



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 22 667 T2** 2006.06.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 227 781 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **A61K 6/083** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 22 667.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/05089**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 913 648.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/030307**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.02.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **03.05.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.08.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **14.09.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.06.2006**

(30) Unionspriorität:  
**428937                      28.10.1999              US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, FR, GB, IT**

(73) Patentinhaber:  
**3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn.,  
US**

(72) Erfinder:  
**ZHANG, Xiaodong, Saint Paul, US; KOLB, U.,  
Brant, Saint Paul, US; HANGGI, A., Douglas, Saint  
Paul, US; CRAIG, D., Bradley, Saint Paul, US**

(74) Vertreter:  
**derzeit kein Vertreter bestellt**

(54) Bezeichnung: **DENTALMATERIALIEN MIT SILICIUMDIOXID-NANOTEILCHEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft im weitesten Sinn Dentalmaterialien, die Teilchen in Nanogröße enthalten, welche in einem härtbaren Harz verteilt sind. Diese Materialien können als Restaurationsmittel, Klebstoffe, Zemente, kieferorthopädische Vorrichtungen, Fräsrohlinge und Prothesen verwendet werden. Insbesondere betrifft die Erfindung Dentalmaterialien, die diskrete Siliciumdioxidteilchen in Nanogröße enthalten, welche den Dentalmaterialien hohe Festigkeit und hohe Lichtdurchlässigkeit vermitteln.

**[0002]** Dentalmaterialien haben im Vergleich zu dem breiten Spektrum von Kompositmaterialien im Allgemeinen spezielle Anforderungen. Aus Gesundheitsgründen sollten sich Dentalmaterialien für die Verwendung in der oralen Umgebung eignen. In bestimmten Fällen sind Festigkeit und Haltbarkeit wichtig, um eine zufrieden stellende Leistung sicherzustellen. Große Festigkeit und Haltbarkeit sind beispielsweise bei Dentalarbeiten an Gebissstellen wichtig, an denen die Kaukräfte in der Regel hoch sind. In anderen Fällen sind ästhetische Kennzeichen oder die Qualität (z. B. Schimmer und Lichtdurchlässigkeit) sehr erwünscht. Dies ist häufig dann der Fall, wenn Dentalarbeiten an Stellen durchgeführt werden, an denen eine Zahnreparatur oder -restauration aus relativ kleinem Abstand zu erkennen sind.

**[0003]** Die Festigkeit eines Dentalmaterials wird typischerweise durch Zugabe von Füllstoffen erreicht. In der Regel wird ein Dentalmaterial, das höhere mechanische Festigkeitseigenschaften besitzt, mit größeren Teilchen gefüllt oder beladen, d. h. mit Teilchen mit einem Durchmesser über etwa 0,4 Mikrometer. Diese Materialien werden häufig als Hybridkomposite bezeichnet. Ein Nachteil dieser Komposite ist jedoch ihre Neigung, zu wenig Schimmer und ästhetische Eigenschaften zu besitzen. Ein anderer Nachteil von Kompositen mit großen Teilchen ist, dass sich das gehärtete Harz bei wiederholtem Zähneputzen (eine Voraussetzung für die Mundhygiene) abnutzen kann, was die großen Füllstoffteilchen frei legt und eine matte, unästhetische Oberfläche schafft. Dies kann anschließend zu Plaqueansammlung führen.

**[0004]** Auch eine Erhöhung der Füllstoffmengen kann die Festigkeit eines Dentalmaterials erhöhen. Dies kann jedoch eine erhöhte visuelle Opazität bewirken, was die Lichtdurchlässigkeit und die ästhetische Qualität vermindert.

**[0005]** Die kanadische Patentanmeldung 2,202,732 lehrt polymerisierbare Dentalmaterialien, die ein Sol von oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidteilchen in einem flüssigen, organischen Dispersionsmittel umfassen. Die Siliciumdioxidteilchen machen etwa 35 Gew.-% des Dentalmaterials aus.

**[0006]** Gute rheologische Eigenschaften ungehärteter Dentalmaterialien sind für einen Zahnarzt von Vorteil. Der Zahnarzt kann damit das Material leicht manipulieren und es leichter an seine gewünschte Stelle bringen und vor dem Härten ordnungsgemäßen Kontakt und eine korrekte anatomische Form erreichen. Siliciumdioxidteilchen in Nanometergröße („Nanogröße“), überwiegend in Form von pyrogener Kieselsäure, sind in polymerisierbaren Dentalharzen verteilt worden. Häufige Verwendung findet ein von Degussa unter der Handelsbezeichnung OX-50 erhältliches Material aus pyrogener Kieselsäure (Degussa AG, Hanau, Deutschland). Materialien, die aus pyrogener Kieselsäure hergestellt sind, die zwischen den Harzen mit hohen Beladungsstufen verteilt sind, führen jedoch zu dilatanten Zusammensetzungen, die in der Regel für die Dentalpraxis ungeeignet sind. Ein anerkanntes zahnmedizinisches Nachschlagewerk von Craig mit dem Titel „Restorative Dental Materials“, B. Auflage, 1989, lehrt, dass hoch beladene Materialien aus pyrogener Kieselsäure in der Regel Materialien mit schlechten rheologischen Eigenschaften bereit stellen (siehe z. B. S. 256 von Craig). Herkömmliche Materialien, deren Konzentrationen an anorganischen Bestandteilen (Teilchen) auf eine gewünschte Festigkeit eingestellt sind, führen typischerweise zu unerwünscht dilatanten Materialien.

**[0007]** Es ist außerdem üblich, vorpolymerisierte Teilchen einzubauen, um die dilatante Rheologie zu überwinden. Diese können jedoch zu Materialien mit geringer Festigkeit führen.

**[0008]** Es ist im Allgemeinen erwünscht, dass die Dentalmaterialien sich gut an das umliegende Gebiss anpassen und echt aussehen. Ästhetische Qualität bei Dentalmaterialien wird typischerweise erreicht, indem Materialien geschaffen werden, die zahnähnliche Farben/Farbtöne haben. „Mikrofüllstoffe“, eine bestimmte Klasse von Dentalmaterialien, neigt dazu, guten Schimmer aufzuweisen, um das Erscheinungsbild des Zahns besser nachzubilden. Ein Beispiel eines „Mikrofüllstoffs“ ist im Handel unter der Handelsbezeichnung SILUX PLUS (3M Co., St. Paul, MN, USA) erhältlich. Mikrofüllstoffe haben allerdings im allgemeinen weniger mechanische Festigkeit als Hybridkomposite oder „Makrofüllstoffe“.

**[0009]** Für Anwendungen, bei denen hohe Festigkeit und hohe ästhetische Qualität erwünscht sind, ist es da-

her derzeit üblich, dass der Zahnarzt zuerst eine Grundlage aus einem Material verwendet, das hohe physikalische Stärke besitzt, gefolgt von einer darüber liegenden Schicht eines Mikrofüllstoffs. Es wäre vorteilhaft, ein einzelnes Material bereit zu stellen, das hohe Festigkeit und hohe ästhetische Qualität aufweist.

**[0010]** Die Erfindung stellt ein Dentalmaterial bereit, das ein härgbares Harz und in dem Harz verteilte Siliciumdioxidteilchen in Nanogröße umfasst, um starke, lichtdurchlässige Dentalmaterialien bereit zu stellen. Die Siliciumdioxidteilchen haben einen durchschnittlichen Durchmesser von unter 200 nm und sind in einer Menge vorhanden, die größer ist 40 Gew.-% des Gesamtgewichts des Dentalmaterials.

**[0011]** „Härtbar“ ist eine Beschreibung eines Materials, das gehärtet oder verfestigt werden kann, z. B. durch Erhitzen, um Lösungsmittel zu entfernen, Erhitzen, um Polymerisation, chemische Vernetzung, strahlungsinduzierte Polymerisation oder Vernetzung oder dergleichen zu verursachen.

**[0012]** „In dem Harz verteilt“ bedeutet, dass Siliciumdioxidteilchen in dem Harz als diskrete, nicht verbundene (d. h. nicht agglomerierte und nicht aggregierte) Teilchen vorhanden sind.

**[0013]** Das Dentalmaterial der Erfindung kann als dentale Klebstoffe, künstliche Kronen, anteriore oder posteriore Füllungen, Gussmaterialien, Kavitätenschutzlack, Beschichtungszusammensetzungen, Fräsrohlinge, kieferorthopädische Vorrichtungen, Restaurationsmittel, Prothesen und Versiegelungen verwendet werden.

**[0014]** In einem Aspekt der Erfindung kann das härzbare Harz ein Acrylat, Methacrylat oder Epoxid oder Kombinationen davon sein.

**[0015]** In der Erfindung ist ein Schwermetall in dem Dentalmaterial vorhanden, um Strahlenundurchlässigkeit zu vermitteln.

**[0016]** [Fig. 1](#) ist ein digitales Bild einer TEM (Transmissionselektronenmikrographie) einer bevorzugten Ausführungsform eines Dentalmaterials der Erfindung, aufgenommen bei einer 300.000-fachen Vergrößerung.

**[0017]** Die vorliegende Erfindung stellt Dentalmaterialien mit einem härzbaren Harz und in dem Harz verteilten Siliciumdioxidteilchen in Nanogröße (d. h. mit einem Durchmesser von weniger als 200 nm) bereit. Der Siliciumdioxidfüllstoff ist in einer Menge vorhanden, die sowohl große Festigkeit als auch hohe Lichtdurchlässigkeit ergibt. Das Material enthält ein Schwermetalloxid, das dem Material Strahlenundurchlässigkeit verleiht.

**[0018]** Die Dentalmaterialien der vorliegenden Erfindung können beispielsweise als dentale Klebstoffe, künstliche Kronen, anteriore oder posteriore Füllungen, Gussmaterialien, Kavitätenschutzlack, Zemente, Beschichtungszusammensetzungen, Fräsrohlinge, kieferorthopädische Vorrichtungen, Restaurationsmittel, Prothesen und Versiegelungen verwendet werden. In einem bevorzugten Aspekt ist das Dentalmaterial ein dentales Restaurationsmittel. Die Restaurationsmittel der Erfindung können direkt im Mund angebracht und in situ gehärtet werden oder können alternativ außerhalb des Mundes zu einer Prothese geformt und anschließend im Mund an Ort und Stelle verbracht werden.

**[0019]** Dentalmaterialien der vorliegenden Erfindung können chemisch härzbare, durch Hitze härzbare oder durch Licht härzbare Zusammensetzungen sein. Durch Licht härzbare Materialien können ein geeignetes Initiatorsystem aufweisen. Chemisch härzbare Materialien können selbsthärtend sein (z. B. über Redox-Initiatoren). Alternativ können die Materialien der Erfindung durch eine Kombination von Selbsthärtung und Lichthärtung gehärtet werden.

**[0020]** Es wurde festgestellt, dass das Beladen eines Dentalmaterials mit Siliciumdioxidteilchen in Nanogröße hohe Festigkeit und hohe Lichtdurchlässigkeit vermittelt. Dentalmaterialien, die bestimmte Mengen an Siliciumdioxidteilchen in Nanogröße der vorliegenden Erfindung enthalten, weisen im ungehärteten Zustand besonders wünschenswerte Handhabungseigenschaften (rheologische Eigenschaften) auf und in einem gehärteten Zustand besonders hohe Festigkeit, gekoppelt mit guten ästhetischen Eigenschaften.

**[0021]** Festigkeit lässt sich durch mechanische Messungen kennzeichnen, wie Druckfestigkeit und diametrale Zugfestigkeit. Hohe Druckfestigkeit ist bei einem dentalen Material aufgrund der durch das Kauen ausgeübten Kräfte auf dentale Reparaturen, Zahnersatz und dentale Restaurationen vorteilhaft. Diametrale Zugfestigkeit (DZF) zeigt die Fähigkeit des Dentalmaterials an, Druckkräften zu widerstehen, die das Material einer Zugbelastung aussetzen. In den Beispielen unten sind Tests für die Messung jeder Stärke aufgeführt.

**[0022]** Die Dentalmaterialien der Erfindung haben im gehärteten Zustand vorzugsweise eine Druckfestigkeit von mindestens etwa 35 MPa; mehr bevorzugt haben die Materialien eine Druckfestigkeit von mindestens etwa 200 MPa; am meisten bevorzugt haben die Materialien eine Druckfestigkeit von mindestens etwa 350 MPa.

**[0023]** Gehärtete Dentalmaterialien der Erfindung haben vorzugsweise eine diametrale Zugfestigkeit von mindestens etwa 15 MPa; mehr bevorzugt von mindestens etwa 40 MPa, am meisten bevorzugt von mindestens etwa 60 MPa.

**[0024]** Die ästhetische Qualität eines Dentalmaterials ist zwar ein relativ subjektives Merkmal (aber in der Dentalbranche wohlverstanden), lässt sich aber vorzugsweise in einem Aspekt durch eine Messung der visuellen Opazität quantifizieren. Die visuelle Opazität zeigt die Lichtdurchlässigkeit eines Dentalmaterials an – erwünscht ist eine derart geringe visuelle Opazität, dass das gehärtete Dentalmaterial einen lebenslangen Schimmer aufweist. Die Dentalmaterialien der vorliegenden Erfindung haben vorzugsweise eine visuelle Opazität von etwa 0,05 bis 0,4, mehr bevorzugt etwa 0,05 bis 0,35 und am meisten bevorzugt etwa 0,05 bis 0,25.

**[0025]** Es wurde herausgefunden, dass Materialien der Erfindung zwar bis zu einem relativ hohen Grad mit Siliciumdioxidteilchen in Nanogröße befällt sind, aber dennoch gute rheologische Eigenschaften besitzen. Diese Eigenschaften sowie Festigkeit lassen sich durch Verwendung oberflächenmodifizierender Mittel verstärken, um die Oberfläche der Teilchen zu behandeln. Oberflächenbehandlung (Oberflächenmodifikation) verstärkt die Verteilbarkeit der Teilchen und deren Fähigkeit, an die Matrix zu binden.

**[0026]** Im Allgemeinen wünschen Zahnärzte gute Handhabungseigenschaften bei einem Dentalmaterial, was häufig Zeiteinsparungen bedeutet. Bei einer Zahnrestauration ist es beispielsweise wünschenswert, dass das Dentalmaterial nicht abrutscht, bis das Material gehärtet ist, da die ihm gegebene Form unverändert bleiben soll, bis das Material gehärtet ist, nachdem ein Zahnarzt das Material in den Mund platziert und das Material durch Konturierung und Auslaufen manipuliert hat. Für Restaurationsarbeiten verwendete Materialien mit einer ausreichend hohen Streckspannung rutschen im Allgemeinen nicht ab; das heißt, unter der Schwerkraftbelastung fließen sie nicht. Die Streckspannung eines Materials ist die Mindestbelastung, die erforderlich ist, um ein Fließen des Materials zu bewirken, und ist in "Rheology Principles, Measurements, and Applications" von C. W. Macosko, VCH Publishers, Inc., New York, 1994, S. 92, beschrieben. Wenn die Schwerkraftbelastung geringer ist als die Streckspannung des Materials, fließt das Material nicht. Die Schwerkraftbelastung richtet sich allerdings nach der Masse des platzierten Dentalmaterials sowie der Form.

**[0027]** „Konturieren“ bezieht sich auf das Verfahren zum derartigen Formen eines Materials (mittels Dentalinstrumenten), dass es der natürlichen Zahnanatomie ähnelt. Zur einfachen Konturierung sollten Materialien eine ausreichend hohe Viskosität aufweisen, dass sie ihre Form nach Manipulation mit einem Dentalinstrument beibehalten, und doch darf die Viskosität nicht so hoch sein, dass ein Formen des Materials erschwert ist. „Auslaufen“ bezieht sich auf den Vorgang des Reduzierens des Dentalmaterials zu einem dünnen Film, um das Material in das natürliche Gebiss einzupassen. Dies wird mit einem Dentalinstrument an der Grenze des manipulierten Materials und dem natürlichen Gebiss durchgeführt. Es ist außerdem wünschenswert, dass das Dentalmaterial nicht an die Platzierungsinstrumente klebt, um eine weitere Veränderung der Form oder Oberflächentopografie zu minimieren.

**[0028]** In einer bevorzugten Ausführungsform, in der das Dentalmaterial der Erfindung ein Restaurationsmittel ist, weist das Dentalmaterial vorzugsweise wenig bis kein Abrutschen auf, aber passt sich dennoch leicht beispielsweise an eine Kavitätenpräparation an und lässt sich leicht konturieren und verteilen. Vorzugsweise kleben die Dentalmaterialien der Erfindung nicht an Platzierungsinstrumente und sind vorteilhafterweise bei dentalen Verfahren wie beispielsweise der Restauration einer Zahnstruktur insgesamt schnell und einfach zu verwenden.

**[0029]** Überraschenderweise wurde herausgefunden, dass die Dentalmaterialien der Erfindung verbessertes und wünschenswertes Strukturviskositätsverhalten besitzen können. Das bedeutet, dass sie eine geringe Viskosität haben können, wenn sie hoher Belastung ausgesetzt werden, und hohe Viskosität, wenn sie geringer Belastung ausgesetzt werden. Die geringe Viskosität unter hoher Belastung ermöglicht dem Zahnarzt, das Material über einer Zahnfläche zu verteilen und das Dentalmaterial zu gestalten. Vorteilhafterweise erlaubt die hohe Viskosität unter geringer Belastung dem Material, seine Form beizubehalten (d. h. es findet kein Abrutschen statt), nachdem ein Zahnarzt das Material manipuliert hat, um es der Kontur des Zahns anzupassen.

**[0030]** Das Siliciumdioxid ist in der härtbaren Harzmatrix verteilt. Die in den Dentalmaterialien der Erfindung verwendeten Siliciumdioxidteilchen haben vorzugsweise einen durchschnittlichen Durchmesser von unter

etwa 200 nm, mehr bevorzugt haben die Teilchen einen durchschnittlichen Durchmesser von unter etwa 100 nm. Diese Messungen beruhen vorzugsweise auf einem TEM (Transmissionselektronenmikroskopie)-Verfahren, wobei eine Population von Teilchen, wie die in [Fig. 1](#) gezeigte, analysiert wird, um einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser zu erhalten. Ein bevorzugtes Verfahren zum Messen des Teilchendurchmessers ist unten im Abschnitt „Testverfahren“ ausgeführt. In [Fig. 1](#) sind bevorzugte, in einem härtbaren Harz verteilte Siliciumdioxidteilchen gezeigt. Die durchschnittliche Oberfläche der Siliciumdioxidteilchen ist vorzugsweise größer als etwa 15 m<sup>2</sup>/g; mehr bevorzugt größer als etwa 30 m<sup>2</sup>/g.

**[0031]** Wenn die Siliciumdioxidteilchen in dem Harz verteilt sind, befinden sie sich in einem diskreten (einzelnen) und nicht assoziierten (d. h. nicht agglomerierten, nicht aggregierten) Zustand. „Agglomeriert“ wie hierin verwendet beschreibt eine schwache Verbindung von Teilchen, die in der Regel durch Ladung oder Polarität zusammengehalten sind und in kleinere Einheiten aufgetrennt werden können. „Aggregiert“ wie hierin verwendet beschreibt eine starke Verbindung von Teilchen, die häufig beispielsweise durch chemische Behandlung von Resten aneinander gebunden sind; die weitere Trennung der Aggregate in kleinere Einheiten ist sehr schwierig zu erreichen.

**[0032]** Die in den Dentalmaterialien der vorliegenden Erfindung verwendeten Siliciumdioxidteilchen sind vorzugsweise rund und im Wesentlichen nicht porös. Obwohl das Siliciumdioxid vorzugsweise im Wesentlichen rein ist, kann es kleine Mengen stabilisierender Ionen wie Ammoniumionen oder alkalische Metallionen enthalten.

**[0033]** Bevorzugte Siliciumdioxide in Nanogröße sind kommerziell von Nalco Chemical Co. (Naperville, IL, USA) unter der Produktbezeichnung NALCO COLLOIDAL SILICAS erhältlich. Bevorzugte Siliciumdioxidteilchen können beispielsweise erhalten werden, indem die NALCO-Produkte 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 und 2329 verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform, bei der das härtbare Harz ein kationisches Initiationssystem verwendet, ist das Ausgangs-Siliciumdioxid vorzugsweise sauer (wie beispielsweise Nalco 1042).

