: resorsinoliglysidyyli dimetakrylaattia (I) 100 g (0,51 mol); asetonia, reagenssilaatua 150 ml; trietyyliamiinia 51,6 g (0,51 mol); p-metoksifenolia 0,04 g. Kuivattu liuos suodatetaan 500 ml:n 3-kaulakolviin, jossa on lämpömittari, jäähdyttäjä, mekaaninen sekoitin ja tiputussuppilo. Liuosta sekoitetaan ja jäähdytetään aika ajoin jäähdesihauteella lämpötilan pitämiseksi välillä 24 - 30°C; samalla kun 52,2 g (0,51 mol) uudelleentislattua metakrylylikloridia (kp. 43°C/96 mm Hg) lisätään tunnin aikana.

Reaktioseos kaadetaan 600 g:aan vettä ja 200 g:aan jätä. Vesi uuteaan kahdella 400 ml:n erällä dietyylieetteriä. Yhdistetyt eetteriuutteet pestään peräkkäin kahdella 100 ml:n erällä 5 %:sta natriumbikarbonaattiliuosta ja kahdella 100 ml:n erällä vettä. Pesty eetteriliuos kuivataan molekyyliseuloilla, suodatetaan ja 0,012 g fenotiatsiinia lisätään. Eetteri haihdutetaan vesipumppupaaineessa ja loput siitä poistetaan 4 mm:n paineessa. Tuote (II) on herkkäliikkeinen keltainen neste, jolla on miellyttävä haju ja joka painaa 73 g; $n_D^{30,0} = 1,5058$

Noudattaen esimerkin 1 menettelyä valmistetaan sideainemonomeeri 48,5 paino-%:sta 1,3-bis(2,3-di(metakryyloksi)propoksi)bentseeniä (II) ja 51,5 paino-%:sta trimetylolipropaanitrimetakrylaattia. Yhtä monta paino-osaa pastaa A ja B sekoitetaan 30 sekuntia, näytteet valaetaan ja koestetaan senjälkeen, kun ne on upotettu 24 tunniksi 37,8 °C:een veteen;

Puristuslujuus, MN/m ²	300,0 ± 14,2
Vetolujuus, MN/m ²	50,4 ± 1,9
Taivutusmoduli, MN/m ²	18600 ± 800
Rockwell-kovuus (H-skalla):	113
Taitekerroin	1,540

Esimerkki 6

Trimetylolipropaanitrimetakrylaatin (TMPTMA) ja 2,2-bis(4-(3-metakryylioksi-2-hydroksipropoksi)-fenyyli)propaanin (BIS-GMA) seosaine, jossa 77,1 % kvartsitäyteainetta ja 2,9 % kolloidista piihappoa.

Noudattaen esimerkissä 1 esitettyä menettelyä, mutta käyttäen sideainemonomeerina erilaisia trimetylolipropaanitrimetakrylaatin (TMPTMA) ja BIS-GMA:n seoksia, valmistetaan sarja näytteitä. Seosaineen lujuus ja sideainehartsin taitekerroin on koottu seuraavaan taulukkoon:

Taulukko esimerkkiin 6

Paino-osa	Sideaine Monomeeri	Sideainepolymerin taitekerroin	Puristuslujuus, MN/m^2	Vetolujuus, MN/m^2	Taivutus- moduli, MN/m^2
25	BIS-GMA	1,513	293,5	48,1	13400
75	TMPTMA				
50	BIS-GMA	1,539	285,4	51,1	13700
50	TMPTMA				
62	BIS-GMA	1,545	289,5	55,8	15800
38	TMPTA				

Esimerkki 7

Trimetylolipropaanitriakrylaatti (TMPTA), jossa 82 % kvartsitäyteainetta

Esimerkki 1 toistetaan käyttäen 18 paino-% trimetylolipropaanitriakrylaattia (TMPTA) sideainemonomeerina trimetylolipropaanitrimetakrylaatin (TMPTMA) sijasta ja 82 paino-% hienojakoista kiteistä kvartsia täyteaineena. Trimetylolipropaanitriakrylaatti (TMPTA) toimii sementtivalmisteessa hyvin samalla tavoin kuin esimerkin 1 trimetylolipropaanitrimetakrylaatti (TMPTMA) eroten pääasiassa siinä, että reaktio osoittautui olevan luonteeltaan hieman eksotermisempi.

