

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 892134 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **892134**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
A61K 6/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.05.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.05.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **04.11.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

03.05.1988 GB 8810412

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • ZENECA Limited, Imperial Chemical House, 9 Millbank, London, SW1P 3JF, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Roberts, Thomas Arwel, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kovakudoksen pintakäsittely

Ytbehandling av hårdvävnad

Kovakudoksen pintakäsittely

Esillä oleva keksintö käsittelee kovan kudoksen kuten hampaan pintakäsittelymenetelmää.

5 Koviin kudoksiin kuten esimerkiksi hampaisiin kiinnittyvien sideaineiden käyttäminen on saanut kasvavaa mielenkiintoa hammaslääketieteen alueella. Joissakin tapauksissa tähän liittyy happoetsien kuten fosforihapon käyttäminen, mutta tämä ei ole yleisesti toivottavaa tällaisessa herkässä ympäristössä. American Dental Association
10 ei suosittele tällaisia fosforihappoesikäsittelyjä.

Sideainekoostumuksia ja erityisesti polymeroituvia sideainekoostumuksia voidaan käyttää vuorauksina, johon täyttävä hammastäyte voidaan käyttää, ja pohjustuksena,
15 johon voidaan käyttää hammassideaineita ortodontisten siltojen tai kruunujen sijoittamiseksi.

Amalgaami ja täyttävät hammastäytekoostumukset eivät kiinnity kunnolla hampaan pintaan. Täytettäessä hampaan aukkoa voidaan huonon kiinnittymisen ongelmaa parantaa valmistamalla altaleikkausaukkoja ja siten parantaa
20 täytteen mekaanista retentiota. Emaloitaessa pintoja voidaan mekaanista kiilaamista parantaa mikroskooppisessa mittakaavassa etsaamalla pinta fosforihapolla. Kuitenkin täysin kiinnittyvässä systeemissä olisi hammaslääkärin
25 tarpeellista parantaa toiminnallisia menetelmiä. Fosforihapon käyttämistä voitaisiin vähentää suuresti tai jopa lopettaa joissakin tapauksissa; täyttömenetelmät, joissa tarvitaan hammasmateriaalin poistamista, voitaisiin suorittaa käyttäen huomattavasti pienempää elävän kudoksen
30 poistomäärää; marginaalista häviötä voitaisiin pienentää.

Tulisi pitää mielessä, että kiinnityssysteemi on yhteydessä luuhun ja hampaisiin, jotka ovat eläviä aineita, siis liittyy elävään dynaamiseen kudokseen ja siten jokainen kiinnitysaine on yhtäläillä kilpailevien vaikutusten yhdistelmä. Esimerkiksi hampaan pintaan sitominen
35

vaatii hydrofiilisiä ryhmiä, mutta niiden läsnäolo lisää mahdollisuutta, että sideaine olisi hydrolyyttisesti epästabiilia. Kuitenkin käytettävissä on joukko sideaineita, jotka perustuvat orgaanisiin fosfaattiestereihin. Siten on erittäin toivottavaa, että aktiivisella sideaineosalla on pieni pitoisuus liimakoostumuksessa ja siten yhdisteellä täytyy olla hyvät liimausominaisuudet. Koostumuksella tulisi olla matala viskositeetti, siten että se helposti virtaa sidottavan pinnan yli. EP-patenttiselostuksessa 0 074 708 esitetään merkittävä joukko patenttiselostuksia, joissa esitetään erilaisia etyleenisesti tyydyttämättömiä fosforiestereitä sideaineina. Tässä selostuksessa esitetään patenttivaatimukset erityisille fosfaattiestereille, jotka perustuvat pitkän ketjun omaavaan akryyli- ja metakryylihapponen alkyyliestereihin ja niillä esitetään olevan paremmat sidomosominaisuudet hammassovellutuksissa. Selostuksessa esitetään, että 2-metakryloyylioksietyyli-divetyfosfaatti on suhteellisen huono sideainekomponentti ja aiheuttaa rakkuloita levitetyssä kalvossa. EP-patenttihakemus 0 115 948 esittää orgaanisten polyfosfaattiestereiden käyttämisen polymeroituvina sideaineina. EP-patenttihakemuksissa 0 058 483 ja 0 132 318 esitetään halofosforihappestereiden käyttäminen polymeroituvina monomeereina hammassideaineissa; nämä esterit sisältävät vähintään yhden etyleenisesti tyydyttämättömän funktionaalisen ryhmän ja kloori- tai bromiatomin kiinnittyneenä suoraan fosforiatomiin.

US-patenttiselostuksessa 4 044 044 esitetään hydroksiakrylaattien fosfaattiestereiden käyttäminen aineosina anaerobisissa sideainekoostumuksissa. Näiden koostumusten sanotaan jäävän nestetilaan niin pitkäksi aikaa kuin ne ovat kosketuksissa ilman kanssa ja niiden esitetään kovettuvan nopeasti polymeroitumalla kun ilma poistetaan. Tällaiset sideainekoostumukset ovat käyttökelpoisia irtoamista estävinä aineina erityisesti suuressa paineessa.