**[0034]** Die Materialien der Erfindung können zusätzlich zu den oben beschriebenen Siliciumdioxidteilchen in Nanogröße wahlweise pyrogene Kieselsäure enthalten. Geeignete pyrogene Kieselsäuren umfassen beispielsweise Produkte, die unter dem Handelsnamen AEROSIL Serie OX-50, -130, -150 und -200 von der Degussa AG (Hanau, Deutschland) und CBO-O-SIL M5, erhältlich von Cabot Corp (Tuscola, IL, USA), verkauft werden.

**[0035]** Oberflächenbehandeln der Siliciumdioxidteilchen in Nanogröße vor dem Laden in das Dentalmaterial kann in dem Harz eine stabile Dispersion liefern. „Stabil“ wie hierin verwendet, bedeutet, dass ein Dentalmaterial, in dem die Teilchen nicht agglomerieren, nachdem sie eine Zeitlang wie beispielsweise etwa 24 Stunden unter Standardumgebungsbedingungen, z. B. Raumtemperatur (etwa 20–22°C), atmosphärischem Druck und ohne extreme elektromagnetischen Kräfte stehen gelassen werden. Die Oberflächenbehandlung stabilisiert vorzugsweise die Teilchen in Nanogröße und ergibt eine im Wesentlichen homogene Zusammensetzung. Es ist des Weiteren bevorzugt, dass das Siliciumdioxid auf mindestens einem Abschnitt seiner Oberfläche mit einem Oberflächenbehandlungsagens derart modifiziert wird, dass das stabilisierte Teilchen mit dem härtbaren Harz während des Härtens copolymerisieren oder auf andere Weise reagieren kann.

**[0036]** Die Siliciumdioxidteilchen der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise mit einem harzkompatibilisierenden Oberflächenbehandlungsagens behandelt. Besonders bevorzugte Oberflächenbehandlung oder oberflächenmodifizierende Mittel umfassen Silanbehandlungsmittel, die mit einem Harz polymerisieren können. Ein bevorzugtes Silanbehandlungsmittel umfasst  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, das kommerziell unter der Handelsbezeichnung A-174 von Witco OSi Specialties (Danbury, CT, USA) erhältlich ist, und  $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, ein Produkt, das unter der Handelsbezeichnung G6720 von United Chemical Technologies (Bristol, PA, USA) kommerziell erhältlich ist.

**[0037]** Alternativ kann eine Kombination von oberflächenmodifizierenden Mitteln geeignet sein, wobei mindestens eines der Mittel eine funktionelle Gruppe aufweist, die mit einem härtbaren Harz copolymerisierbar ist. Beispielsweise kann die polymerisierende Gruppe ethylenisch ungesättigt sein oder eine zyklische Funktion, die einer Ringöffnungspolymerisation ausgesetzt wird. Eine ethylenisch ungesättigte Polymerisationsgruppe kann beispielsweise eine Acrylat- oder Methacrylat- oder Vinylgruppe sein. Eine zyklische Funktion, die einer Ringöffnungspolymerisation ausgesetzt wird, enthält im Allgemeinen ein Heteroatom wie beispielsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und ist vorzugsweise ein 3-gliedriger Ring, der Sauerstoff enthält, beispielsweise ein Epoxid. Es können andere oberflächenmodifizierende Mittel, die im Allgemeinen nicht mit härtbaren

Harzen reagieren, enthalten sein, um die Dispergierbarkeit oder rheologische Eigenschaften zu verstärken. Beispiele für ein Silan dieses Typs umfassen beispielsweise funktionelle Alkyl- oder Arylpolyether, Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Hydroxyaryl oder Aminoalkylsilane.

**[0038]** Nach einer Oberflächenbehandlung der Siliciumdioxidteilchen können sie mit einem geeigneten härtbaren Harz kombiniert werden, um ein Dentalmaterial der Erfindung zu bilden. Die Siliciumdioxidteilchen sind vorzugsweise in Mengen von über etwa 40 Gewichtsprozent (Gew.-%) des Gesamtgewichts des Dentalmaterials vorhanden. Mehr bevorzugt sind die Siliciumdioxidteilchen in einer Menge von 40 Gew.-% bis 90 Gew.-% vorhanden, am meisten bevorzugt sind die Siliciumdioxidteilchen in einer Menge von 50 Gew.-% bis 75 Gew.-% vorhanden.

**[0039]** Die Dentalmaterialien der Erfindung enthalten ein Schwermetalloxid, um ein röntgendichtes Dentalmaterial bereit zu stellen. Es ist bevorzugt, dass das Schwermetalloxid in einer Menge vorhanden ist, die wirksam sind, um Röntgendichte zu verleihen. Wie hierin verwendet beschreibt „Röntgendichte“ die Fähigkeit eines gehärteten Dentalmaterials durch Anwendung von dentaler Röntgenstandardausrüstung auf herkömmliche Weise von der Zahnstruktur unterscheidbar zu sein. Röntgendichte in einem Dentalmaterial ist in bestimmten Fällen vorteilhaft, wenn Röntgenstrahlen verwendet werden, um eine dentale Kondition zu diagnostizieren.

**[0040]** Beispielsweise würde ein röntgendichtes Material die Feststellung einer sekundären Karies ermöglichen, die sich im Zahngewebe in der Umgebung einer Füllung gebildet haben könnte. Der gewünschte Grad der Röntgendichte kann je nach der bestimmten Anwendung und den Erwartungen des Zahnarztes, der den Röntgenfilm auswertet, variieren.

**[0041]** Bevorzugt sind Oxide von Schwermetallen mit einer Atomzahl über etwa 28. Die Schwermetalloxide sollten derart gewählt sein, dass dem härtbaren Harz, in dem sie verteilt sind, keine unerwünschten Farben oder Schattierungen verliehen werden. Beispielsweise wären Eisen und Kobalt nicht günstig, da sie der neutralen Zahnfarbe des Dentalmaterials dunkle und kontrastreiche Farben verleihen. Mehr bevorzugt ist das Schwermetalloxid ein Oxid von Metallen mit einer Atomzahl von über 30. Geeignete Metalloxe sind die Oxide von Yttrium, Strontium, Barium, Zirkon, Hafnium, Niob, Tantal, Tungsten, Bismut, Molybdän, Zinn, Zink, Lanthanidelemente (d. h. Elemente mit einer Atomzahl von 57 bis einschließlich 71), Cer und Kombinationen davon. Am meisten bevorzugt sind die Oxide von Schwermetallen mit einer Atomzahl von über 30 aber unter 72 wahlweise in den erfindungsgemäßen Materialien enthalten. Besonders bevorzugte Metalloxe, die Röntgendichte verleihen, umfassen Lanthanoxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Zirkonoxid, Yttriumoxid, Ytterbiumoxid, Bariumoxid, Strontiumoxid, Ceroxid und Kombinationen davon.

**[0042]** Die Schwermetalloxidbestandteile sowie andere Zusätze können in den Dentalmaterialien der Erfindung in verschiedenen Formen enthalten sein, einschließlich beispielsweise als Teilchen auf der Siliciumdioxidoberfläche oder unter den Siliciumdioxidteilchen oder als eine Beschichtung auf mindestens einem Abschnitt der Oberfläche eines Siliciumdioxidteilchens. Vorzugsweise ist der Schwermetalloxidbestandteil als ein Sol oder als einzelne Teilchen bereit gestellt.

**[0043]** Es wurde herausgefunden, dass der Einbau einer wirksamen Menge von Schwermetalloxidteilchen in Nanogröße in Dentalmaterialien der Erfindung optisch lichtdurchlässige Materialien mit hoher Röntgendichte und hohem Brechungsindex ergeben kann. Die Schwermetalloxidteilchen haben vorzugsweise einen durchschnittlichen Durchmesser von unter etwa 100 nm. Mehr bevorzugt haben die Teilchen einen durchschnittlichen Durchmesser von unter etwa 70 nm, mehr bevorzugt von unter etwa 60 nm. Die Schwermetalloxidteilchen können aggregiert sein. Ist dies der Fall, ist es bevorzugt, dass die aggregierten Teilchen einen durchschnittlichen Durchmesser von weniger als etwa 200 nm und mehr bevorzugt von unter etwa 90 nm aufweisen.

**[0044]** Bevorzugte Quellen nicht assoziierter Schwermetalloxidteilchen sind Sole, die in einer Lösung verteilte Teilchen aufweisen. Ein Zirkonoxid-Sol, wie offenbart in US-Patent Nr. 5,037,579 (Matchett), ist ein geeignetes und vorzuziehendes Schwermetalloxid zur Verwendung bei den erfindungsgemäßen Dentalmaterialien.

**[0045]** Ein anderes bevorzugtes Zirkonoxid-Sol ist von Kolb in der US-Patentanmeldung unter dem Aktenzeichen Nr. 55200USA5A des Bevollmächtigten und dem Titel „Zirconia Sol and Method of Making Same“ (Deutsch: Zirkonoxidsol und das Verfahren zur Herstellung desselben), die am selben Tag wie die vorliegende Erfindung beantragt wurde. Zirkonoxidsol der Anmeldung Nr. 55200USA5A enthalten mehrere einzelne Zirkonoxidkristallteilchen mit einer durchschnittlichen primären Teilchengröße von etwa 20 nm oder weniger, mehr bevorzugt mit einer durchschnittlichen primären Teilchengröße von etwa 7–20 nm. Wie hierin verwendet bezieht sich der Begriff "primäre Teilchengröße" auf die Größe eines nicht assoziierten einzelnen Zirkonoxid-

kristallteilchens. Die primäre Teilchengröße wird durch das Testverfahren mit dem Titel „Größe von Kristallitteilchen und Gehalt von Kristallformen“ bestimmt, einem Verfahren, das in dem Abschnitt „Testverfahren“ unten vorkommt.

**[0046]** Wie in Anmeldung Nr. 55200USA5A offenbart, enthält das Zirkonoxid-Sol Zirkoniumteilchen hoch kristalliner Art. Dies ist insofern wichtig, als kristallines Zirkonoxid einen höheren Brechungsindex und höhere Röntgenbeugungseigenschaften hat als amorphes Zirkonoxid. Die Kristallinität von Zirkonoxidteilchen kann beispielsweise anhand eines Kristallinitätsindex quantifiziert werden. Der Kristallinitätsindex wird berechnet, indem die Röntgenbeugungsintensität des Probenmaterials durch die Röntgenbeugungsintensität eines bekannten kristallinen Standardmaterials, beispielsweise, kalziumstabilisiertes Zirkonoxid dividiert wird. Ein spezifisches Testverfahren zum Bestimmen des Kristallinitätsindex von Zirkonoxidteilchen hat den Titel „Kristallinitätsindexverfahren“, das im Abschnitt „Testverfahren“ unten beschrieben ist. In den Zirkonoxid-Solen haben die Zirkonoxidteilchen einen Kristallinitätsindex von etwa 0,65 oder darüber. Mehr bevorzugt haben die Zirkoniumteilchen einen Kristallinitätsindex von etwa 0,75 oder darüber, am meisten bevorzugt von etwa 0,85 oder darüber.

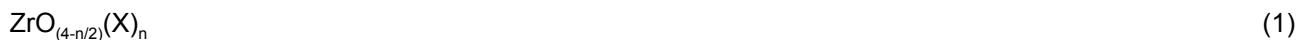
**[0047]** Von dem kristallinen Anteil der Zirkoniumteilchen sind die überwiegenden Kristallgitterformen kubisch und tetragonal, wobei auch eine kleine Menge an monokliner Phase vorhanden ist. Aufgrund der Schwierigkeiten bei der getrennten Quantifizierung von kubischen und tetragonalen Kristallgitterstrukturen durch Röntgenbeugung sind die beiden kombiniert worden und werden hierin als kombiniert kubisch und tetragonal bezeichnet. Insbesondere umfassen die Zirkonoxidteilchen etwa 70% oder mehr einer kombinierten kubischen und tetragonalen Kristallgitterstruktur. Mehr bevorzugt umfassen die Zirkonoxidteilchen etwa 75% oder mehr einer kombinierten kubischen und tetragonalen Kristallgitterstruktur, und umfassen am meisten bevorzugt etwa 85% oder mehr einer kombinierten kubischen und tetragonalen Kristallgitterstruktur. In jedem Fall liegt das Gleichgewicht der kristallinen Phase bei der monoklinen Kristallgitterstruktur.

**[0048]** Aufgrund ihrer sehr kleinen Größe liegen die Zirkonoxidteilchen in überwiegend kubischen und tetragonalen Kristallgitterstrukturen vor, ohne Notwendigkeit einer wirksamen Menge eines Kristallphasenstabilisators. Wie hierin verwendet, bezieht sich der Begriff „Kristallphasenstabilisator“ auf ein Material, das zugegeben werden kann, um Zirkonoxid in der kubischen und/oder tetragonalen Kristallgitterstruktur zu stabilisieren. Kristallphasenstabilisatoren wirken spezifisch, um die Transformation von der kubischen und/oder tetragonalen Phase zu der monoklinen Phase zu unterdrücken. Kristallphasenstabilisatoren umfassen beispielsweise Oxide alkalischer Erden wie MgO und CaO, Oxide seltener Erden (d. h. Lanthanide) und  $Y_2O_3$ . „Eine wirksame Menge“ betrifft die Menge an Kristallphasenstabilisator, die erforderlich ist, um die Transformation von Zirkonoxid von der kubischen und/oder tetragonalen Phase zu der monoklinen Phase zu unterdrücken. In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Zirkonoxidteilchen unter etwa 1 Gew.-% eines Kristallphasenstabilisators, mehr bevorzugt unter etwa 0,1 Gew.-% eines Kristallphasenstabilisators.

**[0049]** In Zirkonoxid-Solen der Anmeldung Nr. 55200USA5A liegen die Zirkonoxidprimärteilchen in einer im Wesentlichen nicht assoziierten (d. h. nicht aggregierten und nicht agglomerierten) Form vor. Ein quantitatives Maß des Assoziationsgrades zwischen den Primärteilchen in dem Sol ist der Dispersionsindex. Wie hierin verwendet, ist der „Dispersionsindex“ definiert als die hydrodynamische Teilchengröße, dividiert durch die Primärteilchengröße. Die Primärteilchengröße wird anhand von Röntgenbeugungstechniken bestimmt, wie in dem unten ausgeführten Testverfahren „Größe von Kristallitteilchen und Gehalt von Kristallformen“ beschrieben ist. Die hydrodynamische Teilchengröße bezieht sich auf die Teilchengröße mittleren Gewichts der Zirkonoxidteilchen in der wässrigen Phase, gemessen durch Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS), die unten in dem Abschnitt „Testverfahren“ beschrieben ist. Wenn die Primärteilchen assoziiert sind, liefert PCS ein Maß der Größe der Aggregate und/oder Agglomerate von Primärteilchen in dem Zirkonoxid-Sol. Wenn die Teilchen nicht assoziiert sind, liefert PCS ein Maß der Größe der Primärteilchen. Mit abnehmender Assoziation zwischen den Primärteilchen in dem Sol nähert sich entsprechend der Dispersionsindex einem Wert von 1. In den Zirkonoxid-Solen liegen die Zirkonoxidprimärteilchen in einer im Wesentlichen nicht assoziierten Form vor, was zu einem Zirkonoxid-Sol mit einem Dispersionsindex von etwa 1–3, mehr bevorzugt von etwa 1–2,5 und am meisten bevorzugt im Bereich von etwa 1–2 führt.

**[0050]** Wie in Anmeldung Nr. 55200USA5A weiter gelehrt wird, enthalten geeignete Zirkonsalze wie beispielsweise Zirkoncarboxylate und basische Zirkonsalze mit Gegenionen, die durch Carboxysäuren verdrängt werden können. Repräsentative Beispiele von basischen Zirkonsalzen mit Gegenionen, die durch Carboxysäuren verdrängt werden können, umfassen Zirkonoxynitrat, Zirkonoxychlorid und Zirkoncarbonate. Basische Zirkonsalze sind Salze von Zirkon, wobei mindestens ein Abschnitt der kationischen Ladung auf dem Zirkon durch Hydroxid oder ein  $O^{2-}$ -Anion kompensiert ist. Weil es in der Praxis schwierig ist zu bestimmen, ob der Sauer-

stoffgehalt in basischen Zirkonsalzen aus gebundenem Hydroxid oder  $O^{2-}$  stammt, ist es üblich, diesen Sauerstoffgehalt als einfachen Sauerstoff darzustellen. So ist die unten ausgeführte Formel (1) aus Gründen der Vereinfachung ohne gebundenes Wasser dargestellt und stellt eine allgemeine Formel für Zirkonverbindungen dar, die als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyethersäurezirkonsalzen geeignet sein könnten.



wobei: X ein durch eine Carboxysäure verdrängbares Gegenion ist und n im Bereich von 0,5 bis 4 liegt.

**[0051]** Repräsentative Beispiele von durch eine Carboxysäure verdrängbaren Gegenionen umfassen Carboxylate wie Acetate, Formate und Propionate und andere Gegenionen wie Nitrat, Chlorid, Carbonat oder eine Kombination davon. Zirkonalkoxide sind formell zwar keine Zirkonsalze, können aber bei der Bildung des Polyethersäurezirkons nach einer Anfangsreaktion mit einer geeigneten Säure als Ausgangsmaterialien verwendet werden, um ein basisches Zirkonsalz zu bilden.

**[0052]** Ein bevorzugtes Ausgangsmaterial ist eine wässrige Lösung oder ein wässriges Sol von basischem Zirkonacetat mit der allgemeinen Formel  $ZrO_{(4-n/2)}(CH_3COO)_n$ , wobei n im Bereich von etwa 1–2 liegt. In wässrigen Lösungen liegt Zirkonacetat wahrscheinlich als komplexes polynukleäres Zirkonkation vor. Verfahren zur Herstellung von Zirkonacetat sind aus dem Stand der Technik gut bekannt (siehe beispielsweise W. B. Blumenthal, „The Chemical Behaviour of Zirconium“, D. Van Nostrand Company, Princeton, NJ, S. 311–338). Geeignete Zirkonacetatlösungen umfassen etwa 5 bis 40 Gew.-% als  $ZrO_2$  und Acetat im Bereich von etwa 5–40 Gew.-%. Ein bevorzugtes Zirkonacetat-Sol-Ausgangsmaterial umfasst  $ZrO_{1,25}(CH_2H_3O_2)_{1,5}$  bei 20 Gew.-%  $ZrO_2$  und ist kommerziell unter der Handelsbezeichnung „Nyacol  $ZrO_2(Ac)$ “ von der Nyacol Products Corp., Ashland, MA, USA erhältlich.

**[0053]** In einem bevorzugten Verfahren von Anmeldung Nr. 55200USA 5A wird ein Polyethersäurezirkonsalz hergestellt, indem ein Zirkonsalz in einer wässrigen Lösung mit einer Polyethercarboxysäure umgesetzt wird. Nach derzeitigem Verständnis wird der Polyethercarboxysäure eine Funktion bei der Prävention der Assoziation (d. h. Agglomeration und/oder Aggregation) der Zirkonteilchen zugeschrieben, während sich diese während der Hydrolysereaktion bilden. Auf diese Weise sind die nach dem Verfahren hergestellten Zirkonoxidteilchen im Wesentlichen nicht-assoziiert.

**[0054]** Polyethercarboxysäuren, die sich für die Verwendung als Modifikatoren in Anmeldung Nr. 55200USA5A eignen, sind wasserlösliche Monocarboxysäuren (d. h. sie enthalten eine Carboxysäuregruppe pro Molekül) mit einem Polyetherschwanz. Der Polyetherschwanz umfasst sich wiederholende bifunktionelle Alkoxyradikale mit der allgemeinen Formel -O-R-. Bevorzugte R-Gruppen haben die allgemeine Formel  $-C_nH_{2n}-$  und umfassen beispielsweise Methylen, Ethylen und Propylen (einschließlich n-Propylen und i-Propylen) oder eine Kombination davon. Kombinationen von R-Gruppen können beispielsweise als Random-Copolymere oder als Copolymere vom Blocktyp bereit gestellt sein.

**[0055]** Eine bevorzugte Klasse von monovalenten Polyetherradikalen kann im Allgemeinen dargestellt werden durch die Formel (3):



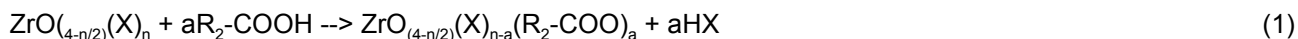
wobei X eine divalente organische Verknüpfungsgruppe ist;  
x im Bereich von etwa 1–10 liegt; und  
y im Bereich von etwa 1–4 liegt.

