



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 32 177 T2 2007.05.10

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 128 801 B1

(51) Int Cl.⁸: A61K 8/00 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 32 177.8

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/06146

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 912 759.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2000/028955

(86) PCT-Anmeldetag: 16.03.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 25.05.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 05.09.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 28.06.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 10.05.2007

(30) Unionspriorität:

190541 12.11.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining & Manufacturing Company, St.
Paul, Minn., US

(72) Erfinder:

OXMAN, D., Joel, Saint Paul, MN 55133-3427, US;
TROM, C., Matt, Saint Paul, MN 55133-3427, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: DENTALBLEICHZUSAMMENSETZUNG

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 eingelebt, 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 vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikators zur Herstellung einer Dentalzusammensetzung, die in Verfahren zum Bleichen oder Aufhellen von Zahnoberflächen unter Verwendung der Zusammensetzung zur Anwendung kommt, insbesondere in Verfahren zum Bleichen oder Aufhellen von Zähnen durch Ausgabe der Zusammensetzung in einer Dentaltablett oder direkt auf die Zahnoberfläche, wobei die Zusammensetzung einige Zeit im Mund gehalten wird.

[0002] Zahnbleichsysteme für zu Hause gibt es schon seit Ende der 1980er von Zahnärzten oder im rezeptfrei im Handel. Vor diesen Systemen wurden Personen, ihre Zähne bleichen oder aufhellen lassen wollten, verschiedenen wärme- oder lichtaktivierten Systemen ausgesetzt, mit denen sie ihr Zahnarzt im Zahnarztstuhl behandelte. In der Regel wurde bei dieser Vorgehensweise vom Zahnarzt eine Wasserstoffperoxid-Lösung auf die Zähne aufgebracht, das empfindliche Zahnfleisch mit einem abgebundenen Gummidamm geschützt und die aufgebrachte Lösung mit Wärme bestrahlt, um Oxidation herbeizuführen. Diese Oxidation entfernte Verfärbungen von den Zahnoberflächen.

[0003] Der steigende Bedarf der Verbraucher nach kosmetisch verbesserten Produkten hat dazu geführt, dass auch das Gebiet der ästhetischen Zahnmedizin entsprechend gewachsen ist. Die Nachfrage nach diesen Produkten hat auch Interesse an Produkten geweckt, die zu einem günstigeren Zeitpunkt und einem günstigeren Ort und/oder mit weniger Geräten verabreicht werden können. Deshalb sind seither zahlreiche Produkte entwickelt worden, die einer Person die Möglichkeit geben, die eigenen Zähne in der Privatsphäre und bequem zu Hause zu behandeln und zu bleichen.

[0004] Im Allgemeinen erhält ein Anwender zu Beginn des Bleichvorgangs entweder von einem Zahnarzt oder als Teil eines gekauften Zahnbleichsets ein Dentaltablett. Die Schale soll die Bleichzusammensetzung an dem gewünschten Ort bzw. den gewünschten Orten halten und den Kontakt zwischen der Zahnoberfläche und der Bleichzusammensetzung aufrechterhalten. Wenn die Behandlung in Zusammenarbeit mit einem Zahnarzt durchgeführt wird, wird das Dentaltablett in der Regel genau an die Zähne des Anwenders angepasst. Einige Zahnärzte lassen speziell ausgewählte vergrößerte Zahnbehandlungskompartimente oder Reservoirs in dem Dentaltablett anfertigen, die eine ausreichende Menge der Zahnbleichzusammensetzung aufnehmen können. Zweck dieser Reservoirs ist es, mehr Bleichzusammensetzung bereitzustellen und auf Wunsch langen Kontakt der Zähne mit dem Bleichmittel sicherzustellen. Das mit der Bleichzusammensetzung gefüllte Dentaltablett wird vom Patienten in der Regel über eine längere Zeit getragen (z.B. 30 Minuten bis 8 Stunden), je nach Grad der Verfärbung, die der Anwender entfernen will. Die Behandlung wird über einen ausreichenden Zeitraum wiederholt, um den Zahnaufhell- und Bleichvorgang herbeizuführen.