Fosforihapon polymeroituvien estereiden liimautumisominaisuudet riippuvat kyseisen esterin epäpuhtaudesta. Mikäli divetyfosfaattiesteri on pääosin vapaa fosforihaposta, monovetyesteristä ja täysin esteröidystä esteristä, on saatava sideainekoostumus hämmästyttävän tehokas liimausaineena vesipitoisessa ympäristössä. Erityisen edullisia sideainekoostumuksia, jotka nopeasti kovettuvat ilman läsnä ollessa, ovat yksiaineosaiset näkyvässä valossa kovettuvat nestemäiset sideainekoostumukset, joka sisältävät:

(a) 2 - 20 paino-osaa vähintään yhtä pääosin puhdasta fosfaattiesteriä, jolla on kaava $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1).\text{CO.O.R}^2.\text{OP}(\text{O})(\text{OH})^2$, jossa R^1 on vetyatomi tai metyyli-ryhmä ja R^2 on $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ tai $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ja

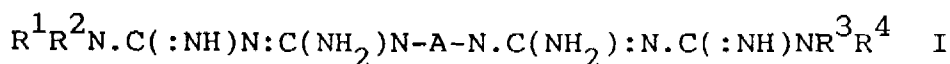
(b) 98 - 80 paino-osaa vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeria, joka kopolymeroituu fosfaattiesterin kanssa ja

tehokkaan määrän näkyvällä valolla aktivoituvaa katalyyttia kuten esitetään GB-patenttihakemuksessa 8 725 324, jonka selostus liitetään tähän viittauksena.

Nyt on havaittu, että mikäli kovan kudoksen pinta yhdistetään valitun pohjustusaineen kanssa ennen kuin se pinnoitetaan sideaineella, silloin lisääntyy hämmästyttävässä määrin kovetetun sideaineen kiinnittymisvahvuus kovaan kudokseen. Käytettävä pohjustusaine voi myös vähentää kiinnittymislajuuden vähentymistä, joka on havaittu käytettäessä sideainetta, jota on varastoitu pitempiä aikoja.

Pohjustusaine on edullisesti pitkän ketjun omaava kvaternaarinen ammoniumsuola, bisbiguanidi, edullisimmin polybiguanidi.

Sopivia bisbiguanideja ovat yhdisteet, joilla on kaava



jossa:

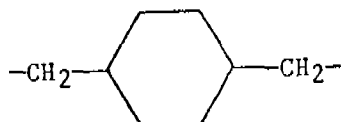
(i) R^1 ja R^3 voivat olla samoja tai erilaisia ja ovat fenyyli- ja alkyyliradikaali, joka on substituoitu alkyyl-, alkoksi-, nitro- tai halogeeniryhmällä ja R^2 ja R^4 ovat molemmat vetyjä ja A on 3-9C polymetyleenidiradikaali, jossa polymetyleeniketju voi olla katkaistu happiatomeilla ja/tai aromaattisilla ytimillä; tai

(ii) bivalenttinen silta A on:

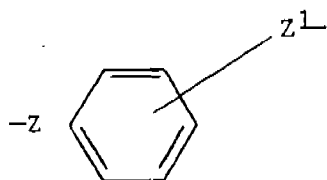
(a) 2 - 12 hiiliatominen alkyleeni, jossa valenssisidokset ovat liittyneet eri hiiliatomeihin,

(b) $-(CH_2)_m-X-(CH_2)_n-$, jossa m ja n ovat kokonaisluku 2 - 6 ja X on O tai S,

(c)

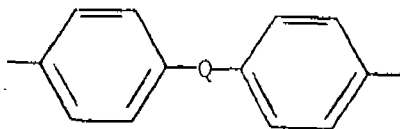


(d)



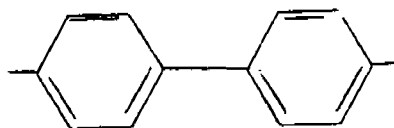
jossa Z ja Z^1 ovat molemmat alkyleenejä, joissa on 1-3 hiiliatomia,

(e)



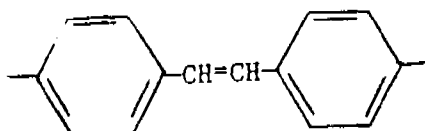
jossa Q on -O-, -S-, -SO- tai -SO₂-,

(f)



5

tai



10

R^1 ja R^3 ovat molemmat:

(a) alkyyli, jossa on 6 - 16 hiiliatomia tai

(b) alkyyli-Y-alkyleeni, jossa Y on O tai S ja alkyyli- ja alkyleeniradikaalit yhdessä sisältävät 3 - 15 hiiliatomia; ja R^2 ja R^4 ovat molemmat vetyjä tai 1-6C alkyyli;

15

tai sen additiosuola.