Paikkaussementtivalmisteella on seuraavat ominaisuudet:

Puristuslujuus MN/m^2	320,9
Vetolujuus MN/m^2	56,3
Taivutusmoduli MN/m^2	19000
Rockwell-kovuus 30 T-skaalalla	69

Esimerkki 8

Trimetylolipropaanitriakrylaatin (TMPTA) ja Bis-GMA:n seosaine, jossa kvartsitäyteaine

Noudattaen esimerkissä 1 esitettyä menettelyä, mutta käyttäen sideainemonomeerina trimetylolipropaanitriakrylaatin (TMPTA) ja Bis-GMA:n erilaisia seoksia valmistetaan sarja näytteitä. Niiden taitekertoimet, puristus- ja vetolujuudet ja taivutusmodulit on koottu seuraavaan taulukkoon:

Taulukko esimerkkiin 8

Sideaine		Paino-% kvartsia sementtivalmistuksessa	Sideainepolymeerin taitekerroin	Puristus- lujuus, MN/m ²	Vetolujuus, MN/m ²	Taivutus- moduli, MN/m ²
Monomeeri	Paino-osaa sideaineesta					
BIS-GMA	12,5	80	1,519	256,8	43,2	15800
TMPTA	87,5					
BIS-GMA	25	80	1,523	243,5	46,0	14100
TMPTA	75					
BIS-GMA	50	79,7	1,536	267,3	51,2	15000
TMPTA						
BIS-GMA	75	77,5	1,554	238,7	54,5	14100
TMPTA	25					

Esimerkki 9

Kuvaavia lisäesimerkkejä paikkausvalmisteista, joissa käytetään TMPTMA:a ja joiden taitekertoimet ovat välillä 1,5 - 1,6

Käyttäen sideaineena monomeeriseosta, joka sisältää TMPTMA:a yhdessä toisen valitun monomeerin kanssa ja hienojakoista kiteistä kvartsia täyteaineena, valmistetaan paikkausseokset esimerkissä 1 esitetyllä tavalla. Nämä seokset yhdessä sideainehartsin ja vulkanoidun paikkausvalmisteen taitekertoimien kanssa esitetään seuraavassa taulukossa. Seokset sekoittuvat hyvin luonnollisen hammasrakenteen kanssa ja kun ne asetetaan täytteenä hampaaseen, niitä voidaan tuskin havaita satunnaisessa tarkastuksessa.

Taulukko esimerkkiin 9

Sideaine		Sideainepolymeerin taitekerroin	Vulkanoidun seosaineen taitekerroin
Paino-osaa	Monomeeri		
27,7	TMPTMA	1,545	1,545 ± 0,005
72,3	1,3-bis(3-metakryylioksi-2-hydroksi)propoksi)-bentseeni (RGDMA)		
41,0	TMPTMA	1,545	1,545 ± 0,005
59,0	2,2-bis(4-(2-metakryylioksi- etoksi)-fenyli)-propani (SR-348)		
21,0	TMPTMA		
55,0	di(2-metakryylioksi-1-metyyli- etoksi)-difenyylisilaani	1,545	1,545 ± 0,005
24,0	di(2-metakryylioksi-2-metyyli- etoksi)-difenyylisilaani		
33,9	TMPTMA		
66,1	di(2-metakryylioksietyyli) difenyylisilaani	1,545	1,545 ± 0,005

Esimerkki 10

Kuvaavia lisäesimerkkejä paikkausvalmisteista, joissa käytetään TMPTA:a ja joiden taitekertoimet ovat välillä 1,5 - 1,6

Käyttäen sideainemonomeerina monomeeriseosta, joka sisältää TMPTA:a yhdessä toisen valitun monomeerin kanssa ja hienojakoista kiteistä kvartsia täyteaineena, valmistetaan paikkausseokset esimerkissä 1 esitetyllä tavalla. Nämä seokset yhdessä sideainehartsin ja vulkanoidun paikkausvalmisteen taitekertoimien kanssa esitetään seuraavassa taulukossa. Seokset sekoittuvat hyvin luonnollisen hammaarakenteen kanssa ja kun ne asetetaan täytteenä hampaaseen, niitä voidaan tuskin havaita satunnaisessa tarkastuksessa.

