



SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT



F1000116294B

(10) FI 116294 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

31.10.2005

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08F 283/00, 290/06, A61C 13/08, A61K 6/083

(21) Patentihakemus - Patentansökning

951909

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

21.04.1995

(24) Alkupäivä - Löpdag

21.04.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

23.10.1995

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

22.04.1994 DE 231535 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Dentsply G.m.b.H., Eisenbahnstrasse 180, 63264 Dreieich, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Klee,Joachim E., 78315 Radolfzell, SAKSA, (DE)

2 •Leube,Walter, 79104 Freiburg, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab

Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä ja koostumus hammaslääketieteellisen polymeerituotteen valmistamiseksi
Förfarande och sammansättning för framställning av en dentalmedicinsk polymerprodukt

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 14515 A2, US 4695610 A, US 4996101 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää polymeerikoostumuksien valmistamiseksi, jotka koostumukset ovat vapaaradikaali/fotokemiallisesti ja termisesti kovettuvia epoksidi-metakrylaatti- ja/tai isosyanaattimetakrylaattiadhesiiveja niiden laajimmassa merkityksessä, hammaslääketieteellisiä/lääketieteellisiä liima-aineita ja hammaslääketieteellisiä korjausaineita. Lisäksi, kaksoskovettuvia epoksidi-metakrylaatti ja/tai isosyanaatti-metakrylaattiakuuna-aineita voidaan käyttää optisessa teollisuudessa, optoelektronikassa ja mikroelektronikassa, esim. monimutkaisten optisten komponenttien kiinnittämiseen lasi/lasi- ja lasi/metalliyhdistelmissä.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställningen av polymersammansättningar, vilka är fri radikal/fotokemiskt och termiskt härdade epoxidmetakrylat- och/eller isocyanatmetakrylatadhesionsmedel i deras vidaste bemärkelse, odontologiska/medicinska limämnen och odontologiska reparationsmaterial. Dessutom kan dubbelt härdade epoxid-metakrylat och/eller isocyanat-metakrylatlimämnen användas i den optiska industrin, i optoelektronik och mikroelektronik, till exempel vid fastsättningen av glas/glas- och glas/metall-sammansättningar i invecklade optiska komponenter.

Menetelmä ja koostumus hammaslääketieteellisen polymeerituotteen valmistamiseksi

5 Keksinnön kohteena on hammaslääketieteellinen koostumus ja kittipakkaus polymeerin valmistamista varten, menetelmä mainittujen polymeerien valmistamiseksi sekä menetelmällä valmistettuja polymeerituotteita, erityisesti tekohampaita.

Tekniikan taso

10 Hammaslääketieteelliset täytemateriaalit koostuvat pääasiallisesti nestemäisistä polymeroituvista orgaanisista monomeereista ja/tai polymeereista, reagoivista laimennusaineista, polymeroinnin initiaattoreista, stabiloivista aineista ja täyteaineista.

15 Näillä komposiittimateriaaleilla on hyvät mekaaniset ominaisuudet, kuten suuri taivutuslujuus, suuri puristuslujuus ja kovuus. Lisäksi niitä voidaan kiillottaa ja niihin voidaan saattaa väriainetta. Eniten käytettyjä monomeereja ovat metakrylaattien ja korkeampien monifunktionaalisten alkoholien tai isosyanaattien esterit, kuten
20 bisfenoli-A-diglysidyylietterin bismetakrylaatti ja uretaanibismetakrylaatit.

 Käytettäessä komposiittia hammaslääketieteellisinä täytemateriaaleina sen yhtenä suurimpana epäkohtana on,
25 että orgaaniset monomeerit kutistuvat suhteellisen paljon polymeroinnin aikana. Kutistuminen aiheuttaa hyvin tunnetun supistumisrakovaikutuksen ja myöhemmin halkeamia. Tunnetut hammaslääketieteelliset komposiitit kutistuvat 2,5 - 4,0 tilavuus-%:iin saakka.

30 On hyvin tunnettua, että kutistuminen on suoraan riippuvainen polymeroituvien orgaanisten monomeerien molekyylipainosta. Toisaalta, monomeerien molekyylipainojen kasvattamisesta seuraa hartsin viskositeetin kasvaminen. Siten, reaktiiviset laimennusaineet, kuten oligoetyleeniglykolidimetakrylaatit, ovat välttämättömiä matalamman vis-
35

kositeetin saamiseksi ja mahdollistavat halutun täyteainemäärän sisällyttämisen. Kuitenkin, reaktiiviset laimennusaineet kutistuvat itse suhteellisen voimakkaasti, esim. puhdas trietyleeniglykolidimetakrylaatti 12,89 tilavuus-%.

5 Edelleen, yleisesti käytettyjen komposiittien itseadheesio hampaisiin, metalliin ja keraamisiin materiaaleihin on suhteellisen pieni. Lukuisissa esimerkeissä, joissa käytettiin epoksidipolymeereja ja metakrylaatteja IPN:ien valmistamiseksi (J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 30
10 (1992) 1941, J. Appl. Chrom., 24 (1991) 692, Polym., 31 (1990) 2 066), saatiin monifaasijärjestelmiä, joilla on riittämättömät mekaaniset, termiset ja optiset ominaisuudet tai päädyttiin mikrofaasierottuneisiin polymeereihin (Acta Polymerica, 38 (1987) 547 ja DD-julkaisu nro
15 226 731), joilla on riittämätön adheesio hampaisiin ja keraamisiin materiaaleihin.

Keksinnön kuvaus

Siten esillä olevan keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin menetelmä ja koostumus polymeerikoostumuksen valmistamiseksi hammaslääketieteellisiä tarkoituksia varten, jonka koostumuksen kutistuminen on vähäistä ja itse-adheesio keraamisiin materiaaleihin ja metalliin on suuri.

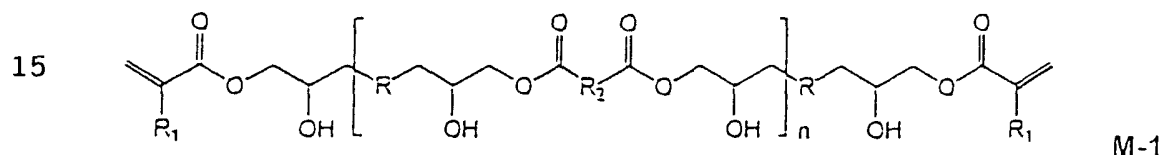
Keksinnön tarkoitus toteutetaan patenttivaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä.

25 Edullisesti, makromonomeereilla on yleinen kaava I tai II:

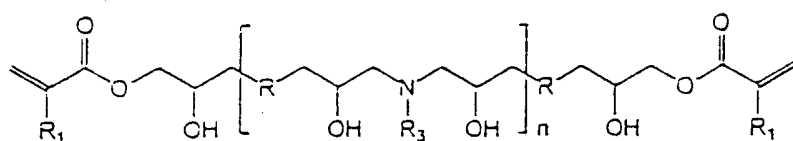


30 jossa A ja D ovat tyydyttymättömiä yksiköjä, ja B on yksikkö, joka muodostuu diepoksidista tai di-isosyanaatista, ja C on HX-jäännös, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluu -OH, -COOH, -NH₂, -NH-, -SH.

Makromonomeerit I ja II ovat edullisesti α,ω -päättymiäpoly(epoksidi-karboksyyliliippo)makromonomeereja, joilla on kaavat M-1, M-8 ja M-9, α,ω -päättymiä poly-(epoksidi-amiini)makromonomeereja, joilla on kaavat M-2 -
5 M-5, M-10 ja M-11, tai α,ω -päättymiä poly(epoksidi-fenoli)makromonomeereja, joilla on kaavat M-6, M-7 ja M-12, ja niitä on kuvattu seuraavissa julkaisuissa (J. Klee, H.-H. Hörhold, H. Schütz, Acta Polym., 42 (1991) 17 - 20; J. Klee et al., Polym. Bull., 27 (1992) 511 -517) ja DD-
10 patenttijulkaisussa nro 277 689, DD-patenttijulkaisussa nro 279 667, DE-patenttijulkaisu nro 4 217 761.8). Niille on tunnusomaista rakenteet M-1 - M-12:

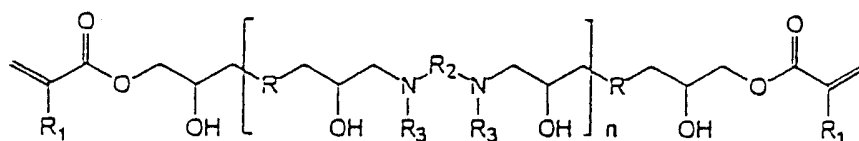


5



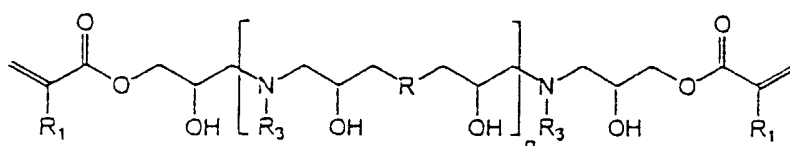
M-2

10



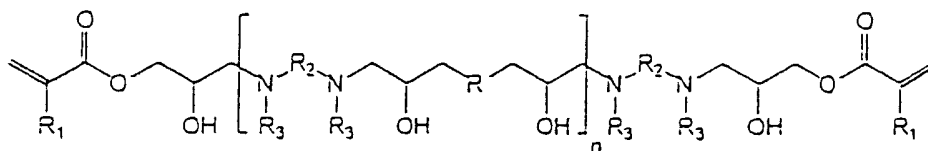
M-3

15



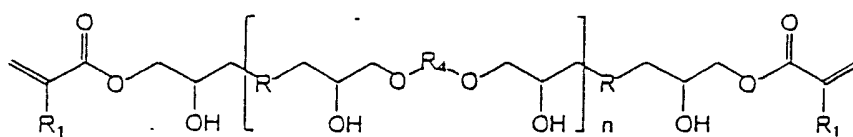
M-4

20



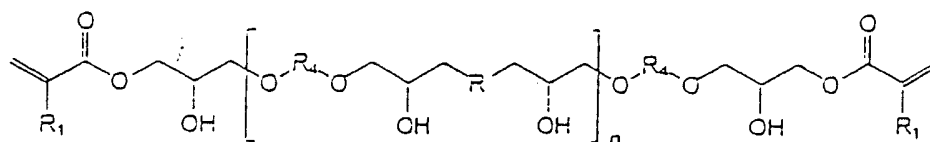
M-5

25



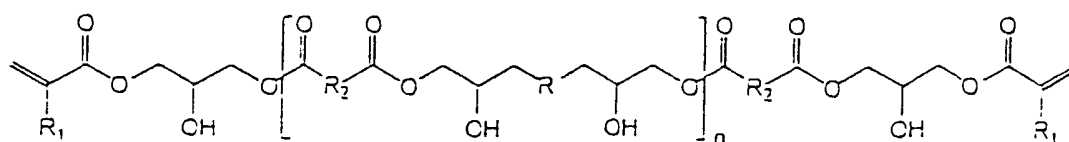
M-6

30



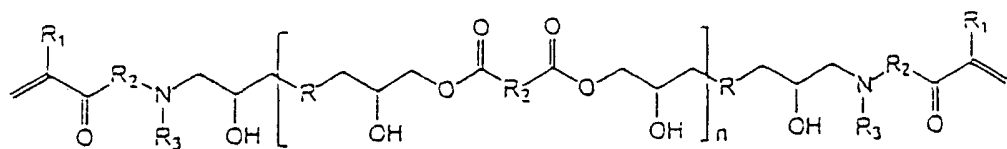
M-7

35



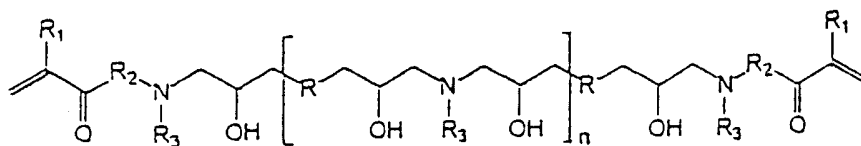
M-8

5



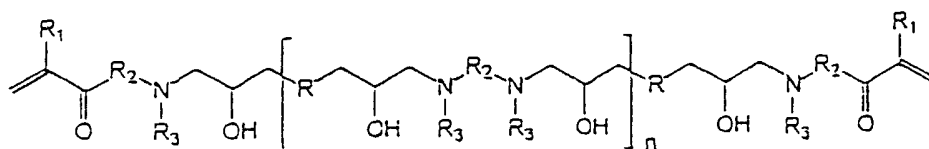
M-9

5



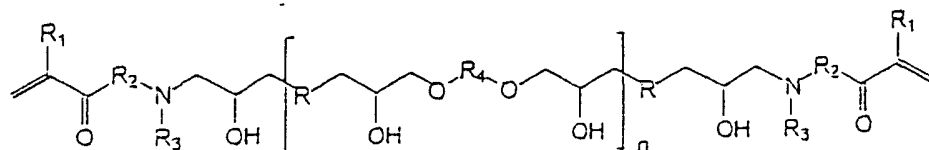
M-10

10



M-11

15

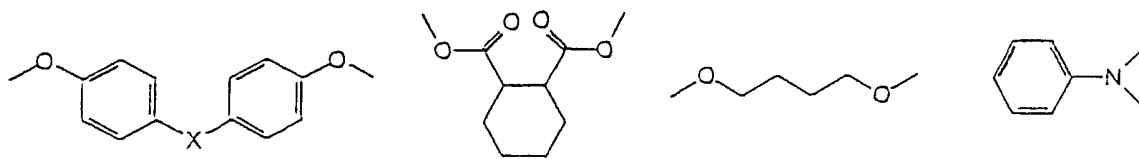


M-12

20

jossa R on diepoksidista saatu jäännös, erityisesti jään-
nös, jolla on seuraava kaava:

25



jossa X on $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$

30

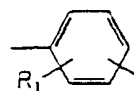
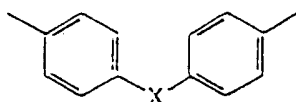
R_1 tarkoittaa vetyä tai substituoitua tai substitu-
oimatonta C_{1-12} -alkyyli ryhmää tai oksialkyyli ryhmää, C_{2-12} -
alkenyyliryhmää, C_{5-12} -sykloalkyyliä, C_{6-12} -aryyliä tai C_{7-12} -
aralkyyliä,

R_2 on difunktionaalinen substituoitu tai substituimaton C_{1-12} -alkyyyliryhmä, C_{2-12} -alkenyyliryhmä, C_{5-12} -sykloalkyyli, C_{6-12} -aryyli tai C_{7-12} -aralkyyli,

R_3 tarkoittaa vetyä tai substituoitua tai substituimaton C_{1-12} -alkyyyliryhmää, C_{2-12} -alkenyyliryhmää, C_{5-12} -sykloalkyyliä, C_{6-12} -aryyliä tai C_{7-12} -aralkyyliä,

R_4 on substituoitu tai substituimaton C_{6-12} -aryyli, kuten

10

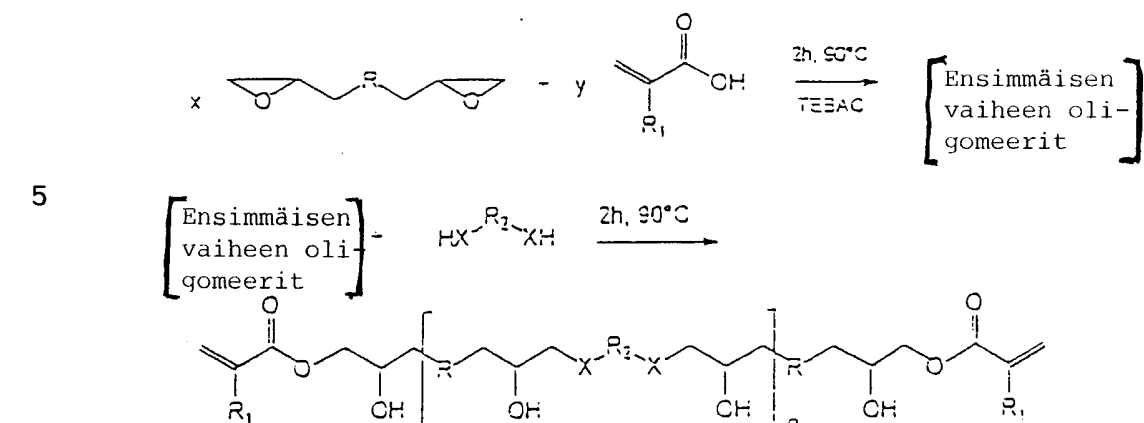


jossa X on $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$, ja n on kokonaisluku $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$.

15

Makromonomeerit M-1, M-2, M-3, M-6 syntetisoidaan kahdessa vaiheessa. Ensiksi, reaktio ylimäärän bisfenoli-A-diglysidyylietteriä DGBA, bisfenoli-F-diglysidyylietteriä DGEBF, butaanidolidiglysidyylietteriä BDODGE, tetrahydrotereftaalihappodiglysidyylietteriä tai diglysidyylianiliinia ja metakryylihapon MAA välillä ($x > 2y$) tuottaa oligomeeriseosta. Tämä seos sisältää DGBA:n bismetakrylaattia (Bis-GMA, $n = 0$) sekä mono-GMA:ta ja reagoimaton DGEBA:ta ja se määräytyy epoksidi-komonomeerisuhteen mukaan. Makromonomeerit muodostuvat DGEBA:n ja mono-GMA:n toisessa reaktiossa, vastaavasti, primaaristen monoamiinien kanssa M-2:n tapauksessa, disekundaaristen diamiinien kanssa M-3:n tapauksessa (J. Klee et al., Polym. Bull., 27 (1992) 511 - 517, DD-julkaisu nro 279 667), karboksyylihappojen kanssa M-1:n tapauksessa (DE-patenttijulkaisu nro 4 217 761.8) tai bifenolien kanssa M-6:n tapauksessa (J. E. Klee et al., Acta Polym., 44 (1993) 163).

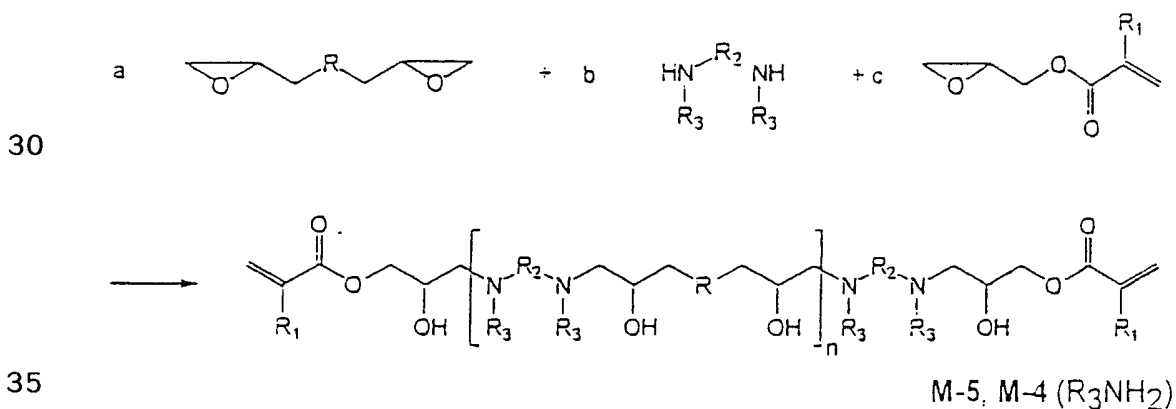
30



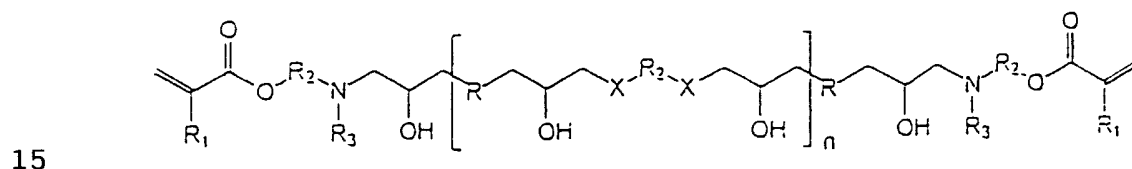
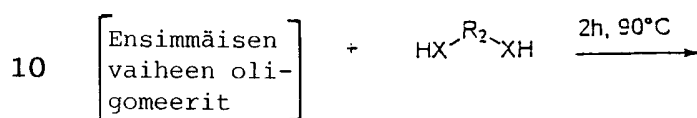
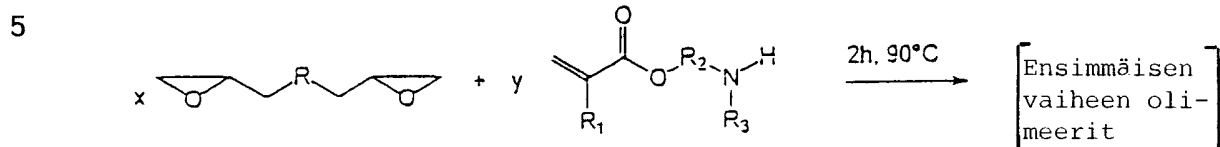
M-1 ($X=\text{COO}$), M-2 ($R_2=\text{NR}_3$, $X=-$), M-3 ($X=\text{NR}_3$), M-6 ($X=\text{O}$)

Kun karboksyylihapot katkaisevat epoksidirenkaan, epoksidiryhmistä likimain 20 % avautuu vastaaviksi primaarisiksi alkoholeiksi. Näin ollen makromonomeerit M-1, M-2, M-3 ja M-6 sisältävät molempia tyyppisiä molekyylejä, joissa on primaarisia ja/tai sekundaarisia alkoholiyksiköitä.

Makromonomeerit M-4 ja M-5 valmistetaan diepoksidiin, primaaristen monoamiinien tai disekundaaristen diammiinien ja 2,3-epoksipropyyli-metakrylaatin yksi- tai kaksivaiheisilla reaktioilla käyttäen amiinia ylimäärin ja mahdollisuutta $a < b$, ja $2c + a = b$. Makromonomeereja M-4 ja M-5 voidaan saada myös α,ω -amino-päättävien esipolymerien päätösreaktiolla 2,3-epoksipropyyli-metakrylaatin kanssa (DD-julkaisu nro 277 689, J. Klee, H.-H. Hörhold, H. Schütz, Acta Polym., 42 (1991) 17 - 20).



Amiinien sijasta käytettiin myös bisfenoleja tai dikarboksyylihappoja makromonomeerien M-7 ja vast. M-8 saamiseksi.

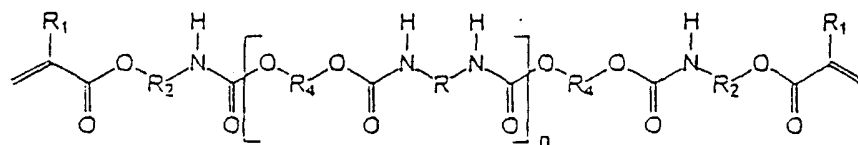


M-9 (X=COO), M-10 (R₂=NR₃, X= -), M-11 (X=NR₃), M-12 (X=O)

20 Makromonomeerit M-9 - M-12 valmistetaan diepoksidi-
en, primaaristen monoamiinien, disekundaaristen diami-
nien, dikarboksyylihappojen tai fenolien ja aminoalkyyli-
metakrylaattien yksi- tai kaksivaiheisilla reaktioilla.