[0005] Bleichzusammensetzungen werden im Allgemeinen mit verdickenden rheologischen Modifikatoren, wie z.B. Carboxypolymethylen, Cellulose-Polymeren oder pyrogenen Kieselsäuren formuliert, damit die Zusammensetzungen als verdickte Zusammensetzung bereitgestellt werden können. Pellico, US Patent Nr. 5.361.000 betrifft beispielsweise Zahnbleichzusammensetzungen, die mit Glycerin und Carboxypolymethylen angedickt sind. Pellico US Patent Nr. 5.718.886 offenbart eine stabilisierte wasserfreie Zahnbleichzusammensetzung, in der Xanthangummi als Verdickungsmittel verwendet wird.

[0006] Bei der intraoralen Applikation eines Tablets und einer Bleichzusammensetzung kann ein System von einer Raumtemperatur von ca. 22-25°C auf eine Temperatur von ca. 37°C steigen. Aufgrund dieses Temperaturanstiegs kann die Bleichzusammensetzung eine Tendenz zur Abnahme der Viskosität zeigen und fließfähiger werden. Darüber hinaus kann die Zusammensetzung auch durch den Speichel, der in das und aus dem Tablett fließt, verdünnt werden, was zur Verdünnung der Zusammensetzung führt. Diese Verdünnung und Viskositätsabnahme führt dazu, dass die Zusammensetzung und somit auch das Bleichmittel dazu neigen, aus dem Tablett zu fließen, so dass für die Behandlung am Zielort über die gewünschte Zeitdauer eine verringerte Menge der Bleichzusammensetzung zur Verfügung steht.

[0007] Um die Wirkung von Temperatur und Speichelbildung zu überwinden, offenbaren eine Reihe von Patenten von Fischer, nämlich US Patent Nr. 5.098.303; 5.234.342; 5.376.006; 5.409.631; 5.770.105; 5.725.843; und 5.746.598 Zahnbleichzusammensetzungen, die durch hohe Viskosität und Klebrigkeits gekennzeichnet sind, um die Verdünnung durch Speichel zu minimieren und die Kontaktzeit des Bleichmittels mit den Zahnoberflächen zu verlängern. Diese Patente beschreiben die Anwendung hoher Konzentrationen von Carboxypolymethylen, um der Bleichzusammensetzung bei der Aufbewahrung in ihrem Behältnis hochviskose Eigenschaften zu verleihen.

[0008] Die Erfindung betrifft die Verwendung eines auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikators zur Herstellung einer Dentalzusammensetzung, die in einem Verfahren zum Bleichen von Zähnen im oralen Milieu anzuwenden ist, wobei die Dentalzusammensetzung ein Zahnbleichmittel und den auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikator umfasst, wobei die Zusammensetzung bei einer Vorbehandlungstemperatur in einem flüssigen Zustand und bei einer Behandlungstemperatur in einem Zustand höherer Viskosität vorliegt, wobei die Behandlungstemperatur höher ist als die Vorbehandlungstemperatur, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- (a) Aufbringen der Zusammensetzung, die bei der Vorbehandlungstemperatur ist, auf die Zahnoberfläche;
- (b) Ermöglichen, dass sich die Zusammensetzung auf die Behandlungstemperatur erwärmt, und
- (c) Ermöglichen, dass die Zusammensetzung auf der Zahnoberfläche für eine ausreichende Zeit verbleibt, um Bleichung zu bewirken.