Kaavan I bisbiguanidiyhdisteitä, joilla substituentteilla on (i):ssä annetut arvot, esitetään täysin GB-patentissa Nro 705 838 ja ne, joissa substituentteilla on (ii):ssa annetut arvot, esitetään täysin GB-patentissa 1 095 902, kaikki kyseiset kaavan I yhdisteet esitetään bakterisideina tai fungisideina.

20

Edullisia kaavan I bisbiguanidiyhdisteitä, joita voidaan käyttää edellä olevassa menetelmässä, ovat klooriheksidiini (I, $R^1=R^3$ =p-kloorifenyyli, $R^2=R^4$ =vety, A=-(CH₂)₆-) ja yhdiste I, ($R^1=R^3$ =2-etyyliheksyyli, $R^2=R^4$ =vety, A=-(CH₂)₆-) tai sen happoadditiosuola, erityisesti divetykloridit, diasetaatit ja diglukonaatit.

25

Edullisia kaavan I bisbiguanidiyhdisteitä, joita käytetään keksinnön tarkoituksissa, ovat ne, joissa X ja Y ovat molemmat -(CH₂)₂- ... -(CH₂)₁₂- ja edullisesti kukin on -(CH₂)₆-, ja niiden keskimääräinen molekyylipaino on noin 500 - 20 000 ja niiden suolat, erityisesti divetykloridi, diasetaatti ja diglukonaatti.

30

35

Sopivia polymeerisia biguanidiyhdisteitä, joilla vapaan emäksen muodossa on lineaarinen polymeerimuoto, jossa kovetetulla yksiköllä on seuraava kaava:

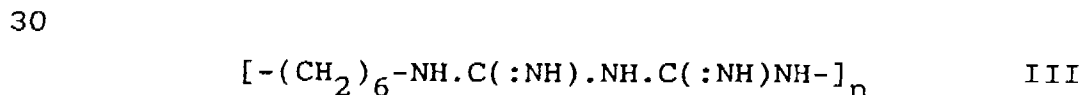


jossa X ja Y ovat siltayhdisteitä, jossa yhteensä hiiliatomien kokonaislukumäärä suoraan viereisten typpiatomien välissä on suurempi kuin 9 ja pienempi kuin 17, tai niiden happolisäyssuola.

Kyseiset siltaryhmät voivat koostua polymetyleeniketjuista, jotka valinnaisesti voivat olla katkaistuja happi- tai typpiatomeilla ja ne voivat myös sisältää syklisiä ytimiä, jotka voivat olla sinänsä tyydyttyneitä tai tyydyttämättömiä. Hiiliatomien lukumäärä, joka suoraan sijaitsee kahden typpiatomin välissä, kun ryhmät X ja/tai Y sisältävät syklisen ryhmän tai ryhmiä, sisältää ne hiiliatomit syklisen ryhmän tai ryhmien segmentissä, joka on lyhin.

20 Kaavan II bisguanidit esitetään täysin GB-patentissa 702 268 ja niillä esitetään olevan hyvää bakteereita vastustavaa aktiivisuutta.

Edullinen polymeerinen biguanidi, jota voidaan käyttää keksinnön menetelmässä, on sellainen, jossa X on 25 $-(CH_2)_2-...-(CH_2)_{12}-$, edullisesti $-(CH_2)_6-$, Y on $-(CH_2)_2-...-(CH_2)_{12}-$, edullisesti $-(CH_2)_6-$ ja jonka keskimääräinen molekyylipaino on noin 500 - 20 000 ja erityisen edullinen on polymeerinen seuraavan kaavan omaavien biguanidien seos:



jossa n on noin 5 - 10 ja jonka keskimääräinen molekyylipaino on noin 1000 - 2200, niiden vetykloridisuolan muodossa.

Pitkäketjuisella kvaternaarisella ammoniumsuolalla on edullisesti kaava $(R^5)_4NZ$, jossa yksi radikaaleista R^5 on alkyyliryhmä, jossa on 10 - 20 hiiliatomia (ja mukaan lukien seokset, joissa on keskimäärin 10 - 20 hiiliatomia), kolme muuta radikaalia R^5 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, ovat alkyyli- tai alkaryyliryhmiä, jotka sisältävät 1 - 4, edullisesti 1, alkyylihiiliatomia ja Z on halidi, edullisesti kloridi tai bromidi.

Pohjustimen pitoisuus on 0,01 - 5 %, edullisesti 0,05 - 2 % painosta (100 cm³:n liuoksessa). Liuotin on edullisesti vesi, mutta se voi sisältää jotakin kliinisesti hyväksyttävää lisäliuotinta. Tyypillisiä lisäliuottimia ovat alkoholit, jotka sisältävät 1 - 4 hiiliatomia ja niiden seokset, mukaan lukien teollinen metyloitu sprii.