**[0056]** Repräsentative Beispiele von X umfassen  $-X_2-(CH_2)_n-$ , wobei  $X_2-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C(O)O-$ ,  $C(O)NH-$  ist und wobei n im Bereich von etwa 1–3 liegt.

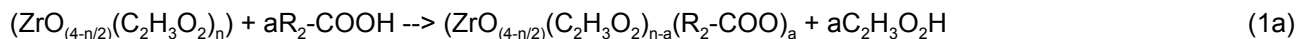
**[0057]** Beispiele bevorzugter Polyethercarboxysäuren umfassen 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäure mit der chemischen Struktur  $CH_3O(CH_2CH_2O)_2CH_2COOH$  (hiernach MEEAA) und 2-(2-Methoxyethoxy)essigsäure mit der chemischen Struktur  $CH_3OCH_2CH_2OCH_2COOH$  (hiernach MEAA). MEAA und MEEAA sind kommerziell von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, USA als Katalog-Nr. 40,701-1 und 40,700-3 erhältlich. Es liegt auch im Umfang dieser Erfindung, eine Mischung von mehr als einer Polyethercarboxysäure zu verwenden.

**[0058]** Die Reaktion der Polyethercarboxysäure mit einem Zirkonsalz nach dem Reaktionsablauf (1):





führt zur Bildung eines Polyethersäure-Zirkonsalzes mit der allgemeinen Formel  $\text{ZrO}_{(4-n/2)}(\text{X})_{n-a}(\text{R}_2\text{-COO})_a$  und setzt ungefähr eine stöchiometrische Menge einer Säure mit der allgemeinen Formel HX frei. Wenn das Zirkonsalz beispielsweise Zirkonacetat ( $\text{ZrO}_{(4-n/2)}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_n$ ) aufweist, wird eine fast stöchiometrische Menge an Essigsäure ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}$ ) als ein Ergebnis der Bildung des Polyethersäurezirkonsalzes (siehe Reaktionsablauf 1a) freigesetzt.



**[0059]** Salze von Zirkon mit Carboxysäuren sind in der wässrigen Phase nicht dissoziiert, weil die Säure an das Zirkonatom gebunden ist. Die Anbringung von hydrophoben Säuren (z. B. Alkylsäuren) an das Zirkon kann dazu führen, dass die Salze wasserunlöslich werden. Tatsächlich kann selbst die Zugabe von kleinen Säuren wie Propionsäure und Acrylsäure bewirken, dass die Salze wasserunlöslich werden. Die in Anmeldung Nr. 55200USA5A verwendeten Polyethersäuren erlauben dagegen, dass Säuren mit höherem Molekulargewicht verwendet werden können, während die Wasserlöslichkeit des Polyethersäure-Zirkonsalzes erhalten bleibt. Dies wiederum erlaubt eine hydrothermische Behandlung des gelösten Polyethersäure-Zirkonsalzes in der wässrigen Phase.

**[0060]** Typischerweise wird die Polyethercarboxysäure relativ zum Zirkonsalz-Ausgangsmaterial in einer Menge im Bereich von etwa 2,5–5,0 Millimol pro Grammäquivalent von  $\text{ZrO}_2$  in dem Zirkonsalz zugegeben. Für das bevorzugte Zirkonacetat-Ausgangsmaterial (d. h. Nyacol  $\text{ZrO}_2(\text{Ac})$ ) bewirkt dieser Bereich die Verdrängung von etwa 20–50% der Acetatgruppen. Vorzugsweise sollte die Menge an zugegebener Polyethercarboxysäure auf die kleinste für eine Verhinderung der Assoziation der resultierenden Zirkonoxidteilchen erforderliche Menge beschränkt werden. Damit wird die Menge an Säure, die während der Bildung des Polyethersäure-Zirkonsalzes freigesetzt wird, auf einem Minimum gehalten. Die Menge an zugegebener Polyethercarboxysäure kann sich nach Faktoren wie beispielsweise dem Molekulargewicht der Polyethercarboxysäure, der Konzentration, Zeit und der Temperatur während der Hydrolysereaktion richten.

**[0061]** Anmeldung Nr. 55200USA5A lehrt weiter, dass die Polyethercarboxysäure typischerweise zu einer wässrigen Lösung des Zirkonsalzes gegeben wird, und die resultierende Lösung bei Raumtemperatur etwa 30–60 Minuten lang gerührt wird. Die Polyethercarboxysäuremoleküle reagieren mit dem Zirkonsalz, wobei mindestens ein Anteil der an das Zirkonsalz gebundenen Säuregruppen verdrängt und ersetzt wird. Die verdrängten Säuregruppen werden als freie Säure in die Lösung freigesetzt. Üblicherweise ist es bevorzugt, mindestens einen Anteil, mehr bevorzugt im Wesentlichen die gesamte Menge der während der Bildung des Polyethersäure-Zirkonsalzes freigesetzten Säure zu entfernen. Es sollte erwähnt werden, dass die Entfernung der Säure dazu dienen kann, das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Bildung des Polyethersäure-Zirkonsalzes zu verschieben. Geeignete Techniken zum Entfernen der überschüssigen Säure sind aus dem Stand der Technik gut bekannt und umfassen beispielsweise Trocknen oder Destillation. Wenn die freigesetzte Säure einen niedrigen Siedepunkt aufweist (z. B. < etwa 175°C), kann sie entfernt werden, indem die Lösung erhitzt wird, bis die wässrige Phase verdunstet, wobei ein Rückstand aus dem Polyethersäure-Zirkonsalz zurück bleibt. Das Polyethersäure-Zirkonsalz muss dann vor der Hydrolyse in Wasser gelöst werden.

**[0062]** Nach der Bildung des Polyethersäure-Zirkonsalzes und vorzugsweise der Entfernung der freigesetzten Säure besteht der nächste Schritt darin, eine wässrige Lösung des Polyethersäure-Zirkonsalzes unter Bedingungen zu hydrolysieren, die ausreichend sind, um das Polyethersäure-Zirkonsalz in kristalline Zirkonoxidteilchen umzuwandeln. Wenn beispielsweise das Polyethersäure-Zirkonsalz aus dem Acetatsalz stammt (siehe Reaktionsablauf 1a), folgt der Hydrolyseschritt dem allgemeinen Reaktionsablauf (2a):



**[0063]** Die Hydrolysereaktion bildet säuremodifizierte Zirkonoxidteilchen und produziert außerdem als ein Nebenprodukt freie Carboxysäuren (d. h.  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}$  und  $\text{R}_2\text{-COOH}$ ). Das resultierende Zirkonoxid-Sol weist daher die säuremodifizierten Zirkonoxidteilchen und eine Mischung der beiden Carboxysäuren in Wasser auf. Mit säuremodifizierten Zirkonoxidteilchen ist gemeint, dass mindestens ein Bruchteil der Säuren an die Oberfläche der Zirkonoxidteilchen adsorbiert wird.

**[0064]** Die Hydrolysereaktion der Polyethersäure-Zirkonsalz-Lösung kann in jedem geeigneten Reaktionsgefäß stattfinden. Da die Reaktion typischerweise unter hohen Temperaturen und Drücken durchgeführt wird, ist ein Autoklav im Allgemeinen der bevorzugte Typ von Reaktionsgefäß. Ein Beispiel eines bevorzugten Reakti-

onsgefäßes ist kommerziell als Pressure Reactor Series Nr. 4250" von Parr Instruments Co., Moline, IL, USA, erhältlich.

**[0065]** Bei der Ausführung des Verfahrens von Anmeldung Nr. 55200USA2A wird zunächst eine wässrige Lösung des Polyethersäure-Zirkonsalzes in ein Reaktionsgefäß gegeben. Die Konzentration der Polyethersäure-Zirkonsalz-Lösung liegt typischerweise im Bereich von 0,5–3 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , vorzugsweise im Bereich von 1–2 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ . Die Konzentration kann jedoch je nach den sonstigen Reaktionsbedingungen über einen weiteren Bereich variiert werden. Die Polyethersäure-Zirkoniumsalz-Lösung wird dann auf eine Temperatur erhitzt, die ausreichend ist, um sie in Zirkonoxidteilchen umzuwandeln. Bevorzugte Hydrolysebedingungen liegen im Bereich von etwa 140 bis 250°C, mehr bevorzugt im Bereich von etwa 150 bis 200°C. Typischerweise wird das Reaktionsgefäß über einen Zeitraum von mehreren Stunden bis zu der gewünschten Hydrolysetemperatur erhitzt. Neben anderen Überlegungen kann eine geeignete Hydrolysetemperatur oder ein geeigneter Hydrolysetemperaturbereich ausgewählt werden, um die Degradation und/oder den Zerfall der Polyethersäurecarboxysäure zu minimieren. Bei dem in dem Reaktionsgefäß aufrecht erhaltenen Druck kann es sich um den autogenen Druck (d. h. der Dampfdruck von Wasser bei der Reaktionstemperatur) handeln, oder vorzugsweise kann das Reaktionsgefäß beispielsweise mit einem inerten Gas wie Stickstoff unter Druck gesetzt werden. Die bevorzugten Drücke liegen im Bereich von etwa 1 bis 30 Bar (100–3000 kPa). Es wird angenommen, dass das Unter-Druck-Setzen des Reaktionsgefäßes den Rückfluss der Polyethersäure-Zirkonsalz-Lösung innerhalb des Reaktionsgefäßes reduziert oder beseitigt, was die Eigenschaften des resultierenden Zirkonoxid-Sols beeinträchtigt. Die Hydrolysedauer ist typischerweise eine Funktion der Hydrolysetemperatur und der Konzentration der Salzlösung. Wärme wird in der Regel angewandt, bis die Hydrolysereaktion im Wesentlichen vollständig ist. Im Allgemeinen liegt der entsprechende Zeitraum im Bereich von etwa 16 bis 24 Stunden bei einer Temperatur von etwa 175°C, jedoch können auch längere oder kürzere Zeiten geeignet sein. Die Reaktion kann überwacht werden, indem die resultierenden Zirkonoxidteilchen anhand von Röntgenbeugung untersucht werden oder indem die Menge an freier Säure in der wässrigen Phase anhand von IR-Spektroskopie oder HPLC untersucht wird. Nach Abschluss der Hydrolyse kann das Druckgefäß abkühlen und das resultierende Zirkonoxid-Sol wird aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Obgleich die oben beschriebene Vorgehensweise ein nach Chargen ablaufender Prozess ist, liegt es ebenso im Umfang der Erfindung, die Hydrolyse in einem kontinuierlichen Prozess durchzuführen.

**[0066]** Zirkonoxid-Sole der Anmeldung Nr. 55200USA5A können eingeeengt werden, indem mindestens ein Teil der flüssigen Phase mit aus dem Stand gut bekannten Techniken entfernt wird, beispielsweise durch Verdunstung oder Ultrafiltration. In dem bevorzugten Verfahren werden die Zirkonoxid-Sole mit einem Rotationsverdampfer auf etwa 10–40 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$  eingeeengt.

**[0067]** Zirkonoxid-Sole, die nach dem Verfahren von Anmeldung Nr. 55200USA5A hergestellt sind, enthalten typischerweise mehr Säure als normalerweise erwünscht ist (siehe Reaktionsablauf 2a). Wenn es erwünscht ist, ein Zirkonoxid-Sol mit einem organischen Matrixmaterial zu kombinieren, beispielsweise einem organischen Monomer, ist es üblicherweise erforderlich, mindestens einen Teil der in dem Sol vorhandenen Säure, vorzugsweise im Wesentlichen die gesamte in dem Sol vorhandene Säure zu entfernen. Die Säure kann typischerweise durch herkömmliche Verfahren wie Trocknen, Dialyse, Ausfällen, Ionenaustausch, Destillation oder Diafiltration entfernt werden.

**[0068]** Aufgrund der Bildung freier Säure während der Hydrolysereaktion liegt der pH-Wert der hergestellten Zirkonoxid-Sole im Bereich von etwa 1,8–2,2. Mithilfe von Dialyse kann der pH-Wert der Sole erhöht werden. Dialysierte Sole haben typischerweise einen pH-Wert im Bereich von 1–4,5 oder höher, je nach dem Ausmaß der Dialyse. Der pH-Wert der Sole kann auch durch Zugabe von Säuren (z. B. konzentrierte HCl und Eisessig) und/oder einer Base (z. B. wässriger Ammoniak) eingestellt werden. Die Zugabe von wässrigem Ammoniak ergibt ein durchsichtiges Sol mit einem pH-Wert von mindestens 6–7.

**[0069]** Es können Dialyse-, Ionenaustausch und Diafiltrationsverfahren verwendet werden, um die freie Säure zu entfernen, ohne das Verhältnis der an die Oberfläche der Zirkonoxidteilchen adsorbierten Säuren wesentlich zu verändern. Alternativ können die Entfernung überschüssiger Säure und eine Einengung des Sols erreicht werden, indem zunächst das Wasser und die freie Säure aus dem Sol verdampft werden, um ein trockenes Pulver zu erhalten. Das trockene Pulver kann dann in einer gewünschten Menge Wasser neu verteilt werden, um ein eingeeengtes Sol ohne Säureüberschuss zu erhalten. Es sollte jedoch darauf hingewiesen werden, dass diese Technik das Verhältnis der an die Oberfläche der Zirkonoxidteilchen adsorbierten Säuren derart verändert, dass das Verhältnis der Säure mit höherem Siedepunkt zu der Säure mit niedrigerem Siedepunkt erhöht wird.

**[0070]** Nach Bildung des Zirkonoxid-Sols können die Polyether-Carboxysäure-Gruppen wahlweise von den Zirkonoxidteilchen des Sols entfernt oder verdrängt werden. Ein Entfernen der Polyether-Carboxysäure-Gruppen könnte vorteilhaft sein, beispielsweise, wenn die Polyethergruppen mit einem organischen Matrixmaterial, zu dem das Zirkon-Sol zugegeben werden soll, nicht kompatibel ist. Eine Verdrängung der Polyether-Carboxysäure-Gruppen kann beispielsweise erreicht werden, indem die Polyethersäure von den Zirkonoxidteilchen durch eine Carboxysäure beispielsweise Essigsäure verdrängt wird. Die Carboxysäure verdrängt und ersetzt die Polyether-Carboxysäure-Gruppen auf den Zirkonoxidteilchen. Nach der Verdrängung kann die freie Polyether-Carboxysäure aus dem Sol anhand von aus dem Stand der Technik bekannten Techniken, beispielsweise durch Dialyse oder Diafiltration, entfernt werden.

**[0071]** Oberflächenbehandlung der Schwermetalloxidteilchen fördert die Bereitstellung stabilisierter Schwermetalloxidteilchen in Nanogröße. Eine Stabilisierung erlaubt den Schwermetalloxidteilchen, sich gut in dem härtbaren Harz zu verteilen, um die gewünschte Lichtdurchlässigkeit zu vermitteln und dennoch die gewünschten mechanischen Eigenschaften (z. B. Festigkeit) und Röntgengichte zu verleihen. Ein Mittel zur Oberflächenbehandlung wird vorzugsweise gewählt, um funktionelle Gruppen zu enthalten, die eine Verteilbarkeit und/oder Reaktivität des oberflächenmodifizierten Schwermetalloxidteilchens mit (in) dem gewünschten härtbaren Harz liefern. Vorzugsweise werden die Metalloxidteilchen mit einer sauren Verbindung behandelt. Geeignete Säuren zur Oberflächenbehandlung umfassen beispielsweise Carboxysäuren, Phosphonsäuren und Sulfonsäuren. Mehr bevorzugt wird die Oberflächenstabilisierung mit einer Mischung von sauren Verbindungen durchgeführt. Alternativ kann vorzugsweise eine Mischung von sauren Verbindungen verwendet werden, bei denen eine oder mehrere eine polymerisierbare Funktionalität aufweisen. Am meisten bevorzugt stammt die Säurefunktion von Oxy Säuren von Bor, Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel. Beispielsweise wurde herausgefunden, dass Carboxysäuren besonders gut an die Oberfläche von Zirkonoxid- und Ceroxidteilchen adsorbieren.

**[0072]** Vorzugsweise wird eine Mischung von Säuren verwendet, um die Schwermetalloxidteilchen einer Oberflächenbehandlung zu unterziehen (zu modifizieren). Vorzugsweise enthalten die Säuren die Struktur R-COOH, wobei R ein organisches Radikal ist, das eine ethylenische Nichtsättigung enthält. R kann verzweigt- oder geradkettig und kann substituiert sein (z. B. durch ein Heteroatom). R enthält typischerweise zwischen 1 und 50 Kohlenstoffatome, vorzugsweise etwa 2 bis 20 Kohlenstoffatome. Eine besonders bevorzugte Gruppe solcher Säuren enthält R-Gruppen mit endständiger ethylenischer Nichtsättigung.

**[0073]** Adsorption einer Kombination von Säuren an die Teilchenoberfläche liefert eine wünschenswerte Oberflächenmodifikation, um Festigkeit, Verteilbarkeit und Stabilität zu verleihen. In einem bevorzugten Verfahren sind Zirkonoxidteilchen in Wasser verteilt, wobei Essigsäure an die Oberfläche adsorbiert ist. Die Oberflächenmodifikation beinhaltet den Austausch von adsorbierter Essigsäure mit einer Kombination von Säuren, die so gewählt sind, dass sie dem endgültigen Material gute Dispersion und hohe Festigkeit verleihen.

**[0074]** Hydrophile, nicht reaktive Säuren, die sich für die Oberflächenbehandlung (-modifikation) eignen, enthalten 2-[2-(2-Methoxy)ethoxy]ethoxyessigsäure (MEEAA), Mono(polyethylenglycol)succinat, Mono(polyethylenglycol)maleat. Diese Säuren liefern gute Dispergierung der Teilchen in den härtbaren Dentalmaterialien der Erfindung.

**[0075]** Die Festigkeit wird durch Copolymerisation oberflächenmodifizierender Gruppen mit dem härtbaren Harz stark erhöht. Vorzugsweise wird dies erreicht, indem ein reaktiver Oberflächenmodifikator verwendet wird. Beispiele hydrophiler und reaktiver Säuren, die sich für die Oberflächenbehandlung eignen, enthalten 2-Hydroxymethyl-2-[(N-methacryloxyethyl)carbamoylmethyl]propionsäure (PAMA), Mono(acryloxypolyethylenglycol)succinat und Mono(acryloxypolyethylenglycol)maleat. Andere geeignete reaktive Säuren enthalten 2,2-Bis[(N-methacryloxyethyl)carbamoylmethyl]propionsäure (PDMA), Acrylsäure, Methacrylsäure, Betacarboxyethylacrylat, Mono-2-(methacryloxy)ethylsuccinat und Mono-2-(methacryloxy)ethylmaleat.

**[0076]** Kombinationen solcher Säuren sind auch wünschenswert, um organische Kompatibilität und Reaktivität zu verleihen. Andere geeignete Säuremischungen, die sich für eine Oberflächenbehandlung des Schwermetalloxids eignen, können aliphatische Carboxysäuren wie beispielsweise Ölsäure, Stearinsäure und Oktansäure, aromatische nicht reaktive Säuren wie Methoxyphenyllessigsäure und 3,4,5-Triethoxybenzoesäure sowie Itaconsäure, Toluolsulfonsäure, Ethylenglycolmethacrylatphosphat, die Salze der eben erwähnten Säuren und Mischungen davon enthalten.

**[0077]** Die Dentalmaterialien der vorliegenden Erfindung enthalten ein härtbares Harz. Diese Harze sind vorzugsweise im Allgemeinen wärmehärtende Harze, die gehärtet werden können, um ein Polymernetz zu bilden, beispielsweise Acrylatharze, Methacrylatharze, Epoxidharze, Vinylharze oder Mischungen davon. Vorzugs-

weise besteht das härtbare Harz aus einem oder mehr matrixbildenden Oligomeren, Monomeren oder Polymeren oder einer Mischung davon.