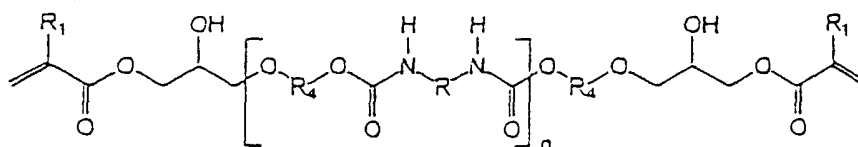
25 Polymeerikoostumus käsittää α,omega-päättävät poly-
(uretaani)makromonomeerit, α,omega-päättävät poly(urea)-
makromonomeerit tai α,omega-päättävät poly(tioureataani)-
makromonomeerit, joilla on seuraavat kaavat M-13 - M-24 ja
jotka ovat polymeroitavissa seoksessa di- tai polyepoksi-
dien ja/tai di- tai polyisosyanaattien ja polyamiinien
ja/tai primaaristen monoamiinien ja/tai disekundaaristen
30 diamiinien tai dikarboksyylihappojen, dikarboksyylihappo-
anhydridien, difenolien tai ditiolien kanssa:

5



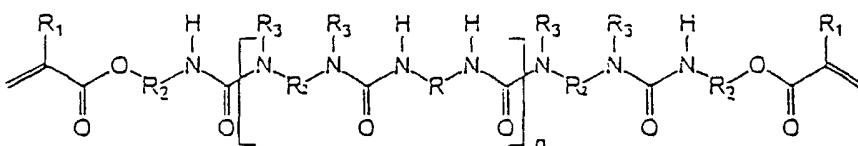
M-13

10



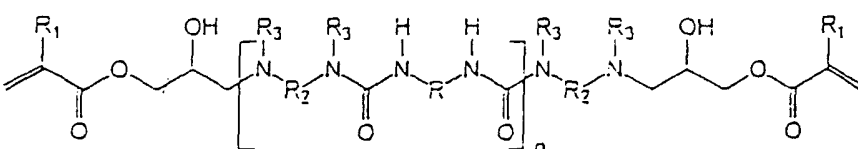
M-14

15



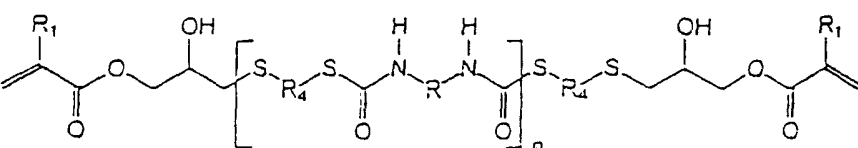
M-15

20



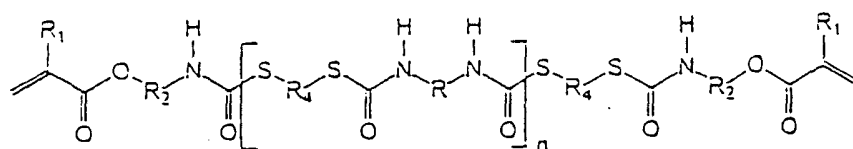
M-16

25



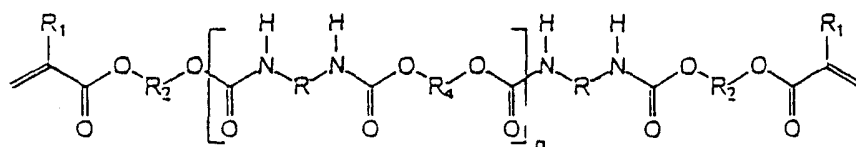
M-17

5



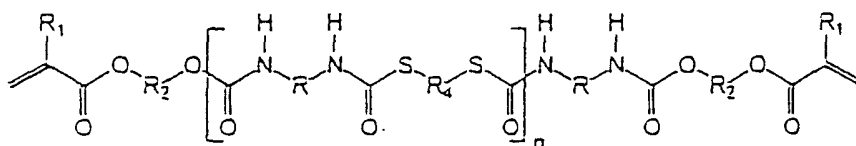
M-18

10



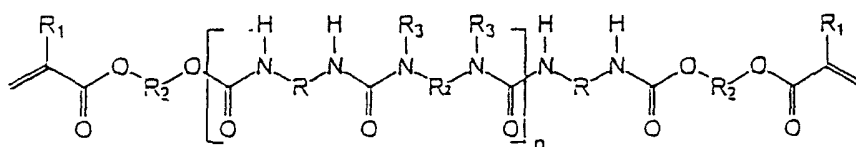
M-19

15



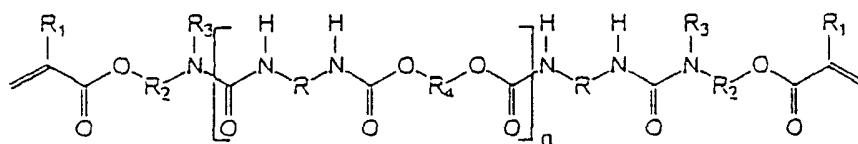
M-20

20



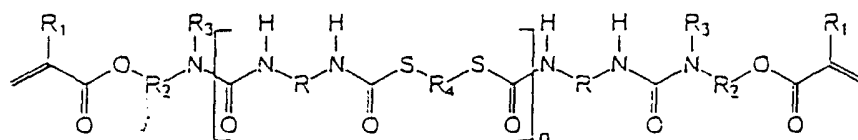
M-21

25



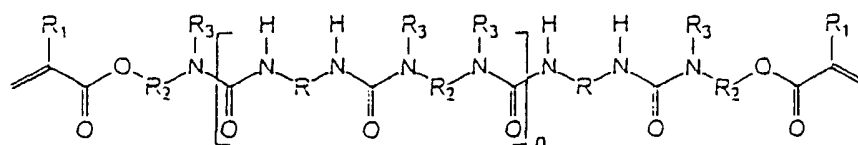
M-22

30



M-23

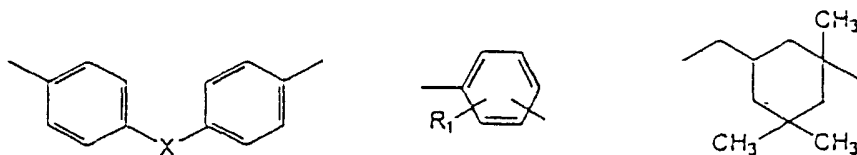
35



M-24

jossa R on di-isosyanaatista saatu jäännös, erityisesti jäännös, jolla on seuraava kaava

5



10

R_1 tarkoittaa vetyä tai substituoitua tai substituoimatonta C_{1-12} -alkyyli ryhmää, C_{2-12} -alkenyyliryhmää, C_{5-12} -sykloalkyyliä, C_{6-12} -aryyliä tai C_{7-12} -aralkyyliä,

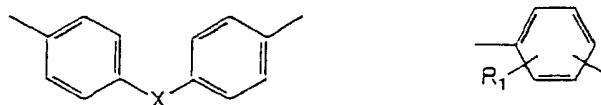
R_2 on difunktionaalinen substituoitu tai substituoimaton C_{1-12} -alkyyli ryhmä, C_{2-12} -alkenyyliryhmä, C_{5-12} -sykloalkyyli, C_{6-12} -aryyli tai C_{7-12} -aralkyyli,

15

R_3 tarkoittaa vetyä tai substituoitua tai substituoimatonta C_{1-12} -alkyyli ryhmää, C_{2-12} -alkenyyliryhmää, C_{5-12} -sykloalkyyliä, C_{6-12} -aryyliä tai C_{7-12} -aralkyyliä,

R_4 on substituoitu tai substituoimaton C_{6-12} -aryyli, kuten

20



jolloin X on $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$, ja n on kokonaisluku $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, \dots$

25

Polymeerikoostumusta voidaan käyttää yksiosaisena koostumuksena tai kaksiosaisena koostumuksena. Eräs kaksiosainen koostumus, joka sekoitetaan välittömästi ennen käyttöä, sisältää esimerkiksi seuraavia aineita osissa (A) ja (B):

30

Osa (A): makromonomeeria, reaktiivista laimennusainetta, di- tai polyepoksidia tai di- tai polyisosyanaattia ja polymeroinnin initiaattoria,

osa (B): makromonomeeria, reaktiivista laimennusainetta, kerainitiaattoria ja amiinia tai dikarboksyylihap-

poa, dikarboksyylihappoanhydridiä, difenolia tai ditiolia, vastaavasti.

Koostumus sisältää 1 - 99 mooli-% makromonomeeria mainittuihin monomeereihin nähden, edullisesti 10 - 90 mooli-% makromonomeeria mainittuihin monomeereihin nähden, edullisemmin 30 - 70 mooli-% makromonomeeria mainittuihin monomeereihin nähden.

Valmistetut adhesiivit, adhesiivisementit ja komposiitit ovat polymeroitavissa kahdella erilaisella polymerointireaktiolla, nimittäin vapaaradikaali/fotokemiallisella ja termisellä polymerointireaktiolla, jotka voidaan suorittaa peräkkäisesti tai samanaikaisesti. Molemmissa tapauksissa saatiin toisiinsa penetroituvia verkkoja (interpenetrating networks) tai puoli-IPN:iä (semi-IPNs) riippuen additioreaktioon käytetystä komonomeerista, erityisesti, mikäli polyamiineja, primaarisia monoamiineja, disekundaarisia diamiineja tai dikarboksyylihappoja, dikarboksyylihappoanhydridejä, difenoleja tai ditiroleja käytettiin epoksidi-additiopolymerointiin. Metakrylaattiverkot ja epoksidi-verkot sekä lineaariset polymeerit, vastaavasti, ovat yhteensopivia. Keksinnön mukaisilla polymeerikoostumuksilla on edulliset mekaaniset ominaisuudet ja niiden kutistuminen on vähäistä polymeroinnin aikana.

Keksinnön mukaiset polymeerikoostumukset voivat sisältää reaktiivisia laimennusaineita, kuten dietyleeniglykolidimetakrylaattia, trietyleeniglykolidimetakrylaattia, polypropyleeniglykolidimetakrylaattia, metakrylaattisubstituoituja spiro-ortoestereitä, glyseriinitrimetakrylaattia, furfuryylimetakrylaattia, uretaanidimetakrylaattia, bis-GMA, 5 - 50 paino-%:n pitoisuutena.

Keksinnön mukaiset polymeerikoostumukset voivat sisältää stabiloivia aineita, kuten hydrokinonia tai 2,6-di-tert-butyylim-p-kresolia.

Keksinnön mukaiset polymeerikoostumukset voivat sisältää redoksi-initiaattorijärjestelmiä, kuten atso-

bisisobutyronitriiliä, dibentsoyyliperoksidi/amiinia, Cu-
 asetyyliasetonaatti/Li-sulfinaattia, trialkyyliboraaneja,
 tai fotoinitiaattoreita, kuten bentsoiinimetyylietteriä,
 bentsiiliketaalia, kamferikinonia tai asyylifosfiinioksi-
 5 deja, 0,1 - 3 paino-%:n pitoisuutena.

Kun keksinnön mukaisia polymeerikoostumuksia käyte-
 tään komposiittina, niin täyteaineita voidaan sekoittaa
 epoksidi/makromonomeeri- tai isosyanaatti/makromonomeeri-
 matriisiin. Täytetaineena voidaan käyttää epäorgaanisia
 10 laseja, kuten barium-alumosilikaattilaseja, silikageelejä,
 kserogeelejä, tai epäorgaanisia yhdisteitä, kuten La_2O_3 ,
 ZrO_2 , BiPO_4 , CaWO_4 , BaWO_4 , SrF_2 , Bi_2O_3 , tai orgaanisia täyte-
 aineita, kuten murskattuja orgaanisia polymeereja.

Keksinnön mukaiset polymeerikoostumukset osoittavat
 15 mielenkiintoisia mekaanisia ominaisuuksia, kuten suurta
 taivutus- ja puristuslujuutta, vähäistä laajenemista, hy-
 vää adheesiota metalliin, lasiin ja keraamisiin materiaa-
 leihin, vähäistä kutistumista ja suurta radio-opasiteet-
 tia, joka on välillä $\text{RO} = 2 - 10 \text{ mm/mm Al}$ riippuen käyte-
 20 tyn täyteaineen luonteesta.

Kun keksinnön mukaista kaksoiskovettuvaa materiaa-
 lia käytetään adhesiivina, materiaalin viskositeettia ja
 adheesio-ominaisuuksia voidaan säätää makromonomeerin ar-
 vioinnin ja makromonomeerien ketjunpituuden avulla. Reak-
 25 tiivisia laimennusaineita on useissa tapauksissa välttämä-
 töntä käyttää keksinnön mukaisissa materiaaleissa.

Referenssiesimerkki 1

Makromonomeerin M-2 ($n = 1$, $R = -\text{OC}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$,
 $R_1 = \text{CH}_3-$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_4\text{H}_9$) valmistus

30 20,000 g (58,75 mmol) bisfenoli-A-diglysidyyliet-
 teriä, 5,058 g (58,75 mmol) metakryylihappoa, 0,253 g tri-
 etyylibentsyyliammoniumkloridia, 0,194 g 2,6-di-tert.-bu-
 tyyli-p-kresolia (BHT), 7,747 g trietyleeniglykolidimeta-
 krylaattia ja 5,677 g (29,38 mmol) p-aminobentsoebutyy-
 35 liesteriä seostettiin keskenään ja annettiin reagoida 16

tunnin ajan 80 °C:ssa. Makromonomeerin IR-spektrissä ei havaittu epoksidiryhmien absorptiota arvossa 915 cm⁻¹.