Pohjustinta voidaan käyttää kovaan kudokseen millä tahansa sopivalla tavalla. Se voidaan käyttää esimerkiksi upottamalla, harjaamalla, huuhtelemalla, ruiskuttamalla, penslaamalla. Mikäli kova kudokse on suussa, on edullista käyttää suuvettä.

Kun pohjustinta on käytetty kovan kudoksen pinnalle, kuivataan pinta edullisesti, käyttäen edullisesti paineistettua kaasua tai ilmaa. Sideaine käytetään sitten näin käsitellylle pinnalle ja kovetetaan tavalliseen tapaan.

Edullisessa suoritusmuodossa kovan kudoksen pinta voidaan esikäsitellä magnesiumsuolan vesiliuoksella kuten esimerkiksi halidilla, edullisesti kloridilla, sulfaatilla ja tämän jälkeen näin esikäsitelty pinta kuivataan. Vesiliuoksella tarkoitetaan liuotinta, joka on pääasiassa vettä, mutta joka sisältää muita kliinisesti hyväksyttäviä liuottimia.

Siten edullinen vaiheiden järjestys on seuraava:

Porataan onkalo

Esikäsitellään magnesiumsuolaliuoksella

Kuivataan

Käytetään pohjustusainetta

Kuivataan

Käytetään sideainetta

Kovetetaan

5 Käytetään komposiittia

Kovetetaan

Edulliset sideaineet ovat fosforihapon tyydyttämättömiä estereitä joita esitetään esimerkiksi tässä. Edullista on kovettaa sideainekoostumus säteilyttämällä
10 näkyvällä valolla ja siten tällaiset koostumukset sisältävät sopivaa katalyttisysteemiä.

Edullisessa sideainekoostumuksessa on fosforiesteriaineosa edullisesti 2-metakryloyylioksiipropyylidivetyfosfaatti. Nämä voidaan valmistaa esimerkiksi antamalla
15 hydroksialkyyliakrylaatin (tai metakrylaatin) reagoida vähintään ekvimolaarisen määrän kanssa fosforioksidikloridia tertiarisen amiinin läsnä ollessa, jonka jälkeen hydrolysoidaan mahdolliset jäljelle jäävät kloori-fosforisidokset. Tämän jälkeen divetyfosforiesteri puhdistetaan joukolla pesu- ja uuttovaiheita siten että esteri on pääosin
20 puhdas, siis vapaa muista fosforihappoestereistä siten että epäpuhtaustaso on alle 5 paino-%, edullisesti alle 2 paino-%. Esillä olevan keksinnön sideainekoostumukset sisältävät vähintään yhden etyleenisesti tyydyttämättömän
25 monomeerin, joka on kopolymeroituva fosfaattiesterin kanssa. Sideainekoostumuksen viskositeettiominaisuudet kuten viskositeetti sinänsä ja virtaus- ja kostutusominaisuudet määräytyvät laajalti monomeerin ominaisuuksien perusteella. Suuri joukko monomeereja on käytettävissä sideainekoostumuksissa. Yleisimmin käytettyjä monomeereja ovat
30 (met)akrylaatti-, vinyyliuretaani- ja styreenityypit ja vinyyliasetaatti. Kuitenkin voidaan käyttää myös muita monomeereja kuten (met)akryyliamideja, vinyylieettereitä, fumaraatteja, maleaatteja, vinyyliketoneja, vinyylinitriilejä,
35 vinyylipyridiinejä ja vinyylinaftaleeneja joko yksin

tai yhdistelminä, sillä edellytyksellä että koostumuksen viskositeetti on täysin sopiva. Fosfaattiesterin konsentraatio sideainekoostumuksessa on edullisesti 5 paino-osaa tai enemmän ja edullisesti vähemmän kuin 15 paino-osaa.

- 5 Sopivia vinyyliestereitä ovat esimerkiksi vinyyliasettaatti ja akryylihapon esterit, joilla on rakenne $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^6$, jossa R^6 on alkyyli-, aryyli-, alkaryyli-, aralkyyli- tai sykloalkyyli-ryhmä. Esimerkiksi R^6 voi olla alkyyli-ryhmä, jossa on 1 - 20 ja edullisesti 1 - 10 hiiliatomia. Erityisesti mainittavia vinyyliestereitä ovat esimerkiksi metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, n- ja isopropyyliakrylaattit ja n-, iso- ja tertiaariset butyyliakrylaattit. Muita sopivia vinyyliestereitä ovat esimerkiksi esterit, joilla on seuraava kaava:

- 15
$$\text{CH}_2=(\text{R}^7)\text{COOR}^6$$
 jossa R^7 on metyyli. Esterissä, jolla on kaava
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^7)\text{COOR}^6$$
 R^6 ja R^7 voivat olla samoja tai erilaisia.