**[0078]** In einer bevorzugten Ausführungsform, bei der das Dentalmaterial der Erfindung ein Dentalkomposit ist, enthalten polymerisierbare, für die Verwendung geeignete Harze härtbare organische Harze mit ausreichender Festigkeit, hydrolytischer Stabilität und Ungiftigkeit, um für die Verwendung in der oralen Umgebung geeignet zu sein. Beispiele solcher Harze enthalten Acrylat, Methacrylat, Urethan, Carbamoylisocyanurat, Epoxidharze, z. B. die in US-Patent Nr. 3,066,112, 3,539,533, 3,629,187, 3,709,866, 3,751,399, 3,766,132, 3,860,556, 4,002,669, 4,115,346, 4,259,117, 4,292,029, 4,308,190, 4,327,014, 4,379,695, 4,387,240 und 4,404,150 gezeigten und Mischungen und Derivate davon.

**[0079]** Eine Klasse bevorzugter härtbarer Harze sind Materialien mit freien radikalisch aktiven funktionellen Gruppen und enthalten Monomere, Oligomere und Polymere mit einer oder mehr ethylenisch ungesättigten Gruppen. Alternativ kann das härtbare Harz ein Material aus der Klasse von Harzen sein, die kationisch aktive funktionelle Gruppen enthalten. In einer anderen Alternative kann eine Mischung von härtbaren Harzen, die sowohl kationisch härtbare als auch durch freie Radikale härtbare Harze enthält, für die Dentalmaterialien der Erfindung verwendet werden.

**[0080]** In der Klasse härtbarer Harze mit funktionellen Gruppen, die als freie Radikale aktiv sind, enthalten Materialien, die zur Verwendung in der Erfindung geeignet sind, mindestens eine ethylenisch ungesättigte Bindung und sind in der Lage, eine Additionspolymerisation zu durchlaufen. Solche radikalisch polymerisierbaren Materialien enthalten Mono-, Di- oder Polyacrylate und Methacrylate wie beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Hexylacrylat, Stearylacrylat, Allylacrylat, Glyceroldiacrylat, Glyceroltriacrylat, Ethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, 1,3-Propan-dioldiacrylat, 1,3-Propandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, 1,4-Cyclohexandioldiacrylat, Pentaerythritoltriacyrat, Pentaerythritoltetraacyrat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Sorbitolhexacyrat, das Diglycidylmethacrylat von Bisphenol A („Bis-GMA“), Bis[1-(2-acryloxy)]-p-ethoxyphenyldimethylmethan, Bis[1-(3-acryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxyphenyldimethylmethan und Trishydroxyethylisocyanurattrimethacrylat; die Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglycolen mit Molekulargewicht 200–500, copolymerisierbare Mischungen acrylierter Monomere wie die von US-Patent Nr. 4,652,274 und acrylierter Oligomere wie die von US-Patent Nr. 4,642,126 und Vinylverbindungen wie beispielsweise Styrol, Diallylphthalat, Divinylsuccinat, Divinyladipat und Divinylphthalat. Falls gewünscht, können Mischungen von zwei oder mehr dieser radikalisch polymerisierbaren Materialien verwendet werden.

**[0081]** Für radikalische Polymerisation (Härtung) kann aus Systemen, die Polymerisation über Strahlung, Wärme oder eine chemische Redox-/Selbsthärtungsreaktion auslösen, ein Initiatorsystem ausgewählt werden. Eine Klasse von Initiatoren, die eine Polymerisation radikalisch aktiver funktioneller Gruppen auslösen können, enthalten freie Radikale erzeugende Photoinitiatoren, wahlweise in Kombination mit einem Photosensibilisator oder -beschleuniger. Solche Initiatoren sind typischerweise in der Lage, bei Aussetzen gegenüber Lichtenergie mit einer Wellenlänge zwischen 200 und 800 nm freie Radikale für eine Additionspolymerisation zu erzeugen.

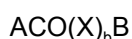
**[0082]** Es können verschiedene Photoinitatorsysteme im sichtbaren oder fast infraroten Bereich für die Photopolymerisation radikalisch polymerisierbarer Materialien, die für die Erfindung geeignet sind, verwendet werden. Beispielsweise kann bei einer radikalischen Polymerisation (Härtung) ein Photoinitatorsystem aus Systemen ausgewählt werden, die eine Polymerisation über ein Zweikomponentensystem eines Amins und eines  $\alpha$ -Diketons auslösen, wie in US-Patent Nr. 4,071,424 beschrieben. Alternativ kann das Harz mit einem Drei-Komponenten- oder ternären Photoinitatorsystem kombiniert werden, wie in US-Patent Nr. 5,545,676 beschrieben.

**[0083]** In dem ternären Photoinitatorsystem ist die erste Komponente ein Iodoniumsalz, d. h. ein Diaryliodoniumsalz. Das Iodoniumsalz ist vorzugsweise in dem Monomer löslich und eigenstabil (d. h. es fördert nicht spontan eine Polymerisation), wenn es darin in Gegenwart des Sensibilisators und Donors gelöst ist. Entsprechend kann sich die Auswahl eines bestimmten Iodoniumsalzes bis zu einem gewissen Grad nach dem jeweils ausgewählten Monomer, Polymer, Oligomer, Sensibilisator und Donor richten. Geeignete Iodoniumsalze sind in US-Patent Nr. 3,729,313, 3,741,769, 3,808,006, 4,250,053 und 4,394,403 beschrieben. Das Iodoniumsalz kann ein einfaches Salz sein (d. h. ein Anion wie beispielsweise  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  oder  $\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_3^-$  enthalten) oder ein Metallkomplexsalz (z. B. eines, das  $\text{SbF}_6^-$  oder  $\text{AsF}_6^-$  enthält) sein. Falls gewünscht, können Mischungen von Iodoniumsalzen verwendet werden. Bevorzugte Iodoniumsalze umfassen Diphenyliodoniumsalze wie beispielsweise Diphenyliodoniumchlorid, Diphenyliodoniumhexafluorophosphat und Diphenyliodoniumtetrafluorborat.

**[0084]** Die zweite Komponente in einem ternären Photoinitiatorsystem ist ein Sensibilisator. Der Sensibilisator ist wünschenswerterweise in dem Monomer löslich und kann Licht irgendwo im Bereich von Wellenlängen über 400 bis 1200 Nanometer absorbieren, Mehr bevorzugt über 400 bis 700 Nanometer und am meisten bevorzugt über 400 bis etwa 600 Nanometer. Der Sensibilisator kann auch in der Lage sein, 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin anhand des in US-Patent Nr. 3,729,313 beschriebenen Testverfahrens zu sensibilisieren. Außer auf der Basis des Bestehens dieses Tests wird ein Sensibilisator vorzugsweise auch teilweise aus Überlegungen zur Eigenstabilität ausgewählt. Entsprechend kann sich die Auswahl eines bestimmten Sensibilisators bis zu einem gewissen Grad nach dem jeweils ausgewählten Monomer, Oligomer oder Polymer, Iodoniumsalz und Donor richten.

**[0085]** Geeignete Sensibilisatoren können Verbindungen der folgenden Kategorien enthalten: Ketone, Coumarinfarbstoffe (z. B. Ketocoumarine), Xanthenfarbstoffe, Acridinfarbstoffe, Thiazolfarbstoffe, Thiazinfarbstoffe, Oxazinfarbstoffe, Azinfarbstoffe, Aminoketonfarbstoffe, Porphyrine, aromatische polyzyklische Kohlenwasserstoffe, p-substituierte Aminostyrylketonverbindungen, Aminotriarylmethane, Merocyanine, Squariliumfarbstoffe und Pyridiniumfarbstoffe. Ketone (z. B. Monoketone oder Alpha-Diketone), Ketocoumarine, Aminoarylketone und p-substituierte Aminostyrylketonverbindungen sind bevorzugte Sensibilisatoren. Für Anwendungen, bei denen eine hohe Empfindlichkeit erforderlich ist, ist es bevorzugt, einen Sensibilisator zu verwenden, der eine Julolidinyleinheit enthält. Für Anwendungen, bei denen eine Tiefenhärtung (z. B. Härtung hoch gefüllter Komposite) erforderlich ist, ist es bevorzugt, Sensibilisatoren mit einem Extinktionskoeffizienten zu verwenden, der bei der gewünschten Wellenlänge der Bestrahlung für die Photopolymerisation unter etwa 1000, mehr bevorzugt unter etwa 100 liegt. Alternativ können Farbstoffe verwendet werden, die eine Reduzierung der Lichtabsorption bei der Anregungswellenlänge bei Bestrahlung zeigen.

**[0086]** Beispielsweise hat eine bevorzugte Klasse von Ketonsensibilisatoren die Formel:



wobei X CO oder CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> ist, wobei R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> dieselben oder verschiedene sein können und Wasserstoff, Alkyl, Alkaryl oder Aralkyl sein können, b Null oder Eins ist und A und B dieselben oder verschiedene sein können und substituierte (mit einem oder mehr nichtwechselwirkenden Substituenten) oder nichtsubstituierte Aryl-, Alkyl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppen sein können oder A und B zusammen eine zyklische Struktur bilden können, die ein substituierter oder nicht-substituierter zyklialiphatischer, aromatischer, heteroaromatischer oder fusionierter aromatischer Ring sein kann.

**[0087]** Geeignete Ketone der obigen Formel enthalten Monoketone (b = 0) wie beispielsweise 2,2-, 4,4- oder 2,4-Dihydroxybenzophenon, Di-2-pyridylketon, Di-2-furanylketon, Di-2-thiophenylketon, Benzoin, Fluoren, Chalcon, Michlers-Keton, 2-Fluor-9-fluoren, 2-Chlorthioxanthon, Acetophenon, Benzophenon, 1- oder 2-Acetonaphthon, 9-Acetylanthracen, 2-, 3- oder 9-Acetylphenanthren, 4-Acetylbiphenyl, Propiophenon, n-Butyrophenon, Valerophenon, 2-, 3- oder 4-Acetylpyridin, 3-Acetylcoumarin und dergleichen. Geeignete Diketone enthalten Aralkyldiketone wie beispielsweise Anthrachinon, Phenanthrenchinon, o- m- und p-Diacetylbenzol, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Diacetylnaphthalin, 1,5-, 1,8- und 9,10-Diacetylanthracen und dergleichen. Geeignete Alphadiketone (b = 1 und X = CO) enthalten 2,3-Butandion, 2,3-Pentandion, 2,3-Hexandion, 3,4-Hexandion, 2,3-Heptandion, 3,4-Heptandion, 2,3-Octandion, 4,5-Octandion, Benzil, 2,2', 3,3'- und 4,4'-Dihydroxybenzil, Furil, Di-3,3'-indolyloethandion, 2,3-Bornandion (Kampferchinon), Biacetyl, 1,2-Cyclohexandion, 1,2-Naphthachinon, Acenaphthachinon und dergleichen.

**[0088]** Die dritte Komponente eines ternären Initiatorsystems ist ein Donor. Bevorzugte Donoren enthalten beispielsweise Amine (einschließlich Aminoaldehyde und Aminosilane), Amide (einschließlich Phosphoramide), Ether (einschließlich Thioether), Harnstoffe (einschließlich Thioharnstoffe), Ferrocen, Sulfinsäuren und ihre Salze, Salze von Ferrocyanid, Ascorbinsäure und ihre Salze, Dithiocarbamidsäure und ihre Salze, Salze von Xanthaten, Salze von Ethylendiamintetraessigsäure und Salze von Tetraphenylborsäure. Der Donor kann nicht-substituiert sein oder mit einem oder mehreren nichtwechselwirkenden Substituenten substituiert sein. Besonders bevorzugte Donoren enthalten ein Elektronendonatoratom wie beispielsweise ein Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- oder Schwefelatom und ein abziehbares Wasserstoffatom, das an ein Kohlenstoff oder Siliciumatom in Alphastellung zum Elektronendonatoratom gebunden ist. In US-Patent Nr. 5,545,676 ist eine breite Vielfalt von Donoren offenbart.

**[0089]** Alternativ enthalten radikalische Initiatoren, die in der Erfindung geeignet sind, die Klasse der Acylphosphinoxide, wie beschrieben in der europäischen Patentanmeldung Nr. 173567, dem US-Patent Nr. 4,737,593 und dem britischen Patent Nr. GB 2,310,855. Solche Acylphosphinoxide haben die allgemeine For-

mel



wobei jedes  $R^9$  individuell eine Hydrocarbylgruppe wie beispielsweise Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Aralkyl sein kann, von denen jedes mit einer Halo-, Alkyl- oder Alkoxygruppe substituiert sein kann, oder die beiden  $R^9$ -Gruppen können verbunden werden, um zusammen mit dem Phosphoratom einen Ring zu bilden, und wobei  $R^{10}$  eine Hydrocarbylgruppe, eine S-, O- oder N-haltige fünf- oder sechsgliedrige heterozyklische Gruppe oder eine  $-Z-C(=O)-P(=O)-(R^9)_2$ -Gruppe ist, wobei Z eine divalente Hydrocarbylgruppe wie beispielsweise Alkylen oder Phenylen mit zwischen 2 und 6 Kohlenstoffatomen darstellt.

**[0090]** Bevorzugte Acylphosphinoxide, die in der Erfindung geeignet sind, sind solche, bei denen die  $R^9$ - und  $R^{10}$ -Gruppen Phenyl oder niedrigeres alkyl- oder niedrigeres alkoxy-substituiertes Phenyl sind. Mit „niedriger alkyl“ und „niedriger alkoxy“ sind solche Gruppen mit zwischen 1 und 4 Kohlenstoffatome gemeint. Am meisten bevorzugt ist das Acylphosphinoxid Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (IRGACURE™ 819, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, USA).

**[0091]** In Kombination mit einem Acylphosphinoxid können tertiäre aminreduzierende Mittel verwendet werden. Beispielhafte tertiäre Amine, die in der Erfindung geeignet sind, enthalten Ethyl-4-(N,N-dimethylamino)benzoat und N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat. Der Initiator kann in katalytisch wirksamen Mengen verwendet werden, so beispielsweise von etwa 0,1 bis etwa 5 Gewichtsprozent des Acylphosphinoxids, basierend auf dem Gewicht einer vorhandenen ethylenisch ungesättigten Verbindung, plus von etwa 0,1 bis etwa 5 Gewichtsprozent des tertiären Amins, basierend auf dem Gewicht einer vorhandenen ethylenisch ungesättigten Verbindung.

**[0092]** Kommerziell erhältliche Phosphinoxidphotoinitiatoren, die bei Bestrahlung bei Wellenlängen von über 400 nm bis 1200 nm zur Auslösung freier Radikale fähig sind, enthalten eine Mischung im Verhältnis von 25:75 nach Gewicht von Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (IRGACURE™ 1700, Ciba Specialty Chemicals), 2-Benzyl-2-(N,N-dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanon (IRGACURE™ 369, Ciba Specialty Chemicals), Bis( $\eta^5$ -2,4-cyclopentadien-1-yl)-bis(2,6-difluor-3-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl)titan (IRGACURE™ 784 DC, Ciba Specialty Chemicals), eine Mischung im Verhältnis 1:1 nach Gewicht von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (DAROCUR™ 4265, Ciba Specialty Chemicals) und Ethyl-2,4,6-trimethylbenzylphenylphosphinat (LUCIRIN™ LR8893X, BASF Corp., Charlotte, NC).

**[0093]** Ein anderes radikalisches Initiatorsystem, das alternativ in den Dentalmaterialien der Erfindung verwendet werden kann, enthält die Klasse von ionischen Farbstoff-Gegenion-Komplex-Initiatoren, die ein Boratanion und einen komplementären kationischen Farbstoff enthalten.

**[0094]** Boratsalzphotoinitiatoren sind beispielsweise in US-Patent Nr. 4,772,530, 4,954,414, 4,874,450, 5,055,372 und 5,057,393 beschrieben, deren Offenbarungen hierin durch Bezugnahme enthalten sind.

**[0095]** In diesen Photoinitiatoren nützliche Boratanionen können im Allgemeinen die Formel  $R^1R^2R^3R^4B^-$  aufweisen, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Alkyl-, Aralkyl-, Alkenyl-, Alkynylgruppen, alizyklische und gesättigte oder ungesättigte heterozyklische Gruppen sein können. Vorzugsweise sind  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  Arylgruppen und mehr bevorzugt Phenylgruppen und  $R^1$  ist eine Alkylgruppe und mehr bevorzugt eine sekundäre Alkylgruppe.

**[0096]** Kationische Gegenionen können kationische Farbstoffe, quaternäre Ammoniumgruppen, Übergangsmetallkoordinationskomplexe und dergleichen sein. Als Gegenionen geeignete kationische Farbstoffe können kationische Methin-, Polymethin-, Triarylmethin-, Indolin-, Thiazin-, Xanthen-, Oxazin- oder Acridinfarbstoffe sein. Insbesondere können die Farbstoffe kationische Cyanin-, Carbocyanin-, Hemicyanin-, Rhodamin- und Azimethinfarbstoffe sein. Spezifische Beispiele geeigneter kationischer Farbstoffe enthalten Methylenblau, Safranin O und Malachitgrün. Als Gegenionen nützliche quaternäre Ammoniumgruppen können Trimethylcetylammmonium, Cetylpyridinium und Tetramethylammonium sein. Andere organophile Kationen können Pyridinium, Phosphonium und Sulfonium enthalten. Lichtempfindliche Übergangsmetallkoordinationskomplexe, die verwendet werden können, enthalten Komplexe aus Kobalt, Ruthenium, Osmium, Zink, Eisen und Iridium mit Liganden wie beispielsweise Pyridin, 2,2'-Bipyridin, 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, 1,10-Phenanthrolin, 3,4,7,8-Tetramethylphenanthrolin, 2,4,6-Tri(2-pyridyl)-striazin und verwandte Liganden.

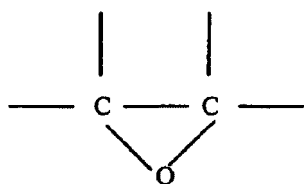
**[0097]** Noch eine weitere alternative Klasse von Initiatoren, die eine Polymerisation radikalischer aktiver funktioneller Gruppen auslösen können, enthält herkömmliche chemische Initiatorsysteme wie beispielsweise eine Kombination eines Peroxids und einem Amins. Diese Initiatoren, die auf einer thermischen Redoxreaktion beruhen, werden häufig als „Selbsthärtungskatalysatoren“ bezeichnet. Sie werden typischerweise als zweiteilige Systeme geliefert, bei denen die Reaktanden getrennt voneinander gelagert und dann unmittelbar vor dem Gebrauch kombiniert werden.

**[0098]** In einer weiteren Alternative kann Wärme verwendet werden, um die Härtung oder Polymerisation radikalischer aktiver Gruppen auszulösen. Beispiele von Wärmequellen, die für die Dentalmaterialien der Erfindung geeignet sind, enthalten induktive, konvektive und strahlende Wärmequellen. Die thermischen Quellen sollten unter Normalbedingungen oder bei erhöhtem Druck Temperaturen von mindestens 40°C bis 15°C erzeugen können. Dieses Verfahren ist zur Auslösung einer Polymerisation von Materialien außerhalb der oralen Umgebung bevorzugt.

**[0099]** Noch eine weitere alternative Klasse von Initiatoren, die eine Polymerisation radikalischer aktiver funktioneller Gruppen auslösen können und die für die Dentalmaterialien der Erfindung geeignet sind, sind solche, die freie Radikale erzeugende, thermische Initiatoren enthalten. Beispiele enthalten Peroxide wie beispielsweise Benzoylperoxid und Laurylperoxid und Azoverbindungen wie beispielsweise 2,2-Azobis-isobutyronitril (AIBN).

**[0100]** Eine alternative Klasse härtbarer Harze, die für die Dentalmaterialien der Erfindung geeignet sind, kann kationisch aktive funktionelle Gruppen enthalten. Materialien mit kationisch aktiven funktionellen Gruppen enthalten kationisch polymerisierbare Epoxydharze, Vinylether, Oxetane, Spiroorthocarbonate, Spiroorthoes-ter und dergleichen.