[0009] In einer anderen Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung eines auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikators zur Herstellung einer Dentalzusammensetzung, die in einem Verfahren zum Bleichen von Zähnen im oralen Milieu anzuwenden ist, wobei die Dentalzusammensetzung ein Zahnbleichmittel und den auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikator umfasst, wobei die Zusammensetzung bei einer Vorbehandlungstemperatur in einem halbfesten Zustand und bei einer Behandlungstemperatur in einem Zustand höherer Viskosität vorliegt, wobei die Behandlungstemperatur höher ist als die Vorbehandlungstemperatur, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- (a) Aufbringen der Zusammensetzung, die bei der Vorbehandlungstemperatur ist, auf die Zahnoberfläche;
- (b) Ermöglichen, dass sich die Zusammensetzung auf die Behandlungstemperatur erwärmt, und
- (c) Ermöglichen, dass die Zusammensetzung auf der Zahnoberfläche für eine ausreichende Zeit verbleibt, um Bleichung zu bewirken.

[0010] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung eines auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikators zur Herstellung einer Zahnbleichzusammensetzung, die in einem Verfahren zum Bleichen von Zähnen anzuwenden ist, wobei die Zahnbleichzusammensetzung für das orale Milieu geeignet ist und ein Zahnbleichmittel und den auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikator umfasst, wobei die Zusammensetzung als Reaktion auf eine Temperaturerhöhung von einer Vorbehandlungstemperatur auf eine Behandlungstemperatur fähig ist, eine Viskositätserhöhung aufzuweisen, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- (a) Ausgabe der Zusammensetzung in ein Dentaltablett,
- (b) Platzieren des Dentaltablets im Mund eines Benutzers,
- (c) Herstellen eines Kontakts zwischen der Zusammensetzung und mindestens einer Zahnoberfläche, wobei eine Zunahme der Viskosität der Zusammensetzung eingeleitet wird,
- (d) Halten des Tablets im Mund für eine ausreichende Zeit zum Bleichen oder Aufhellen mindestens einer Zahnoberfläche, und
- (e) Entfernen des Dentaltablets aus dem Mund.

[0011] Diese Zusammensetzungen haben ferner vorzugsweise die Fähigkeit, ihre Viskosität bei Senkung der Temperatur umzukehren.

[0012] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen wirken sehr gut im oralen Milieu, wo die Temperatur im Allgemeinen höher ist als Raum- oder Vorbehandlungstemperatur einer Zusammensetzung. Dieser Unterschied in der Temperatur führt dazu, dass die Zusammensetzung dicker wird, so dass im oralen Milieu eine verdickte, halbfeste oder gelartige Zusammensetzung bereitgestellt wird.

[0013] Ein bevorzugtes Verfahren umfasst die Abgabe der Zusammensetzung in ein Dentaltablett, das anschließend in den Mund eines Anwenders gelegt wird. Bei Kontakt der Zusammensetzung mit der Mundtemperatur verdickt die Zusammensetzung zu einem halbfesten oder gelartigen Zustand. Alternativ kann die Zusammensetzung in ein vorgewärmtes Tablett abgegeben werden, so dass die Zusammensetzung bei Kontakt mit dem Tablett dicker wird.

[0014] [Fig. 1](#) ist eine grafische Darstellung der Viskositäts/Temperatur-Daten wie in Beispiel 3 beschrieben.

[0015] Diese Erfindung überwindet die Nachteile der früheren Zahnbleichzusammensetzungen, bei denen aufgrund des Temperaturanstiegs im intraoralen Milieu die Viskosität abnimmt. Dies wird erreicht, indem Zahnbleichzusammensetzungen bereitgestellt werden, deren Viskosität als Reaktion auf einen Temperaturanstieg zunimmt. Als separater Vorteil ergeben die Zusammensetzungen und Verfahren leicht abgabebare Zahnbleichzusammensetzungen, insbesondere im Fall von Zusammensetzungen, die zunächst bei der Vorbehandlungs-

temperatur eine niedrig viskose Flüssigkeit darstellen. Diese Zusammensetzungen können von Abgabevorrichtungen mit kleinen Öffnungen abgegeben werden, sie benötigen weniger Kraft zum Abgeben und werden erst dicker oder viskoser, wenn sie mit der Temperatur im Mundmilieu in Kontakt kommen.