Taulukko esimerkkiin 10

Paino-osaa	Sideaine Monomeeri	Sideainepolymeerin taitekerroin	Vulkanoidun seos- aineen taitekerroin
23,2	TMPTA	1,545	1,545 ± 0,005
76,8	1,3-bis(3-metakryylioksi-2-hydroksi)propoksi)-bentseeni (RGDMA)		
35,3	TMPTA	1,545	1,545 ± 0,005
64,7	2,2-bis(4-(2-metakryylioksi)-fenyli)-propani (SR-348)		
17,5	TMPTA	1,545	1,545 ± 0,005
57,5	di(2-metakryylioksi-1-metyyli-etoksi)-difenyylisilaani		
25,0	di(2-metakryylioksi-2-metyyli-etoksi)-difenyylisilaani		
28,9	TMPTA	1,545	1,545 ± 0,005
71,1	di(2-metakryylioksietyyli)-difenyylisilaani		

Esimerkki 11

Noudattaen esimerkin 1 menettelyä valmistetaan paikkaussementtivalmisteet käyttäen sideaineena glyserolitrimetakrylaattia (GTMA) toisessa tapauksessa ja trimetylolietaanitrimetakrylaattia (TMETMA) sideaineena toisessa tapauksessa. Loput paikkaussementistä koostuu täyteaineesta, joka sisältää sementtivalmisteen koko painosta laskettuna 82 % hienojakoista kiteistä kvartsia ja 0,68 % kolloidista piihappoa.

Kummassakin tapauksessa sementin fysikaaliset ominaisuudet ovat esinomaiset, kuten seuraava taulukko osoittaa:

Taulukko esimerkkiin 11

Sideainesysteemi	Puristuslujuus, MN/m^2	Vetolujuus, MN/m^2	Taivutus- moduli, MN/m^2	Rockwell- kovuus, 30T-skaala
GTMA	296,1	52,0	15600	75
TMETMA	319,3	49,8	16700	75

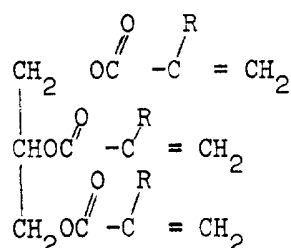
Vaikka paikkaussegmenttivalmisteilla on hyvä ulkonäkö, niiden ulkonäkö paranee edelleen sekoitettaessa monomeerisideaineeseen edellä esitetyn tyyppistä toista monomeeria tai monomeereja sideainehartsin taitekertoimen saattamiseksi halutulle välille 1,525 - 1,565. Näin ollen kvartsin taitekerroin (1,545) saadaan oleellisesti yhteensopivaksi käyttäen sideainehartsina joko monomeeriseosta, jossa on 31,0 paino-osaa GTMA:a ja 69,0 paino-osaa BIS-GMA:a sideaineen painosta laskettuna tai 28,5 paino-osaa TMETMA:a 71,5 paino-osaa BIS-GMA:a.

Tätä keksintöä kuvattaessa 1,1,1-trimetylolipropaanin trimetakrylaatti- (TMPTMA) ja triakrylaatti- (TMPTA) monomeeriestereitä on käytetty kuvaamaan paikkaussegmenttiseosten valmistusta samoin kuin metakrylaatti- ja akrylaattimonomeerien välistä samankaltaisuutta ja tapaa saavuttaa välillä 1,525 - 1,565 olevat taitekertoimet sisällyttämällä seokseen kulloinkin oikeaksi todetun ryhmän monomeereja. Nämä uudet tiedot koskevat kaikkien tässä esitettyjen alifaattisten triolien trimetakrylaatti- ja triakrylaattiestereitä.

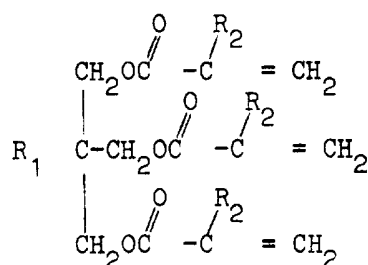
Tämän keksinnön mukaisten hampaanpaikkausseosten edut käyvät selvästi ilmi edellä olevasta. Havaitaan, että keksinnön monomeerien käyttö sideaineena epäorgaanisten täytemateriaalien kanssa esitetyllä tavalla johtaa seoksiin, joilla on merkittävästi paremmat puristuslujuudet ja ulkonäkö. Tällaisten hampaanpaikkausseosten käyttö on erityisen toivottavaa sellaisessa hampaiden täytössä kuin takahampaiden paikkauksessa, jossa suuri puristuslujuus on toivottava, suositeltavien seosten omatessa samanaikaisesti erinomaisen ulkonäön ja suuren lujuuden.