- Erityisiä vinyyliestereitä, joita voidaan mainita, 20 ovat esimerkiksi metyyli- ja etyyli-akrylaattit, n- ja isopropyyli-akrylaatti ja n-, iso- ja tertiaariset butyyli-akrylaattivinyyli, esterit kuten n-heksyyli-, sykloheksyyli- ja tetrahydrofurfuryyli-akrylaattit ja metakrylaattit. Monomeereilla tulisi olla vähäinen toksisuus. Sopivia aromaattisia vinyyliyhdisteitä, jotka ovat 25 styreenityyppejä, ovat esimerkiksi styreeni ja sen johdannaiset, esimerkiksi styreenin α -alkyyli- johdannaiset esimerkiksi α -metyylistyreeni ja vinyylitolueeni.

- Sopivia vinyylinitriilejä ovat esimerkiksi akrylonitriili ja sen johdannaiset esimerkiksi metakrylonitriili. 30

- Muita sopivia etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeereja ovat vinyylipyrrolidoni ja hydroksialkyyliakrylaattit ja metakrylaattit esimerkiksi hydroksietyyliakrylaatti, 35 hydroksipropyyliakrylaatti, hydroksietyyli- ja metakrylaatti ja hydroksipropyyli- ja metakrylaatti.

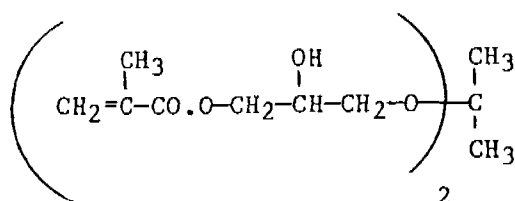
Polyfunktionaaliset monomeerit ovat myös sopivia polymerointiaineita, siis monomeerit, jotka sisältävät kaksi tai useampia vinyyliryhmiä. Sopivia monomeereja ovat esimerkiksi glykolidimetakrylaatti, diallylyliftalaatti ja triallyylisyanuraatti.

Etyleenisesti tyydyttämätön aine voi sisältää vähintään yhden etyleenisesti tyydyttämättömän polymeerin, sopivasti yhdessä vähintään yhden etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin kanssa.

Esillä oleva koostumus ei edullisesti sisällä haihtuvaa liuotinta. Kuitenkin mikäli liuotinta on mukana, voidaan käyttää myös seuraavia polymeroituvia aineita edellyttäen, että koostumuksen viskositeetti on sopiva ja edullisesti alle 25 cP 25 °C:ssa.

Tällaiset polymeroituvat aineet ovat edullisesti nestemäistä etyleenisesti tyydyttämätöntä ainetta kuten vinyyliuretaania esimerkiksi kuten esitetään GB-patenttiselostuksissa 1 352 063, 1 465 097, 1 498 421 ja DE-patenttijulkaisu 2 419 887 tai diolin reaktiotuote kuten glykoli mutta erityisesti bisfenoli yhdessä glysidyyliakrylaatin kanssa kuten esitetään esimerkiksi US-patenteissa 3 066 112 ja 4 131 729 (näiden selostuksien tiedot liitetään tähän viittauksena).

Edullisella glysidyylialkakrylaatin ja diolin reaktiotuotteella on kaava:



Edulliset vinyyliuretaanit, joita esitetään edellä mainituissa GB-patenttiselostuksissa ja DE-patenttijulkaisussa, ovat uretaaniesipolymeerin ja akryyliesterin tai metakryylihapon reaktiotuotteita vähintään kaksi hiiliatomia

sisältävän hydroksialkanolin kanssa, uretaaniesipolymerin ollessa kaavan $\text{OCN-R}^8\text{-NCO}$ di-isosyanaatin ja $\text{HO-R}^9\text{-OH}$ diolin, jossa R^8 on divalenttinen hydrokarbyyliryhmä ja R^9 on alkyleenioksidin ja kaksi fenoli- ja alkoholiryhmää sisältävän orgaanisen yhdisteen kondensaatiotähde.

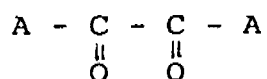
Muita sopivia vinyyliuretaaneja ovat ne, jotka on valmistettu alkyyli- ja aryyli-, edullisesti alkyyli-, diisosyanaattien reaktiolla hydroksialkyyliakrylaattien ja alkakrylaattien kanssa kuten esitetään GB-patenttiselostuksissa 1 401 805, 1 428 672 ja 1 430 303 (joiden tiedot liitetään tähän viittauksina).

Esillä olevan keksinnön sideainekoostumukset kovetetaan säteilyttämällä koostumusta näkyvällä valolla, edullisesti valolla, jonka aallonpituus on alueella 400-500 mμ. Jotta koostumusten kovettaminen voidaan suorittaa tällä alueella, sisältävät koostumukset katalyyttiä, joka aktivoidaan näkyvällä valolla. Tällainen katalyytti sisältää edullisesti vähintään yhden ketonin, joka on fluorenoni tai diketoni, ja vähintään yhden orgaanisen peroksidin.

