



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 309610

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 G 59/00, C 08 F 8/00, A 61 K 6/08,
A 61 C 13/08

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19951494	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1995.04.20	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1995.04.20	(30) Prioritet	1994.04.22, US, 231535
(41) Alm. tilgj.	1995.10.23		
(45) Meddelt dato	2001.02.26		
(71) Patenthaver	Dentsply GmbH, Postfach 10 10 74, D-63264 Dreieich, DE		
(72) Oppfinner	Joachim E. Klee, Radolfzell, DE Walter Leube, Freiburg, DE		
(74) Fullmektig	Bryns Zacco AS, 0106 Oslo		

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av en polymersammensetning, polymersammensetningen, anvendelse av denne for fremstilling av et dentalt polymerprodukt, samt et sett av deler for gjennomføring av fremgangsmåten**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for fremstilling av en polymersammensetning som inneholder friradikal/fotokjemisk og termisk herding av epoksid-metakrylat og/eller isocyanat-metakrylatadhesiver i videste betydning, dentale/medisinske adhesiver og dentale innsetninger. Videre kan herdingen av epoksid-metakrylat og/eller isocyanat-metakrylatadhesivene bli anvendt innenfor den optiske industrien, i optoelektronikk og mikroelektronikk, f.eks. for adhesjon av kompliserte optiske komponenter i kombinasjon glass/glass, glass/metall. Det fordelaktige er liten krymping under polymerisasjon og gode mekaniske egenskaper i kombinasjon med mulighet for trinnvis eller en-trinns polymerisasjon.

Oppfinnelsen angår en polymersammensetning eller et sett av deler for fremstilling av en polymersammensetning, en fremgangsmåte for fremstilling av nevnte polymersammensetning og anvendelse av polymersammensetningen for fremstilling av en kunstig tann.

Dentalfyllmaterialer består hovedsakelig av flytende polymeriserbare organiske monomerer og/eller polymerer, reaktive fortynningsmidler, polymeriseringsinitiatorer, stabilisatorer og fyllstoffer.

Disse komposittmaterialene har gode mekaniske egenskaper slik som høye bøyingsstyrker, høye trykkfastheter og hardhet. Videre er de polerbare og det er mulig å justere fargen. De mest brukte monomerene er estere av metakrylater og høyere multifunksjonelle alkoholer eller isocyanater slik som bismetakrylat eller bisfenol-A diglycidyleter, uretanbismetakrylater.

En av de viktigste ulempene ved å anvende kompositter som dentalfyllingsmaterialer er den relativt høye krympingen av organiske monomerer under polymerisasjon. Krympingen forårsaker den velkjente effekten ved kontraksjonsspalter og etterfølgende sprekker. Vanlige dentale kompositter viser en krymping på 2,5 opp til 4,0 volum-%.

Det er velkjent at krympingen avhenger direkte av molekylvekt til de polymeriserbare organiske monomerene. På den annen side blir økende molekylvekter av monomerene kombinert med en økende viskositet i harpiksen. Derfor er reaktive fortynningsmidler slik som oligoetylenglykoldimetakrylater nødvendige for å oppnå en lavere viskositet og mulighet for å inkorporere den ønskede mengden fyllstoff. Imidlertid viser de reaktive fortynningsmidlene en relativt høy krymping i seg selv, for eksempel 12,89 volum-% for ren trietylenglykoldimetakrylat.

Konvensjonelt anvendte kompositter viser videre en relativt lav selvaddisjon til tenner, metaller og keramer. I tallrike eksperimenter som anvender epoksidpolymerer og metakrylater for fremstilling av IPN (interpenetrerende polymer nettverk) (J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem 30 (1992) 1941, J. Appl. Chrom. 24 (1991) 692, Polym. 31 (1990) 2066), ble mangefase-systemer oppnådd som hadde utilstrekkelige mekaniske, termiske og optiske egenskaper eller resulterte i mikrofase-separerte polymerer (Acta Polymerica 38 (1987) 547 og D 226731) med utilstrekkelig adhesjon til tenner og keramer.

Det er derfor et mål med oppfinnelsen å skaffe tilveie en fremgangsmåte og sammensetning for fremstilling av en polymersammensetning for dentale formål som utviser lav krymping og høy selvadhesjon til keramer og metaller.

Målene blir nådd ved en fremgangsmåte for fremstilling av en polymersammensetning, kjennetegnet ved at den omfatter trinnene

20

A fremstilling av en flytende blanding av

- (i) minst en makromonomer valgt fra gruppen bestående av epoksidaminmakromonomer, epoksid-fenolmakromonomer og epoksid-karboksylyremakromonomer, hvor nevnte makromonomer har minst to dobbeltbindinger,
- (ii) minst en polyaddisjonskomponent som har minst to deler som har evne til addisjonsreaksjon valgt fra gruppen bestående av epoksid eller isocyanatdeler og
- (iii) en H-aktiv komponent som har minst to HX-rester valgt fra gruppen bestående av -OH, -COOH, -NH₂, -NH-, -SH;

30

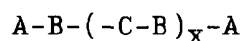
B polymerisering av nevnte makromonomer (i); og

C utsettelse av nevnte polyaddisjonskomponent (ii) og nevnte H-aktive komponent (iii) for en polyaddisjonsreaksjon ved omkring 37°C, hvorved trinnene B og C blir gjennomført

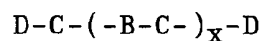
35

enten samtidig eller etter hverandre, kjennetegnet ved at en enkelt-fase polymersammensetning med et interpenetrerende nettverk med en enkel glass overgangstemperatur fremstilles fra 1 til 99 mol-% av nevnte makromonomer (i) polymerisert i trinn B, hvorved nevnte makromonomer har en molekylvekt på minst 600 og inneholder minst en strukturenhet som er av samme type som en gjentakende enhet produsert ved polyaddisjonen av (ii) og (iii) i nærvær av 0,1 til 5 vekt-% av en polymerisasjonsinitiator.

Makromonomerene har fortrinnsvis en generell formel I eller II:



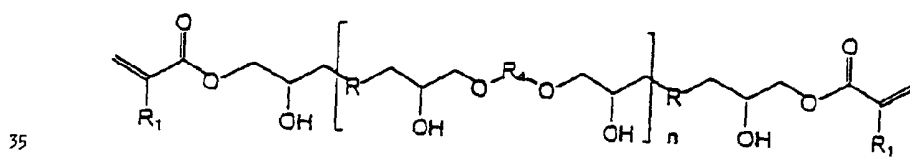
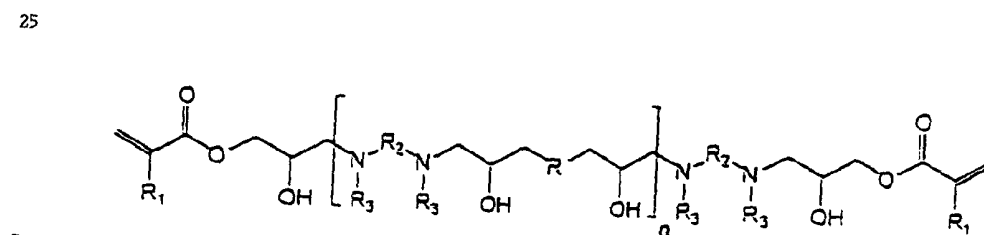
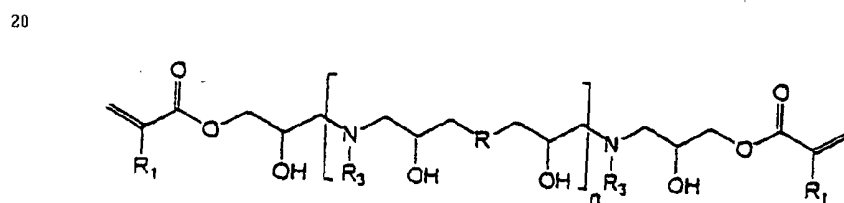
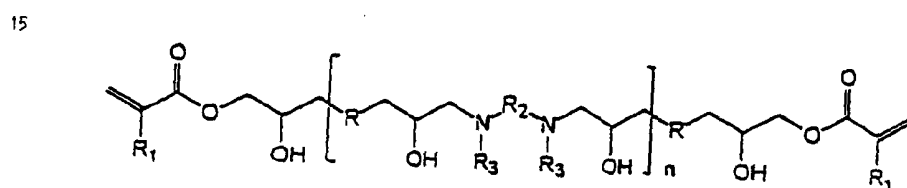
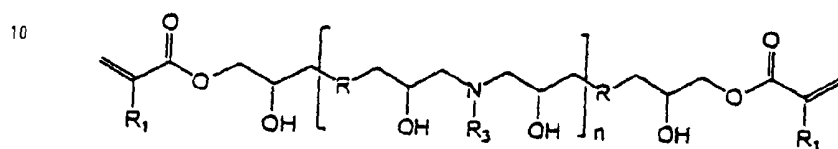
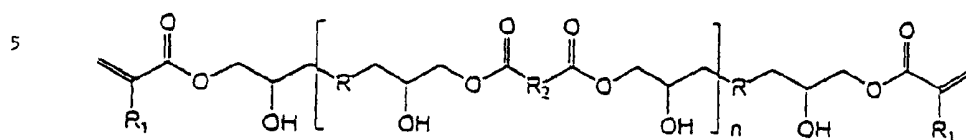
I



II

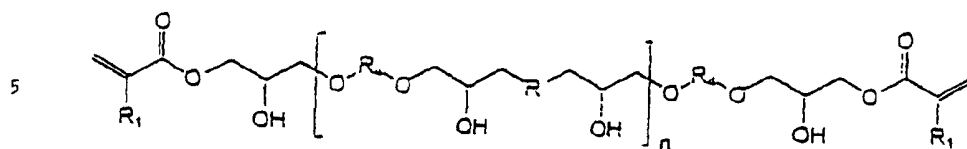
der A og D er umettete deler, B er en del som har opphav fra et diepoksid eller et diisocyanat og C er en HX-rest valgt fra gruppen bestående av -OH, -COOH, -NH₂, -NH-, -SH.