Patenttivaatimukset:

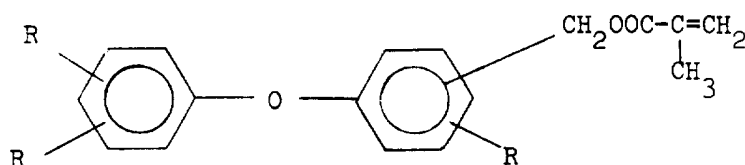
1. Hampaiden paikkaussementtivalmiste, joka sisältää suurimmaksi osaksi hiukkasmaista epäorgaanista täyteainetta,
 sideainetta sekoitettavaksi sanottuun täyteaineeseen,
 peroksidikatalyyttiä sanotun sideaineen polymerointiin, ja
 aktivaattoria vapaiden radikaalien muodostamiseen reaktiolla sanotun peroksidikatalyytin kanssa,
 t u n n e t t u siitä, että sideaine sisältää monomeeria, jolla on kaava (a)



jossa R on H tai CH₃, tai monomeeria, jolla on kaava (b)



jossa R₁ on CH₃-, CH₃CH₂- tai CH₃CH₂CH₂- ja R₂ on H tai CH₃, ja mahdollisesti yhtä tai useampaa monomeeria, jolla on kaava (c)



jossa R on joko H tai $-\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että epäorgaanista tätemateriaalia käytetään 70-90 paino-%, edullisesti 75-85 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että epäorgaaninen täytemateriaali on kiteinen kvartsi, jonka hiukkaskoko vaihtelee alle μm :stä noin 125 μm :iin.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että epäorgaanista täytemateriaalia on käsitelty silaanimateriaalilla, nimittäin γ -metakryylioksisipropyylimetoksisilaanilla.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että sanottu aktivaattori ja sanottu katalyytti sekoitetaan erikseen muiden komponenttien kanssa myöhempään keskenään sekoittamista varten.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että sanottu peroksidikatalyytti on bentsoyyliperoksidi.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että sanottu aktivaattori on N,N-di(2-hydroksietyyli)-p-toluidiini.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sementtivalmiste, t u n n e t t u siitä, että täyteaineen taitekerroin on oleellisesti sama kuin polymeroidun sideaineen taitekerroin.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sementtivalmiste, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 70-90 paino-% hiukkasmaista kvartsia, joka on sidottu yhteen 30-10 paino-%:lla polymeeria, jonka taitekerroin on välillä 1,525-1,565 ja joka on valmistettu polymeroimalla keskenään monomeeriseosta, joka sisältää vähintään yhden monomeerin, jolla on kaava (a) tai (b), yhdessä vähintään yhden kaavan (c) mukaisen monomeerin kanssa, joka on jokin seuraavista: 1,3-bis-(2,3-di-(metakryylioksi)-propoksi)-bentseeni (RGTM), 2,2-bis(4-(3-metakryylioksi-2-hydroksipropoksi)-fenyyli)-propaani (BIS-GMA), 1,3-bis(3-metakryylioksi-2-hydroksipropoksi)bentseeni (RGDMA), 2,2-bis(4-(2-metakryylioksietoksi)-fenyyli)propaani (SR-348), di(2-metakryylioksietyyli)-difenyylisilaani, di(2-metakryylioksimetyylietoksi)difenyylisilaani ja metakrylaattiesterit (CMDPO-25 metakrylaatti), joissa metakryylioksi-ryhmä tai -ryhmät ovat kiinnittyneet difenyylioksidiytimeen yksinkertaisten metyleenisiltojen välityksellä.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen sementtivalmiste, t u n n e t t u siitä, että sanottu sideaine koostuu olennaisesti sideaineen painosta laskettuna 70-50 paino-%:sta monomeeria, jolla on kaava (b), ja 30-50 paino-%:sta vähintään yhtä monomeeria, jolla on kaava (c).

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen sementtivalmiste, t u n n e t t u siitä, että kaavan (b) mukainen monomeeri on trimetylolipropaanitrimetakrylaatti (TMPTMA).

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen sementtivalmiste, t u n n e t t u siitä, että kaavan (c) mukainen monomeeri koostuu monomeeriseoksesta, jonka monomeerijakautuma on seuraava:

o	0 - 2 %
p	6 - 8 %
o,p'	20 - 23 %
p,p'	46 - 50 %
o,p,p'	13 - 23 %
o,p,o',p'	1 - 2 %.