[0016] In der vorliegenden Erfindung verwendete Zusammensetzungen eignen sich zur Verwendung im Mundmilieu. Wo eine Zusammensetzung mit Vorbehandlungstemperatur oder einer niedrigeren Temperatur als Raumtemperatur auf die Zahnoberflächen eines Anwenders aufgebracht wird, die eine Mundtemperatur von ca. 30°C-39°C aufweisen. Für bestimmte Dentalanwendungen wird bevorzugt, dass die Zusammensetzung thermisch reversibel ist. Bei dieser Anwendung kann die Zusammensetzung nicht nur ihre Viskosität bei erhöhter intraoraler Temperatur erhöhen, sondern auch ihre Viskosität bei Temperaturabfall umkehren oder senken.

[0017] Die Fähigkeit der Dentalzusammensetzungen, bei menschlichen Körpertemperaturen anzudicken, ist ein kritisches Merkmal der Erfindung, weil es diese Eigenschaft ermöglicht, viele der Nachteile der früheren Vorgehensweisen zu überwinden. Die dissipative Eigenschaft von flüssigen Lösungen wird vermieden, weil die Zusammensetzungen hierin am Behandlungsort andicken. Darüber hinaus werden die Probleme der Formulierung, Handhabung, Abgabe und Applikation von viskosen Zusammensetzungen überwunden, weil die vorliegenden Erfindungen vor der Behandlung frei fließende Flüssigkeiten sein können.

[0018] Eine „halbfeste“ Substanz wie hierin verwendet ist ein Material, dessen physikalischer Zustand zwischen flüssig und fest liegt, rein oder gemischtes Lösungsmittel oder Lösung in einem Netz, und das alternativ als Gel betrachtet werden kann. Bei „reinem oder gemischten Lösungsmittel und/oder Lösung“ wie hierin aufgeführt versteht sich, dass ein Gemisch aus Lösungsmitteln vom Netz absorbiert werden kann. Darüber hinaus kann das Lösungsmittel Salze oder andere Zusatzstoffe enthalten, um eine Lösung zu bilden, die ebenfalls absorbiert oder im Netz gehalten werden kann.

[0019] Wie hierin verwendet bedeutet „Andicken“ einen Zustand, bei dem eine Zusammensetzung eine erhebliche Zunahme der Viskosität der Zusammensetzung erfährt. Der Grad der Verdickung hängt von der anfänglichen Viskosität der Zusammensetzung ab.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die anfängliche Viskosität der Zusammensetzung so niedrig sein, dass die Zusammensetzung in einem flüssigen Zustand vorliegt. Bei Kontakt mit einer Temperatur bei oder nahe der Körpertemperatur steigt die Viskosität dann, so dass eine verdickte Zusammensetzung entsteht. Eine Viskositätszunahme im Bereich von ca. 10-fach bis ca. 100-fach kann auftreten, wenn die anfängliche Viskosität so niedrig ist, dass die Zusammensetzung eine Flüssigkeit ist. Eine Zusammensetzung in einem flüssigen Zustand kann beispielsweise eine Viskosität von ca. 0 bis ca. 7000 Poise aufweisen. Als Reaktion auf einen Temperaturanstieg kann die Viskosität der Zusammensetzung auf mindestens ca. 10.000 Poise ansteigen. Bei Senkung der Temperatur hat die Zusammensetzung vorzugsweise die Fähigkeit, ihre Viskosität umzukehren und wieder die Fließeigenschaften einer Flüssigkeit anzunehmen.

[0021] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung befindet sich die anfängliche Viskosität der Zusammensetzung auf einem Niveau, bei dem die Zusammensetzung in einem halbfesten oder gelatineartigen Zustand bei Vorbehandlungstemperatur vorliegt und sich die Zusammensetzung bei Kontakt mit einer höheren Behandlungstemperatur zu einer „ultradicken“ oder „ultragelartigen“ Zusammensetzung oder zu einer Zusammensetzung mit erheblich höherer Viskosität und sehr geringen Fließeigenschaften verwandelt. Diese Zusammensetzungen haben in der Regel eine anfängliche Viskosität von mindestens 7000 Poise, die dann um das 2- bis ca. 5-fache dicker wird.