Referenssiesimerkki 2

- Makromonomeerin M-3 (n = 1, R = -OC₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄O-,**
5 **R₁ = CH₃-, R₂ = -(CH₂)₄O(CH₂)₄-, R₃ = C₆H₅CH₂-) valmistus**
150,000 g (0,441 mol) bisfenoli-A-glysidyyliette-
riä, 37,935 g (0,441 mol) metakryylihappoa, 2,000 g trie-
tyyllibentsyyliammoniumkloridia, 1,115 g 2,6-di-tert.-bu-
tyyli-p-kresolia (BHT) ja 111,695 g etoksyloitua bis-GMA:-
10 ta sekoitettiin homogeeniseksi hitaassa lämmityksessä.
Seosta pidettiin kaksi tuntia 90 °C:ssa. Tämän jälkeen
75,020 g (0,221 mol) N,N'-dibentsyyli-5-oksanonaanidiami-
ni-1,9:ää lisättiin seokseen samalla sekoittaen ja seosta
pidettiin vielä kaksi tuntia 90 °C:ssa. Saatu metakrylaat-
15 tipäätyvä makromonomeeri liukenee orgaanisiin liuottimiin,
kuten kloroformiin, DMF:ään ja THF:ään. IR-spektris-
sä ei havaittu epoksiryhmien absorptiota arvoissa 915 ja
3 050 cm⁻¹. Havaittiin uusi esteriryhmien absorptio arvossa
1 720 cm⁻¹.

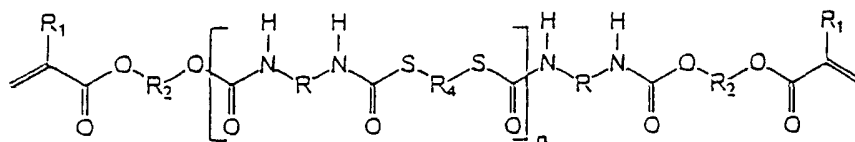
20 Referenssiesimerkki 3

- Makromonomeerin M-5 (N = 1, R = -OC₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄O-,**
R₁ = CH₃-, R₂ = -(CH₂)₄O(CH₂)₄-, R₃ = C₆H₅CH₂-) valmistus
20,000 g (58,75 mmol) bisfenoli-A-diglysidyyliet-
teriä ja 40,012 g (117,50 mmol) N,N'-dibentsyyli-5-oksa-
25 nonaanidiamiini-1,9:ää sekoitettiin homogeeniseksi hitaas-
sa lämmityksessä. Seosta pidettiin kaksi tuntia 90 °C:ssa.
Tämän jälkeen 16,704 g (117,50 mmol) 2,3-epoksipropyylime-
takrylaattia lisättiin seokseen sekoituksen aikana ja pi-
dettiin vielä kaksi tuntia 90 °C:ssa. Saatu metakrylaatti-
30 päätyvä makromonomeeri liukenee orgaanisiin liuottimiin,
kuten kloroformiin, DMF:ään ja THF:ään. IR-spektrissä ei
havaittu epoksidiryhmien absorptiota arvoissa 915 ja
3 050 cm⁻¹.

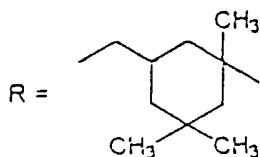
Referenssiesimerkki 4

Makromonomeerin M-21 ($n = 1$, $R_1 = \text{CH}_3-$, $R_2 = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $R_4 = -(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$) valmistus

5



10



M-21

15,000 g (67,790 mmol) isofoforondi-isosyanaattia, 6,179 g (33,895 mmol) 1,8-dimerkapto-3,6-dioksaoktaania, 8,822 g (67,790 mmol) hydroksietyylietakrylaattia ja 0,060 g BHT:tä seostettiin homogeeniseksi ja annettiin reagoida 8 tunnin ajan 45 °C:ssa. Saatu makromonomeeri ei osoittanut isosyanaattiryhmän absorptiota arvossa 2 200 cm^{-1} IR-spektrissä.

20

Esimerkki 1 - 5

3,0 g (15,4 mmol) 3(4),8(9)-bis(aminometyyli)tri-
syklo-5.2.1.0^{2,6}-dekaania TCD ja 10,5 g (30,8 mmol) 2,2-
bis[4-(2,3-epoksi-propoksi)fenyyli]propaania DGEBA seostet-
tiin epoksidi-amiiniadditiopolymeerin AP saamiseksi. Eri-
laisia määriä (ks. taulukko 1) makromonomeeria M-5 ($n = 0$,
25 $R = -\text{OC}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, $R_1 = \text{CH}_3-$, $R_2 = -(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_4-$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), N,N'-dibentsyyli-N,N'-bis(2-hydroksi-3-metakrylo-
yylioksi-propyyli)-5-oksanonaanidiamiini-1,9:ää ja 0,5 %
fotoinitiattoa IRGACURE 651 (Ciba Geigy) lisättiin ja
30 osaset seostettiin perusteellisesti. Kaasukuplien poista-
miseksi seosta pidettiin öljypumppuvakuuissa ja sitten se
saatettiin muotteihin koenäytteiden valmistamiseksi dyna-
miikkamekaanista analyysiä (DMA) varten. Metakrylaattiryh-
mät polymeroitiin altistamalla stroboskooppi-UV-lampun UV-
35 valolle 6 minuutin ajaksi. Tämän jälkeen näytteet olivat

tarpeeksi jäykkiä poistettavaksi muotista. Epoksidin polymeroituminen amiinin kanssa saatettiin sitten loppuun pitämällä yön yli 85 °C:ssa.

5 Saatujen materiaalien lasitransitiolämpötilat määritettiin differentiaaliskannauskalorimetrillä (DSC) ja tan δ :n maksimilla DMA:ssa. Tulokset on esitetty taulukossa 1. Ainoastaan yksi lasitransitio esiintyy. Skannaus-elektronimikroskooppisessa tarkastelussa ei havaita faasi-erottumista (resoluutio 500 nm).

10 **Taulukko 1**

IPN:n ja homopolymeerien M-5 ja AP koostumus ja lasilämpötilat

15	Esim.	Alussa paino-määrä						M-5/AP-suhde	T _g (DSC)	T _g (DMA)
		DGEBA		TCD		M-5				
		g	mmol	g	mmol	g	mmol	wt-%	°C	°C
	M-5	-	-	-	-	10,0	16,0	100/0	10	18
20	1	2,00	5,88	0,57	2,94	25,70	41,13	90/10	9	20
	2	5,00	14,69	1,43	7,71	19,29	30,87	75/25	37	36
	3	10,50	30,84	3,00	15,42	13,50	21,61	50/50	60	69
	4	10,50	30,84	3,00	15,42	4,50	7,20	25/75	98	103
	5	10,50	30,84	3,00	15,42	1,94	3,11	10/90	140	125
25	AP	10,50	30,84	3,00	15,42	-	-	0/100	154	156

Esimerkki 6
(yksitahnajärjestelmä)

30 3,000 g referenssiesimerkin 1 mukaista makromonomeeria M-2 ja 1,142 g (3,35 mmol) bisfenoli-A-diglysidyylietteriä, 1,142 g (3,35 mmol) N,N'-dibentsyyli-5-oksanoonanidiamiini-1,9:ää ja 0,02 g kamferikinonia seostettiin homogeeniseksi ja polymeroitiin esimerkissä 1 - 5 kuvatun mukaisesti. Kutistuminen fotokemiallisessa polymeroinnissa

on 0,68 tilavuus-% ja termisessä additiopolymeroinnissa 2,44 tilavuus-%.

Esimerkki 7

(yksitahnajärjestelmä)

5 3,00 g referenssiesimerkin 1 mukaista makromonomeeria M-2 seostettiin homogeeniseksi 1,142 g:aa (3,35 mmol) bisfenoli-A-diglysidyylietterin, 0,806 g:aa (3,35 mmol) N,N'-dibentsyyli-etyleenidiamiinin ja 0,02 g:aa kamferikinin kanssa ja polymeroitiin esimerkissä 1 - 5 kuvatus-
10 mukaisesti. Kutistuminen fotokemiallisessa polymeroinnissa on 0,56 tilavuus-% ja termisessä additiopolymeroinnissa 3,43 tilavuus-%.

Esimerkki 8

(yksitahnajärjestelmä)

15 3,000 g referenssiesimerkin 1 mukaista makromonomeeria M-2 seostettiin homogeeniseksi 1,142 g:aa (3,35 mmol) bisfenoli-A-diglysidyylietterin, 0,176 g:aa (1,34 mmol) N,N-dipropyleenitriamiinin ja 0,02 g:aa kamferikinin kanssa ja polymeroitiin esimerkissä 1 - 5 kuvatus-
20 mukaisesti. Mitattiin kutistuminen $dV = 3,5 \%$, $dV = 1,8 \%$, jonka aiheutti fotokemiallinen vaihe, ja $dV = 1,7 \%$, jonka aiheutti terminen epoksidi-amiiniadditiopolymerointi.

Esimerkki 9

(kaksitahnajärjestelmä)

Osa (A)

25 2,000 g referenssiesimerkin 1 mukaista makromonomeeria M-2 seostettiin homogeeniseksi 4,246 g:aa (3,35 mmol) Araldit-F:n, 0,054 g:aa dibentsoyyliperoksidin, 19,500 g:aa $\text{CaWO}_4/\text{ZrO}_2$ (4:1) seoksen ja 0,100 g aerosilin kanssa.
30

Osa (B)

 2,000 g referenssiesimerkin 1 mukaista makromonomeeria M-2 seostettiin homogeeniseksi 1,086 g:aa (5,59 mmol) 3(4),8(9)-bis(aminometyyli)-trisyklo-5.2.1.0^{2,6}-dekaanin,
35 0,054 g:aa N,N-bis(β -hydroksietyyli)-p-aminobent-

soehapon etyyliesterin, 9,441 g:aa $\text{CaWO}_4/\text{ZrO}_2$ (4:1) seoksen ja 0,100 g:aa aerosilin kanssa.

5 Osat (A) ja (B) seostettiin välittömästi ennen käyttöä suhteessa 2:1 ja polymeroitiin 10 minuutin ajan 37 °C:ssa. Kutistuminen mitattiin seuraavasti: $dV = 0,99$ tilavuus-% ja radio-opasitetti $RO = 8,3 \text{ mm/mm Al}$.

Esimerkki 10

(kaksitahnajärjestelmä)

Osa (A)

10 10,000 g referenssiesimerkin 2 mukaista makromonomeeria M-3 seostettiin homogeeniseksi 7,010 g:aa (20,60 mmol) Araldit MY-790:n, 0,010 g:aa dibentsoyyliperoksidin ja 23,000 g:n barium-alumosilikaattilasien ja 0,100 g:aa aerosilin kanssa.

15 Osa (B)

2,000 g referenssiesimerkin 2 mukaista makromonomeeria M-3 seostettiin homogeeniseksi 2,001 g:aa (10,30 mmol) 3(4),8(9)-bis(aminometyyli)-trisyklo-5.2.1.0.^{2,6}-dekaanin, 0,015 g:aa N,N-bis(β-hydroksietyyli)-p-aminobentsoehapon etyyliesterin, 22,000 g:aa barium-alumosilikaattilasien ja 0,100 g:aa aerosilin kanssa.

25 Osat (A) ja (B) seostettiin välittömästi ennen käyttöä painosuhteessa 1:0,706 ja polymeroitiin 37 °C:ssa 10 minuutin ajan. Kutistumiseksi mitattiin $dV = 1,55$ tilavuus-%.

Esimerkki 11

(kaksitahnajärjestelmä)

Osa (A)

30 10,000 g referenssiesimerkin 3 mukaista makromonomeeria M-5 seostettiin homogeeniseksi 7,010 g:aa (20,60 mmol) Araldit MY-790:n ja 0,010 g:aa dibentsoyyliperoksidin kanssa.

Osa (B)

35 10,000 g referenssiesimerkin 3 mukaista makromonomeeria M-5 seostettiin homogeeniseksi 2,001 g:aa (10,30

mmol) 3(4),8(9)-bis(aminometyyli)-trisyklo-5.2.1.0.^{2.6}-dekaanin ja 0,015 g:aa N,N-bis(β-hydroksietyyli)-p-amino-bentsoehapon etyyliesterin kanssa.

- 5 Osat (A) ja (B) seostettiin välittömästi ennen käyttöä painosuhteessa 1:0,707. Ensimmäinen polymerointivaihe tapahtuu säteilytyksessä $\lambda > 365$ nm, 360 sekunnin ajan, ja toinen vaihe termisenä epoksidi-amiinipolymerointina 85 °C:ssa 16 tunnin ajan. Mitattiin seuraavat arvot: $T_g = 69$ °C, $\Delta V = 1,75$ tilavuus-%.