Esillä olevan keksinnön koostumuksessa käytettäväksi sopivat ketonit osoittavat itsessään myös hieman fotosensitiivistä katalyyttistä vaikutusta ilman orgaanisen peroksidin läsnäoloa. Tämä ketonin aktiivisuus lisääntyy lisäämällä pelkistintä kuten esitetään DE-patenttiselostuksessa 2 251 048. Siten esillä olevat ketonit valitaan fluorenonista ja α-diketoneista ja niiden johdannaisista ja nämä katalysoivat etyleenisesti tyydyttämättömän aineen kovettumista seoksina samanlaisen määrän kanssa orgaanista amiinia, joka pystyy pelkistämään tämän ketonin kun se on virittyneessä tilassa, orgaanisen peroksidin puuttuessa. Osoitus kovettumisesta voidaan hyvin havaita tutkimalla etyleenisesti tyydyttämättömän aineen viskositeetin muuttumista, kun kyseinen aine sisältää ketonia ja orgaanista amiinia kutakin 1 paino-% laskettuna etyleenisesti tyydyt-

tämättömästä aineesta, käyttäen oskilloivaa reometria, näytteen paksuutta 2 mm, samalla kun seosta pidetään valossa, jonka aallonpituusalue on alueella 400 - 500 nm. Tällainen tutkimus voidaan suorittaa käyttäen menetelmää, joka esitetään British Standardissa 5199; 1975, pykälässä 6.4 sillä edellytyksellä, että näkyvän valon annetaan kohdistua seokseen. Edullisesti ketonin kovettumisaika on alle 15 minuuttia säteilytystasolla 1000 w/m^2 mitattuna 470 nm:llä, leveydellä $\pm 8 \text{ nm}$, esimerkiksi käyttäen Macam Radiometer (Macam Photometrics Ltd., Edinburgh, Scotland).

Diketoneilla on seuraava kaava:



15

jossa ryhmät A, jotka ovat samanlaisia tai erilaisia, ovat hydrokarbyyli- tai substituoituja hydrokarbyyliryhmiä ja jossa ryhmät A voidaan edelleen liittää yhteen divalenttisellä sidoksella tai divalenttisillä hydrokarbyyli- tai substituoduilla hydrokarbyyliryhmillä tai jossa ryhmät A voivat yhdessä muodostaa fuusioituneen aromaattisen rengassysteemin. Edullisesti ryhmät A ovat samoja.

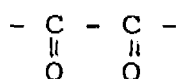
Ryhmät A voivat olla alifaattisia tai aromaattisia. Termillä alifaattinen tarkoitetaan sykloalifaattisia ryhmiä ja alifaattisia ryhmiä, joissa on aromaattisia substituentteja, siis aralkyyli- tai alkyyli-ryhmiä. Samalla tavalla termillä aromaattinen ryhmä tarkoitetaan myös ryhmiä, joissa on alkyyli- tai alkyylisubstituentteja, siis alkyyli-ryhmiä. Termi aromaattiset ryhmät sisältää heterosykliset ryhmät.

Aromaattinen ryhmä voi olla bentseeniaromaattinen ryhmä kuten fenyyli-ryhmä tai se voi olla muu syklinen ryhmä kuin bentseeniryhmä, jolla on alalla esitetty olevan bentseeniaromaattisen ryhmän ominaisuudet.

Ryhmät A, erityisesti kun ne ovat aromaattisia, voi olla muita substituenttiryhmiä kuin hydrokarbyyli-ryhmiä.

kiksi halogeeni tai alkoksi. Muut substituentit kuin hydrokarbyyli voivat aiheuttaa etyleenisesti tyydyttämättömien aineiden polymeroitumisen estymistä ja mikäli α -diketoni sisältää tällaisia substituentteja se ei edullisesti ole läsnä fotopolymeroituvassa kootumuksessa sellaisena pitoisuutena, jotta aiheuttaisi oleellista etyleenisesti tyydyttämättömän aineen polymeroitumisen estymistä kootumuksessa.

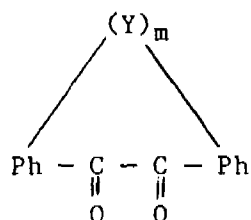
Ryhmät A voidaan edelleen liittää yhteen suoralla sidoksella tai divalentilla ryhmällä esimerkiksi divalentilla hydrokarbyyliryhmällä, siis ryhmän sidoksen lisäksi.



15

ryhmät A voivat edelleen olla liittyneet siten, että ne muodostavat syklisen rengassysteemin. Esimerkiksi kun ryhmät A ovat aromaattisia, voi α -diketoneilla olla rakenne

20



I

25

jossa Ph on fenyleeniryhmä, Y on $=\text{CH}_2$ tai sen johdannainen, jossa molemmat vetyatomeista on korvattu hydrokarbyyliryhmällä ja m on 0, 1 tai 2. Edullisesti ryhmä Y liittyy aromaattisiin ryhmiin asemassa orto.