[0022] Die Vorbehandlungstemperatur ist die Temperatur, bei der die Zusammensetzung sich vor der Applikation oder Behandlung befindet. Der Bereich der Vorbehandlungstemperatur kann zwischen ca. 5°C und ca. 29°C liegen, aber es kann gewisse Fälle geben, in denen die Temperatur auch außerhalb dieses Bereichs liegen kann. Bei einer Vorbehandlungstemperatur von ca. 20°C bis 25°C kann die Zusammensetzung problemlos bei Umgebungs- oder Raumtemperatur aufbewahrt werden. Alternativ können die Zusammensetzungen auch vorteilhaft bei niedrigerer Kühlschranktemperatur vor der Behandlung von ca. 5°C bis ca. 10°C aufbewahrt werden, um erhöhte Stabilität und Haltbarkeit zu erreichen.

[0023] Die Behandlungstemperatur ist die Temperatur, der die Zusammensetzung während der intraoralen Applikation ausgesetzt ist. Sie kann bei oder nahe bei Körpertemperatur liegen oder sie kann 30°C bis ca. 39°C betragen.

[0024] Erfindungsgemäß umfasst die Dentalzusammensetzung ein wassermischbares, physiologisch verträgliches Medium, das eine Flüssigkeit oder ein Gel bei Umgebungstemperatur unter ca. 30°C ist und bei Mundtemperaturen über ca. 30°C dicker wird. Es wurde gefunden, dass eine Zusammensetzung mit einer Verdickungsübergangstemperatur im Bereich von ca. 25°C bis ca. 40°C für die praktische Umsetzung der vorliegenden Erfindung nützlich ist. Vorzugsweise erfolgt die Verdickung in einem Temperaturbereich von ca. 25°C bis ca. 39°C und insbesondere von ca. 30°C bis ca. 35°C.

[0025] Die Zusammensetzungen umfassen ein Lösungsmittel, ein Bleichmittel und einen auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikator, der die erwünschte Viskositätszunahme im gewünschten erhöhten Temperaturbereich herbeiführt. Wahlweise können der Zusammensetzung auch noch andere Hilfsstoffe zugefügt werden. Vorzugsweise sollte die Zusammensetzung physiologisch verträglich sein, damit keine unerwünschte Reaktion stattfindet, wenn die Zahnbleichzusammensetzung mit menschlichem Gewebe oder Flüssigkeiten in Kontakt kommt. Das Lösungsmittel, Bleichmittel und der auf Wärme reagierende Viskositätsmodifikator können in einem Gemisch oder separat in einem mehrteiligen System enthalten sein. In einem mehrteiligen System kann das Bleichmittel physikalisch vom Viskositätsmodifikator getrennt gehalten werden und knapp vor der Behandlung mit diesem gemischt werden.

[0026] Wie hierin verwendet ist ein „auf Wärme ansprechender Viskositätsmodifikator“ ein oder mehr Polymersubstanzen, die der Zusammensetzung oder dem Polymersystem die Fähigkeit verleihen, ihre Viskosität als Reaktion auf einen Temperaturanstieg erheblich zu erhöhen. Geeignete Polymersubstanzen, die als auf Wärme ansprechende Modifikatoren in Frage kommen, sind Polyoxyalkylen-Polymere, insbesondere die Polymer-Tenside, die unter dem Handelsnamen PLURONIC erhältlich sind. Diese Polymerklasse ist von BASF Wyandotte Corporation erhältlich. Andere Polyoxyalkylen-Polymere können auch als auf Wärme ansprechende Materialien für die Zusammensetzung in Frage kommen.