10 **Esimerkki 12**
(yksitahnajärjestelmä)

- 8,650 g (7,25 mmol) referenssiesimerkin 3 mukaista makromonomeeria M-5 ($R = -OC_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4O-$, $R_1 = CH_3-$, $R_2 = -(CH_2)_4O(CH_2)_4-$, $R_3 = C_6H_5CH_2-$), 3,707 g trietyleeniglykolidimetakrylaattia, 1,35 g (3,62 mmol) 3(4),8(9)-bis(aminometyyli)trisyklo-5.2.1.0.^{2.6}-dekaania, 2,467 g (7,25 mmol) bisfenoli-A-glysidyylietteriä, 0,124 g kamferikinoonia ja 0,124 g N,N-bis(β-hydroksietyyli)-p-toluidiinia seostettiin homogeeniseksi välittömästi ennen käyttöä.
- 20 Ohut kerros tätä seosta saatettiin keraamiselle hampaalle ja polymeroitiin näkyvällä valolla 40 sekunnin ajan. Tämän jälkeen tälle päällysteelle levitettiin komposiittia TP.H (De Trey Dentsply) ja polymeroitiin 40 sekunnin ajan. Sitten materiaalin annettiin reagoida 24 tunnin ajan
- 25 37 °C:ssa. Tämän ajan jälkeen materiaalin adheesio on $7,4 \pm 1,3$ MPa.

Vertailuesimerkki

(Acta polym., 38 (1987) 547)

- 7,000 g (13,66 mmol) bis-GMA:ta, 3,000 g trietyleeniglykolidimetakrylaattia, 5,0960 g (14,97 mmol) bisfenoli-A-diglysidyylietteriä, 4,917 g (14,97 mmol) N,N'-dibentsyyli-3,6-dioksaoktaanidiamiini-1,8:aa (Acta Polym., 38 (1987) 547 ja DD-julkaisu nro 226 731), 0,050 g kamferikinonia ja 0,0050 g N,N-bis(β-hydroksietyyli)-p-toluidiinia seostettiin homogeeniseksi välittömästi ennen käyt-
- 35

töä. Ohut kerros tätä seosta saatettiin keraamiselle hampaalle ja polymeroitiin näkyvällä valolla 40 sekunnin ajan. Tämän jälkeen tälle päällysteelle levitettiin komposiittia TP.H (De Trey Dentsply) ja polymeroitiin 40 sekunnin ajan. Sitten materiaalin annettiin reagoida vedessä 24 tunnin ajan, 37 °C:ssa. Tämän ajan jälkeen materiaalin adheesio oli $4,1 \pm 1,2$ MPa.

Esimerkki 13

(kaksitahnajärjestelmä)

10 5,000 g (7,532 mmol) M-21:tä, 1,373 g (7,532 mmol) 1,8-dimerkapto-3,6-dioksaoktaania, 2,564 g (7,532 mmol) bisfenoli-A-diglysidyylietteriä, 0,089 g kamferikinonia ja 0,089 g N,N-bis(β-hydroksietyyli)-p-toluidiinia seostettiin homogeeniseksi välittömästi ennen käyttöä. Ohut
15 kerros tätä seosta saatettiin keraamiselle hampaalle ja polymeroitiin näkyvällä valolla 40 sekunnin ajan. Tämän jälkeen tälle päällysteelle levitettiin komposiittia TP.H (De Trey Dentsply) ja polymeroitiin 40 sekunnin ajan. Sitten materiaalin annettiin reagoida vedessä 24 tunnin ajan,
20 37 °C:ssa. Tämän ajan jälkeen materiaalin adheesio on $6,9 \pm 0,7$ MPa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polymeerikoostumuksen valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

5 (A) valmistetaan nestemäinen seos, joka käsittää
(i) vähintään yhtä monomeeria, jossa on vähintään kaksi kaksoissidosta,

(ii) vähintään yhtä polyadditiokomponenttia, jossa on vähintään kaksi additioreaktioon kykenevää yksikköä,
10 jotka ovat epoksidi- tai isosyanaattiyksiköjä, ja

(iii) H-aktiivista komponenttia, jossa on vähintään kaksi HX-jäännöstä, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluu -OH, -COOH, -NH₂, -NH- ja -SH,

(B) polymeroidaan mainittu monomeeri (i), ja

15 (C) suoritetaan mainitulle polyadditiokomponentille (ii) ja mainitulle H-aktiiviselle komponentille (iii) polyadditioreaktio additiopolymeerin muodostamiseksi, jolloin vaiheet B ja C suoritetaan joko samanaikaisesti tai peräkkäisesti, t u n n e t t u siitä, että yksi-
20 faasisen polymeerikoostumuksen valmistamiseksi, jolla koostumuksella on verkkorakenne, jossa verkot penetroituvat toisiinsa, ja yksi lasitransitiolämpötila, mainitut makromonomeerit ja additiopolymeerit sisältyvät painosuhteessa 1:99 - 99:1 %,

25 - mainitun makromonomeerin molekyylipaino on vähintään 600, ja

- makromolekyylit käsittävät seuraavat kaavat I ja II

30 $A-B-(-C-B)_x-A$ $D-C-(B-C-)_x-D$

I

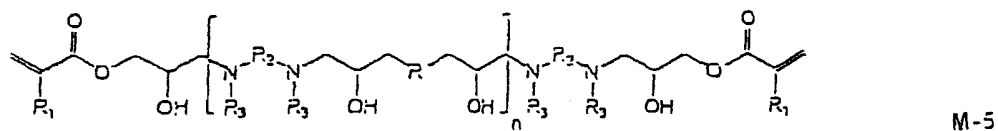
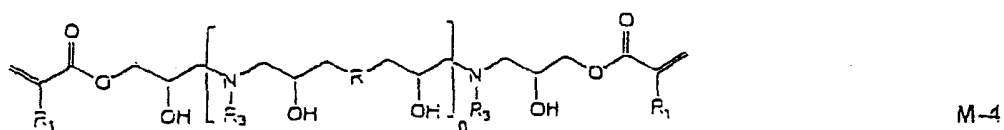
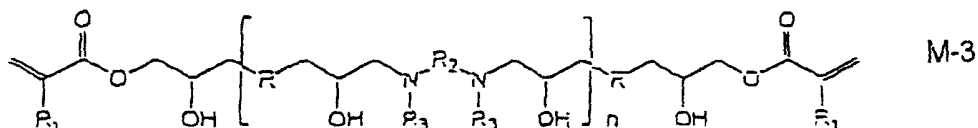
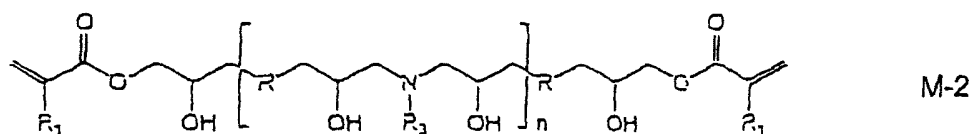
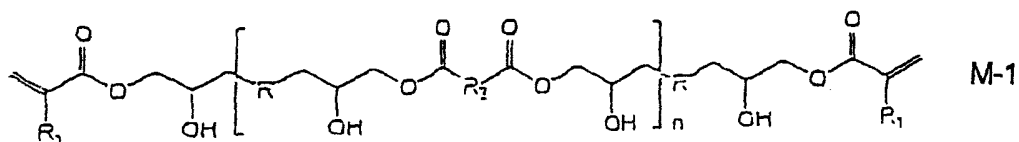
II

jossa A ja D ovat tyydyttämättömiä ryhmiä, B on diepoksidi-
35 dista tai di-isosyanaatista saatu ryhmä ja C on vähintään

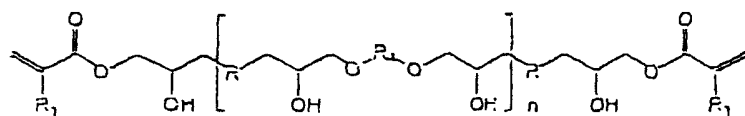
ryhmä, jossa on kaksi H-aktiivista jäännöstä, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluu -OH, -COOH, -NH₂, -NH-, SH.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittu makromonomeeri on α, ω -päättävä poly(epoksidi-karboksyylimahappo)makromonomeeri, jolla on kaava M-1, M-8 tai M-9, α, ω -päättävä poly(epoksidi-amiini)makromonomeeri, jolla on kaava M-2 - M-5, M-10 tai M-11, tai α, ω -päättävä poly(epoksidi-fenoli)makromonomeeri, jolla on kaava M-6, M-7 tai M-12

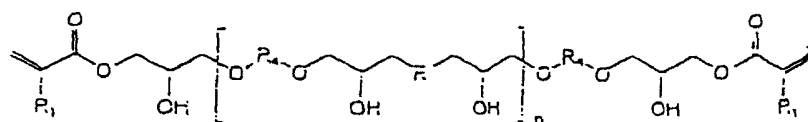
10



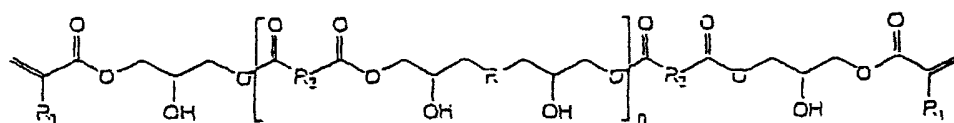
15



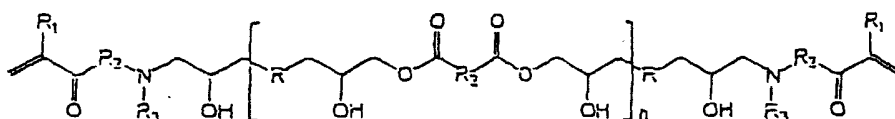
M-5



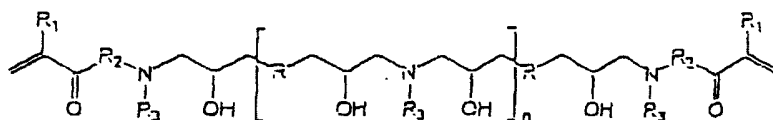
M-7



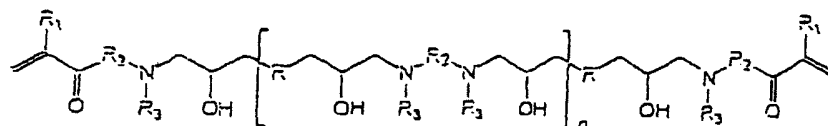
M-8



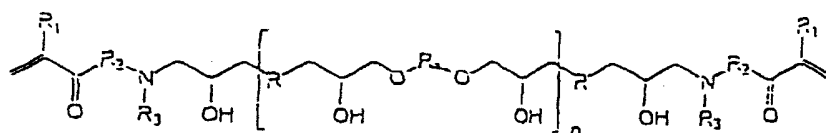
M-9



M-10

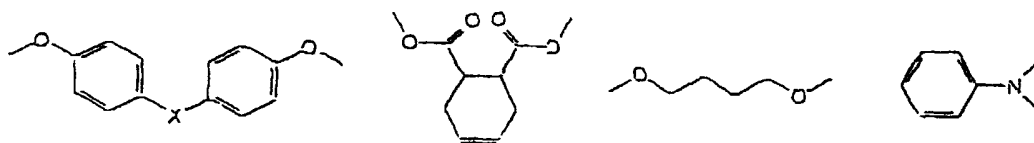


M-11



M-12

- 5 jossa R on diepoksidista saatu jäännös, erityisesti jäännös, jolla on kaava



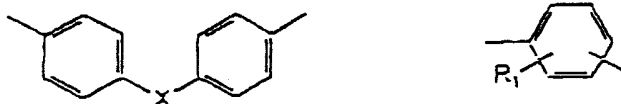
jossa X on $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$,

R_1 tarkoittaa vetyä tai substituoitua tai substituoimatonta C_{1-12} -alkyyyliryhmää tai oksialkyyyliryhmää, C_{2-12} -alkenyyliryhmää, C_{5-12} -sykloalkyyliä, C_{6-12} -aryyliä tai C_{7-12} -aralkyyliä,

R_2 on difunktionaalinen substituoitu tai substituoimaton C_{1-12} -alkyyyliryhmä, C_{2-12} -alkenyyliryhmä, C_{5-12} -sykloalkyyli, C_{6-12} -aryyli tai C_{7-12} -aralkyyli,

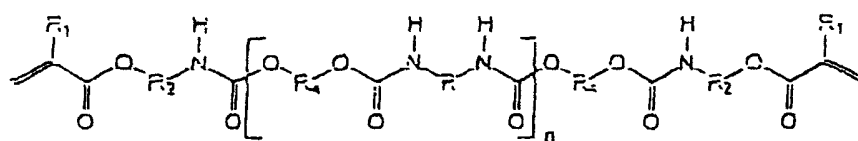
R_3 tarkoittaa vetyä tai substituoitua tai substituoimatonta C_{1-12} -alkyyyliryhmää, C_{2-12} -alkenyyliryhmää, C_{5-12} -sykloalkyyliä, C_{6-12} -aryyliä tai C_{7-12} -aralkyyliä,

R_4 on substituoitu tai substituoimaton C_{6-12} -aryyli, kuten

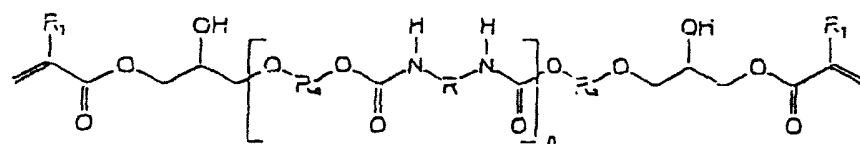


jossa X on $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$, ja n on kokonaisluku 1 - 8.