Patentkrav:

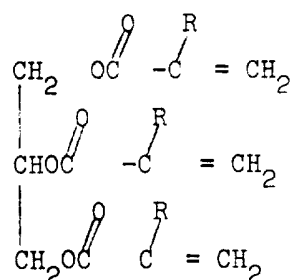
1. Cementpreparat för plombering av tänder innehållande till övervägande del ett oorganiskt fyllnadsmaterial i partikelform,

ett bindemedel för inblandning i nämnda fyllnadsmaterial,

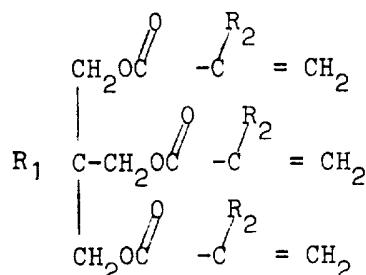
en peroxidkatalysator för polymerisering av nämnda bindemedel, och en aktivator för bildande av fria radikaler vid reaktion med nämnda

peroxidkatalysator,

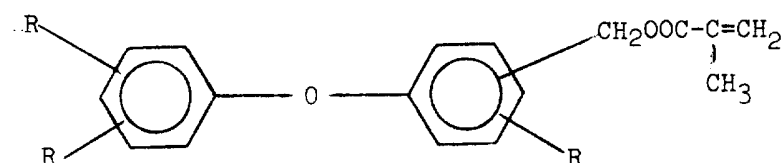
k ä n n e t e c k n a t därav, att bindemedlet innehåller en monomer med formeln (a)



vari R är H eller CH₃, eller en monomer med formeln (b)



vari R₁ är CH₃-, CH₃CH₂- eller CH₃CH₂CH₂- och R₂ är H eller CH₃, och eventuellt en eller flera monomerer med formeln (c)



vari R är antingen H eller $\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

2. Preparat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det oorganiska fyllnadsmaterialet användes i en mängd av 70-90 vikt-%, företrädesvis 75-85 vikt-%.

3. Preparat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det oorganiska fyllnadsmaterialet är kristallin kvarts med en partikelstorlek varierande från under en μm till ca 125 μm .

4. Preparat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det oorganiska fyllnadsmaterialet är behandlat med ett silanmaterial, nämligen med γ -metakryloxipropylmetoxisilan.

5. Preparat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda aktivator och nämnda katalysator sammansättes separat med andra komponenter för efterföljande inblandning med varandra.

6. Preparat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda peroxidkatalysator är bensoylperoxid.

7. Preparat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda aktivator är N,N-di(2-hydroxietyl)-p-toluidin.

8. Cementpreparat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att fyllnadsmaterialets brytningsindex är väsentligen detsamma som det polymeriserade bindemedlets brytningsindex.

9. Cementpreparat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller 70-90 vikt-% kvarts i partikelform bunden med 30-10 vikt-% polymer med ett brytningsindex mellan 1,525-1,565 och framställd genom inbördes polymerisation av en monomerblandning, som innehåller åtminstone en monomer med formeln (a) eller (b), tillsammans med åtminstone en monomer med formeln (c), som utgöres av någon av de följande: 1,3-bis(2,3-di-(metakryloxi)-propoxi)-bensen (RGTMA), 2,2-bis(4-(3-metakryloxi-2-hydroxi-propoxi)-fenyl)-propan (BIS-GMA), 1,3-bis(3-metakryloxi-2-hydroxi-propoxi)bensen (RGDMA), 2,2-bis(4-(2-metakryloxi-2-hydroxi-propoxi)-fenyl)propan (SR-348), di(2-metakryloxietyl)-difenylsilan, di(2-metakryloximetyletoxi)difenylsilan och metakrylestrar (CMDPO-25 metakrylat), vari en metakryloxi-grupp eller -grupper är fästade vid difenyloxidkärnor via enkla metylenbryggor.

10. Cementpreparat enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda bindemedel, räknat på bindemedlets vikt, väsentligen består av 70-50 vikt-% monomer med formeln (b) och 30-50 vikt-% av åtminstone en monomer med formeln (c).

11. Cementpreparat enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att monomeren med formeln (b) är trimetylolpropantrimetakrylat (TMPTMA).

12. Cementpreparat enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att monomeren med formeln (c) består av en monomerblandning med följande monomerfördelning:

o	0 - 2 %
p	6 - 8 %
o,p'	20 - 23 %
p,p'	46 - 50 %
o,p,p'	13 - 23 %
o,p,o',p'	1 - 2 %.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 50 050, 50 385 (A 61 K 5/06).