30

Ryhmät A voivat yhdessä muodostaa fuusioidun aromaattisen rengassysteemin.

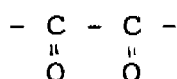
Yleisesti α -diketonit voidaan virittää säteilyttämällä spektrin näkyvällä alueella siis valolla, jonka alonpituus on suurempi kuin 400 m μ esimerkiksi aallonpituusalueella 400-500 m μ . Esillä olevassa keksinnössä tuli-

35

si α -diketonilla olla matala haihtuvuus hajun minimoimiseksi ja konsentraatiovariaatioiden minimoimiseksi. Sopivia α -diketonaatteja ovat bensiili, jossa molemmat A ryhmistä ovat fenyyilejä, α -diketonit, joissa molemmat A ryhmät ovat fuusioituja aromaatteja, esimerkiksi α -naftiili ja β -naftiili ja α -diketoneja, joissa A ryhmät ovat alkyyliryhmiä esimerkiksi p-toliili. Esimerkkeinä sopivista α -diketoneista, joissa ryhmät A eivät ole bentseeniaromaattisia, voidaan mainita furiili, esimerkiksi 2,2'-furiili. Voidaan käyttää α -diketonien johdannaisia, joissa ryhmissä A on eihydrokarbyyliryhmät kuten esimerkiksi p,p'-dialkoksibensiili, esimerkiksi p,p'-dimetoksibensiili tai p,p'-dihalobensiili, esimerkiksi p,p'-diklooribensiili tai p-nitrobensiili.

Ryhmät A voivat liittyä toisiinsa suoraan tai divalenttisella hydrokarbyyliryhmällä muodostaen syklisen rengassysteemin. Esimerkiksi kun ryhmät A ovat alifaattisia, voi α -diketoni olla kamforikinoni.

Esimerkki α -diketonista, jolla on rakenne I, on fenantrakinoni, jossa aromaattiset ryhmät A ovat liittyneet suoralla sidoksella ryhmään orto-asemaan



Sopivia johdannaisia ovat 2-bromi-, 2-nitro-, 4-nitro-, 3-kloori-, 2,7-dinitro-, 1-metyyli-7-isopropyylifenantrakinoni.

α -diketoni voi olla asenaftenikinoni, jossa ryhmät A yhdessä muodostavat fuusioituneen aromaattisen rengassysteemin.

Ketoni voi olla myös fluorenoni ja sen johdannainen kuten esimerkiksi alempi alkyyli(C1-6), halo, karboksyylihappo ja sen esterit, erityisesti 2- ja 4-asemissa.

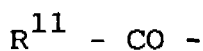
Ketoni voi esimerkiksi olla läsnä koostumuksessa pitoisuutena alueella 0,01 - 2 paino-% polymeroituvan ai-

neen painosta sideainekoostumuksessa, vaikka pitoisuuksia tämän ulkopuolella voidaan käyttää haluttaessa. Sopivasti ketonia on läsnä pitoisuutena 0,1 - 1 % tai edullisemmin 0,5 - 1 paino-% koostumuksen etyleenisesti tyydyttämättömästä aineesta. Ketonin tulisi olla liukoista polymeroituvaan aineeseen ja edellä olevat pitoisuudet viittaavat liuospitoisuuksiin.

Esillä olevassa koostumuksessa käytettäväksi sopivia orgaanisia peroksidgeja ovat ne, joilla on seuraava kaava:



jossa ryhmät R^{10} , jotka voivat ollasamoja tai erilaisia, ovat vety-, alkyyli-, aryyli- tai asyyli-ryhmiä siten että korkeintaan toinen ryhmistä on vety. Termi asyyli tarkoittaa rakennetta:



jossa R^{11} on alkyyli-, aryyli-, alkoksi- tai aryylioksi-ryhmä. Termeillä alkyyli ja aryyli on ne määritelmät, jotka on esitetty ryhmille A ja mukaan kuuluvat substituoitu alkyyli ja aryyli.

Esimerkkejä orgaanisista peroksidgeista, jotka sopivat käytettäväksi esillä olevan keksinnön koostumuksessa, ovat diasetyyliperoksidi, dibentsoyyliperoksidi, di-tertiaarinen butyyli-
peroksidi, dilauroyyliperoksidi, tertiaarinen butyyli-
perbentsoaatti, ditertiaarinen butyyli-
sykloheksyyli-
perdikarbonaatti.

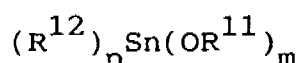
Orgaanista peroksidia voi olla esimerkiksi läsnä koostumuksessa 0,1 - 10 paino-% koostumuksen polymeroituvan aineen painosta, vaikka voidaan käyttää konsentraatiota tämän alueen ulkopuolelta.