**[0101]** Bevorzugte Materialien mit kationisch aktiven funktionellen Gruppen sind Epoxidharze. Solche Materialien sind organische Verbindungen mit einem Oxiranring, d. h. einer Gruppe der Formel

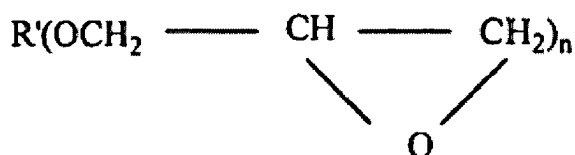


die durch Ringöffnung polymerisierbar ist. Diese Materialien enthalten monomere Epoxidverbindungen und Epoxide des polymerischen Typs und können aliphatisch, zykoaliphatisch, aromatisch oder heterozyklisch sein. Diese Materialien haben im Allgemeinen mindestens 1 polymerisierbare Epoxidgruppe pro Molekül, vorzugsweise mindestens etwa 1,5 und mehr bevorzugt mindestens etwa 2 polymerisierbare Epoxidgruppen pro Molekül. Die polymerischen Epoxide enthalten lineare Polymere mit endständigen Epoxidgruppen (z. B. einen Diglycidylether eines Polyoxyalkylenglycols), Polymere mit Oxiran-Skeletteinheiten (z. B. Polybutadienpolyepoxid) und Polymere mit hängenden Epoxidgruppen (z. B. ein Glycidylmethacrylatpolymer oder Copolymer). Die Epoxide können reine Verbindungen sein oder können Mischungen von Verbindungen mit einer, zwei oder mehr Epoxidgruppen pro Molekül sein. Die „durchschnittliche“ Anzahl an Epoxidgruppen pro Molekül wird bestimmt, indem die Gesamtanzahl an Epoxidgruppen in dem epoxidhaltigen Material durch die Gesamtanzahl der vorhandenen epoxidhaltigen Moleküle dividiert wird.

**[0102]** Diese epoxidhaltigen Materialien können von monomeren Materialien mit sehr niedrigem Molekulargewicht bis zu Polymeren mit hohem Molekulargewicht variieren und können stark in der Art ihrer Gerüste und Substituentengruppen variieren. Beispiele zulässiger Substituentengruppen enthalten Halogene, Estergruppen, Ether, Sulfonatgruppen, Siloxangruppen, Nitrogruppen, Phosphatgruppen und dergleichen. Das Molekulargewicht der epoxidhaltigen Materialien kann von etwa 58 bis etwa 100.000 oder mehr variieren.

**[0103]** Geeignete epoxidhaltige Materialien enthalten solche, die Cyclohexanoxidgruppen wie beispielsweise Epoxycyclohexancarboxylate enthalten, verkörpert durch 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylate, 3,4-Epoxy-2-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-2-methylcyclohexancarboxylat und Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat. Für eine ausführlichere Liste von geeigneten Epoxiden dieser Art wird auf US-Patent Nr. 3,117,099 verwiesen, das hierin durch Bezugnahme enthalten ist.

**[0104]** Weitere epoxidhaltige Materialien, die für die Zusammensetzungen dieser Erfindung geeignet sind, enthalten Glycidylethermonomere der Formel



wobei R' ein Alkyl oder Aryl und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist. Beispiele sind Glycidylether von mehrwertigen Phenolen, die erhalten werden, indem ein mehrwertiges Phenol mit einem Überschuss von Chlorhydrin wie beispielsweise Epichlorhydrin (z. B. dem Diglycidylether von 2,2-Bis-(2,3-epoxypropoxyphenol)-propan) umgesetzt wird. Weitere Beispiele von Epoxiden dieses Typs sind in US-Patent Nr. 3,018,262 und im „Handbook of Epoxy Resins“ von Lee und Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967) beschrieben.

**[0105]** Noch weitere Epoxidharze enthalten Copolymere von Acrylsäureestern oder Glycidol wie beispielsweise Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat mit einer oder mehreren copolymerisierbaren Vinylverbindungen. Beispiele solcher Copolymere sind 1:1-Styrolglycidylmethacrylat, 1:1-Methylmethacrylat-Glycidylacrylat und ein 62,5:24:13,5-Methylmethacrylat-Ethylacrylat-Glycidylmethacrylat.

**[0106]** Andere geeignete Epoxidharze sind gut bekannt und enthalten Epoxide wie Epichlorhydrine, Alkylenoxide, z. B. Propylenoxid, Styroloxid, Alkenyloxide, z. B. Butadienoxid, Glycidylester, z. B. Ethylglycidat.

**[0107]** In Betracht gezogen werden auch Mischungen verschiedener epoxidhaltiger Materialien. Beispiele solcher Mischungen umfassen zwei oder mehr epoxidhaltige Verbindungen mit durchschnittlich gewichteter Molekulargewichtsverteilung wie beispielsweise niedrigem Molekulargewicht (unter 200), mittleres Molekulargewicht (etwa 200 bis 10.000) und höheres Molekulargewicht (über etwa 10.000). Alternativ oder zusätzlich kann das Epoxidharz eine Mischung epoxidhaltiger Materialien unterschiedlicher chemischer Art wie beispielsweise aliphatischer und aromatischer Art oder unterschiedlicher Funktionalität wie polarer und unpolarer Funktionalität enthalten.

**[0108]** Es gibt eine Schar kommerziell erhältlicher Epoxidharze, die in dieser Erfindung verwendet werden können. Insbesondere enthalten Epoxide, die leicht verfügbar sind, Octadecylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid, Vinylcyclohexenoxid, Glycidol, Glycidylmethacrylat, Diglycidylether von Bisphenol A (z. B. solche, die unter den Handelsbezeichnungen „Epon 828“, „Epon 825“, „Epon 1004“ und „Epon 1010“ von Shell Chemical Co., „DER-331“, „DER-332“ und „DER-334“ von Dow Chemical Co. erhältlich sind), Vinylcyclohexendioxid (z. B. „ERL-4206“ von Union Carbide Corp.), 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexencarboxylat (z. B. „ERL-4221“ oder „CYRACURE UVR 6110“ oder „UVR 6105“ von Union Carbide Corp.), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexencarboxylat (z. B. „ERL-4201“ von Union Carbide Corp.), Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat (z. B. „ERL-4289“ von Union Carbide Corp.), Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether (z. B. „ERL-0400“ von Union Carbide Corp.), aliphatisches Epoxid, modifiziert aus Polypropylenglycol (z. B. „ERL-4050“ und „ERL-4052“ von Union Carbide Corp.), Dipentendioxid (z. B. „ERL-4269“ von Union Carbide Corp.), epoxidiertes Polybutadien (z. B. „Oxiron 2001“ von FMC Corp.), Silikonharz mit Epoxidfunktionalität, flammfeste Epoxidharze (z. B. „DER-580“, ein bromiertes Epoxidharz vom Bisphenoltyp, das von Dow Chemical Co. erhältlich ist), 1,4-Butandiolglycidylether von Phenolformaldehydnovolak (z. B. „DEN-431“ und „DEN-438“ von Dow Chemical Co.) und Resorcinoldiglycidylether (z. B. „Kopoxite“ von Koppers Company, Inc.), Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat (z. B. „ERL-4299“ oder „UVR-6128“ von Union Carbide Corp.), 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexanmetadioxan (z. B. „ERL-4234“ von Union Carbide Corp.), Vinylcyclohexenmonoxid-1,2-epoxyhexadecan (z. B. „UVR-6216“ von Union Carbide Corp.), Alkylglycidylether wie beispielsweise C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylglycidylether (z. B. „HELOXY Modifier 7“ von Shell Chemical Co.), C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylglycidylether (z. B. „HELOXY Modifier 8“ von Shell Chemical Co.), Butylglycidylether (z. B. „HELOXY Modifier 61“ von Shell Chemical Co.), Cresylglycidylether (z. B. „HELOXY Modifier 62“ von Shell Chemical Co.), p-ter-Butylphenylglycidylether (z. B. „HELOXY Modifier 65“ von Shell Chemical Co.), polyfunktionelle Glycidylether wie beispielsweise Diglycidylether von 1,4-Butandiol (z. B. „HELOXY Modifier 67“ von Shell Chemical Co.), Diglycidylether von Neopentylglycol (z. B. „HELOXY Modifier 68“ von Shell Chemical Co.), Diglycidylether von Cyclohexandimethanol (z. B. „HELOXY Modifier 107“ von Shell Chemical Co.), Trimethylethantriglycidylether (z. B. „HELOXY Modifier 44“ von Shell Chemical Co.), Trimethylolpropantriglyceridylether (z. B. „HELOXY Modifier 48“ von Shell Chemical Co.), Polyglycidylether eines aliphatischen Polyols (z. B. „HELOXY Modifier 84“ von Shell Chemical Co.), Polyglycoldiepoxyd (z. B. „HELOXY Modifier 32“ von Shell Chemical Co.), Bisphenol-F-Epoxide (z. B. „EPN-1138“ oder „GY-281“ von Ciba-Geigy Corp.), 9,9-Bis[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]fluoren (z. B. „Epon 1079“ von Shell Chemical Co.).

**[0109]** Der Schutzzumfang dieses Patents umfasst auch ein oder mehrere Epoxidharze, die miteinander gemischt sind. Die verschiedenen Arten von Harzen können in jedem beliebigen Verhältnis vorhanden sein.



**[0110]** Wahlweise können den härtbaren Zusammensetzungen der Erfindung Monohydroxy- und Polyhydroxyalkohole als Kettenverlängerungsmittel für die Epoxidharze zugegeben werden. Bei den in der vorliegenden Erfindung verwendeten hydroxylhaltigen Materialien kann es sich um jedes organische Material mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 1 und vorzugsweise mindestens 2 handeln.

**[0111]** Vorzugsweise enthält das hydroxylhaltige Material zwei oder mehr primäre oder sekundäre aliphatische Hydroxylgruppen (d. h., die Hydroxylgruppe ist direkt an ein nicht-aromatisches Kohlenstoffatom gebunden). Die Hydroxylgruppen können sich in endständiger Position befinden oder sie können Anhängsel eines Polymers oder Copolymers sein. Das Molekulargewicht des hydroxylhaltigen organischen Materials kann von sehr niedrig (z. B. 32) bis sehr hoch (z. B. eine Million oder mehr) variieren. Geeignete hydroxylhaltige Materialien können ein niedriges Molekulargewicht, d. h. von etwa 32 bis 200, ein mittleres Molekulargewicht, d. h. von etwa 200 bis 10.000, oder ein hohes Molekulargewicht, d. h. über etwa 10.000, haben. Wie hierin verwendet, handelt es sich bei allen Molekulargewichten um mittlere Molekulargewichte.

**[0112]** Das hydroxylhaltige Material kann wahlweise andere Funktionalitäten enthalten, welche die kationische Härtung bei Raumtemperatur nicht wesentlich beeinflussen. Die hydroxylhaltigen Materialien können daher nicht-aromatischer Natur sein oder aromatische Funktionalität enthalten. Das hydroxylhaltige Material kann wahlweise Heteroatome im Gerüst des Moleküls enthalten, wie beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und dergleichen, vorausgesetzt, dass das ultimative hydroxylhaltige Material die kationische Härtung bei Raumtemperatur nicht wesentlich beeinflusst. Das hydroxylhaltige Material kann beispielsweise aus natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Zellulosematerialien ausgewählt sein. Natürlich ist das hydroxylhaltige Material auch im Wesentlichen frei von Gruppen, die thermisch oder photolytisch instabil sind; das heißt, bei Temperaturen unter etwa 100°C oder in Gegenwart von aktinischem Licht, wie sie während der gewünschten Härtungsbedingungen für die photocopolymerisierbare Zusammensetzungen auftreten können, finden kein Zerfall des Materials und keine Freisetzung flüchtiger Bestandteile aus dem Material statt. Geeignete hydroxylhaltige Materialien sind beispielsweise in US-Patent Nr. 5,856,373 beschrieben.

**[0113]** Die in den Zusammensetzungen der Erfindung verwendete Menge von hydroxylhaltigem organischem Material kann je nach Faktoren wie der Kompatibilität des hydroxylhaltigen Materials mit dem Epoxid, dem äquivalenten Gewicht und der äquivalenten Funktionalität des hydroxylhaltigen Materials, den in der gehärteten Endzusammensetzung gewünschten physikalischen Eigenschaften, der gewünschten Lichthärtungsgeschwindigkeit und dergleichen über einen weiten Bereich variieren.

**[0114]** Für die Dentalmaterialien der Erfindung können Mischungen verschiedener hydroxylhaltiger Materialien geeignet sein. Beispiele solcher Mischungen enthalten zwei oder mehrere Molekulargewichtsverteilungen von hydroxylhaltigen Verbindungen, beispielsweise mit niedrigem Molekulargewicht (unter 200), mittlerem Molekulargewicht (über 200 bis 10.000) und höherem Molekulargewicht (über etwa 10.000). Alternativ oder zusätzlich kann das hydroxylhaltige Material eine Mischung hydroxylhaltiger Materialien unterschiedlicher chemischer Art wie beispielsweise aliphatischer und aromatischer Art oder unterschiedlicher Funktionalität wie polarer und unpolarer Funktionalität enthalten. Beispielsweise können auch Mischungen von zwei oder mehreren polyfunktionellen Hydroxymaterialien oder eines oder mehrerer monofunktionellen Hydroxymaterialien mit polyfunktionellen Hydroxymaterialien verwendet werden.

**[0115]** Zum Härten von Harzen, die kationisch aktive funktionelle Gruppen umfassen, kann ein Initiatorsystem aus Systemen ausgewählt werden, die Polymerisation über Strahlung, Wärme oder eine chemische Redox/Selbsthärtungsreaktion auslösen. Beispielsweise kann eine Epoxidpolymerisation durch Verwendung thermischer Härtungsmittel wie beispielsweise Anhydride oder Amine erreicht werden. Ein besonders geeignetes Beispiel eines Anhydridhärtungsmittels wäre Cis-1,2-cyclohexandicarboxylisches Anhydrid.

**[0116]** Alternativ und vorzugsweise sind Initiatorsysteme für Harze, die kationisch aktive funktionelle Gruppen umfassen, solche, die photoaktiviert werden. In der Ausübung der vorliegenden Erfindung kann die große Klasse kationischer photoaktiver Gruppen, die in der Katalysator- und Photoinitiatorindustrie anerkannt sind, verwendet werden. Im Stand der Technik anerkannte Klassen von Materialien, wie beispielhaft in US-Patent Nr. 4,250,311, 3,708,296, 4,069,055, 4,216,288, 5,084,586, 5,124,417, 4,985,340, 5,089,536 und 5,856,373 beschrieben, sind photoaktive kationische Kerne, photoaktive kationische Einheiten und photoaktive kationische organische Verbindungen.

**[0117]** Die kationisch härtbaren Materialien können mit einem Dreikomponenten- oder ternären Photoinitiatorsystem wie oben beschrieben kombiniert werden. Dreikomponenteninitiatorsysteme sind auch in der US-Patentanmeldung Nr. 08/838,835, die nicht erteilt ist, und in US-Patent Nr. 5,998,495 beschrieben.

**[0118]** Zum Härten kationisch härthbarer Harze enthalten Beispiele geeigneter aromatischer Iodoniumkomplexsalze (d. h. der erste Bestandteil des ternären Photoinitiatorsystems):

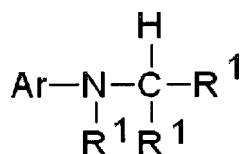
Diphenyliodoniumtetrafluorborat, Di(4-methylphenyl)iodoniumtetrafluorborat, Phenyl-4-methylphenyliodoniumtetrafluorborat, Di(4-heptylphenyl)iodoniumtetrafluorborat, Di(3-nitrophenyl)iodoniumhexafluorophosphat, Di(4-chlorphenyl)iodoniumhexafluorophosphat, Di(naphthyl)iodoniumtetrafluorborat, Di(4-trifluormethylphenyl)iodoniumtetrafluorborat, Diphenyliodoniumhexafluorophosphat, Di(4-methylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat, Diphenyliodoniumhexafluorarsenat, Di(4-phenoxyphenyl)iodoniumtetrafluorborat, Phenyl-2-thienyliodoniumhexafluorophosphat, 3,5-Dimethylpyrazolyl-4-phenyliodoniumhexafluorophosphat, Diphenyliodoniumhexafluorantimonat, 2,2'-Diphenyliodoniumtetrafluorborat, Di(2,4-Dichlorphenyl)iodoniumhexafluorophosphat, Di(4-bromphenyl)iodoniumhexafluorophosphat, Di(4-methoxyphenyl)iodoniumhexafluorophosphat, Di(3-carboxyphenyl)iodoniumhexafluorophosphat, Di(3-methoxycarbonylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat, Di(3-methoxysulfonylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat, Di(4-acetamidphenyl)iodoniumhexafluorophosphat, Di(2-Benzothienyl)iodoniumhexafluorophosphat und Diphenyliodoniumhexafluorantimonat (DPISbF<sub>6</sub>).

**[0119]** Von den aromatischen Iodoniumkomplexsalzen, die für die Verwendung in den Zusammensetzungen der Erfindung geeignet sind, sind Diaryliodoniumhexafluorophosphat und Diaryliodoniumhexafluorantimonat unter den bevorzugten Salzen. Diese Salze sind bevorzugt, weil sie im Allgemeinen schnellere Reaktionen fördern und in inerten organischen Lösungsmitteln löslicher sind als andere aromatische Iodoniumsalze komplexer Ionen.

**[0120]** Wie oben erwähnt, sind der zweite und dritte Bestandteil des ternären Photoinitiatorsystems ein Sensibilisator und ein Elektronendonator. Die für eine kationische Polymerisation der Dentalmaterialien der Erfindung geeigneten Sensibilisatoren sind solche, die oben für die radikalisch gehärteten Materialien beschrieben sind. In ähnlicher Weise enthalten die für eine kationische Polymerisation der Dentalmaterialien der Erfindung geeigneten Elektronendonoren solche, die oben für die radikalisch gehärteten Materialien beschrieben sind. Im Falle der kationisch gehärteten Materialien erfüllt der Elektronendonator jedoch vorzugsweise die Anforderungen, die in US-Anmeldung Nr. 08/838,835, die nun erteilt ist, und in US-Patent Nr. 5,998,495 ausgeführt sind, und sind in der polymerisierbaren Zusammensetzung löslich. Der Donor kann auch unter Berücksichtigung anderer Faktoren wie der Eigenstabilität und der Natur der gewählten polymerisierbaren Materialien, des gewählten Iodoniumsalzes und des gewählten Sensibilisators ausgewählt werden. Eine Klasse von Donorverbindungen, die für die erfindungsgemäßen Systeme geeignet sind, kann aus einigen der in US-Patent Nr. 5,545,676 beschriebenen ausgewählt werden.

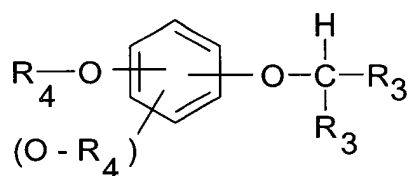
**[0121]** Der Donor ist typischerweise ein aromatischer Alkylpolyether oder eine N-Alkylarylaminoverbindung, wobei die Arylgruppe durch eine oder mehrere Elektronen entziehende Gruppen substituiert ist. Beispiele geeigneter Elektronen entziehender Gruppen enthalten Carboxysäure-, Carboxysäureester-, Keton-, Aldehyd-, Sulfonsäure-, Sulfonat- und Nitrilgruppen.

**[0122]** Eine bevorzugte Gruppe von N-Alkylarylaminovdonorverbindungen wird durch folgende Strukturformel beschrieben:



wobei jedes R<sup>1</sup> unabhängig H, C<sub>1-18</sub>-Alkyl, das wahlweise durch ein oder mehrere Halogene substituiert ist, -CN, -OH, -SH, C<sub>1-18</sub>-Alkoxy, C<sub>1-18</sub>-Alkylthio, C<sub>3-18</sub>-Cycloalkyl, Aryl, COOH, COOC<sub>1-18</sub>-Alkyl, (C<sub>1-18</sub>-Alkyl)<sub>0-1</sub>-CO-C<sub>1-18</sub>-Alkyl, SO<sub>3</sub>R<sup>2</sup>, CN oder eine Arylgruppe, die wahlweise durch eine oder mehrere Elektronen entziehende Gruppen substituiert ist, ist, oder die R<sup>1</sup>-Gruppen können verbunden sein, um einen Ring zu bilden, und Ar ist Aryl, das durch eine oder mehrere Elektronen entziehende Gruppen substituiert ist. Geeignete Elektronen entziehende Gruppen enthalten -COOH, -COOR<sup>2</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>2</sup>, -CN, -CO-C<sub>1-18</sub>-Alkyl und -C(O)H-Gruppen, wobei R<sup>2</sup> eine geradkettige, verzweigte oder zyklische C<sub>1-18</sub>-Alkylgruppe sein kann.