Makromonomerene I og II er fortrinnsvis α,ω -terminerte poly(epoksid-karbonsyrlsyre) makromonomerer med formlene M-1, M-8 og M-9, α,ω -terminerte poly(epoksidamin) makromonomerer med formlene M-2 til M-5, M-10 og M-11 eller α,ω -terminerte poly(epoksidfenol) makromonomerer med formlene M-6, M-7 og M-12, de er beskrevet i følgende litteratur (J. Klee, H.-H. Hörhold, H. Schütz, Acta Polym. 42 (1991) 17-20; J. Klee et al. Polym. Bull. 27 (1992) 511-517) og i patentlitteraturen (DD 277 689, DD 279 667, DE-P 42 17 761.8). De er kjennetegnet ved strukturene M-1 til M-12:

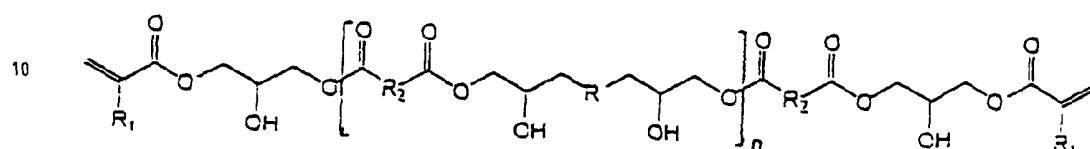


35

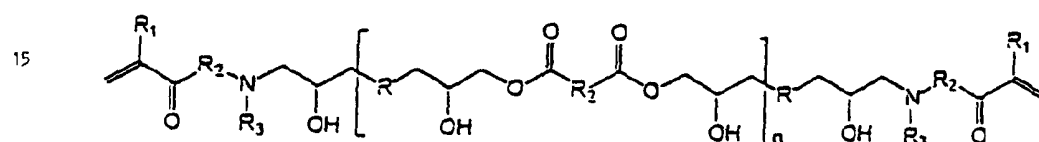
M-6



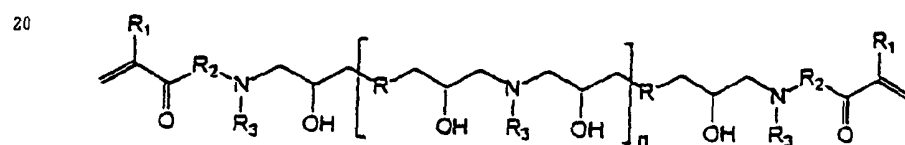
M-7



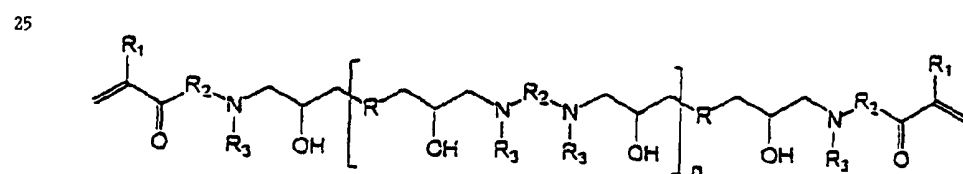
M-8



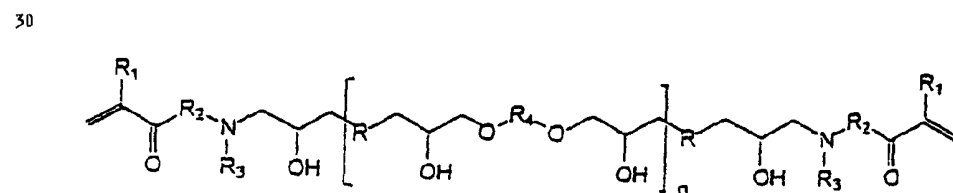
M-9



M-10



M-11

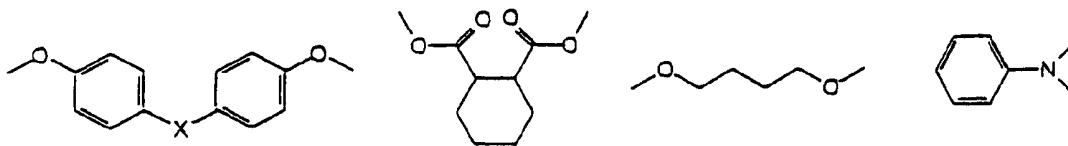


M-12

der

R er en rest avledet fra et diepoksid, særlig en rest med følgende formel

5



10

hvor X er $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$

R_1 betegner hydrogen eller en substituert eller usubstituert C_1 til C_{12} alkylgruppe eller en oksyalkylgruppe, C_2 til C_{12} alkenylgruppe, C_5 til C_{12} cykloalkyl, C_6 til C_{12} aryl eller C_7 til C_{12} aralkyl,

15

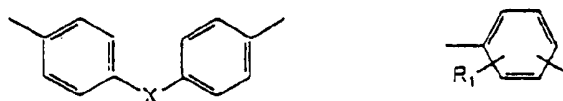
R_2 er en difunksjonell substituert eller usubstituert C_1 til C_{12} alkylgruppe, C_2 til C_{12} alkenylgruppe, C_5 til C_{12} cykloalkyl, C_6 til C_{12} aryl eller C_7 til C_{12} aralkyl,

20

R_3 betegner hydrogen eller en substituert eller usubstituert C_1 til C_{12} alkylgruppe, C_2 til C_{12} alkenylgruppe, C_5 til C_{12} cykloalkyl, C_6 til C_{12} aryl eller C_7 til C_{12} aralkyl,

R_4 er en substituert eller usubstituert C_6 til C_{12} aryl, slik som

25



30

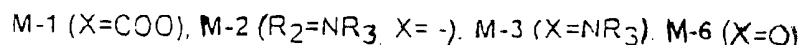
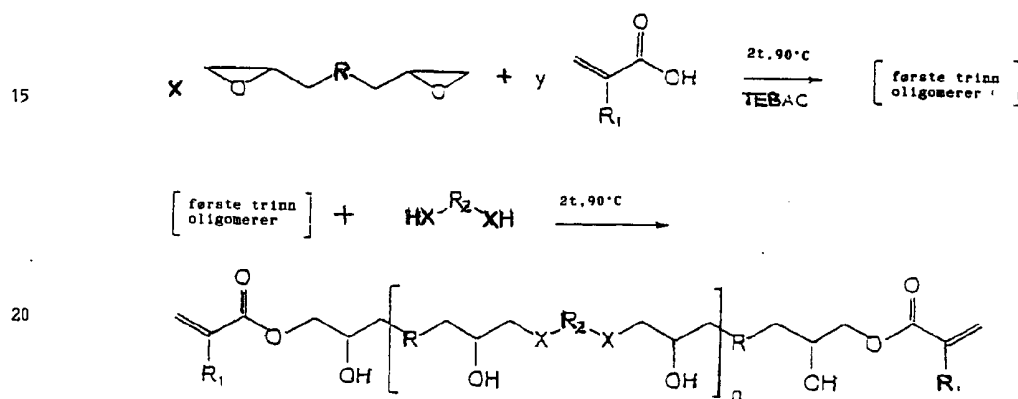
hvorved X er $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$

og n er et heltall $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$.

35

Makromonomerene M-1, M-2, M-3, M-6 blir syntetisert i to trinn. Først ved reaksjon av overskudd bisfenol-A glycidyleter DGEBA, bisfenol-F diglycidyleter DGEBF, butandioldiglycidyleter BDODGE, tetrahydrotereftalsyrediglycidyleter eller

diglycidylanilin og metakrylsyre MAA ($x > 2y$) blir en oligomer-
 blanding oppnådd. Denne blandingen inneholder bismetakrylat
 av DGEBA (bis-GMA, $n = 0$) sammen med mono-GMA og ureagert
 DGEBA som blir styrt av epoksid-komonomerforholdet. Dannelsen
 5 av makromonomerer følger i en annen reaksjon av DGEBA og
 mono-GMA, henholdsvis med primære monoaminer til M-2,
 disekundære diaminer til M-3 (J. Klee et al. Polym. Bull. 27
 (1992) 511-517, DD 279667), karboksylsyrer til M-1 (DE
 4217761.8) eller bifenoler til M-6 (J.E. Klee et al., Acta
 10 Polym. 44 (1993) 163).