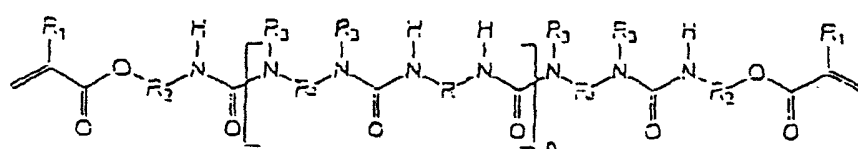
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainituissa makromonomeereissa on vähintään yksi toistuva yksikkö, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluu uretaanit, ureat ja tioureat, ja niillä on seuraavat kaavat M-13 - M-24:



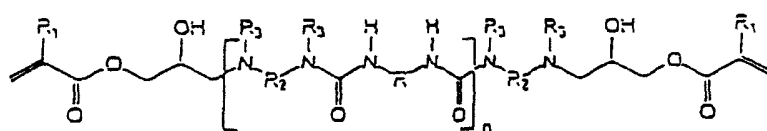
M-13



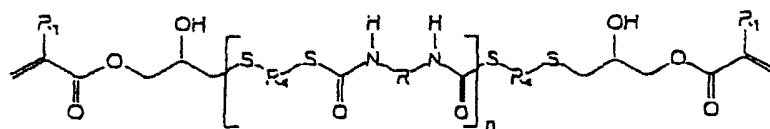
M-14



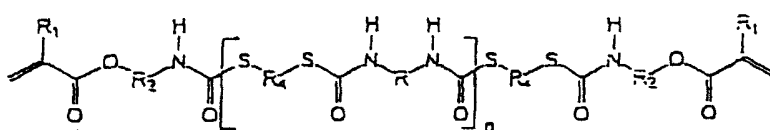
M-15



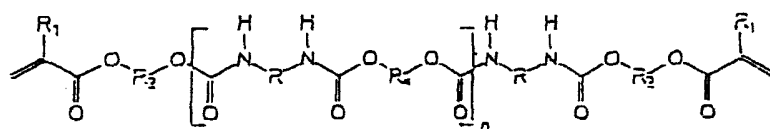
M-16



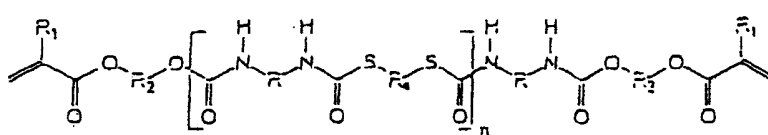
M-17



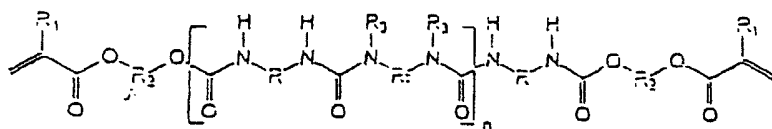
M-18



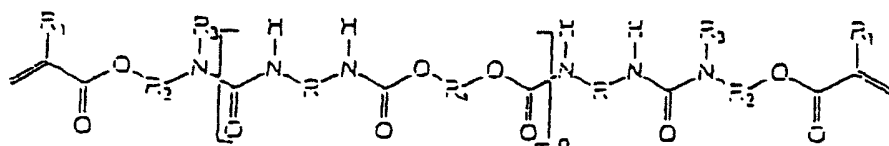
M-19



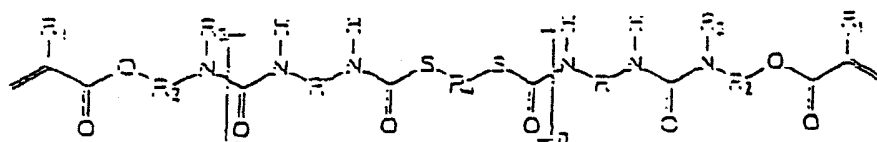
M-20



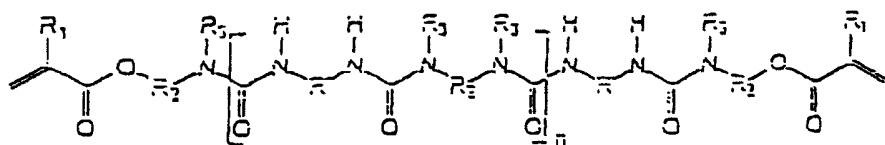
M-21



M-22



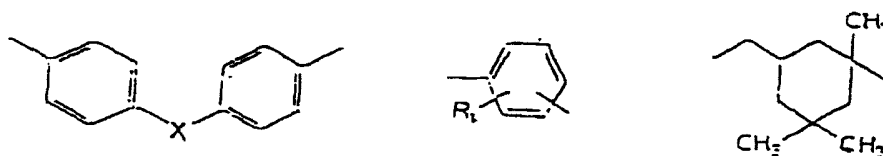
M-23



M-24

5 joissa

R on di-isosyanaatista saatu jäännös, erityisesti jäännös, jolla on seuraava kaava



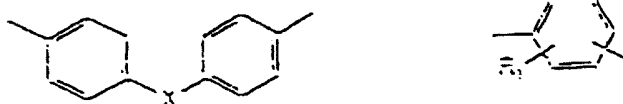
10 R_1 tarkoittaa vetyä tai substituoitua tai substituoimatonta C_{1-12} -alkyyli ryhmää, C_{2-12} -alkenyyliryhmää, C_{5-12} -sykloalkyyliä, C_{6-12} -aryyliä tai C_{7-12} -aralkyyliä,

R_2 on difunktionaalinen substituoitu tai substituoimaton C_{1-12} -alkyyli ryhmä, C_{2-12} -alkenyyliryhmä, C_{5-12} -sykloalkyyli, C_{6-12} -aryyli tai C_{7-12} -aralkyyli,

15

R_3 tarkoittaa vetyä tai substituoitua tai substituoimatonta C_{1-12} -alkyyli ryhmää, C_{2-12} -alkenyyliryhmää, C_{5-12} -sykloalkyyliä, C_{6-12} -aryyliä tai C_{7-12} -aralkyyliä,

R_4 on substituoitu tai substituoimaton C_{6-12} -aryyli,
5 kuten



jolloin X on $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$,
ja n on kokonaisluku $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$.

10 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä polymerikoostumuksen valmistamiseksi, tunnettu siitä, että mainitut makromonomeerit ja additiopolymeerit ovat painosuhteessa 10:90 - 90:10 %, edullisesti 30:70 - 70:30 %.

15 5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä polymerikoostumuksen valmistamiseksi, tunnettu siitä, että mainittu nestemäinen seos käsittää lisäksi reaktiivista laimennusainetta, joka on trietyleeniglykolibismetakrylaattia, dietyleeniglykolibismetakrylaattia, diok-
20 solaanibismetakrylaattia, vinyyli-, vinyleeni- tai vinyli-deeniakrylaatti- tai metakrylaattisubstituoituja spiro-ortoestereitä, spiro-ortokarbonaatteja tai bisyklo-orto-estereitä, etoksyloitua (2,2-bis-[p-(2-hydroksi-3-metakryylioksi)propoksi]-fenyyli]-propania] (bis-GMA), ja si-
25 tä on 5 - 50 paino-%:n pitoisuutena.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä polymerikoostumuksen valmistamiseksi, tunnettu siitä, että mainittu nestemäinen seos käsittää lisäksi di-
tai polyepoksidia, joka on bisfenoli-A-diglysidyyli-
30 lieetteriä, bisfenoli-F-diglysidyylietteriä, novolakepoksideja, N,N,N',N'-tetraglysidyyli-diaminodifenyyli-metaania tai Δ^3 -tetrahydroftaalihapon diglysidyyli-estieriä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä poly-
meerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u sii-
tä, että mainittu nestemäinen seos käsittää lisäksi

- primaarista monoamiinia, joka on bentsyyliamii-
5 nia, 1-adamantanamiinia, α -fenetyyliamiinia tai etanoli-
amiinia,

- disekundaarista diamiinia, joka on N,N'-
dibentsyylietyleenidiamiini, N,N'-dimetyylietyleenidia-
miini, N,N'-dibentsyyli-3,6-dioksaoktaanidiamiini-1,8,
10 N,N'-dibentsyyli-5-oksanonaanidiamiini-1,9, N,N'-dibent-
syyli-(2,2,4)/(2,4,4)-trimetyyliheksametyleenidiamiini,
tai

- polyamiinia, joka on N,N-dipropyleenitriamiini,
tripropyleenitetramiini, isoforondiamiini, (2,2,4)/-
15 (2,4,4)-trimetyyliheksametyleenidiamiini-1,6, (3(4),8(9)-
bis(aminometyyli)trisyklo-5.2.1.0^{2,6}-dekaani tai O,O'-bis-
amino(polypropyleeniglykoli).

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä poly-
meerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u sii-
20 tä, että mainittu di-isosyanaatti on tolueenidi-
isosyanaattia, heksametyleenidi-isosyanaattia, 2,2,4-
(2,4,4)-trimetyyliheksametyleenidi-isosyanaattia, isofo-
rondi-isosyanaattia tai 4,4'-difenyylimetaanidi-isosya-
naattia.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä poly-
meerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u sii-
tä, että mainittu dikarboksyylihappo on substituoitua tai
substituoimatonta alifaattista, aralifaattista, sykloali-
faattista (bi- ja trisyklistä) ja/tai aromaattista dikar-
30 boksyylihappoa, kuten meripihkahappoa, adipiinihappoa,
heksahydroftaalihappoa, ftaalihappoa tai tereftaalihappoa.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä poly-
meerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u sii-
tä, että mainittu dikarboksyylihapon anhydridi on substi-
35 tuoitua tai substituoimatonta alifaattista, aralifaattis-
ta, sykloalifaattista (bi- ja trisyklistä) ja/tai aromaat-

tista dikarboksyylihapon anhydridiä, kuten meripihkahapon anhydridiä, metyylimeripihkahapon anhydridiä, heksahydroftaalihapon anhydridiä, dikloorimaleiinihapon anhydridiä, tetrahydroftaalihapon anhydridiä, ftaalihapon tai 3,4,5,6-
5 tetrakloori-7,7-difluori-3,6-endometyleenitetrahydroftaalihapon anhydridiä.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä polymerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainittu fenoli on substituoitua tai substituoi-
10 matonta fenolia, kuten fenolia, resorsinolia, hydrokinoonia, 2,2-bis(4-hydroksifenyyli)propania tai 4,4'-dihydroksisulfonia.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä polymerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainittu ditioli on substituoitua tai substituoi-
15 matonta alifaattista, aralifaattista, sykloalifaattista (bi- ja trisyklistä) ja/tai aromaattista ditiolia, kuten tiokolia, 1,8-dimerkapto-3,6-dioksaoktaania, 1,7-dimerkapto-3,5-dioksaheptaania, 1,9-dimerkapto-5-oksanonaania,
20 1,14-dimerkapto-5,10-dioksatetradekaania, merkaptohappo-1,4-butandioliesteriä tai 4,4'-oksiditiofenolia.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä polymerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että lisätään lisäyhdisteitä, jotka polyadditoituvat
25 di- ja polyepoksidien kanssa, erityisesti syanuurihappoa, melamiini- ja urea-formaldehydihartseja, amideja, di- ja polyisosyanaatteja tai epäorgaanisia happoja, kuten fosforihappoa tai fosfonihappoa.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä polymerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainittu nestemäinen seos käsittää lisäksi fotoinitiaattoria, joka on bentsoiinimetyylieetteriä, bent-
30 siiliketaalia, kamferikinonia tai asyylifosfiinioksideja ja sen osuus on 0,1 - 3 paino-%.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä polymerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u sii-

tä, että mainittu nestemäinen seos käsittää lisäksi termistä initiaattoria, joka on atsobisisobutyronitriiliä tai dibentsoyyliperoksidia 0,1 - 3 paino-%:n osuutena tai joka on redoksi-initiaattorijärjestelmä.