**[0123]** Eine bevorzugte Gruppe von Arylalkylpolyethern hat folgende Strukturformel:

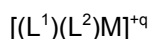


Wobei  $n = 1-3$ , jedes  $R^3$  unabhängig H oder  $C_{1-18}$ -Alkyl, das wahlweise durch ein oder mehrere Halogene substituiert ist, -CN-, -OH-, -SH-,  $C_{1-18}$ -Alkoxy-,  $C_{1-18}$ -Alkylthio-,  $C_{3-18}$ -Cycloalkyl-, Aryl-, substituierte Aryl-, -COOH-, -COOC $_{1-18}$ -Alkyl-, -(C $_{1-18}$ -Alkyl) $_{0-1}$ -COH-, -(C $_{1-18}$ -Alkyl) $_{0-1}$ -CO-C $_{1-18}$ -Alkyl-, -CO-C $_{1-18}$ -Alkyl-, -C(O)H- oder eine -C $_{2-18}$ -Alkenylgruppe ist, und jedes  $R^4$   $C_{1-18}$ -Alkyl, das wahlweise durch ein oder mehrere Halogene substituiert ist, -CN-, -OH-, -SH-,  $C_{1-18}$ -Alkoxy-,  $C_{1-18}$ -Alkylthio-,  $C_{3-18}$ -Cycloalkyl-, Aryl-, substituierte Aryl-, -COOH-, -COOC $_{1-18}$ -Alkyl-, -(C $_{1-18}$ -Alkyl) $_{0-1}$ -COH-, -(C $_{1-18}$ -Alkyl) $_{0-1}$ -CO-C $_{1-18}$ -Alkyl-, -CO-C $_{1-18}$ -Alkyl-, -C(O)H- oder eine -C $_{1-18}$ -Alkenylgruppe sein kann.

**[0124]** In jeder der obigen Formeln können die Alkylgruppen geradkettig oder verzweigt sein, und die Cycloalkylgruppe hat vorzugsweise 3 bis 6 Ringkohlenstoffatome, kann aber eine zusätzliche Alkylsubstitution bis zur spezifizierten Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Arylgruppen können carbozyklisches oder heterozyklisches Aryl sein, sind aber vorzugsweise carbozyklisch und mehr bevorzugt Phenylringe.

**[0125]** Bevorzugte Donorverbindungen enthalten 4-Dimethylaminobenzoessäure, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 3-Dimethylaminobenzoessäure, 4-Dimethylaminobenzoin, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzonitril und 1,2,4-Trimethoxybenzol.

**[0126]** Ein alternatives Photoinitiatorsystem für kationische Polymerisationen umfasst die Verwendung von Kationen organometallischer Komplexe, die im Wesentlichen frei von Metallhydrid- oder Metallalkylfunktionalität sind und aus den in US-Patent Nr. 4,985,340 Beschriebenen ausgewählt sind, und deren Beschreibung hierin durch Bezugnahme enthalten ist und folgende Formel aufweist:



wobei

M ein Metall darstellt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt und Ni, vorzugsweise aus Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Pd und Ni und am meisten bevorzugt aus Mn und Fe besteht.

**[0127]**  $L^1$  1 oder 2 zyklische, mehrfach ungesättigte Liganden darstellt, die entweder derselbe Ligand oder verschiedene Liganden sein können, der oder die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus substituiertem und unsubstituiertem Cyclopentadienyl, Cyclohexadienyl und Cycloheptatrienyl, Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen, heterozyklischen Verbindungen und aromatischen Verbindungen besteht, die aus substituierten und unsubstituierten Arenverbindungen und Verbindungen mit 2 bis 4 fusionierten Ringen und Einheiten von Polymeren, z. B. einer Phenylgruppe von Polystyrol, Poly(styrol-co-butadien), Poly(styrol-co-methylmethacrylat), Poly( $\alpha$ -methylstyrol) und dergleichen, einer Cyclopentadiengruppe von Poly(vinylcyclopentadien), einer Pyridin-Gruppe von Poly(vinylpyridin) und dergleichen besteht, von denen jede in der Lage ist, 3 bis 8 Elektronen zur Valenzschale von M beizutragen;

$L^2$  keinen oder 1 bis 3 nicht-anionische Liganden darstellt, die eine gerade Anzahl von Elektronen beitragen, die derselbe Ligand oder verschiedene Liganden sein können, die aus der Gruppe von Kohlenmonoxid, Ketonen, Olefinen, Ethern, Nitrosium, Phosphinen, Phosphiten und verwandten Derivate von Arsen und Antimon, Organonitrilen, Aminen, Alkyne, Isonitrilen, Dinitrogen ausgewählt sind, mit der Voraussetzung, dass die Gesamtelektronenladung, die zu M beigetragen wird, in einer residuellen Nettoladung von  $q$  des Komplexes führt;

$Q$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2 ist, der residuellen Ladung des Komplexkations.

**[0128]** Organometallische Salze sind aus dem Stand der Technik bekannt und können hergestellt werden, wie beispielsweise in EPO Nr. 094,914 und US-Patent Nr. 5,089,536, 4,868,288 und 5,073,476 beschrieben.

**[0129]** Beispiele bevorzugter Kationen enthalten:

Diphenyliodonium, Ditolyliodonium, Didodecylphenyliodonium, (4-Octyloxyphenyl)phenyliodonium und Bis(methoxyphenyl)iodonium; Triphenylsulfonium, Diphenyl-4-thiophenoxyphenylsulfonium und 1,4-Phenyl-bis(diphenylsulfonium);

Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen(1+), Bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)eisen(1+),

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)eisen(1+) und Bis( $\eta^5$ -trimethylsilylcyclopentadienyl)eisen(1+);  
 Bis( $\eta^6$ -xylol)eisen(2+), Bis( $\eta^6$ -mesitylen)eisen(2+), Bis( $\eta^6$ -durol)eisen(2+), Bis( $\eta^6$ -pentamethylbenzol)eisen(2+) und Bis( $\eta^6$ -dodecylbenzol)eisen(2+);  
 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^6$ -xylol)eisen(1+),  
 üblicherweise abgekürzt als (CpFeXy)(1+),  
 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^6$ -toluol)eisen(1+),  
 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^6$ -mesitylen)eisen(1+),  
 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^6$ -pyrol)eisen(1+),  
 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^6$ -naphthalin)eisen(1+) und  
 ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^6$ -dodecylphenyl)eisen(1+).

**[0130]** Alternativ können härtbare Harze, die für die Erfindung geeignet sind, sowohl kationisch aktive und radikalisch aktive funktionelle Gruppen aufweisen, die in einem einzigen Molekül enthalten sind. Solche Moleküle können beispielsweise erhalten werden, indem ein Di- oder Polyepoxid mit einem oder mehr Äquivalenten einer ethylenisch ungesättigten Carboxysäure umgesetzt wird. Ein Beispiel eines solchen Materials ist das Reaktionsprodukt von UVR-5105 (erhältlich von Union Carbide) mit einem Äquivalent Methacrylsäure. Kommerziell erhältliche Materialien mit Epoxidfunktionalität und radikalisch aktiver Funktionalität enthalten die „Cyclomer“-Reihe, wie beispielsweise Cyclomer M-100, M-101 oder A-200, verfügbar von Daivel Chemical, Japan, und Ebecryl-3605, verfügbar von Radcure Specialties.

**[0131]** Die Photoinitiatorverbindungen sind in den Dentalmaterialien der Erfindung vorzugsweise in einer Menge bereit gestellt, die wirksam ist, um die Härtung des Harzsystems auszulösen und die Rate der Härtung des Harzsystems zu beschleunigen. Photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die für die Erfindung geeignet sind, werden hergestellt, indem die Bestandteile wie oben beschrieben einfach unter „Schutzlicht“-Bedingungen gemischt werden. Falls gewünscht, können bei der Herstellung dieser Mischung geeignete inerte Lösungsmittel verwendet werden. Es kann jedes beliebige Lösungsmittel verwendet werden, das nicht in nennenswerter Weise mit den Bestandteilen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen reagiert. Beispiele geeigneter Lösungsmittel enthalten Aceton, Dichlormethan und Acetonitril. Ein flüssiges zu polymerisierendes Material kann als ein Lösungsmittel für ein anderes zu polymerisierendes flüssiges oder festes Material verwendet werden. Lösungsmittelfreie Zusammensetzungen lassen sich herstellen, indem einfach ein Salz eines aromatischen Iodoniumkomplexes und ein Sensibilisator in einem Epoxidharz oder einer Epoxidharz-Polyol-Mischung mit oder ohne Verwendung einer schwachen Erwärmung zur Erleichterung der Lösung gelöst werden.

**[0132]** Es können verschiedene Verfahren angewandt werden, um das Sol(die Teilchen) und das härtbare Harz zu kombinieren. Die Ziele bei der Herstellung sind, die Oberflächenmodifikation der Teilchen zu vereinfachen und das Wasser, überschüssiges Lösungsmittel und/oder Salznebenprodukte zu entfernen.

**[0133]** Der Prozess der Herstellung der Dentalmaterialien der Erfindung umfasst die Oberflächenmodifikation der Teilchen, gefolgt von dem Einbau der Teilchen in das härtbare Harz. Der Oberflächenmodifikationsprozess umfasst die Mischung eines anorganischen Sols mit oberflächenmodifizierenden Mitteln. Wahlweise kann zu diesem Zeitpunkt ein begleitendes Lösungsmittel wie beispielsweise Methoxypropanol zugegeben werden. Das begleitende Lösungsmittel kann die Löslichkeit der oberflächenmodifizierenden Mittel und die der oberflächenmodifizierten Teilchen verstärken. Die Mischung, die das anorganische Sol und die oberflächenmodifizierenden Mittel umfasst, wird anschließend bei Raumtemperatur oder einer erhöhten Temperatur mit oder ohne Mischen umgesetzt. In einem bevorzugten Verfahren kann die Mischung etwa 24 Stunden lang bei etwa 85°C umgesetzt werden, was in dem oberflächenmodifizierten Sol resultiert. In einem bevorzugten Verfahren, bei dem Schwermetalloxide in dem Material der Zusammensetzung enthalten sind, kann die Oberflächenbehandlung des wahlweisen Schwermetalloxids vorzugsweise die Adsorption saurer Moleküle an die Teilchenoberfläche beinhalten. Die Oberflächenmodifikation des Schwermetalloxids findet vorzugsweise bei Raumtemperatur statt.

**[0134]** Die oberflächenmodifizierten Teilchen von Siliciumdioxid alleine oder in Kombination mit dem Schwermetalloxid können dann in verschiedenen Verfahren in das härtbare Harz eingebaut werden. In einem Aspekt wird ein Lösungsmittelaustauschverfahren eingesetzt, wobei das härtbare Harz zu dem oberflächenmodifizierten Sol gegeben wird und anschließend das Wasser und das begleitende Lösungsmittel (falls verwendet) durch Verdunstung entfernt werden, wodurch die Teilchen in dem härtbaren Harz verteilt verbleiben. Der Verdunstungsschritt kann beispielsweise über Destillation, Rotationsverdampfung oder Trocknen im Ofen erfolgen.

**[0135]** In einem anderen Aspekt können die oberflächenmodifizierten Teilchen in ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel extrahiert werden, falls gewünscht, gefolgt von einem Lösungsmittelaustausch.

**[0136]** Alternativ beinhaltet ein anderes Verfahren zum Einbauen des Siliciumdioxids und des härtbaren Harzes das Trocknen der modifizierten Teilchen zu einem Pulver, gefolgt von der Zugabe des Harzmaterials, in dem die Teilchen verteilt werden. Der Trocknungsschritt kann in diesem Verfahren durch übliche, für das System geeignete Mittel erfolgen, beispielsweise Trocknen im Ofen oder Sprühtrocknen. Wenn eine Sprühtrocknungstechnik verwendet wird, beträgt die Einlasstemperatur vorzugsweise etwa 200°C und die Auslasstemperatur vorzugsweise zwischen etwa 85°C und 100°C. In einem anderen Aspekt kann das Ofentrocknen für etwa 2 bis 4 Stunden bei etwa 70°C bis 90°C durchgeführt werden.

**[0137]** Alternativ können die oberflächenmodifizierten Teilchen in einem weiteren Aspekt filtriert werden, um Feststoffe zu erhalten, die zu einem Pulver getrocknet werden können. Dieses Verfahren ist bevorzugt, wenn die Teilchen des oberflächenmodifizierten Sols aufgrund der Inkompatibilität der Oberflächenbehandlung mit dem wässrigen Medium agglomeriert sind. Das härtbare Harz wird dann zu den trocknen filtrierten Teilchen gegeben, um die Dentalmaterialien der Erfindung zu erhalten.

**[0138]** Die Dentalmaterialien der vorliegenden Erfindung können wahlweise zusätzliche Hilfsmittel enthalten, die für die Verwendung in der oralen Umgebung geeignet sind, einschließlich Farbstoffe, Aromastoffe, antimikrobielle Stoffe, Duft, Stabilisatoren, Viskositätsmodifikatoren und Fluor freisetzende Materialien. Beispielsweise kann den Materialien der Erfindung ein Fluor freisetzendes Glas zugegeben werden, um den Vorteil der Langzeitfreisetzung von Fluorid während des Gebrauchs, beispielsweise in der Mundhöhle, bereit zu stellen. Besonders bevorzugt sind Fluoraluminiumsilikat-Gläser. Besonders bevorzugt sind silanolbehandelte Fluoraluminiumsilikat-Glasfüllstoffe, wie beschrieben in US-Patent Nr. 5,332,429. Andere geeignete Hilfsstoffe enthalten Mittel, die Fluoreszenz und/oder Opaleszenz verleihen.

**[0139]** In einem bevorzugten Verfahren der Verwendung der Dentalmaterialien der Erfindung, umfassend ein härtbares Harz und Füllstoffe der Erfindung, wird das Material in die Nähe einer Zahnfläche oder auf einer Zahnfläche platziert, gefolgt von einer Manipulation durch den Zahnarzt oder das Labor, um die Topographie des Materials zu verändern, wobei anschließend das Harz gehärtet wird. Diese Schritte können nacheinander oder in einer anderen Reihenfolge erfolgen. Beispielsweise wird in einer bevorzugten Ausführungsform, bei der das Dentalmaterial ein Fräsrohling oder eine Prothese ist, der Härtungsschritt im Allgemeinen abgeschlossen, bevor die Topographie des Materials verändert wird. Eine Veränderung der Topographie des Materials kann auf verschiedene Weise erreicht werden, beispielsweise durch Schnitzen oder manuelle Manipulation mithilfe von Handinstrumenten oder durch maschinen- oder rechnervermittelte Vorrichtungen, beispielsweise eine CAD/CAM-Fräsmaschine im Falle von Prothesen und Fräsrohlungen. Wahlweise kann ein Nachbearbeitungsschritt durchgeführt werden, um das Dentalmaterial zu polieren, nachzubearbeiten oder eine Beschichtung darauf aufzutragen.

**[0140]** Die folgenden Beispiele sollen den Umfang dieses Patents veranschaulichen. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Teile und Prozentanteile nach Gewicht angegeben.

## TESTVERFAHREN

### Bestimmung des durchschnittlichen Teilchendurchmessers

**[0141]** Proben, die etwa 80 nm dick sind, werden auf 200-Mesh(74 µm)-Kupfergitter mit kohlenstoffstabilisierten Formvar-Substraten (SPI Supplies – eine Abteilung von Structure Probe, Inc., West Chester, PA, USA) aufgetragen. Es wird eine transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme hergestellt, wobei ein JEOL 200 CX (JEOL, Ltd. aus Akishima, Japan, und verkauft von JEOL USA, Inc.) bei 200 kV verwendet wird. Es kann eine Populationsgröße von etwa 50–100 Teilchen gemessen werden, und es wird ein durchschnittlicher Durchmesser bestimmt.

### Testung der diametralen Zugfestigkeit (DZF) und der Druckfestigkeit (CS)

**[0142]** Bei allen Tests der DZF und CS wurden die Spezifikation Nr. 9 der ADA („American Dental Association“) und Spezifikation Nr. 27 der ADA des ISO-Testverfahrens 4049 (1988) befolgt. Speziell wurde die Zusammensetzung für die Bestimmung der Druckfestigkeit („CS“) und der diametralen Zugfestigkeit („DZF“) in ein Glasröhrchen mit einem Innendurchmesser von 4 mm platziert, das mit Silikongummistopfen verschlossen wurde, und axial bei etwa 0,28 MPa 15 Minuten lang komprimiert und anschließend 80 Sekunden lang durch

Aussetzen gegenüber zwei gegenüber angelegten Visilux 2<sup>TM</sup> (3M Co., St. Paul, MN, USA) Einheiten gehärtet. Jede Probe wurde anschließend 90 Sekunden lang mit einer Dentacolor-XS-Einheit (Kulzer, Inc., Deutschland) gehärtet. Die gehärteten Proben wurden auf einer Diamantsäge geschnitten, um Zylinder mit einer Länge von 8 mm zur Messung der CS und mit einer Länge von 2 mm zur Messung der DZF zu bilden. Die Zylinder wurden 24 Stunden lang in destilliertem Wasser bei 37°C aufbewahrt. Die CS- und DZF-Werte für jede Zusammensetzung wurden mithilfe eines Instron<sup>TM</sup> (Instron 4505, Instron Corp., Canton, Massachusetts, USA) gemessen.

**[0143]** Die Druckfestigkeit (CS) dieser Proben wurde auf einem Instron mit einer 10 kN-Belastungszelle getestet. Insgesamt wurden 5 Zylinder gehärteten Komposits mit einer Länge von etwa 8 mm und einem Durchmesser von 4 mm hergestellt.

**[0144]** Die diametrale Zugfestigkeit (DZF) dieser Proben wurde auf einem Instron mit einer 10kN-Belastungszelle getestet. Insgesamt wurden 5 Zylinder gehärteten Komposits mit einer Länge von etwa 2 mm und einem Durchmesser von 4 mm hergestellt.

#### Testung der visuellen Opazität und Röntgendichte

**[0145]** Scheibenförmige Proben des Komposits mit einer Stärke von 1 mm und einem Durchmesser von 20 mm wurden gehärtet, indem jede Seite der Scheibe 60 Sekunden lang bei einem Abstand von 6 mm der Strahlung des Härtingslichts eines Visilux 2<sup>TM</sup> (3M Co., St. Paul, MN, USA) ausgesetzt wurde. Die gehärteten Kompositproben wurden dann wie folgt hinsichtlich der visuellen Opazität und Röntgendichte beurteilt.

**[0146]** Gehärtete Kompositproben wurden hinsichtlich der direkten Lichttransmission gemessen, indem die Transmission von Licht durch die Dicke der Scheibe anhand eines MacBeth-Transmissionsdensitometers Modell TD-903 gemessen wurde, das mit einem Filter für sichtbares Licht, erhältlich von MacBeth (MacBeth, Newburgh, NY, USA), ausgestattet war.

**[0147]** Zur Beurteilung der Röntgendichte folgte das angewandte Verfahren dem ISO-Testverfahren 4049 (1988). Speziell wurden gehärtete Kompositproben mithilfe einer dentalen Röntgeneinheit Gendex GX-770 (Milwaukee, WI, USA) 0,73 Sekunden lang bei 7 Milliampere und 70 kV Spitzenspannung aus einem Abstand von etwa 400 Millimeter einer Strahlung ausgesetzt. Das Röntgennegativ wurde mithilfe des automatischen Peri-Pro-Filmprozessors von Air Techniques (Hicksville, NY, USA) entwickelt.

#### Größe von Kristalliteilchen und Gehalt von Kristallformen

**[0148]** Die Teilchengröße einer getrockneten Zirkonoxidprobe von US-Anmeldung Nr. 55200USA5A wurde durch manuelles Zermahlen mithilfe einer Achatreibschale und einem Achatpistill verringert. Mit einem Spatel wurde eine großzügige Menge der Probe auf einen Glasmikroskopobjektträger aufgetragen, auf den ein Abschnitt eines doppelt beschichteten Bands aufgebracht war, und in den Klebstoff auf dem Band gedrückt, indem die Probe mit der Spatelklinge gegen das Band gedrückt wurde. Überschüssige Probe wurde entfernt, indem der Probenbereich mit der Kante der Spatelklinge abgeschabt wurde, was eine dünne Schicht von Teilchen übrig ließ, die an den Klebstoff hafteten. Lose anhaftendes Material, das nach dem Abschaben übrig blieb, wurde entfernt, indem der Mikroskopobjektträger kräftig gegen eine harte Fläche geklopft wurde. In ähnlicher Weise wurde Korund (Linde 1,0 µm Aluminiumpolierpulver, Losnummer C062, Union Carbide, Indianapolis, IN, USA) hergestellt und verwendet, um einen Beugungsmesser für die instrumentelle Verbreiterung zu kalibrieren.