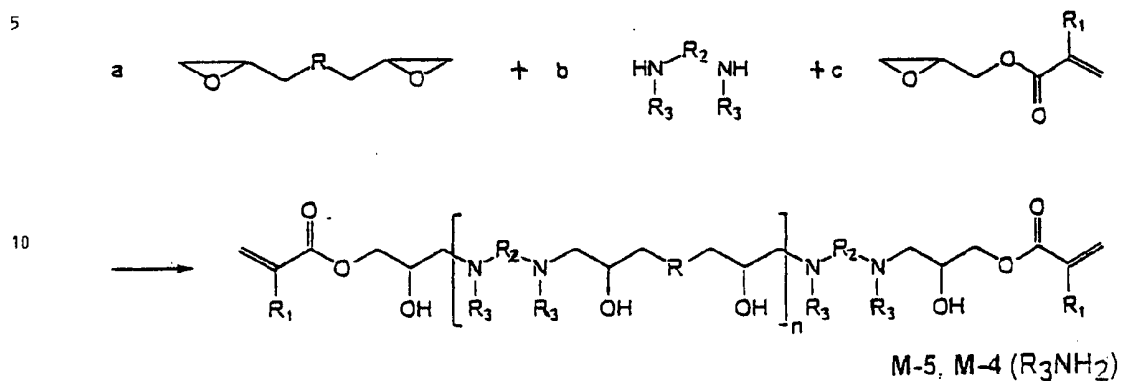


25

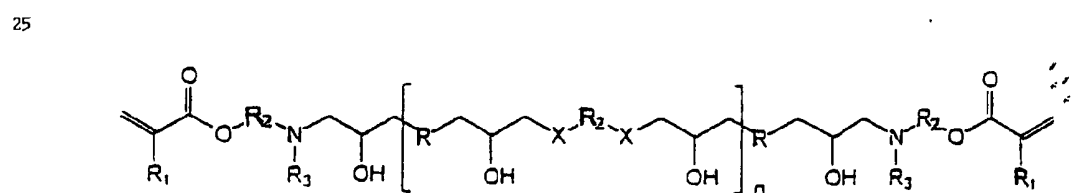
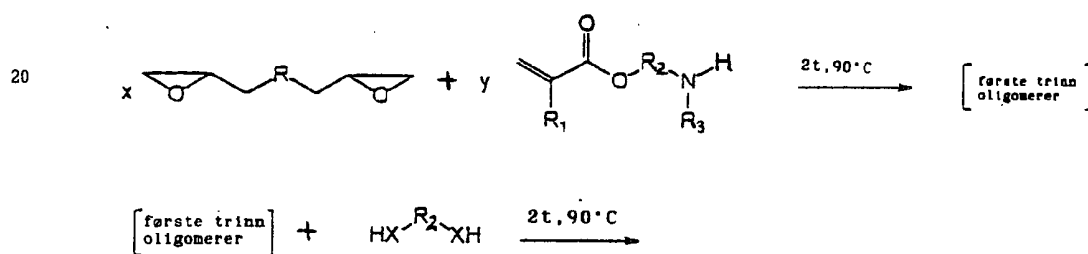
Under epoksidringkløyving av karboksylsyrer blir en mengde på
 tilnærmet 20% epoksidgrupper åpnet til tilsvarende primær-
 alkoholer. Som en konsekvens inneholder makromonomerene M-1,
 30 M-2, M-3 og M-6 begge typer molekyler som har primære
 og/eller sekundære alkoholenheter.

Makromonomerene M-4 og M-5 blir fremstilt i en- eller to-
 trinns reaksjoner av diepoksider, primære monoaminer eller
 disekundære diaminer og 2,3-epoksypropyl-metakrylat ved å
 35 anvende amin i overskudd og et molforhold $a < b$, og $2c + a = b$.
 Makromonomerene M-4 og M-5 blir også oppnådd ved termi-

neringsreaksjon av α,ω -aminoterminerte prepolymerer med 2,3-epoksypropylmetakrylat (DD 277689, J. Klee, H.-H. Hörhold, H. Schütz, Acta Polym. 42 (1991) 17-20).



15 I stedet for aminer ble det også anvendt bisfenoler eller dikarboksylysyrer for å fremstille makromonomerene henholdsvis M-7 og M-8.

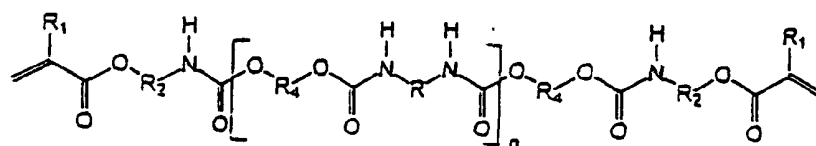


M-9 ($X=COO$), M-10 ($R_2=NR_3$, $X=-$), M-11 ($X=NR_3$), M-12 ($X=O$)

35 Makromonomerer M-9 til M-12 blir fremstilt ved en- eller to-trinns reaksjoner av diepoksider, primære monoaminer, disekundære diaminer, dikarboksylysyrer eller fenoler og aminoalkylmetakrylater.

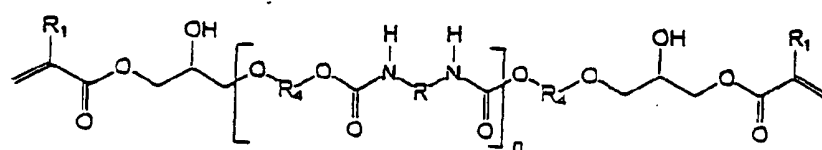
Polymersammensetningen omfatter α,ω -terminerte poly(uretan)-makromonomerer, α,ω -terminerte poly(urea)makromonomerer eller α,ω -terminerte poly(tiouretan)makromonomerer med følgende formler M-13 til M-24 som er polymeriserbare i en blanding med di- eller polyepoksider og/eller di- eller polyisocyanater og polyaminer og/eller primære monoaminer og/eller disekundære diaminer eller dikarboksylsyrer, dikarboksylsyreanhydrider, difenoler eller ditioler:

10



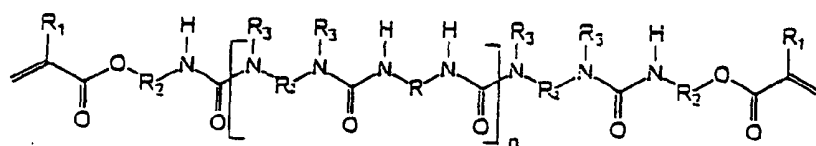
M-13

15



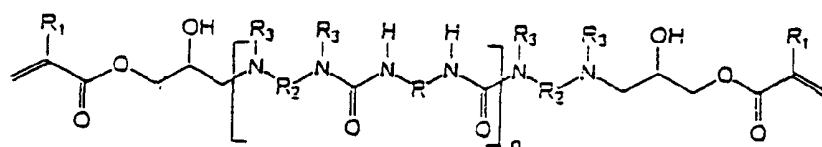
M-14

20



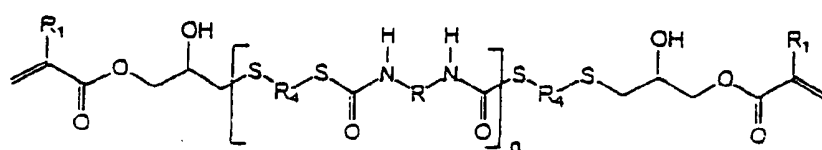
M-15

25



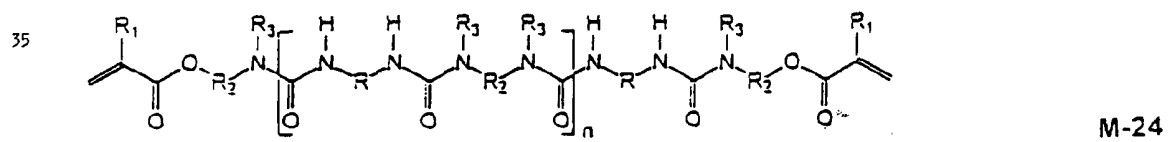
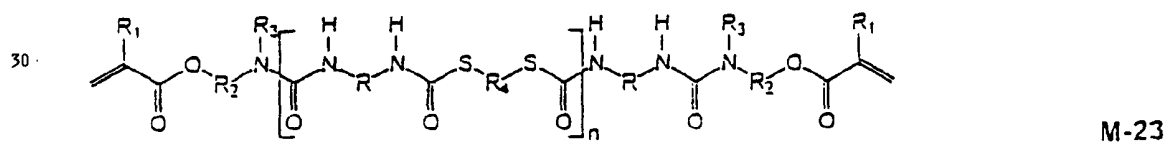
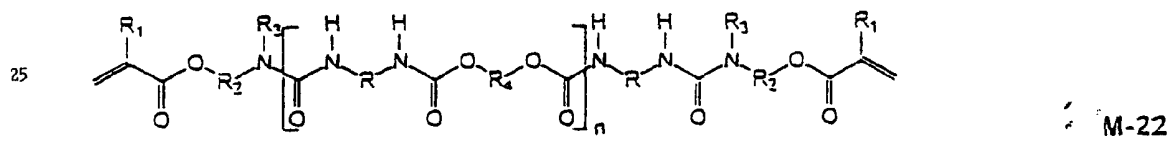
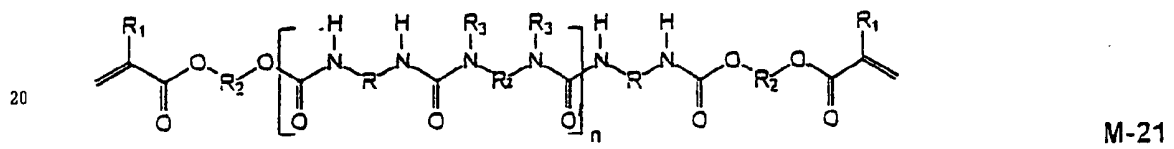
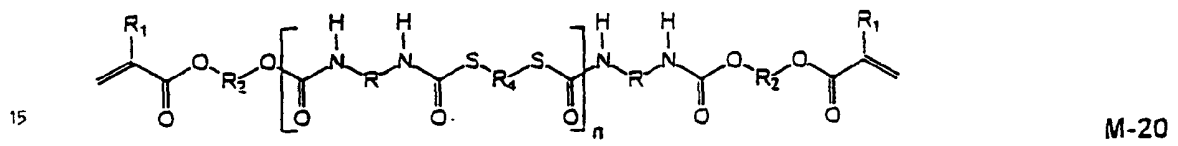
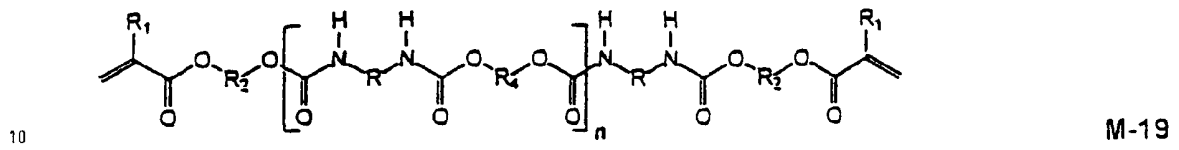
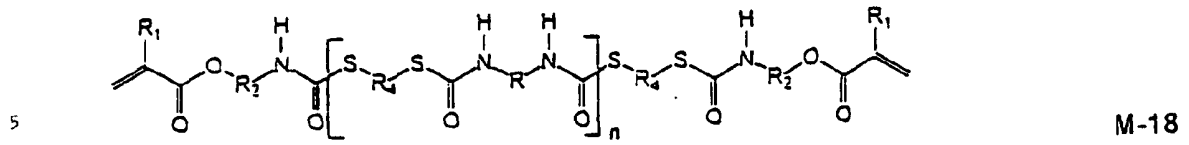
M-16

30



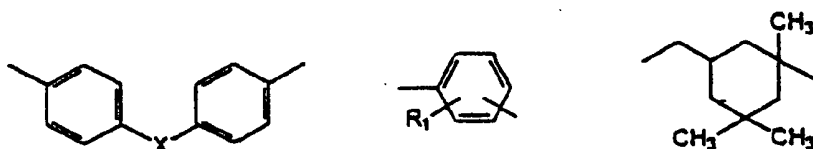
M-17

35



R er en rest avledet fra et diisocyanat, særlig en rest med følgende formel

5



10

R₁ betegner hydrogen eller en substituert eller usubstituert C₁ til C₁₂ alkylgruppe, C₂ til C₁₂ alkenylgruppe, C₅ til C₁₂ cykloalkyl, C₆ til C₁₂ aryl eller C₇ til C₁₂ aralkyl,

15

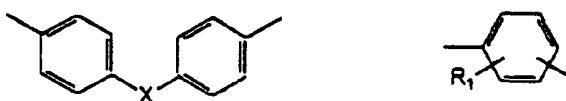
R₂ er en difunksjonell substituert eller usubstituert C₁ til C₁₂ alkylgruppe, C₂ til C₁₂ alkenylgruppe, C₅ til C₁₂ cykloalkyl, C₆ til C₁₂ aryl eller C₇ til C₁₂ aralkyl,

R₃ betegner hydrogen eller en substituert eller usubstituert C₁ til C₁₂ alkylgruppe, C₂ til C₁₂ alkenylgruppe, C₅ til C₁₂ cykloalkyl, C₆ til C₁₂ aryl eller C₇ til C₁₂ aralkyl,

20

R₄ er en substituert eller usubstituert C₆ til C₁₂ aryl, slik som

25



hvorved X er C(CH₃)₂, -CH₂-, -O-, -S-, -CO-, -SO₂-

og n er et helt tall n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8.

30

Det er mulig å anvende polymersammensetningen som en endels sammensetning eller som to-dels sammensetning. En to-dels sammensetning som blir blandet umiddelbart før anvendelse inneholder f.eks. følgende substanser i delene A og

35

B:

del A: makromonomer, reaktivt fortynningsmiddel, di- eller polyepoksid eller di- eller polyisocyanat og polymeriseringsinitiator

5 del B: makromonomer, reaktivt fortynningsmiddel, koinitiator og amin eller dikarboksylsyre, dikarboksylsyreanhydrid, difenol, eller ditiol henholdsvis.

10 Sammensetningen inneholder 1 til 99 mol-% av en makromonomer relativt til nevnte monomerer, fortrinnsvis 10 til 90 mol-% av en makromonomer relativt til nevnte monomerer, mest å foretrekke 30 til 70 mol-% av en makromonomer relativt til nevnte monomerer.

15 De fremstilte adhesiver, adhesivsementer og kompositter er polymeriserbare i to forskjellige polymerisasjonsreaksjoner, nemlig i en fri-radikal/fotokjemisk og en termisk polymerisasjonsreaksjon som kan kjøres etterpå eller samtidig. I begge tilfeller ble interpenetrerende nettverk eller halv-IPN
20 fremstilt avhengig av den anvendte komonomer for addisjonsreaksjon, nemlig dersom polyaminer, primære monoaminer, disekundære diaminer eller dikarboksylsyrer, dikarboksylsyreanhydrid, difenoler eller ditioler ble anvendt for epoksidaddisjonspolymerisasjon. Metakrylatnetteverk og epoksidnett-
25 verk og lineære polymerer er kompatible. Polymersammensetningene ifølge oppfinnelsen utviser fordelaktig mekaniske egenskaper og en liten krymping under polymerisasjon.

30 Polymersammensetningene ifølge oppfinnelsen kan inneholde reaktive fortynningsmidler slik som dietylenglykoldimetakrylat, trietylenglykoldimetakrylat, polypropylenglykoldimetakrylat, metakrylat, metakrylatsubstituert spiroorto-
estere, glyserintrimetakrylat, furfurylmetakrylat, uretandi-
metakrylat, Bis-GMA i et innhold på 5 til 50 vekt-%.

35

Polymersammensetningene ifølge oppfinnelsen kan inneholde

stabilisatorer som hydroquinon eller 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol.

5 Polymersammensetningene ifølge oppfinnelsen kan omfatte redox-initiatorsystemer som azobisisobutyronitril, dibenzoylperoksid/amin, Cu-acetylacetonat/Li-sulfinat, trialkylboraner eller fotoinitiatorer slik som benzoinmetyleter, benzilketal, kamferquinon eller acylfosfinoksider i innhold fra 0,1 til 3 vekt-%.

10 Når man anvender polymersammensetningene i oppfinnelsen som kompositt, kan fyllstoffet bli blandet i epoksid/makromonomer eller isocyanat/makromonomermatriks. Som fyllstoffer ble det anvendt uorganiske glass slik som barium-alumosilikatglass, 15 silikageler, xerogeler eller uorganiske forbindelser slik som La_2O_3 , ZrO_2 , BiPO_4 , CaWO_4 , BaWO_4 , SrF_2 , Bi_2O_3 eller organiske fyllstoffer som brudte organiske polymerer.

20 Polymersammensetningene ifølge oppfinnelsen medfører interessante mekaniske egenskaper slik som høy bøyings- og strekkfasthetsstyrke, lav ekspansjon, god adhesjon til metall, glass og keramer, lav krymping og en høy radioopasitet mellom $R_0 = 2$ og 10 mm/mm Al avhengig av egenskapene til fyllstoffet som ble anvendt.

25 Når man anvender det doble herdematerialet ifølge oppfinnelsen som adhesiv, er viskositet og adhesjonsegenskaper til materialet justerbart gjennom evaluering av makromonomeren og kjedelengden til disse. I mange tilfeller er 30 reaktive fortynningsmidler nødvendig for anvendelse av materialene ifølge oppfinnelsen.

Oppfinnelsen vedrører også et sett av deler for å gjennomføre fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kjennetegnet ved at det 35 omfatter komponentene:

- (i) minst en makromonomer valgt fra gruppen bestående av epoksidaminmakromonomer, epoksidfenolmakromonomer og epoksidkarboksylsyremakromonomer, hvor nevnte makromonomer har minst to dobbeltbindinger,
- 5 (ii) minst en polyaddisjonskomponent som har minst to deler som har evne til addisjonsreaksjon valgt fra gruppen som bestående av epoksid eller isocyanatdeler og
- 10 (iii) en H-aktiv komponent som har minst to HX-rester valgt fra gruppen som består av -OH, -COOH, -NH₂, -NH-, -SH.