5 16. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä polymerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että polymeroidaan fotokemiallisesti 10 - 300 sekunnin ajan, jolloin sitoutuminen on nopeaa, jonka jälkeen suoritetaan terminen polymerointi lämpötilavälillä 20 - 200 °C,
10 0,5 - 40 tunnin ajan.

 17. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä polymerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että polymeroidaan kahdessa termisesti aloitetussa vaiheessa, jolloin ensimmäinen polymerointi suoritetaan
15 35 - 130 °C:ssa 10 - 600 sekunnin ajan ja toinen polymerointi suoritetaan 20 - 200 °C:ssa 0,5 - 40 tunnin ajan.

 18. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä polymerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainittu nestemäinen seos käsittää lisäksi täyteainepartikkeleita, jotka ovat barium-alumosilikaattilasia, kserogeeliä, La_2O_3 , ZrO_2 , BiPO_4 , CaWO_4 , BaWO_4 , SrF_2 , Bi_2O_3 tai orgaanista polymeeria.

 19. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä polymerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että koostumus sisältää väripigmenttejä.
25

 20. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä polymerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainittu nestemäinen seos saadaan kaksiosaisesta järjestelmästä, joka käsittää kahta tahnaa, jotka on seostettava ennen niiden käyttöä, jolloin ensimmäinen tahna käsittää vähintään yhtä mainittua makromonomeeria, reaktiivista liuotinta, di- tai polyepoksia tai di- tai polyisosyanaattia ja polymerointi-initiaattoria, ja toinen tahna käsittää vastaavasti vähintään yhtä mainittua makro-
30 monomeeria, reaktiivista liuotinta, koinitiaattoria, amii-
35

nia tai dikarboksyylimahppoa, dikarboksyylimahppoanhyydridia, difenolia tai ditiolia.

21. Polymeerikoostumus, joka on saatu patenttivaa-
timuksen 1 mukaisella menetelmällä.

5 22. Tekohampaat, jotka on valmistettu patenttivaa-
timuksen 21 mukaisesta polymeerista.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en polymerkomposition, vilket förfarande omfattar steg, i vilka:

5 (A) en flytande blandning framställs, som omfattar
(i) minst en monomer med minst två dubbelbindningar,

(ii) minst en polyadditionskomponent med minst två enheter kapabla till additionsreaktion, vilka är epoxid-
10 eller isocyanatenheter, och

(iii) en H-aktiv komponent med minst två HX-rester, som väljs från en grupp omfattande -OH, -COOH, -NH₂, -NH- och -SH,

(B) nämnda monomer (i) polymeriseras, och

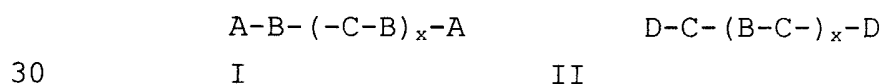
15 (C) nämnda polyadditionskomponent (ii) och nämnda H-aktiva komponent (iii) utsätts för en polyadditionsreaktion för bildande av en additionspolymer,

varvid stegen B och C utförs antingen samtidigt eller efter varandra, kännetecknat av att för framställning av en enfasig polymerkomposition med en nätstruktur där näten penetrerar varandra och en glastransitionstemperatur ingår nämnda makromonomerer och additionspolymerer i viktförhållandet 1:99 - 99:1 %, 20

- är nämnda makromonomers molekyelvikt minst 600, 25

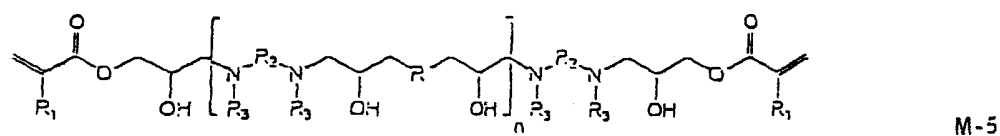
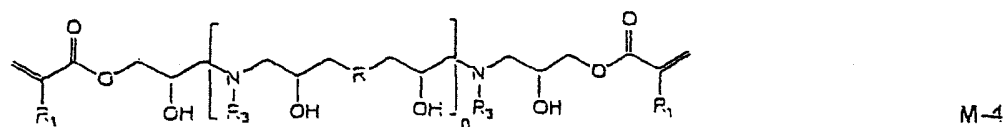
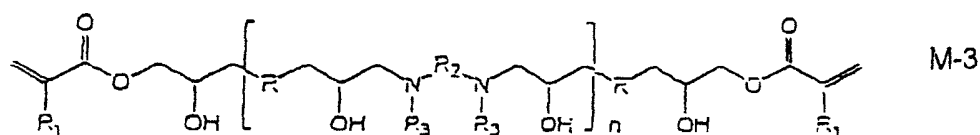
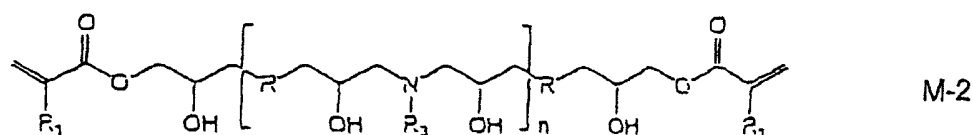
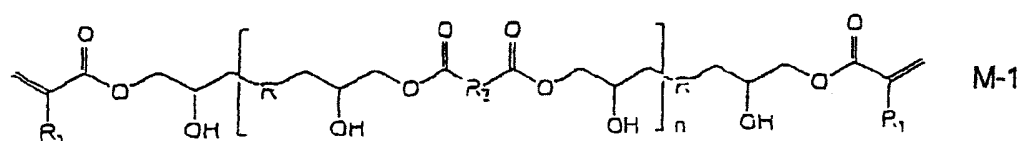
och

- omfattar makromolekylerna följande formler I och II



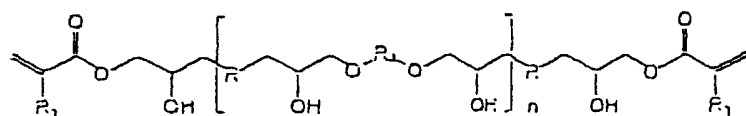
vari A och D är omättade grupper, B är en grupp som erhållits från diepoxid eller diisocyanat och C är minst en grupp med två H-aktiva rester, vilka väljs från
35 en grupp omfattande -OH, -COOH, -NH₂, -NH- och -SH.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att nämnda makromonomer är en poly(epoxid-karboxylsyra)makromonomer som slutar på α, ω med formeln M-1, M-8 eller M-9, en poly(epoxid-amin)makromonomer som slutar på α, ω med formeln M-2 - M-5, M-10 eller M-11, eller en poly(epoxid-fenol)makromonomer som slutar på α, ω med formeln M-6, M-7 eller M-12

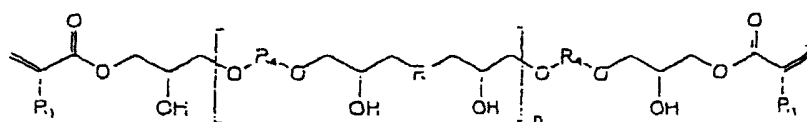


10

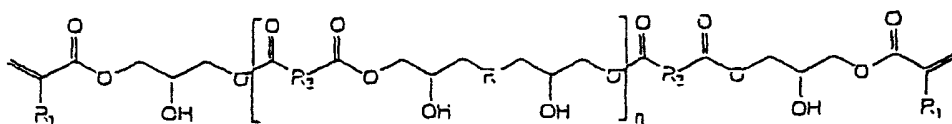
15



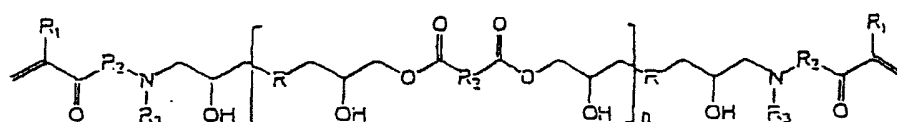
M-5



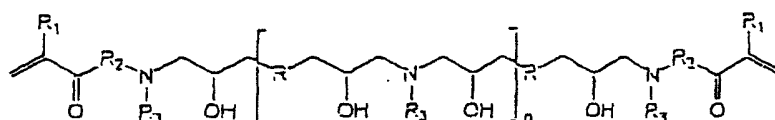
M-7



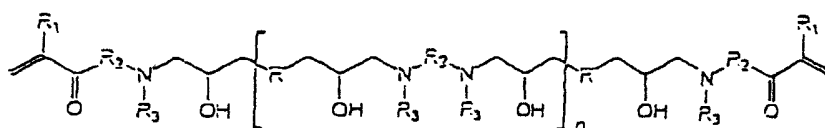
M-8



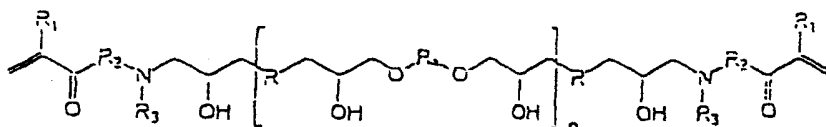
M-9



M-10



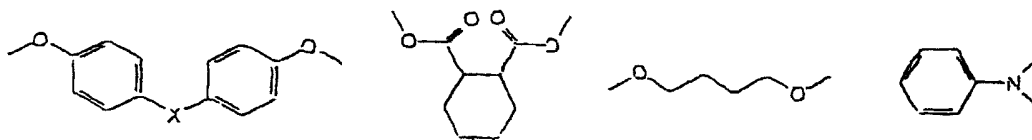
M-11



M-12

5

vari R är en rest som erhållits från diepoxid, i synnerhet en rest med formeln



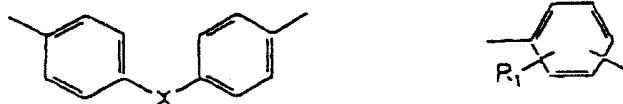
vari X är $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$,

R_1 betecknar väte eller en substituerad eller
 5 icke-substituerad C_{1-12} -alkylgrupp eller oxialkylgrupp,
 C_{2-12} -alkenylgrupp, C_{5-12} -cykloalkyl, C_{6-12} -aryl eller C_{7-12} -
 aralkyl,

R_2 är en difunktionell substituerad eller icke-
 substituerad C_{1-12} -alkylgrupp, C_{2-12} -alkenylgrupp, C_{5-12} -
 10 cykloalkyl, C_{6-12} -aryl eller C_{7-12} -aralkyl,

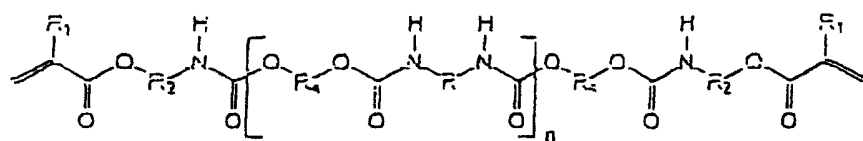
R_3 betecknar väte eller en substituerad eller
 icke-substituerad C_{1-12} -alkylgrupp, C_{2-12} -alkenylgrupp, C_{5-12} -
 cykloalkyl, C_{6-12} -aryl eller C_{7-12} -aralkyl,

R_4 är en substituerad eller icke-substituerad C_{6-12} -
 15 aryl, såsom

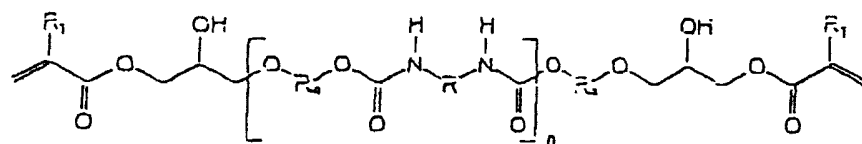


vari X är $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$, och n är
 20 ett heltal 1 - 8.