[0027] Eine bevorzugte Dentalzusammensetzung umfasst eine wässrige Lösung eines ausgewählten Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockcopolymers. Eine Zusammensetzung mit Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockcopolymeren, in der die Anzahl Polyoxyethylen-Einheiten mindestens ca. 50% der Anzahl Einheiten im Gesamt molekül beträgt und das Blockcopolymer ein durchschnittliches Molekulargewicht von ca. 1100 bis ca. 15.500 aufweist, hat sich als besonders nützlich erwiesen. Bevorzugter umfasst eine Zusammensetzung ca. 70% Polyoxyethylen-Einheiten der Gesamtzahl Monomereinheiten im Copolymer und das Copolymer weist ein durchschnittliches Molekulargewicht von ca. 11,500 auf. PLURONIC F-127 ist ein Material, dass diese Kriterien erfüllt.

[0028] Die PLURONIC Polymere sind eng verwandte Blockcopolymere, die generisch als Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Kondensate eingestuft werden können, die in primären Hydroxylgruppen enden. Diese Polymere werden durch Kondensation von Propylenoxid in einen Propylenglykol-Kern und anschließender Kondensation von Ethylenoxid auf beide Enden der Polyoxypropylen-Basis geformt. Die hydrophilen Polyoxyethylen-Gruppen auf den Enden des basischen Präpolymers werden im Hinblick auf ihre Länge so kontrolliert, dass sie ca. 10% bis ca. 80 Gew.-% des Endpolymers ausmachen.

[0029] Die PLURONIC Reihe von Polymeren lässt sich empirisch durch die Formel $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{H}$ darstellen, wobei a und c statistisch gleich sind.

[0030] Die Konzentration der Blockcopolymere ist ein wichtiger Parameter, der entsprechend den Konzentrationen der anderen Bestandteile formuliert werden kann. Durch Einstellung der Konzentration des Copolymeren in Anpassung an die anderen in der Zusammensetzung vorliegenden Stoffen kann jede gewünschte Flüssig/Halbfest-Übergangstemperatur im kritischen Bereich oberhalb Raumtemperatur und unterhalb Körpertemperatur erzielt werden. Die wichtigste Überlegung ist somit die Wahl der Konzentration, die in Verbindung mit allen Bestandteilen der Zusammensetzung eine Flüssig/Halbfest-Übergangstemperatur oder alternativ eine Gel/“Ultragel“-Übergangstemperatur im gewünschten Bereich ergibt.

[0031] Es wurde gefunden, dass eine nützliche Blockcopolymer-Konzentration bei ca. 5% bis ca. 40 Gewts-% (Gew.-%) der Zusammensetzung liegt, vorzugsweise bei ca. 15 Gew.-% bis ca. 26 Gew.-% der Zusammensetzung. Hervorragende Ergebnisse wurden mit wässrigen Lösungen mit ca. 17 Gew.-% bis ca. 26 Gew.-% PLURONIC F-127 erhalten.

[0032] Ein anderes bekanntes System, das bei Raumtemperatur flüssig ist, aber bei Erwärmung auf ca. Körpertemperatur einen halbfesten Stoff bildet, entsteht aus tetrafunktionalen Blockpolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, kondensiert mit Ethyleniamin, das unter dem Handelsnamen TETRONIC Polymer im

Handel erhältlich ist (BASF Wyandotte Corp.). Diese Zusammensetzungen werden aus ca. 10 Gew.- bis 50 Gew.-% des Polymers in einem wässrigen Medium geformt. Siehe beispielsweise US Patent Nr. 5.252.318.

[0033] Besonders bevorzugte Polymere für bei der Erfindung zum Einsatz kommende Zusammensetzungen sind PLURONIC F-127 und F-108 und die Klasse der TETRONIC Polymere. Diese Viskositätsmodifikatoren sind Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid. Verdickenden Tendenzen von Blockcopolymeren erhöhen den Ethylenoxidgehalt und das Gesamt molekulargewicht. Auf Wärme ansprechende Blockcopolymere sind in US Patent NR. 4.474.751; 4.474.752; 5.441.732 und 5.252.318 und im Produktkatalog „BASF Performance Chemicals“ offenbart. Diese Blockcopolymeren zeigen extrem niedrige Toxizität und ein hohes Maß an Sanftheit für Anwendungen, bei denen es zu menschlichem Kontakt kommt.