Videre vedrører oppfinnelsen en polymersammensetning som kan oppnås ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

15 Foreliggende oppfinnelse angår også anvendelsen av en slik polymersammensetning for fremstilling av en kunstig tann.

Referanseeksempel 1

20 Fremstilling av makromonomer M-2 (n=1, R= -OC₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄O-, R₁= CH₃-, R₃= C₆H₄COOC₄H₉)

25 20,000 g (58,75 mmol) bisfenol-A diglycidyleter, 5,058 g (58,75 mmol) metakrylsyre, 0,253 g trietylbenzylammonium-klorid, 0,194 g 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol (BHT), 7,747 g trietyllenglykoldimetakrylat og 5,677 g (29,38 mmol) p-aminobenzobutylester ble blandet og reagert i 16 timer ved 80°C. I IR-spektrum av makromonomeren ble det ikke funnet absorpsjon

30 av epoksidgrupper ved 915 cm⁻¹.

Referanseeksempel 2

35 Fremstilling av makromonomer M-3 (n=1, R= -OC₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄O-, R₁= CH₃-, R₂= -(CH₂)₄O(CH₂)₄-, R₃= C₆H₅CH₂-)

150,000 g (0,441 mol) bisfenol-A diglycidyleter, 37,935 g (0,441 mol) metakrylsyre, 2,000 g trietylbenzylammoniumklorid, 1,115 g 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol (BHT) og 111,695 etoksyleret Bis-GMA ble homogent blandet under langsom oppvarming. Blandingen ble holdt i 2 timer ved 90°C. Etter denne tidsperiode ble 75,020 g (0,221 mol) N,N'-dibenzyl-5-oksanonandiamin-1,9 tilsatt blandingen under omrøring og ble holdt i ytterligere 2 timer ved 90°C. Den oppnådde metakrylatterminerte makromonomen er oppløselig i organiske oppløsningsmidler slik som kloroform, DMF og THF. I IR-spektrum ble det ikke observert noe absorpsjon av epoksidgrupper ved 915 og 3050 cm⁻¹. En ny absorpsjon av estergruppene ble funnet ved 1720 cm⁻¹.

15 Referanseeksempel 3

Fremstilling av makromonomer M-5 (n=1, R= -OC₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄O-, R₁= CH₃-, R₂= -(CH₂)₄O(CH₂)₄-, R₃= C₆H₅CH₂-)

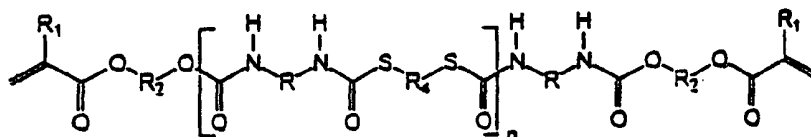
20 20,000 g (58,75 mmol) bisfenol-A diglycidyleter og 40,012 g (117,50 mmol) N,N'-dibenzyl-5-oksanonandiamin-1,9 ble homogent blandet under langsom oppvarming. Blandingen ble holdt i 2 timer ved 90°C. Etter denne tidsperiode ble 16,707 g (117,50 mmol) 2,3-epsoksypropylmetakrylat tilsatt blandingen under omrøring og den ble holdt i ytterligere 2 timer ved 90°C. Den oppnådde metakrylatterminerte makromonomen er oppløselig i organiske oppløsningsmidler slik som kloroform, DMF og THF. I IR-spektrum ble det ikke observert noe absorpsjon av epoksidgrupper ved 915 og 3050 cm⁻¹.

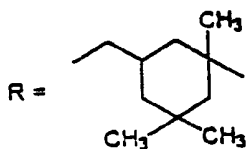
30

Referanseeksempel 4

Fremstilling av makromonomer M-21 (n=1, R₁= CH₃-, R₂= -CH₂CH₂-, R₄= -(CH₂)₂O(CH₂)₂O(CH₂)₂-)

35





M-21

15,000 g (67,790 mmol) isoforondiisocyanat, 6,179 g (33,895 mmol) 1,8-dimerkapto-3,6-dioksaoktan, 8,822 g (67,790 mmol) hydroksyetylmetakrylat og 0,060 g BHT ble homogent blandet og reagent i 8 timer ved 45°C. Den oppnådde makromonomeren viser ikke absorpsjon av isocyanatgruppen ved 2200 cm⁻¹ i IR-spektrum.

Eksempel 1-5

3,0 g (15,4 mmol) 3(4), 8(9)-Bis(aminometyl)tricyklo-5.2.1.0.2,6-dekan TCD og 10,5 g (30,8 mmol) 2,2-Bis[4-(2,3-epoksypropoksy)fenyl]propan DGEBA ble blandet og ga epoksidaminaddisjonspolymeren AP. Forskjellige mengder (se tabell 1) av makromonomer M-5 (n=0, R= -OC₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄O-, R₁= CH₃-, R₂= -(CH₂)₄O(CH₂)₄-, R₃= C₆H₅CH₂) N,N'-dibenzyl-N,N'-bis-(2-hydroksy-3-metakryloyloksypropyl)-5-oksanonandiamin-1,9 og 0,5% fotoinitiator IRGACURE 651 (Ciba Geigy) ble tilsatt og delene ble grundig blandet. For å fjerne gassbobler ble blandingen eksponert til vakuum av en oljepumpe og deretter fylt i former for å fremstille testprøver for dynamisk analyse (DMA). Metakrylatgrupper ble polymerisert ved eksponering til UV-lys av en stroboskop UV-lampe i 6 minutter. Da var prøvene allerede stive nok til å bli frigjort fra formen. Polymerisasjon av epoksid med amin ble deretter fullført for lagring over natten ved 85°C.

Glasstransisjonstemperaturer av resulterende materialer ble bestemt ved differensiell scanning kalorimetri (DSC) og maksimum av tan δ i DMA. Resultatene er vist i tabell 1. Bare en glasstransisjon fremkommer. Under scanning elektron-

mikroskopfase-separasjon blir ikke noe funnet (resolusjon 500 nm).

Tabell 1:

5 Sammensetning og glasstemperaturer av IPN og homopolymerer av M-5 og AP

Eksempel	Opprinnelig innveid mengde av						Forhold av M-5/AP	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
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
AP	10,50	30,84	3,00	15,42	-	-	0/100	154	156

20 Eksempel 6 (en-pastasystem)

3,000 g av makromonomer M-2 fra referanseeksempel 1 og 1,142 g (3,35 mmol) bisfenol-A diglycidyleter, 1,142 g (3,35 mmol) N,N'-dibenzyl-5-oksanondiamin-1,9 og 0,02 g kamferquinon ble homogent blandet og polymerisert som beskrevet i eksempe-
 25 1-5. Krypning av fotokjemisk polymerisasjon er 0,68 vol-% og termisk addisjonspolymerisasjon er 2,44 vol-%.

30 Eksempel 7 (en-pastasystem)

3,000 g av makromonomer M-2 fra referanseeksempel 1 ble homogent blandet med 1,142 g (3,35 mmol) bisfenol-A diglycidyleter, 0,806 g (3,35 mmol) N,N'-di-benzyletylendiamin og 0,02 g kamferquinon og polymerisert som beskrevet i eksempe-
 35 1-5. Krypning av fotokjemisk polymerisasjon er 0,56 vol-% og termisk addisjonspolymerisasjon er 3,43 vol-%.

Eksempel 8 (en-pastasystem)

3,000 g av makromonomer M-2 fra referanseeksempel 1 ble
homogent blandet med 1,142 g (3,35 mmol) bisfenol-A digly-
cidyleter, 0,176 g (1,34 mmol) N,N'-dipropylentriamin og
5 0,02 g kamferquinon og polymerisert som beskrevet i eksempel
1-5. En kryping på $dV = 3,5\%$, $dV = 1,8\%$ ble målt og dette er
forårsaket av det fotokjemiske trinnet og $dV = 1,7\%$ som
forårsaket av termisk epoksid-amin addisjon.

10

Eksempel 9 (to-pastasystem)Del A)

2,000 g av makromonomer M-2 fra referanseeksempel 1 ble
15 homogent blandet med 4,346 g (3,35 mmol) Araldit-F, 0,054 g
dibenzoylperoksid 19,500 g av en blanding $\text{CaWO}_4/\text{ZrO}_2$ (4:1) og
0,100 g aerosil

Del B)

20 2,000 g makromonomer M-2 fra referanseeksempel 1 ble homogent
blandet med 1,086 g (5,59 mmol) 3(4), 8(9)-bis(aminometyl)-
tricyklo-5.2.1.0. 2,6-decan, 0,054 g N,N-bis(β -hydroksyetyl)-
p-aminobenzosyreetyler, 9,441 g av en blanding $\text{CaWO}_4/\text{ZrO}_2$
(4:1) og 0,100 g aerosil.

25

Delene A og B ble blandet grundig før bruk i et vektforhold
2:1 og polymerisert i 10 minutter ved 37°C . Kryping ble målt
som følger: $dV = 0,99$ vol-% og radio-opasitet $R_0 = 8,3$ mm/mm
Al.

30

Eksempel 10 (to-pastasystem)Del A)

10,000 g av makromonomer M-3 fra referanseeksempel 2 ble
35 homogent blandet med 7,010 g (20,60 mmol) Araldit MY-790,
0,010 g dibenzoylperoksid og 23,000 g barium-alumosilikat-
glass og 0,100 g aerosil.

Del B)

2,000 g makromonomer M-3 fra referanseeksempel 2 ble homogent blandet med 2,001 g (10,30 mmol) 3(4), 8(9)-bis(aminometyl)-tricyklo-5.2.1.0.^{2,6}-decan, 0,015 g N,N-bis(β -hydroksyetyl)-p-aminobenzosyreetyler, 22,000 g barium-alumo-silikatglass og 0,100 g aerosil.