Peroksidin reaktiivisuutta mitataan usein käyttäen kymmenen tunnin puoliintumisaikalämpötilaa siis kymmenen tunnin aikana tässä lämpötilassa puolet hapesta on ollut

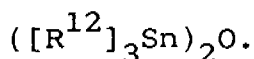
käytettävissä. Peroksideilla esillä olevissa koostumuksissa edullisesti kymmenen tunnin puoliintumisaikalämpötila on alle 150 °C, edullisemmin alle 100 °C.

Nopeutta, jolla keksinnön koostumus kovettuu näkyvän valon vaikutuksesta, voidaan lisätä liittämällä koostumukseen pelkistintä pitoisuutena 0,1 - 10 paino-% etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin painosta ja kyseinen pelkistin pystyy pelkistämään ketonin tämän ollessa virittyneessä tilassa. Sopivia pelkistäviä aineita esitetään esimerkiksi DE-patenttiselostuksessa 2 251 048 ja niitä ovat orgaaniset amiinit, fosfiitit, sulfiinihapot.

Yleisesti edullisia ovat ei-emäksiset pelkistävät aineet, koska ne vähemmän todennäköisesti reagoivat fosfaattiesterin kanssa. Sopivia ei-emäksisiä pelkistimiä ovat aldehydit ja organotinayhdisteet, joilla on seuraava kaava:



jossa n ja m ovat kokonaislukuja, joilla on arvo 1,2 tai 3 ja n+m=4, R¹² on alkyyl- tai alkenyyli-ryhmä, joka sisältää 1-18 hiiliatomia ja R¹² on R¹² tai R¹².CO- tai jolla on seuraava kaava



Aineosien sekoittaminen voidaan suorittaa sekoittamalla keskenään polymeroituva aine ja mahdollinen täyteaine. Käytännöllistä voi olla liuottaa katalyyttiaineosat ensin polymeroituvaan aineeseen; polymeroituva aine voidaan kätevästi mutta vähemmän edullisesti laimentaa sopivalla laimentimella, jotta voidaan parantaa katalyyttisten aineosien liukenemistä. Kun sekoittaminen on suoritettu, voidaan laimennin poistaa haluttaessa esimerkiksi haihduttamalla. Edullisesti esillä oleva koostumus ei oleellisesti sisällä liuotinta, koska liuottimen läsnäolo voi häiritä adheesiota ja lisätä myrkyllisyysongelmia.

Koska fotosensitiivinen katalyytti tekee polymeroituvasta aineesta ja monomeerista herkän valolle näkyvällä alueella 400 - 500 mμ, täytyy se osa esillä olevan keksinnön valmistamisesta, jossa fotosensitiivinen katalyytti lisätään ja sitä seuraava käsitteleminen esimerkiksi täyttämisen säiliöihin, suorittaa siten, että läsnä ei ole oleellisesti tämän alueen valoa. Edullisimmin valmistaminen voidaan suorittaa käyttäen valoa, joka on alueen ulkopuolella, esimerkiksi natriumhöyrysähköpurkauslampan lähettämässä valossa. On esitetty, että pohjustuskoostumus kovan kudoksen pinnan käsittelemistä varten pakataan pieniin säiliöihin (kapasiteetti 0,5 - 25, edullisesti 1 - 10 cm³), jotka on helppo käyttää leikaussalissa tai vastaanotolla. Säiliö voi sisältää harjan, suihkuttajan tai tiputtajan pohjustusaineen levittämistä varten; säiliö voi sisältää myös yhden tai useampia vanutaitoksia kyllästettynä pohjustusaineella. Pohjustusaine voidaan myös pakata mukaan sideainekoostumuksen mukaan ja tämä pakataan myös edullisesti yksittäisiin pieniin säiliöihin (esimerkiksi 10 g:n kapasiteetti), siten että käsittely helpottuu vastaanotolla ja pienennetään ennenaikaisen kovettumisen riskiä esimerkiksi valonsäteiden vaikutuksesta.

Keksintöä valaistaan seuraavien esimerkkien avulla:

Esimerkki 1

(a) Fofaattiesterin valmistaminen

Fosforioksikloridia (127,9 g; 0,83 mol) sekoitettiin metyleenikloridin kanssa (600 cm³). Seosta sekoitettiin ja se jäähdytettiin 0 °C:een. Lisättiin tipoittain seos, jossa oli hydroksipropyylimetakrylaattia (120g; 0,83 mol), pyridiinia (65,8 g; 0,83 mol) ja metyleenikloridia (400 cm³) fosforioksikloridiseokseen 45 minuutin aikana samalla pitäen reaktiolämpötila alueella 0 - 3 °C. Seosta sekoitettiin edelleen kaksi tuntia tällä lämpötila-alueella. Tämän jälkeen reaktioseos kaadettiin litraan kylmää vettä ja metyleenikloridikerros erotettiin ja pestiin kahdesti vedellä.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

J. Dent. Res. 61 (12): 1416-1422, 1982.

Touko Rippo

Allekirjoitus