**[0149]** Röntgenbeugungsanalysen wurden erhalten, indem ein Beugungsmesser mit Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung und ein positionsempfindlicher Beugungsdetektor vom Typ Inel CPS120 (Inel Inc., Stratham, NH, USA) verwendet wurden. Der Detektor weist eine nominale Winkelauflösung von 0,03 Grad (2 $\theta$ ) auf und empfing Beugungsdaten von 0 bis 115 Grad (2 $\theta$ ). Der Röntgengenerator arbeitete mit einer Einstellung von 40 kV und 10 mA und es wurden fixe Einfallstrahlspalte verwendet. Die Daten wurden 60 Minuten lang bei einem festen Start (Einfalls)-Winkel von 6 Grad erhoben. Die Datenerhebung für den Korundstandard erfolgte in drei separaten Bereichen von mehreren individuellen Korundpräparaten. Daten wurden anhand von drei separaten Bereichen des Dünnschichtprobenpräparats erhoben.

**[0150]** Beobachtete Beugungspeaks wurden durch Vergleich mit den Referenzbeugungsmustern aus der ICDD-Pulverdiffraktionsdatenbank identifiziert (Sätze 1–47, International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA, USA) und entweder kubischen/tetragonalen (C/T) oder monoklinen (M) Formen von Zirkonoxid zugeschrieben. Die Menge jeder Zirkonoxidform wurde auf relativer Basis bestimmt, und der Zirkonoxidform

mit dem intensivsten Beugungspeak wurde der relative Intensitätswert 100 zugeordnet. Die stärkste Kurve einer jeden der verbleibenden Formen von kristallinem Zirkonoxid wurde relativ zu der intensivsten Kurve skaliert und erhielt einen Wert zwischen 1 und 100.

**[0151]** Peakbreiten für die beobachteten Beugungsmaxima von Korund wurden durch Profilanpassung gemessen. Die Beziehung zwischen mittleren Korundpeakbreiten und der Korundpeakposition ( $2\theta$ ) wurde bestimmt, indem diesen Daten ein Polynom angepasst wurde, um eine kontinuierliche Funktion hervorzubringen, die verwendet wurde, um die instrumentelle Breite an jeder Peakposition innerhalb des Korundtestbereichs zu evaluieren. Peakbreiten für die beobachteten Beugungsmaxima von Zirkonoxid wurden durch Profilanpassung der beobachteten Beugungspeaks gemessen. Je nach der als vorhanden festgestellten Zirkonoxidphase wurden die folgenden Peakbreiten evaluiert:

Kubisch/tetragonal (C/T): (1 1)

Monoklin (M):  $(-1\ 1\ 1)$  und  $(1\ 1\ 1)$

**[0152]** Peakbreiten wurden als volle Peakbreite bei einem halben Maximum (FWHM) mit Gradeinheiten anhand eines Pearson-VII-Peakformmodells unter Berücksichtigung der Wellenlängenbestandteile  $K_{\alpha 1}$  und  $K_{\alpha 2}$  und eines linearen Hintergrundmodells ermittelt. Die Profilanpassung erfolgte durch Nutzung der Möglichkeiten der Beugungssoftwaresuite JADE (Version 3.1, Materials Data Inc., Livermore, CA). Es wurden die Probenpeakbreiten der drei für dasselbe Dünnschichtprobenpräparat erhaltenen, separaten Datenkollektionen ermittelt.

**[0153]** Probenpeaks wurden durch Interpolation der instrumentellen Verbreiterungswerte aus der Gerätekalisierung mit Korund hinsichtlich der instrumentellen Verbreiterung korrigiert und die korrigierten Peakbreiten in Bogenmaßeinheiten konvertiert. Die korrigierten Probenpeakbreiten ( $\beta$ ) wurden verwendet, um die primäre Kristall(Kristallit)-Größe durch Anwendung der Scherrer-Gleichung zu bestimmen. Es wurde das arithmetische Mittel der kubischen/tetragonalen (C/T) und monoklinen Phasen (M) berechnet.

$\beta$  = [berechnete Peak-FWHM – instrumentelle Breite]

(konvertiert zu Bogenmaßeinheiten)

Kristallitgröße (D) =  $K\lambda/\beta(\cos\theta)$

wobei: K = Formfaktor (hier 0,9);

$\lambda$  = Wellenlänge (1,540598 Å)

$\beta$  = berechneter Peak nach Korrektur der instrumentellen Verbreiterung (in Bogenmaßeinheiten) und

$\theta$  =  $\frac{1}{2}$  der Peakposition (Beugungswinkel).

Mittlere Größe des kubischen/tetragonalen Kristallits =

$[D(1\ 1\ 1)_{\text{Bereich1}} + D(1\ 1\ 1)_{\text{Bereich2}} + D(1\ 1\ 1)_{\text{Bereich3}}]/3$

Mittlere Größe des monoklinen Kristallits =

$[D(-1\ 1\ 1)_{\text{Bereich1}} + D(-1\ 1\ 1)_{\text{Bereich2}} + D(-1\ 1\ 1)_{\text{Bereich3}}] +$

$[D(1\ 1\ 1)_{\text{Bereich1}} + D(1\ 1\ 1)_{\text{Bereich2}} + D(1\ 1\ 1)_{\text{Bereich3}}]/6$

**[0154]** Die Kristallitgröße ist in folgendem Format angegeben:

[C/T-Kristallitgröße](Teile C/T) + [M-Kristallitgröße](Teile M)

Gewichteter Durchschnitt =  $[(\%C/T)(C/T\text{-Größe}) + (\%M)(M\text{-Größe})]/100$

Wobei:

%C/T = die prozentuale Kristallinität, die dem Gehalt des  $ZrO_2$ -Sols an kubischem und tetragonalen Kristallit zugeschrieben wird;

C/T-Größe = die Größe der kubischen und tetragonalen Kristallite;

%M = die prozentuale Kristallinität, die dem Gehalt des  $ZrO_2$ -Sols an monoklinem Kristallit zugeschrieben wird;

und

M-Größe = die Größe der monoklinen Kristallite.

#### Kristallinitätsindex

**[0155]** Die Teilchengröße des Phasenstandards (Zirkonoxid, kalziumstabilisiertes Z-1083, Losnummer 173077-A-1, CERAS Inc., Milwaukee, WI, USA) wurde durch Bearbeiten in einer Kugelmühle und/oder manuelles Zermahlen mithilfe einer Borcarbid-Reibschale und eines Borcarbid-Pistills reduziert, um ein 325-Mesh (44 µm)-Sieb zu passieren. Es wurden individuelle Mischungen hergestellt, die aus 0,400 Gramm Probe und 0,100 Gramm Massestandard bestand, einem Material, das in hinsichtlich des Kristallinitätsindex zu analysierenden Proben eingearbeitet wird, um die Röntgenintensitätswerte ausgehend von der in einer Probe vorhandenen Materialmenge zu normalisieren. Der verwendete Massestandard war Tungsten-Metallpulver (< 3 µm). Mischungen der Proben wurden mithilfe einer Achat-Reibschale und eines Achat-Pistills unter Ethanol gemischt und konnten unter strömendem Stickstoff trocknen. Es wurde außerdem eine ähnliche Mischung hergestellt, die aus dem Phasenstandard zusammengesetzt war, um als Kristallinitätsindexreferenz zu dienen. Die getrockneten Mischungen wurden mit einem Spatel und einem feinen Pinsel aus der Reibschale und von dem Pistill entfernt und anschließend in individuelle Probenbehälter überführt. Anteile jeder Probe wurden als Ethanolschlamm auf Probenhaltern hergestellt, die eingelassene Glaseinsätze enthielten. Von jeder Probe und von jeder Phasenstandardmischung wurden mithilfe eines vertikalen Bragg-Bretano-Beugungsmessers (konstruiert von Philips Electronic Instruments, Mahwah, NJ, USA) mehrere Röntgenbeugungsanalysen (jeweils mindestens 10 Analysen für Probe und Standard) erhalten, wobei Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung, variable Einfallsspalte, ein fester Ausfallsspalt, ein Beugungsstrahl-Graphit-Monochromator und ein proportionales Zählregister der gebeugten Strahlung verwendet wurden. Die Analysen wurden von 25–55 Grad (2 $\theta$ ) mit einer Schrittgröße von 0,04 Grad durchgeführt. Für die Standardmischung wurde eine Verweilzeit von 8 Sekunden verwendet, während für Probenmischungen eine Verweilzeit von 20 Sekunden verwendet wurde, um die Zählstatistik zu verbessern. Der Röntgengenerator (Spellman High Voltage Electronics Corporation, Hauppauge, NY, USA) wurde mit einer Einstellung von 40 kV und 20 mA betrieben. Peakflächen der beobachteten Beugungsmaxima aufgrund der Zirkonoxid- und Tungstenphasen wurden durch Profilanpassung der beobachteten Beugungspeaks im Bereich des Beugungswinkels von 25–55 Grad (2 $\theta$ ) gemessen. Je nach der vorhandenen Zirkonoxidphase wurden die folgenden Peakflächen bestimmt:

Kubisch (C)	(1 1 1), (2 0 0) und (2 2 0)
Tetragonal (T) (1 0 1)	(0 0 2)/(1 1 0) und (1 1 2)/(2 0 0)
Monoklin (M)	(-1 1 1), (1 1 1), (0 0 2), (0 2 0) und (2 0 0)

**[0156]** Die Röntgenbeugung des internen Massestandards wurde durch Messung der Fläche des Peaks von kubischem Tungsten (1 1 0) bestimmt. In allen Fällen wurden ein Pearson-VII-Peakformmodell und ein lineares Hintergrundmodell verwendet. Die Profilanpassung erfolgte durch Nutzung der Möglichkeiten der Beugungssoftwaresuite JADE (Version 3.1, Materials Data Inc., Livermore, CA, USA). Die Peakflächen der oben ausgeführten Zirkonoxidpeaks wurden addiert, um einen Zirkonoxid-gebeugten Intensitätsgesamtwert [(Zirkonoxidfläche)<sub>Probe</sub>] für jede Probe und den Standard [(Zirkonoxidfläche)<sub>Standard</sub>] zu erhalten. Diese Zirkonoxid-gebeugten Intensitätsgesamtwerte wurden durch die entsprechenden Peakflächen von kubischem Tungsten (1 1 0) dividiert, um das Verhältnis [R<sub>Probe</sub>] für jede Probe und den Phasenstandard [R<sub>Standard</sub>] zu erhalten. Das arithmetische Mittel von R<sub>Probe</sub> und R<sub>Standard</sub> wird anhand individueller Werte aus mehreren Durchläufen von Probe, respektive Standard, berechnet. Der Kristallinitätsindex [X<sub>c</sub>] für jede Probe wurde als Verhältnis von R<sub>Probe</sub> (Mittel) zu R<sub>Standard(Mittel)</sub> berechnet.

$$R_{\text{Probe}(i)} = [(Zirkonoxidgesamtfläche)_{\text{Probe}}] / [(Tungstenfläche)_{\text{probe}}]$$

$$R_{\text{Standard}(i)} = [(Zirkonoxidgesamtfläche)_{\text{Standard}}] / [(Tungstenfläche)_{\text{Standard}}]$$

$$R_{\text{Probe(Mittel)}} = [\sum R_{\text{Probe}(i)}] / N_{\text{Probe}}$$

wobei  $N_{\text{Probe}}$  = Anzahl der Probenanalysen

$$R_{\text{Standard(Mittel)}} = [\sum R_{\text{Standard}(i)}] / N_{\text{Standard}}$$

wobei  $N_{\text{Standard}}$  = Anzahl der Analysen des Standards



$$X_c = R_{\text{Probe(Mittel)}} / R_{\text{Standard(Mittel)}}$$

### Photonenkorrelationsspektroskopie

**[0157]** Dieser Test wurde verwendet, um die Teilchengröße geeigneter Schwermetalloxide in einem Sol zu bestimmen. Das gewichtete Mittel des mittleren Teilchendurchmessers der Zirkonoxidteilchen wurde mithilfe eines Coulter N4 Submicron Particle Sizer (erhältlich von der Coulter Corporation, Miami, FL, USA) durch Photonenkorrelationsspektroskopie ermittelt. Verdünnte Zirkonoxid-Solteilchen wurden durch einen 0,45 µm-Filter in eine Glasküvette filtriert, wobei mit einer Spritze Druck ausgeübt wurde. Das verbleibende Volumen der Küvette wurde mit Wasser gefüllt, abgedeckt und mehrmals umgedreht, um Luftblasen zu entfernen. Vor der Durchführung von Messungen wurde die Küvette abgewischt, um Fingerabdrücke und Staub zu entfernen. Es wurde die Lichtbeugungsintensität gemessen um sicherzustellen, dass eine geeignete Solkonzentration geprüft wurde. Wenn die Intensität zu hoch war, wurde ein Anteil des Inhalts der Küvette entfernt und der verbleibende Inhalt mit Wasser verdünnt. Wenn die Intensität zu niedrig war, wurden der Probe mehrere weitere Tropfen filtrierten Sols zugegeben und die Lösung gemischt, indem die Küvette mehrmals umgedreht wurde. Vor dem Beginn der Datenakquisition konnte die Temperatur der Probenkammer 5 Minuten bei 25°C äquilibrieren. Es wurde die mitgelieferte Software verwendet, um eine SDP-Analyse (1,0 nm–1000 nm) bei einem Winkel von 90°C durchzuführen. Die Analyse erfolgte unter Verwendung von 25 Datengruppen (Data Bins). In den Berechnungen wurden folgende Werte verwendet: Brechungsindex von Wasser = 1,333, Viskosität von Wasser = 0,890 cP und Brechungsindex von Zirkonoxidteilchen = 1,9. Die Datenakquisition begann sofort und dauerte 3:20 Minuten. Die angegebene PCS-Zahl ist der mittlere Durchmesser, beruhend auf einer aus diesem Verfahren folgenden Gewichtsanalyse.

## ABKÜRZUNGEN/DEFINITIONEN

In den Beispielen verwendete Abkürzungen	Beschreibung und/oder Handelsname	Lieferant
BISEMA6	Ethoxyliertes (6 Mol Ethylenoxid) Bisphenol-A-dimethylacrylat	Sartomer CD541, Sartomer (Exton, PA, USA)
UDMA	Diurethandimethacrylat, CAS Nr. 41137-60-4, kommerziell erhältlich als Rohamere 6661-0	Rohm Tech, Inc. (Malden, MA, USA)
BisGMA	2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propan	
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat	
CPQ	Campherchinon	
CD1012	Sarcat <sup>™</sup> CD1012	Sartomer, Inc. (Exton, PA, USA)
DPI PF6	Diphenyliodoniumhexafluorphosphat	
EDMAB	Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	
BHT	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	
Norbloc 7966	(CAS 96478-09-0) 2-(2'-Hydroxy-5'-methacryloxyethylphenyl)-H-benzotriazol	Janssen Pharmaceutica (Titusville, PA, USA)
Tinuvin-P	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol	Ciba Specialty Chemicals Inc. (Basel, Schweiz)
TFAA	Trifluoressigsäure	

MEEAA	2-[2-(2-Methoxy)ethoxy]ethoxyessigsäure	
G6720	$\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan	United Chemical Technologies Inc. (Bristol, PA, USA)
A174	$\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan	Witco Osi Specialties (Danbury, CT, USA)
P0330	Phenyltrimethoxysilan	United Chemical Technologies Inc. (Bristol, PA, USA)
Nalco 1042	Ein salpetersäurestabilisiertes Sol aus kolloidalem Siliciumdioxid mit einem pH-Wert von etwa 3,2 und einem nominellen Teilchendurchmesser von 20 nm. Der Feststoffgehalt liegt bei etwa 35%.	(Nalco, Naperville, IL, USA)
Nalco 2329	Ein natriumhydroxidstabilisiertes Sol aus kolloidalem Siliciumdioxid mit einem pH-Wert von etwa 8-9 und einem nominellen Teilchendurchmesser von 75 nm. Der Feststoffgehalt liegt bei etwa 40%.	(Nalco, Naperville, IL, USA)
Silux Plus	Silux Plus™ Anterior Restorative, 3M™	3M Co. (St. Paul, MN, USA)
Z100	Z100™ Restorative, 3M™	3M Co. (St. Paul, MN, USA)
Methoxypropanol	Methoxy-2-propanol	Aldrich (Milwaukee, WI, USA)
Scotchbond	Scotchbond™ Multi-Purpose Dental Adhesive System, 3M™	3M Co. (St. Paul, MN, USA)
Heloxy 48	Heloxy™	Shell Chemical Company

	Trimethylolpropantriglycidylether	(Houston, TX, USA)
GY-281	Araldite™ GY-281	Ciba Geigy Corp. (Hawthorne, NY, USA)
UVR-6105	Cyracure™ UVR-6105	Union Carbide Inc. (Danbury, CT, USA)
Zirkonoxid-Sol	US-Patent Nr. 5037579, eine wässrige Lösung mit 33% ZrO <sub>2</sub> .	
OX-50	Pyrogene Kieselsäure	Degussa (Hanau, Deutschland)

## Präparative Beispiele

## Harz A

Konstituent	PBW
BisGMA	48,58
TEGDMA	49,57
EDMAB	0,6
CPQ	0,25
Tinuvin-p	0,98

## Harz B

Konstituent	PBW
BisGMA	24,18
UDMA	33,85
BisEMA6	33,85
TEGDMA	4,84
CPQ	0,2
DPIHFP	0,5
EDMAB	1,0
BHT	0,1
Norbloc 7966	1,5

## Füllstoff A: Pyrogene Kieselsäure

**[0158]** Behandelte pyrogene Kieselsäure OX-50 (Degussa, Hanau, Deutschland) wurde wie folgt hergestellt: Eine Lösung von 3312 g MeOH und 720 g entionisiertes Wasser wurde 1 Minute lang vorgemischt. Dem Wasser wurden langsam 1024 g Eisessig zugegeben, gefolgt von 4968 g A174-Silan. Die obige Lösung wurde 1 Stunde lang gemischt. Am Ende des Hydrolyseschrittes war die Lösung klar. Die Lösung wurde innerhalb von 30 Minuten nach der Hydrolyse verwendet. Die obige Lösung und 20700 g OX-50-Pulver wurden etwa 40 Minuten lang gemischt und der behandelte Füllstoff wurde sofort in Trockenwannen geschüttet und bei 67°C 3,75 Stunden und anschließend weitere 1,25 Stunden bei 100°C getrocknet. Der getrocknete Füllstoff wurde durch ein 74 µm-Nylonsieb in einem Vibrationssieb (Vortisiv V/S 10010, Salem, OH, USA) gesiebt.

## Füllstoff B: Zirkonoxid in Nanogröße

**[0159]** Füllstoff B wurde hergestellt, indem 14,95 g MEEAA und 210 g Zirkonoxid-Sol von US-Patent Nr. 5037579 gemischt wurden. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des Zirkonoxids wurde anhand der oben beschriebenen Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) bestimmt und betrug etwa 60 nm. Gründliches Mischen für zwei Minuten ergab eine homogene Mischung. Anschließend wurde zu dem Becherglas eine Lösung von 24,36 g PAMA in 25 g Ethanol gegeben. Die Inhalte wurden mit einem Magnetrührstab 60 Minuten lang gründlich gemischt, gefolgt von Sprühtrocknen mithilfe eines Buchi-Sprühtrockners (Buchi/Brinkmann MiniSpray Dryer Modell 190, Brinkmann Instruments, Inc., Westbury, New York) bei 200°C Einlasstemperatur und 85–100°C Auslasstemperatur.