Delene A og B ble grundig blandet før anvendelse i et vektforhold 1:0,706 og polymerisert ved 37°C i 10 minutter. Krympingen ble målt til $dV = 1,55$ vol-%.

Eksempel 11 (to-pastasystem)Del A)

10,000 g av makromonomer M-5 fra referanseeksempel 3 ble homogent blandet med 7,010 g (20,60 mmol) Araldit MY-790 og 0,010 g dibenzoylperoksid.

Del B)

10,000 g makromonomer M-5 fra referanseeksempel 3 ble homogent blandet med 2,001 g (10,30 mmol) 3(4), 8(9)-bis(aminometyl)-tricyklo-5.2.1.0.^{2,6}-decan, 0,015 g N,N-bis(β -hydroksyetyl)-p-aminobenzosyreetyler.

Delene A og B ble grundig blandet før anvendelse i et vektforhold 1:0,707. Første polymerisasjonstrinn forekommer under bestråling ved $\lambda > 365$ nm i 360 sekunder og det andre trinnet som termisk epoksid-aminpolymerisasjon ved 85°C i 16 timer. Følgende verdier ble målt: $T_g = 69^\circ\text{C}$, $\Delta V = 1,75$ vol-%.

Eksempel 12 (en-pastasystem)

8,650 g (7,25 mmol) av makromonomer M-5 fra referanseeksempel 3 ($R = -\text{OC}_5\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, $R_1 = \text{CH}_3-$, $R_2 = -(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{CH}_2)_4-$, $R_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$), 3,707 g trietylenglykoldimetakrylat, 1,35 g

(3,62 mmol) 3(4), 8(9)-bis(aminometyl)-tricyklo-5.2.1.0.2,6-decan, 2,467 g (7,25 mmol) bisfenol-A diglycidyleter, 0,124 g kamferquinon og 0,124 g N,N-bis(β -hydroksyetyl)-p-toluidin ble blandet grundig umiddelbart før bruk. Et tynt lag av denne blandingen ble anbrakt på en kjeramisk tann og polymerisert med synlig lys i 40 sekunder. Deretter ble en kompositt TP.H (De Trey Dentsply) påført dette laget og polymerisert i 40 sekunder. Deretter ble materialet reagert i 24 timer ved 37°C. Etter denne tidsperiode er adhesjon av materialet $7,4 \pm 1,3$ MPa.

Sammenligningseksempel (Acta Polym. 38 (1987)547)

7,000 g (13,66 mmol) Bis-GMA, 3,000 g trietylenglykoldimetakrylat, 5,0960 g (14,97 mmol) bisfenol-A diglycidyleter, 4,917 g (14,97 mmol) N,N'-dibenzyl-3,6-dioksaoktandiamin-1,8 (Acta Polym. 38 (1987) 547 og DD 226731), 0,050 g kamferquinon og 0,0050 g N,N-bis(β -hydroksy-etyl)-p-toluidin ble homogent blandet umiddelbart før bruk. Et tynt lag av denne blandingen ble anbrakt på en kjeramisk tann og polymerisert med synlig lys i 40 sekunder. Deretter ble en kompositt TP.H (De Trey Dentsply) påført dette laget og polymerisert i 40 sekunder. Deretter ble materialet reagert i vann i 24 timer ved 37°C. Etter denne tidsperiode er adhesjon av materialet $4,1 \pm 1,2$ MPa.

Eksempel 13 (to-pastasystem)

5,000 g (7,532 mmol) M-21, 1,373 g (7,532 mmol) 1,8-dimerkapto-3,6-dioksaoktan, 2,564 g (7,532 mmol) bisfenol-A diglycidyleter, 0,089 g kamferquinon og 0,089 g N,N-bis(β -hydroksyetyl)-p-toluidin ble homogent blandet umiddelbart før bruk. Et tynt lag av denne blandingen ble anbrakt på en kjeramisk tann og polymerisert med synlig lys i 40 sekunder. Deretter ble en kompositt TP.H (De Trey Dentsply) påført dette laget og polymerisert i 40 sekunder. Deretter ble

materialet reagert i vann i 24 timer ved 37°C. Etter denne tidsperioden var adhesjon av materialet $6,9 \pm 0,7$ MPa.

5

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av en polymersammensetning,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter trinnene

A fremstilling av en flytende blanding av

(i) minst en makromonomer valgt fra gruppen bestående av
epoksidaminmakromonomer, epoksid-fenolmakromonomer og
10 epoksid-karboksylsyremakromonomer, hvor nevnte
makromonomer har minst to dobbeltbindinger,

(ii) minst en polyaddisjonskomponent som har minst to
deler som har evne til addisjonsreaksjon valgt fra
gruppen bestående av epoksid eller isocyanatdeler og

15 (iii) en H-aktiv komponent som har minst to HX-
rester valgt fra gruppen bestående av -OH, -COOH,
-NH₂, -NH-, -SH;

B polymerisering av nevnte makromonomer (i); og

20

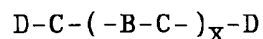
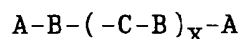
C utsettelse av nevnte polyaddisjonskomponent (ii) og nevnte
H-aktive komponent (iii) for en polyaddisjonsreaksjon ved
omkring 37°C, hvorved trinnene B og C blir gjennomført
enten samtidig eller etter hverandre, kjennetegnet ved at
25 en enkelt-fase polymersammensetning med et inter-
penetrenderende nettverk med en enkel glass overgangs-
temperatur fremstilles fra 1 til 99 mol-% av nevnte makro-
monomer (i) polymerisert i trinn B, hvorved nevnte
makromonomer har en molekylvekt på minst 600 og inneholder
30 minst en strukturenheter som er av samme type som en
gjentakende enhet produsert ved polyaddisjonen av (ii) og
(iii) i nærvær av 0,1 til 5 vekt-% av en polymerisasjons-
initiator.

35

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte makromonomer omfatter følgende formler I og II

5



I

II

10

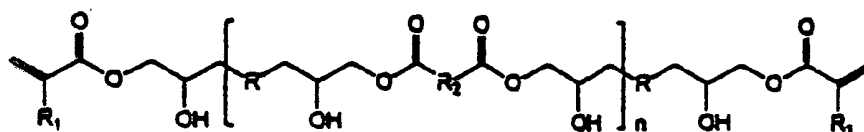
der A og D er umettede deler, B er en del avledet fra en diepoxid eller et diisocyanat og C er minst en del som har to H-aktive rester valgt fra gruppen som består av -OH, -COOH, -NH₂, -NH-, -SH.

15

3.

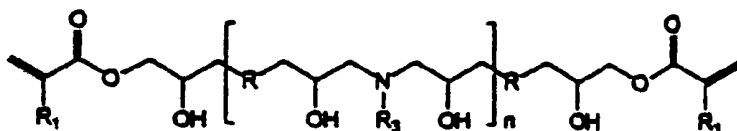
Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte makromonomerer er α,ω -terminerte poly(epoksid-karbonsyre)-makromonomerer med formlene M-1, M-8 og M-9, α,ω -terminerte poly(epoksid-amin)makromonomerer med formlene M-2 til M-5, M-10 og M-11 eller α,ω -terminerte poly(epoksid-fenol)makromonomerer med formlene M-6, M-7 og M-12:

25



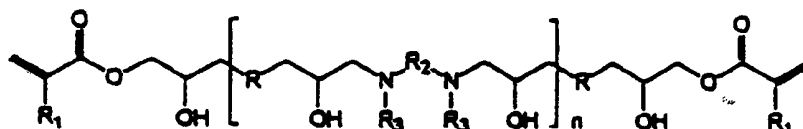
M-1

30



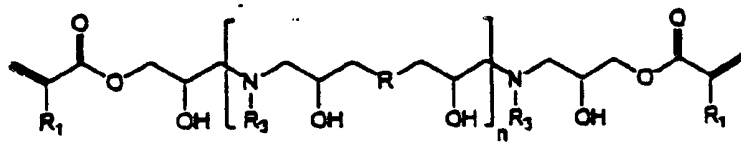
M-2

35



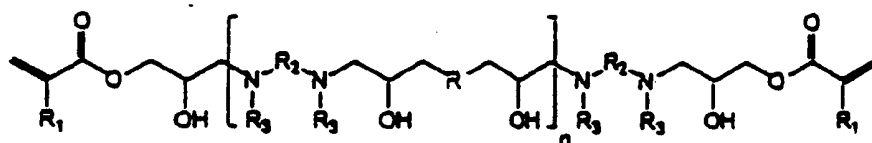
M-3

5



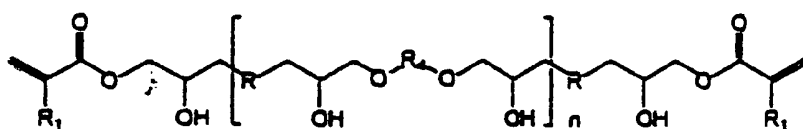
M-4

10



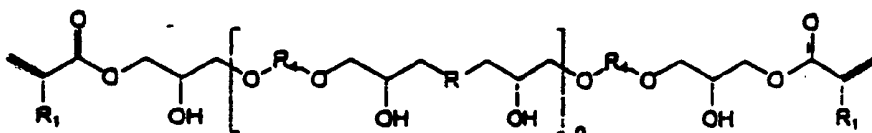
M-5

15



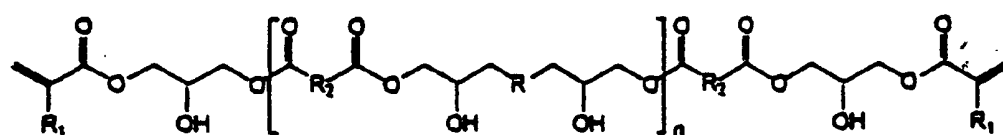
M-6

20



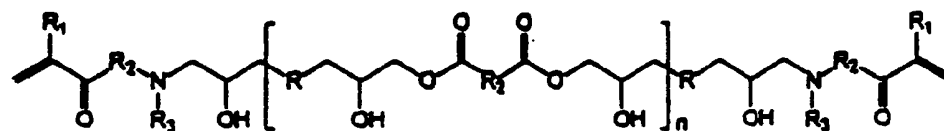
M-7

25



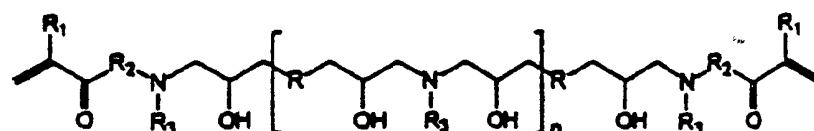
M-8

30

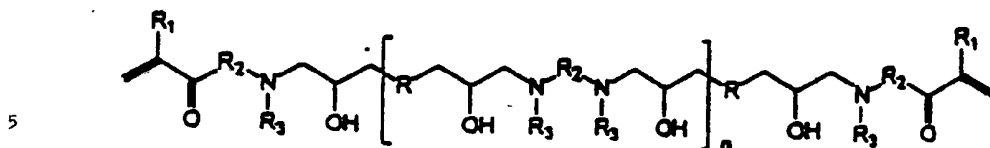


M-9

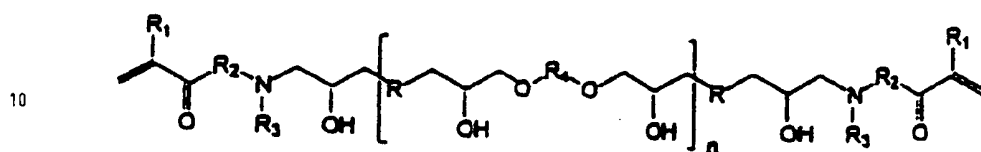
35



M-10



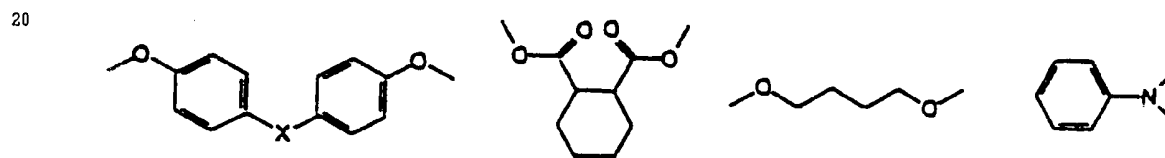
M-11



M-12

15 der

R er en rest avledet fra et diepoksid, særlig en rest med følgende formel



25

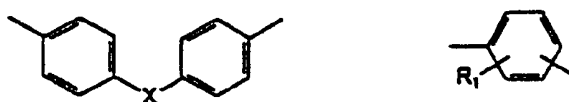
hvorved X er $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$

30 R_1 betegner hydrogen eller en substituert eller usubstituert C_1 til C_{12} alkylgruppe eller en oksyalkylgruppe, C_2 til C_{12} alkenylgruppe, C_5 til C_{12} cykloalkyl, C_6 til C_{12} aryl eller C_7 til C_{12} aralkyl,

R_2 er en difunksjonell substituert eller usubstituert C_1 til C_{12} alkylgruppe, C_2 til C_{12} alkenylgruppe, C_5 til C_{12} cykloalkyl, C_6 til C_{12} aryl eller C_7 til C_{12} aralkyl,

35 R_3 betegner hydrogen eller en substituert eller usubstituert C_1 til C_{12} alkylgruppe, C_2 til C_{12} alkenylgruppe, C_5 til C_{12} cykloalkyl, C_6 til C_{12} aryl eller C_7 til C_{12} aralkyl,

R_4 er en substituert eller usubstituert C_6 til C_{12} aryl, slik som

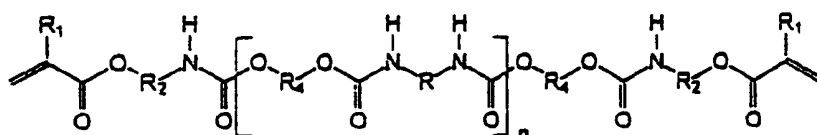


hvorved X er $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$

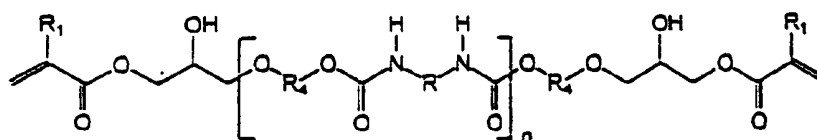
og n er et heltall $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$.

4.

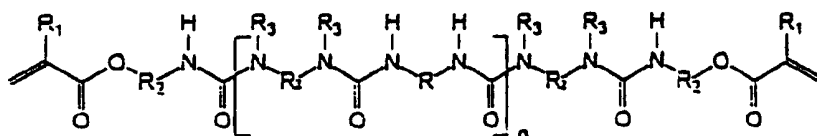
Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d a t nevnte makromonomerer omfatter makromonomerer valgt fra gruppen av α, ω -terminert poly(uretan)makromonomer, α, ω -terminert poly(urea)makromonomer, α, ω -terminert poly(tiouretan)makromonomer av de følgende formlene M-13 til M-24:



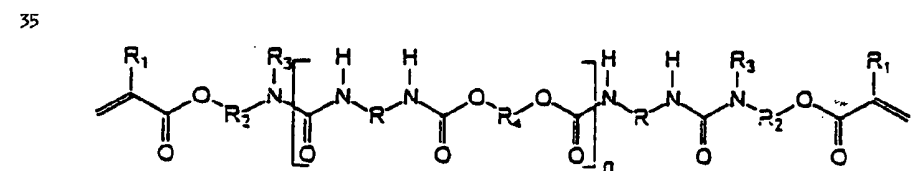
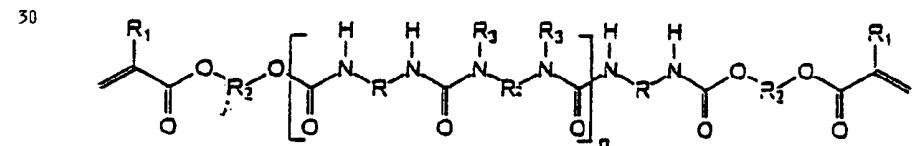
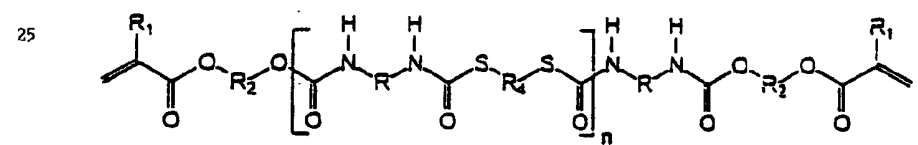
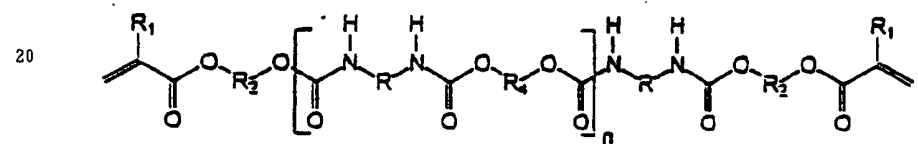
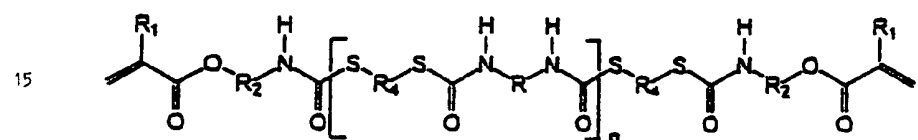
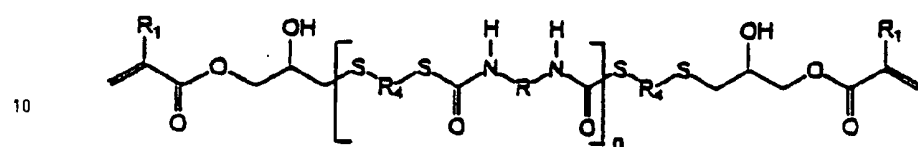
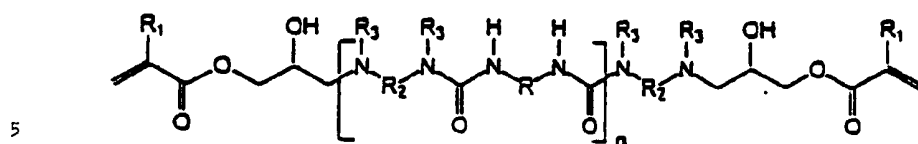
M-13