[0034] Ein bevorzugtes Lösungsmittel für die Zusammensetzung ist Wasser. Die Konzentration von Wasser in der Zusammensetzung liegt im Bereich von ca. 30 Gew.-% bis ca. 90 Gew.-% der Zusammensetzung und vorzugsweise bei ca. 50 Gew.-% bis ca. 80 Gew.-%. Insbesondere kann Wasser im Bereich von ca. 50 Gew.-% bis ca. 75 Gew.-% der Zusammensetzung vorliegen. Das zur Herstellung der wässrigen Lösung verwendete Wasser ist vorzugsweise gereinigt, beispielsweise durch Destillation, Filtration, Ionenaustausch oder dergleichen.

[0035] Andere Lösungsmittel können verwendet werden, einschließlich wasserfreie Lösungen mit einem Polyol-Bestandteil wie z.B. Propylenglykol oder Polyethylenglykol. Propylenglykol kann in der Zusammensetzung in einer Menge von ca. 10 Gew.-% bis ca. 55 Gew.-% der Zusammensetzung vorliegen. Polyethylenglykol kann in der praktischen Umsetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden und hat ein Molekulargewicht von ca. 400 bis ca. 1500 und es kann in einer Menge von ca. 10 Gew.-% bis ca. 50 Gew.-% der Zusammensetzung vorliegen. Glycerin kann ebenfalls als Bestandteil der Zusammensetzung verwendet werden.

[0036] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Bleichmittel kann jedes Material sein, das die Zähne bleicht. Bleichmittel sind vorzugsweise ausgewählt aus Wasserstoffperoxid und seinem Harnstoffkomplex: Carbamidperoxid ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{O}_2$). Diese Bleichmittel sind auch unter Alternativbezeichnungen bekannt, darunter Harnstoffwasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxidcarbamid oder Perhydrol-Harnstoff. Alternativ kann Natriumhypochlorit als Bleichmittel geeignet sein. Die Konzentration eines Bleichmittels in der Zusammensetzung kann je nach Reaktionsfähigkeit schwanken. Im Fall von Carbamidperoxid liegt der zurzeit bevorzugte Konzentrationsbereich beispielsweise bei ca. 3% bis ca. 40%, wobei ein Bereich von ca. 4% bis ca. 21% am meisten bevorzugt ist. Im Fall von Wasserstoffperoxid, das reaktionsfähiger ist als Carbamidperoxid, liegt der zurzeit bevorzugte Konzentrationsbereich bei ca. 2% bis ca. 10%.

[0037] Andere Hilfsmittel können der Zusammensetzung für bestimmte Zwecke hinzugefügt werden. Beispielsweise kann eine bevorzugte Zusammensetzung Fluorid enthalten, was ein wünschenswerter Zusatzstoff für orale Zusammensetzungen ist. Zusatzstoffe können auch in der Zusammensetzung enthalten sein, um die Stabilität der Formulierung zu fördern. Antimikrobielle Mittel, antimykotische Mittel und Konservierungsmittel können der Zusammensetzung zur Verbesserung der Haltbarkeit hinzugefügt werden. Klebstoffmodifizierer, die die Klebrigkeit der Zusammensetzung verringern oder erhöhen, können auch in der Formulierung enthalten sein. Die Zusammensetzungen können ferner andere Hilfsstoffe, wie z.B. Füllstoffe, Farbstoffe, kariostatische Mittel, Aromen, Süßstoffe, Medikamente und Natriumbicarbonat enthalten.

[0038] Bei der Verwendung der Zusammensetzung können verschiedene Methoden zum Einsatz kommen. Bei einer Anwendungsmethode für diese Bleichzusammensetzungen wird die Zusammensetzung direkt aus dem Behälter der Zusammensetzung oder einem Spender, wie z.B. einer Flasche, einer Spritze oder einem Rohr auf die Zahnstruktur aufgebracht. Alternativ kann die Bleichzusammensetzung durch Verwendung eines Pinsels auf die Zahnoberfläche gestrichen werden. Die Zusammensetzung bleibt über eine gewünschte Zeit auf den Zahnoberflächen des Anwenders, um die Bleichwirkung zu entfalten. Die Zeitspanne, während der die Zusammensetzung mit der Zahnoberfläche in Kontakt bleibt, hängt vom Umfang der Verfärbung ab, die der Anwender entfernen will.