## Füllstoff C: Siliciumdioxid in Nanogröße

**[0160]** Füllstoff C wurde hergestellt, indem 250 g Nalco 2329, 281,0 g Methoxy-2-propanol und 3,72 g A174 gründlich gemischt wurden. Das Nalco 2329 wurde in ein 2 l-Becherglas abgewogen. Der Alkohol und das Silan wurden in ein 11-Becherglas abgewogen und gemischt. Die Alkohollösung wurde dem Siliciumdioxid-Sol langsam unter Rühren (1–2 Min.) zugegeben. Die resultierende Mischung wurde 16 Stunden lang bei 80°C umgesetzt, um ein modifiziertes Siliciumdioxid-Sol hervorzubringen. Dem modifizierten Siliciumdioxid-Sol wurde ein 1 kg-Anteil von Wasser zugegeben. Diese Mischung wurde mithilfe eines Buchi-Sprühtrockners bei 200°C Einlasstemperatur und 85–100°C Auslasstemperatur sprühgetrocknet.

## Beispiel 1

**[0161]** Zwei Dentalmaterialien, 1A und 1B, wurden hergestellt, indem 67% Füllstoff A oder Füllstoff C respektive gründlich mit 33% Harz A gemischt wurden. Die Viskosität der Materialien wurde gemessen, indem ein

Rheometer mit einstellbarer Scherrate (Modell ARES, Rheometric Scientific, NJ, USA) verwendet wurde. Materialproben wurden zwischen zwei Parallelplatten (Durchmesser 25 mm) in einem Abstand von 1 mm platziert. Die Viskositätsmessungen erfolgten bei Scherraten zwischen  $0,0125 \text{ s}^{-1}$  und  $0,0937 \text{ s}^{-1}$  in acht logarithmisch beabstandeten Scherratenschritten.

**[0162]** Wenn nur die pyrogene Kieselsäure, Füllstoff A, als Füllstoff für das Dentalmaterial verwendet wurde, war Strukturviskositätsverhalten im Allgemeinen nicht vorhanden. Wenn die Dentalmaterialien dagegen Füllstoff C enthielten, wurde Strukturviskositätsverhalten beobachtet.

Tabelle 1

<b>Rate (1/s)</b>	<b>Beispiel 1A (Füllstoff A) Einheiten: Poise</b>	<b>Beispiel 1B (Füllstoff C) Einheiten: Poise</b>
0,0125	42220,5	2404200
0,0166	56835	2239950
0,0222	79790,5	1805350
0,0296	118215	1393450
0,0395	110630	1047085
0,0527	90015	768925
0,0702	72276,5	562270
0,0937	57961	404945

Beispiel 2

**[0163]** Füllstoff C wurde wie in Tabelle 7 gezeigt in verschiedenen Mengen mit Harz B gemischt, um 3 verschiedene Materialien herzustellen. Die Materialien wurden gehärtet und ihre mechanischen Eigenschaften wurden nach den zuvor beschriebenen DZF-, VO- und CS-Verfahren bestimmt.

Tabelle 2

<b>Mechanische Eigenschaften</b>	<b>Beispiel 2A 35% Harz B 65% Füllstoff C</b>	<b>Beispiel 2B 30% Harz B 70% Füllstoff C</b>	<b>Beispiel 2C 27% Harz B 73% Füllstoff C</b>	<b>Mikro- füllstoff Silux Plus™ als Vergleich</b>
DZF (MPa)	68,97	78,62	70,34	49,52
CS (MPa)	438,84	448,46	408,48	358,12
VO	0,16	0,14	0,14	0,26

Beispiel 3

**[0164]** Um die Füllstoffe für Beispiele 3A–3D herzustellen, wurden verschiedene Mengen von A174 (Silan) wie in Tabelle 3 aufgeführt zu einer Mischung von 250 g des Nalco-2329-Sols und 281 g Methoxypropanol gegeben. Das Nalco 2329 wurde in ein 21-Becherglas abgewogen. Der Alkohol und das Silan wurden in ein 11-Becherglas abgewogen und gemischt. Die Alkohollösung wurde dem Siliciumdioxid-Sol langsam unter Rühren (1–2 Min.) zugegeben und etwa 16 Stunden lang bei einer Temperatur von etwa  $80^{\circ}\text{C}$  gehalten. Die vier silanbehandelten Siliciumdioxid-Sole wurden einem Lösungsmittelaustausch unterzogen, indem jedes si-

lanbehandelte Siliciumdioxid-Sol mit 69 g Harz A gemischt und das modifizierte organische Sol in einem Ofen bei 85–90°C 4 Stunden lang erhitzt wurde.

**[0165]** Füllstoff B wurde mit jedem der vier modifizierten organischen Sole gründlich gemischt, um Materialien mit einer Endzusammensetzung je Material von 31,5 pbw Harz A, 45,5 pbw silanbehandeltem Siliciumdioxid und 23 pbw Füllstoff B herzustellen. Die vier Materialien wurden nach den zuvor beschriebenen visuellen Opazitäts- und DZF-Verfahren gehärtet. Die Daten zur visuellen Opazität und der DZF sind in Tabelle 3 veranschaulicht.

Tabelle 3

	Beispiel 3A	Beispiel 3B	Beispiel 3C	Beispiel 3D
Gewicht von Silan A174 pro 100 g SiO <sub>2</sub>	1,86	3,72	7,44	11,16
Visuelle Opazität	0,30	0,26	0,24	0,24
DZF (MPa)	63,86	67,59	65,79	62,14

Beispiel 4

**[0166]** Scotchbond™ Haftmittel (3M Co., St. Paul, MN, USA) wurde mit Füllstoff C kombiniert und gründlich gemischt, um Beispiel 4A herzustellen. Das gleiche Haftmittel wurde mit Füllstoff B und C kombiniert und gründlich gemischt, um Beispiel 4B herzustellen. Tabelle 4 gibt die Konzentrationen der Bestandteile jedes Materials an.

**[0167]** Die Haftstärke der beiden Haftmittel an Dentin und Schmelz wurde nach folgendem Verfahren bestimmt. Je Haftmittelzusammensetzung wurden fünf Rinderzähne ähnlichen Alters und Erscheinungsbilds partiell in runde Acrylscheiben eingebettet. Der frei liegende Anteil jedes Zahns wurde flach und parallel zu der Acrylscheibe geschliffen, indem papierverstärktes Siliciumcarbid-Schleifmittel der Körnung 120 verwendet wurde, das auf einer Edelsteinschleifscheibe aufgebracht war, um das Dentin oder den Schmelz frei zu legen. Während dieses Schleif- und Polierschritts und anschließender Schleif- und Polierschritte wurden die Zähne kontinuierlich mit Wasser gespült. Weiteres Schleifen und Polieren der Zähne wurde durchgeführt, indem papierverstärktes Siliciumcarbid-Schleifmittel der Körnung 600 auf einer Edelsteinschleifscheibe aufgebracht wurde.

**[0168]** Die polierten Zähne wurden in destilliertem Wasser aufbewahrt und innerhalb von 2 Stunden nach dem Polieren für Tests verwendet. Die polierten Zähne wurden aus dem Wasser genommen und trocken getupft. Mithilfe eines Scotchbond™ Kits 75405 (3M Co., St. Paul, MN, USA) wurde mit einem Pinsel Scotchbond™ Ätzmittel auf jede der polierten Zahnflächen aufgetragen, konnte 15 Sekunden einwirken, wurde dann mit destilliertem Wasser abgespült und trocken getupft. Auf jede der polierten Zahnflächen wurde mit einem Pinsel ein einzelner Tropfen Scotchbond™ Primer aufgetragen und sofort mit Druckluft 5 Sek. lang trocken geblasen.

**[0169]** Haftmittel 4A bis 4B wurde auf jede Zahnfläche aufgetragen und mit einer 10-sekündigen Bestrahlung mit einer Visilux 2™ Dentalhärtungslampe gehärtet. Zuvor hergestellte Formen aus einem 2 mm dicken TEF-LON (E. I. DuPont Nemours, Wilmington, DE, USA)-Blatt mit einer Öffnung in dem Blatt mit einem Durchmesser von 4 mm wurden derart an jeden präparierten Zahn geklemmt, dass sich die zentrale Achse der Öffnung in der Form senkrecht zur Zahnoberfläche befand. Die Öffnung in jeder Form wurde mit Z100 gefüllt und mit einer Visilux 2™ Dentalhärtungslampe mit einer 40-sekündigen Bestrahlung gehärtet.

**[0170]** Die Zähne und Formen wurden bei 37°C in destilliertem Wasser etwa 24 Stunden lang aufbewahrt. Die Formen wurden dann vorsichtig von den Zähnen entfernt, was einen an jeden Zahn angebrachten, geformten Knopf aus Restaurationsmittel übrig ließ.

**[0171]** Die Haftstärke wurde geprüft, indem die Acrylscheibe in einem an die Klemmbacken eines Instron-Ap-

parates geklemmten Halter befestigt wurde, wobei die polierte Zahnfläche parallel zur Zugrichtung ausgerichtet war. Eine Schleife aus kieferorthopädischem Draht (Durchmesser 0,44 mm) wurde neben der polierten Zahnfläche um den Knopf aus Restaurationsmittel platziert. Die Enden des kieferorthopädischen Drahts wurden in die Klemmbacken des Instron-Apparates geklemmt, wodurch Scherbelastung auf die Bindung ausgeübt wurde. Die Bindung wurde belastet, bis sie versagte (oder bis das Dentin oder der Knopf versagten), wobei eine traverse Geschwindigkeit von 2 mm/Min. verwendet wurde. Es wurde eine gute Haftung beobachtet.

Tabelle 4

	<b>Zusammensetzung</b>	<b>Schmelz</b>		<b>Dentin</b>	
		<b>Haftstärke (MPa)</b>	<b>St. - Abw. (MPa)</b>	<b>Haftstärke (MPa)</b>	<b>St. - Abw. (MPa)</b>
4A	62% Scotchbond/38% Füllstoff C	23,4	6,9	21,9	6,4
4B	50% Scotchbond/38% Füllstoff C/12% Füllstoff B	27,9	4,3	18,5	3,4

Beispiel 5

**[0172]** Die Sole, Methoxypropanol und Silane, wie in Tabelle 5 für 5A–5D aufgeführt, wurden in eine Rundbodenflasche gegeben und auf einen Rotationsverdampfer gestellt. Für 5A und 5B wurden die Mischungen bei 45°C für etwa 2 Stunden gemischt. Für 5C und 5D wurden die Mischungen bei 90°C für etwa 1 Stunden gemischt. Für 5 E wurde die Mischung bei 45°C für etwa 1 Stunde gemischt.

**[0173]** Für 5A wurde an die Probe ein Vakuum (etwa 400 mmHg) angelegt, um das meiste Wasser zu entfernen, bis etwa 109 g der Mischung übrig waren. Der Anteil von UVR-6105, wie in Tabelle 5 aufgeführt, wurde der Mischung aus Alkohol, Silan und Siliciumdioxid zugegeben und konnte auf dem Rotationsverdampfer rotieren, bis das Epoxid gelöst war. Das Vakuum wurde erneut angelegt und die Temperatur auf 65°C erhöht. Das Vakuum wurde etwa 1 Stunde lang angelegt, wobei zu diesem Zeitpunkt kein Restkondensat auf den Sammelwindungen des Rotationsverdampfers beobachtet wurde. Material 5A enthielt etwa 40 Gew.-% Siliciumdioxid und war bei Sichtprüfung transparent.

**[0174]** Für 5B wurde an die Probe ein Vakuum (etwa 400 mmHg) angelegt, um das meiste Wasser zu entfernen, bis etwa 67 g der Mischung übrig waren. Der Anteil von UVR-6105, wie in Tabelle 5 aufgeführt, wurde der Mischung aus Alkohol, Silan und Siliciumdioxid zugegeben und konnte auf dem Rotationsverdampfer rotieren, bis das Epoxid gelöst war. Das Vakuum wurde erneut angelegt. Das Vakuum wurde etwa 1 Stunde lang angelegt, wobei zu diesem Zeitpunkt kein Restkondensat auf den Sammelwindungen des Rotationsverdampfers beobachtet wurde. Dieses Material enthielt etwa 52 Gew.-% Siliciumdioxid und war bei Sichtprüfung transparent.

**[0175]** Für 5C wurde an die Probe ein Vakuum (etwa 400 mmHg) angelegt, um das meiste Wasser zu entfernen, bis etwa 109 g der Mischung übrig waren. Die Anteile von UVR-6105 und Heloxy 48 und GY281, wie in Tabelle 5 aufgeführt, wurden der Mischung aus Alkohol, Silan und Siliciumdioxid zugegeben und konnte auf dem Rotationsverdampfer rotieren, bis die Epoxide gelöst waren. Das Vakuum wurde erneut angelegt. Das Vakuum wurde etwa 1 Stunde lang angelegt, wobei zu diesem Zeitpunkt kein Restkondensat auf den Sammelwindungen des Rotationsverdampfers beobachtet wurde. Dieses Material enthielt etwa 50,8 Gew.-% Siliciumdioxid und war bei Sichtprüfung transparent.

**[0176]** Für 5D wurde an die Probe ein Vakuum (etwa 400 mmHg) angelegt, um das meiste Wasser zu entfernen, bis etwa 120 g der Mischung übrig waren. Die Anteile von UVR-6105 und GY281, wie in Tabelle 5 aufgeführt, wurden der Mischung aus Alkohol, Silan und Siliciumdioxid zugegeben und konnte auf dem Rotationsverdampfer rotieren, bis die Epoxide gelöst waren. Das Vakuum wurde bei einer Temperatur von 55°C erneut angelegt. Das Vakuum wurde etwa 1 Stunde lang angelegt, wobei zu diesem Zeitpunkt die Temperatur 5 Mi-



nuten lang auf 90°C erhöht wurde. Zu diesem Zeitpunkt wurde kein Restkondensat auf den Sammelwindungen des Rotationsverdampfers beobachtet. Dieses Material enthielt etwa 40,0 Gew.-% Siliciumdioxid und war bei Sichtprüfung transparent.

**[0177]** Für jedes Material wurde ein Initiatorbestandteil von 2 Gew.-% CD1012, 0,1 Gew.-% EDMAB und 0,6 Gew.-% Kampferchinon nach Gewicht der Epoxidharzbestandteile gründlich in das Material gemischt. Material 5A–5D wurde 10–20 Sekunden einer 3M Visilux 2™ Dentalhärtungslampe ausgesetzt. Material 5E wurde 20 Sekunden einer 3M Visilux 2™ Dentalhärtungslampe ausgesetzt. Das optische Erscheinungsbild und die Bestimmung, ob nach Aussetzen gegenüber einer 3M Visilux 2™ ein Härten des Materials erfolgt war, sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 5

	Sol		Silan		Epoxid		
Material	Nalco 1042 (g)	Methoxypro- panol (g)	G6720 (g)	P0330 (g)	UVR- 6105 (g)	Heloxy 48 (g)	GY281 (g)
5A	100,6	102,0	10,3		41,7		
5B	101,0	100,5	6,1		25,5		
5C	103,0	106,8		3,5	12,1	6,7	12,4
5D	100,6	101,4	1,8	1,8	24,0		24,3

Tabelle 6

Material	Optisches Erscheinungsbild	Härten des Materials
5A	Durchsichtig	Ja
5B	Durchsichtig	Ja
5C	Durchsichtig	Ja
5D	Durchsichtig	Ja

### Patentansprüche

1. Dentalmaterial, umfassend:

- a) ein härgbares Harz;
- b) Siliciumdioxidteilchen, die in dem Harz verteilt sind; und
- c) mindestens ein Schwermetalloxid;

wobei die Siliciumdioxidteilchen einen durchschnittlichen Durchmesser von weniger als 200 nm haben und in einer Menge vorhanden sind, die größer als 40 Gew.-% ist, basierend auf dem Gewicht des Dentalmaterials.

2. Dentalmaterial nach Anspruch 1, wobei die Siliciumdioxidteilchen in einer Menge vorhanden sind, die größer als 40 Gew.-% und geringer als 90 Gew.-% ist, basierend auf dem Gewicht des Dentalmaterials.

3. Dentalmaterial nach Anspruch 1, wobei die Siliciumdioxidteilchen in einer Menge vorhanden sind, die größer als 50 Gew.-% und geringer als 75 Gew.-% ist, basierend auf dem Gewicht des Dentalmaterials.

4. Dentalmaterial nach Anspruch 1, wobei die Siliciumdioxidteilchen einen durchschnittlichen Durchmesser von weniger als 100 nm haben.

5. Dentalmaterial nach Anspruch 1, wobei die Siliciumdioxidteilchen mit einem Agens zur Oberflächenbehandlung oberflächenbehandelt sind, das ein Silanbehandlungsagens enthält, das mit einem Harz polymerisieren kann.

6. Dentalmaterial nach Anspruch 1, wobei das härtbare Harz aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Acrylaten, Methacrylaten, Epoxiden und Mischungen davon besteht.

7. Dentalmaterial nach Anspruch 1, das ferner einen Initiator zum Härten des Harzes umfasst.

8. Dentalmaterial nach Anspruch 1, wobei das Schwermetalloxid aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Zirkonoxid, Ceroxid, Zinnoxid, Yttriumoxid, Strontiumoxid, Bariumoxid, Lanthanoxid, Zinkoxid, Ytterbiumoxid, Bismutoxid und Mischungen davon besteht.

9. Dentalmaterial nach Anspruch 8, wobei das Schwermetalloxid ein kubisches oder tetragonales Zirkonoxid ist.

10. Dentalmaterial nach Anspruch 1, wobei das Material aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus dentalen Restaurationsmitteln, dentalen Klebstoffen, dentalen Fräsrohlingen, dentalen Prothesen, kieferorthopädischen Vorrichtungen, dentalen Gussmaterialien und dentalen Beschichtungen besteht.

11. Dentalmaterial nach Anspruch 1, ferner umfassend pyrogene Kieselsäure.

12. Verfahren zum Herstellen eines Dentalmaterials, umfassend:

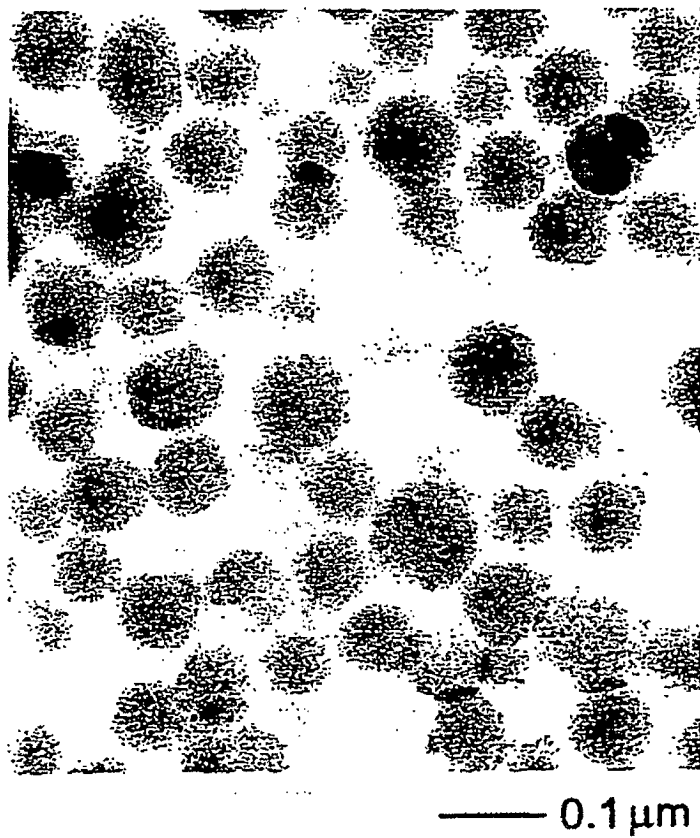
- a) Zumischen eines oberflächenmodifizierenden Agens mit Siliciumdioxidteilchen;
  - b) Zumischen der oberflächenmodifizierten Siliciumdioxidteilchen mit einem härtbaren Harz;
  - c) Zumischen eines Schwermetalloxids zu dem härtbaren Harz, wobei Schritt c) vor dem Härten des Harzes durchgeführt wird;
  - und
  - d) Härten des Harzes;
- wobei die Siliciumdioxidteilchen in dem Harz verteilt sind, einen durchschnittlichen Durchmesser von weniger als 200 nm haben und in einer Menge vorhanden sind, die größer ist als 40 Gew.-% des Gesamtgewichts des Dentalmaterials.

13. Verfahren nach Anspruch 12, ferner umfassend einen Zwischenschritt des

- e) Zumischens eines Initiators zum Härten des Harzes, wobei der Schritt e) vor dem Härten des Harzes durchgeführt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

1/1



***Fig. 1***