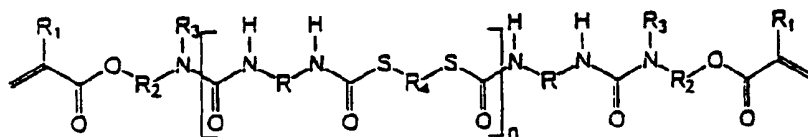


M-14



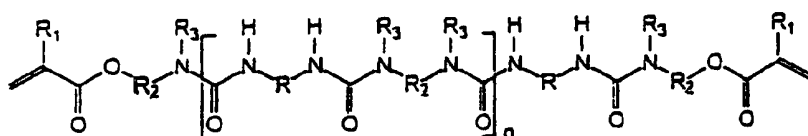
M-15





M-23

5



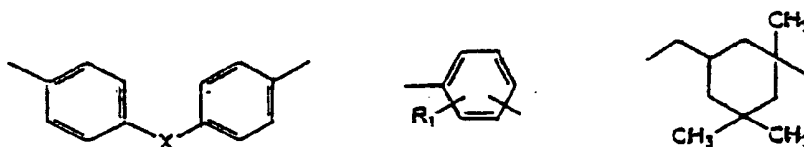
M-24

10

der

R er en rest avledet fra et diisocyanat, særlig en rest med følgende formel

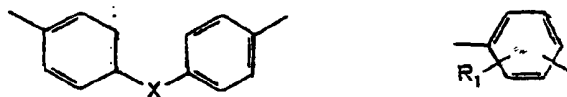
15



20

R₁ betegner hydrogen eller en substituert eller usubstituert C₁ til C₁₂ alkylgruppe, C₂ til C₁₂ alkenylgruppe, C₅ til C₁₂ cykloalkyl, C₆ til C₁₂ aryl eller C₇ til C₁₂ aralkyl, R₂ er en difunksjonell substituert eller usubstituert C₁ til C₁₂ alkylgruppe, C₂ til C₁₂ alkenylgruppe, C₅ til C₁₂ cykloalkyl, C₆ til C₁₂ aryl eller C₇ til C₁₂ aralkyl, R₃ betegner hydrogen eller en substituert eller usubstituert C₁ til C₁₂ alkylgruppe, C₂ til C₁₂ alkenylgruppe, C₅ til C₁₂ cykloalkyl, C₆ til C₁₂ aryl eller C₇ til C₁₂ aralkyl, R₄ er en substituert eller usubstituert C₆ til C₁₂ aryl, slik som

35



hvorved X er $C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO_2-$

og n er et helt tall $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$.

5

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte makromonomerer og addisjonspolymerer er omfattet i et vektforhold mellom 1:99 % og 99:1 %, fortrinnsvis i et vektforhold mellom 10:90 % og 90:10 %, mest å foretrekke et vektforhold mellom 30:70 % og 70:30 %.

10

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte flytende blanding ytterligere omfatter et reaktivt for-tynningsmiddel valgt fra gruppen bestående av trietylen-glykolbismetakrylat, dietylenglykolbismetakrylat, dioksolan-bismetakrylat, vinyl-, vinylen- eller vinylidenakrylat- eller metakrylat substituerte spiroortoestere, spiroortokarbonater eller bicykloortoestere, etoksylert (2,2-bis-[p-(2-hydroksy-3-metakryloyloksypropoksy)-fenyl]-propan) (Bis-GMA) i et innhold fra 5 til 50-vekt-%.

15

20

25

7.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte flytende blanding ytterligere omfatter di- eller polyepoksid valgt fra gruppen inneholdende bisfenol-A diglycidyleter, bisfenol-F diglycidyleter, novolakepoksider, N,N,N',N'-tetraglycidyldiaminodifenylmetan eller Δ^3 -tetrahydroftalin-syre diglycidylester.

30

8.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte

flytende blanding ytterligere omfatter en primær monoamin valgt fra gruppen bestående av benzylamin, 1-adamantanamin, α -fenetylamin og etanolamin og disekundære diaminer valgt fra gruppen bestående av N,N'-dibenzyl-etylendiamin, N,N'-dimetyl-etylendi-amin, N,N'-dibenzyl-3,6-dioksaoktandi-amin-1,8, N,N'-dibenzyl-5-oksanonandiamin-1,9, N,N'-dibenzyl-(2,2,4)-trimetylheksametylendiamin og polyaminer valgt fra gruppen bestående av N,N-dipropylentriamin, tripropylentetramin, isoforondiamin, (2,2,4)/(2,4,4)-trimetylheksametylendiamin-1,6, 3(4), 8(9)-bis(aminometyl)tricyklo-5.2.1.0.2,6-decan eller 0,0'-bis-amino(polypropylenglykol).

9.

Fremgangsmåte ifølge krav 2 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte diisocyanat er toluendiisocyanat, heksametylendiisocyanat, 2,2,4-(2,4,4)-trimetylheksametylendiisocyanat, isoforondiisocyanat eller 4,4'-difenylmetandiisocyanat.

20 10.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte dikarboksylsyre i komponent (iii) er en substituert eller usubstituert alifatisk, aralfatisk, cykloalifatisk (bi- og tricyklisk) og/eller aromatisk dikarboksylsyre slik som ravsyre, adipinsyre, heksahydroftalinsyre, ftalinsyre, tereftalinsyre.

11.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte ditiol i komponent (iii) er en substituert eller usubstituert alifatisk, aralifatisk, cykloalifatisk (bi- og tricyklisk) og/eller aromatisk ditiol slik som tiol, 1,8-dimer-kapto-3,6-
35 dioksaoktan, 1,7-dimerkapto-3,5-dioksaheptan, 1,9-dimerkapto-5-oksa-nonan, 1,14-di-merkaptto-5,10-dioksatetradekan, merkaptosyre-1,4-butandiolester, 4,4'-oksyditiofenol.

12.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at
5 ytterligere forbindelser som gjennomgår polyaddisjon med di- og polyepoksider blir tilsatt særlig som cyanursyre, melamin- og urea-formaldehydharpikser, amider, di- og polyisocyanater eller uorganiske syrer som fosfor eller fosfonsyre.

10 13.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte
flytende blanding ytterligere omfatter en fotoinitiator valgt
fra gruppen bestående av benzoinmetyleter, benzilketal,
15 kamferquinon, acylfosfinoksider i et forhold fra 0,1 til 3 vekt-%.

14.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte
20 flytende blanding ytterligere omfatter termiske initiators valgt fra gruppen bestående av azobisisobutyronitril eller dibenzoylperoksid i en andel fra 0,1 til 3 vekt-% eller redoxinitiatorsystemer.

25 15.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at den
polymeriserer fotokjemisk i 10 til 300 sekunder og har en
30 rask fiksering etterfulgt av termisk polymerisasjon i et temperaturområde fra 20 til 200°C i løpet av 0,5 til 40 timer.

16.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at den polymeriserer i to termisk initierte trinn hvorav den første

polymerisasjonen forekommer ved 35 til 130°C i 10 til 600 sekunder og den andre polymerisasjonen foregår ved 20 til 200°C i 0,5 til 40 timer.

5 17.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte flytende blanding ytterligere omfatter fyllstoffpartikler valgt fra gruppen bestående av barium-alumosilikatglass, xerogel, La_2O_3 , ZrO_2 , BiPO_4 , CaWO_4 , BaWO_4 , SrF_2 , Bi_2O_3 eller et organisk fyllstoff slik som en partikkelpolymer.

18.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder fargepigmenter.

19.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d å anvende et todelt system omfattende to pastaer, som krever blanding før deres påføring, hvori en første pasta omfatter minst et av nevnte makromonomerer, et polyepoksid, et fyllstoff, en polymerisasjonsinitiator og en andre pasta omfatter minst en 25 av nevnte makromonomerer, et amin, et difenol og en dikarboksylsyre, et fyllstoff og en del av polymerisasjonsinitiatoren eller koinitiatoren.

20.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 1 for fremstilling av en polymer-sammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte interpenetrerende nettverk omfatter minst en nettverkspolymer og minst en lineær addisjonspolymer som oppnås ved poly-addisjon av et diepoksid og et primært monoamin eller et 35 disekundært diamin.

21.

Sett av deler for å gjennomføre fremgangsmåten ifølge krav 1, karakterisert ved at det omfatter komponentene:

5

(i) minst en makromonomer valgt fra gruppen bestående av epoksidaminmakromonomer, epoksidfenolmakromonomer og epoksidkarboksylsyremakromonomer, hvor nevnte makromonomer har minst to dobbeltbindinger,

10

(ii) minst en polyaddisjonskomponent som har minst to deler som har evne til addisjonsreaksjon valgt fra gruppen som bestående av epoksid eller isocyanatdeler og

15

(iii) en H-aktiv komponent som har minst to HX-rester valgt fra gruppen som består av -OH, -COOH, -NH₂, -NH-, -SH.

22.

Polymersammensetning som kan oppnås ved fremgangsmåten ifølge krav 1.

20

23.

Anvendelse av en polymersammensetning ifølge krav 22, for fremstilling av en kunstig tann.

25

30

35