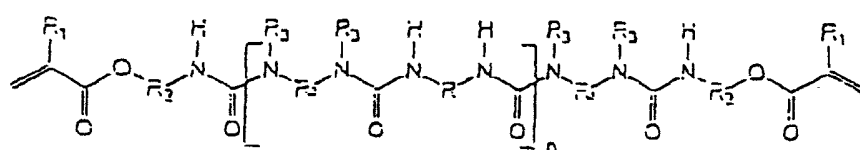
3. Förfarande enligt patentkrav 1, känneteck-
 nat av att i nämnda makromonomerer finns minst en åter-
 kommande enhet, som väljs från en grupp omfattande ure-
 taner, ureor och tioureor, och de har följande formler
 25 M-13 - M-24:



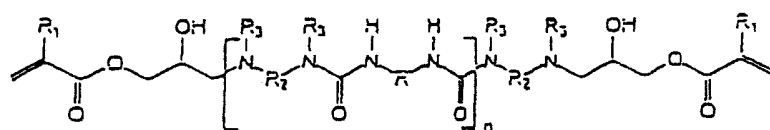
M-13



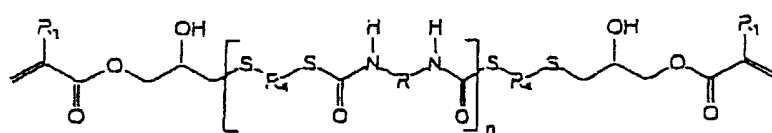
M-14



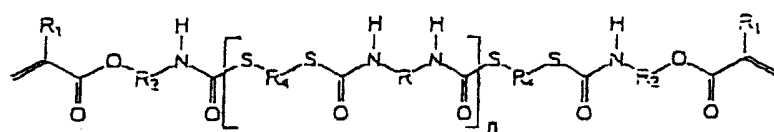
M-15



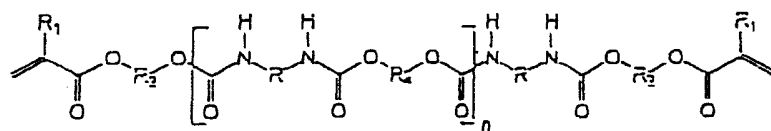
M-16



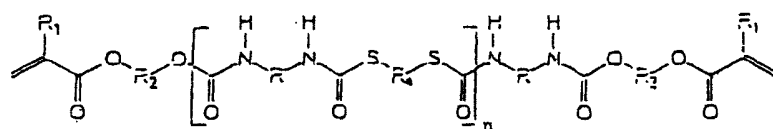
M-17



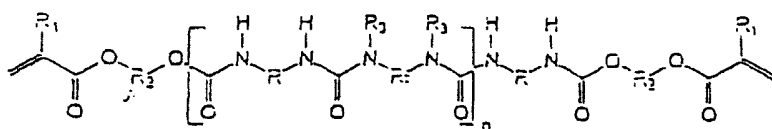
M-18



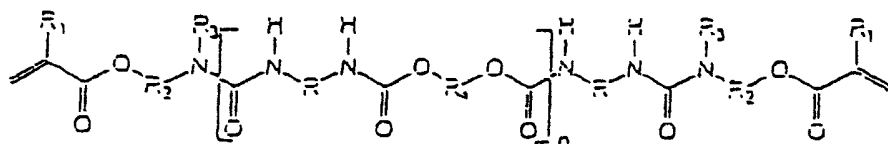
M-19



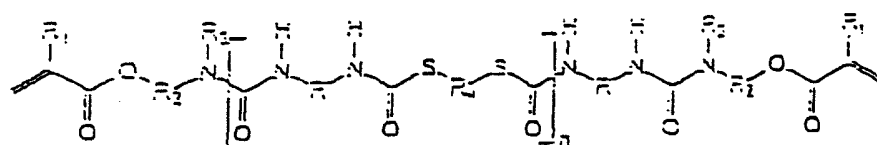
M-20



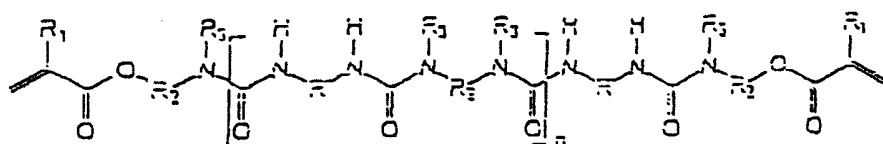
M-21



M-22



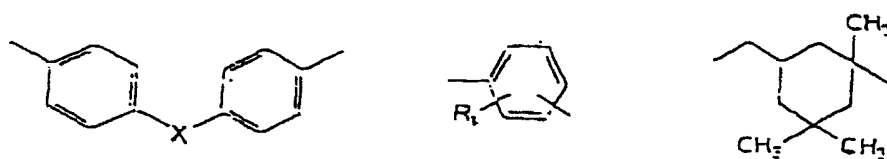
M-23



M-24

vari

- 5 R är en rest som erhållits från diisocyanat, i synnerhet en rest med följande formel

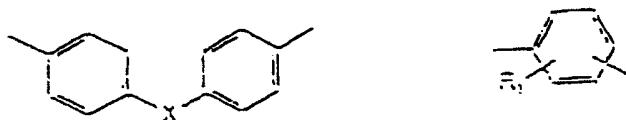


- 10 R₁ betecknar väte eller en substituerad eller icke-substituerad C₁₋₁₂-alkylgrupp, C₂₋₁₂-alkenylgrupp, C₅₋₁₂-cykloalkyl, C₆₋₁₂-aryl eller C₇₋₁₂-aralkyl,

R₂ är en difunktionell substituerad eller icke-substituerad C₁₋₁₂-alkylgrupp, C₂₋₁₂-alkenylgrupp, C₅₋₁₂-cykloalkyl, C₆₋₁₂-aryl eller C₇₋₁₂-aralkyl,

R_3 betecknar väte eller en substituerad eller icke-substituerad C_{1-12} -alkylgrupp, C_{2-12} -alkenylgrupp, C_{5-12} -cykloalkyl, C_{6-12} -aryl eller C_{7-12} -aralkyl,

R_4 är en substituerad eller icke-substituerad C_{6-12} -aryl, såsom



varvid X är $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$, och n är ett heltal $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$.

10 4. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att nämnda makromonomerer och additionspolymerer är i viktförhållandet 10:90 - 90:10 %, företrädesvis 30:70 - 70:30 %.

15 5. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att nämnda flytande blandning dessutom omfattar ett reaktivt utspädningsmedel, som är trietylenglykolbismetakrylat, dietylenglykolbismetakrylat, dioxolanbismetakrylat, vinyl-, vinylen- eller vinylidenakrylat- eller metakrylatsubstituerade spiro-ortoestrar, spiro-ortokarbonater eller bicyklo-ortoestrar, etoxylerad (2,2-bis-[p-(2-hydroxi-3-metakryloxipropoxi)-fenyl]-propan] (bis-GMA), och det finns i en halt av 5 - 50 vikt-%.

25 6. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att nämnda flytande blandning dessutom omfattar di- eller polyepoxid, som är bisfenol-A-diglycidyleter, bisfenol-F-diglycidyleter, novolakepoxider, N,N,N',N' -tetraglycidyldiaminodifenylmetan eller diglycidylester av Δ^3 -tetrahydroftalsyra.

30

7. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att nämnda flytande blandning dessutom omfattar

- primärt monoamin, som är bensylamin, 1-
5 adamantanamin, α -fenetylamin eller etanolamin,

- disekundärt diamin, som är N,N'-dibensyletylendiamin, N,N'-dimetyletylendiamin, N,N'-dibensyl-3,6-dioxaoktandiamin-1,8, N,N'-dibensyl-5-oxanonandiamin-1,9, N,N'-dibensyl-(2,2,4)/(2,4,4)-trimetylhexametylendiamin,
10 eller

- polyamin, som är N,N-dipropylentriamin, tripropylentetramin, isoforondiamin, (2,2,4)/(2,4,4)-trimetylhexametylendiamin-1,6, (3(4), 8(9)-bis(aminometyl)tricyklo-5.2.1.0^{2,6}-dekan eller O,O'-bisamino(polypropylenglykol).

15 8. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att nämnda diisocyanat är toluendiisocyanat, hexametylendiisocyanat, 2,2,4-(2,4,4)-trimetylhexametylendiisocyanat, isoforondiisocyanat eller 4,4'-difenylmetandiisocyanat.

20 9. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att nämnda dikarboxylsyra är en substituerad eller icke-substituerad alifatisk, aralfatisk, cykloalifatisk (bi- och tricyklisk) och/eller aromatisk dikarboxylsyra, såsom
25 bärnstenssyra, adipinsyra, hexahydroftalsyra, ftalsyra eller tereftalsyra.

10. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att nämnda dikarboxylsyraanhydrid är en substituerad eller
30 icke-substituerad alifatisk, aralfatisk, cykloalifatisk (bi- och tricyklisk) och/eller aromatisk dikarboxylsyraanhydrid, såsom bärnstenssyraanhydrid, metylbärnstenssyraanhydrid, hexahydroftalsyraanhydrid, diklormaleinsyraanhydrid, tetrahydroftalsyraanhydrid, ftalsyra- eller 3,4,5,6-

tetraklor-7,7-difluor-3,6-endometyilentetrahydroftalsyraanhydrid.

11. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att
5 nämnda fenol är substituerad eller icke-substituerad fenol, såsom fenol, resorsinol, hydrokinon, 2,2-bis(4-hydroxifenyl)propan eller 4,4'-dihydroxisulfon.

12. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att
10 nämnda ditiol är substituerad eller icke-substituerad alifatisk, aralfatisk, cykloalifatisk (bi- och tricyklisk) och/eller aromatisk ditiol, såsom tiokol, 1,8-dimerkapto-3,6-dioxaoktan, 1,7-dimerkapto-3,5-dioxaheptan, 1,9-dimerkapto-5-oxanonan, 1,14-dimerkapto-5,10-dioxatetradekan, merkap-
15 tosyra-1,4-butandiolester eller 4,4'-oxiditiofenol.

13. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att ytterligare föreningar tillsätts, vilka polyadditioneras med di- och polyepoxider, i synnerhet cyanursyra, melamin- och
20 urea-formaldehydhartser, amider, di- och polyisocyanater eller oorganiska syror, såsom fosforsyra eller fosfonsyra.

14. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att
25 nämnda flytande blandning dessutom omfattar en fotoinitiatör, som är en bensoinmetyleter, bensilketal, kamferkinon eller acylfosfinoxider och dess andel är 0,1 - 3 vikt-%.

15. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att
30 nämnda flytande blandning dessutom omfattar en termisk initiatör, som är azobisisobutyronitril eller dibensoylperoxid som en andel av 0,1 - 3 vikt-% eller som är ett redoxinitiatorsystem.

16. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att man polymeriserar fotokemiskt under en tid av 10 - 300 sekunder,

varvid bindningen är snabb, varefter termisk polymerisering utförs i temperaturintervallet 20 - 200 °C under en tid av 0,5 - 40 timmar.

17. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att man polymeriserar i två termiskt inledda steg, varvid den första polymeriseringen utförs vid 35 - 130 °C under en tid av 10 - 600 sekunder och den andra polymeriseringen utförs vid 20 - 200 °C under en tid av 0,5 - 40 timmar.

18. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att nämnda flytande blandning dessutom omfattar utdrygningsmedelspartiklar, som är barium-alumosilikatglas, xerogel, La_2O_3 , ZrO_2 , BiPO_4 , CaWO_4 , BaWO_4 , SrF_2 , Bi_2O_3 eller en organisk polymer.

19. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att kompositionen innehåller färgpigment.

20. Förfarande för framställning av en polymerkomposition enligt patentkrav 1, kännetecknat av att nämnda flytande blandning erhålls från ett tvådelat system, som omfattar två pastor, som måste dopas före användning, varvid den första pastan omfattar minst en nämnd makromonomer, ett reaktivt lösningsmedel, di- eller polyepoxi eller di- eller polyisocyanat och en polymeriseringssinitiator, och den andra pastan omfattar på motsvarande sätt minst en nämnd makromonomer, ett reaktivt lösningsmedel, en koinitiator, amin eller dikarboxylsyra, dikarboxylsyraanhydrid, difenol eller ditiol.

21. Polymerkomposition, som har erhållits med förfarandet enligt patentkrav 1.

22. Löständer som framställts av polymeren enligt patentkrav 21.