[0039] Bei einer bevorzugten Methode wird die Bleichzusammensetzung in ein Dentaltablett gefüllt. Diese Dentaltablets können genau an die Zähne eines Anwenders angepasst werden und mit oder ohne Reservoirs geformt werden. Ein bevorzugtes Reservoir ist in US Patentanmeldung 09/133.199, eingereicht am 13. August 1998, mit dem Titel Medication Delivery Tray, von dem Abtretungsempfänger der vorliegenden Erfindung, deren Offenbarung hiermit bezugnehmend aufgenommen wird, beschrieben. Dentaltablets können aus nachgiebigen thermoformbaren Plastikmaterialien verschiedener Dicke und Weichheit hergestellt werden. In der Regel sind diese Materialien 0,02–0,08 Inch (0,5–2,0 mm) dick. Nach dem Ausgeben oder Einfüllen der Bleichzusam-

mensetzung in das Dentaltablette legt der Anwender das befüllte Tablett in den Mund und löst die Verdickung der Zusammensetzung aus. Die Verdickung tritt ein, wenn die Zusammensetzung mit der erhöhten Behandlungstemperatur im oralen Milieu in Kontakt kommt. Das Tablett wird im Mund gehalten, um das Bleichen der Zahnoberfläche(n) über einen zum Entfernen von Verfärbungen ausreichenden Zeitraum zu bewirken.

[0040] Bei einer alternativen Methode wird ein vorgewärmtes Dentaltablett verwendet, in das die Zusammensetzung gefüllt wird. Bei Kontakt der Zusammensetzung auf Vorbehandlungstemperatur mit dem Tablett auf einer höheren Temperatur wird die Zusammensetzung dicker. Diese Methode sorgt für einfache Handhabung eines befüllten Tablette im Mund eines Anwenders, wobei nur minimal Besorgnis besteht, dass die Zusammensetzung zu einem unerwünschten Bereich des Tablette rutscht oder aus dem Tablett fließt.

[0041] Wenn die Zusammensetzungen thermisch reversibel sind, kann die Zusammensetzung problemlos aus den Zähnen oder dem Tablett entfernt werden, indem das Material unter die Flüssig/Halbfest-Übergangstemperatur gekühlt wird, so dass die Verdickungswirkung umgekehrt wird. Dies kann mit kaltem Wasser oder einer anderen physiologisch verträglichen Flüssigkeit erreicht werden. Alternativ können die Konzentrationen der Bestandteile in der Bleichzusammensetzung eingestellt und durch Hinzufügen von Wasser oder einer anderen flüssigen Lösung in die Mundhöhe verdünnt werden. Durch Einstellen der Konzentrationen der Bestandteile wird die Übergangstemperatur entsprechend angepasst, so dass der Anwender die Möglichkeit hat, die Zusammensetzung sogar mit warmen Lösungen zu entfernen. Wasser oder andere flüssige Lösungen können durch eine Spülflasche, eine Spritzflasche, eine Dentalinstrument zur Ausgabe von Flüssigkeiten oder eine andere Flüssigkeitszufuhrvorrichtung verabreicht werden, die Lösung in ein orales Milieu abgibt. Vorzugsweise kann die Verabreichung von kühlem oder kaltem Wasser auf die Zusammensetzung zu einer signifikanten Abnahme der Viskosität führen. Alternativ kann die Zusammensetzung abgebürstet, abgewischt oder weggeblasen werden.

[0042] Diese und andere Aspekte der Erfindung werden durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, die den Umfang nicht einschränken. Sofern nichts anderes angegeben ist, sind alle Molekulargewichte zahlenmittlere Molekulargewichte und alle Verhältnisse, Teile und Prozentangaben sind Gewichtsverhältnisse, Gewichtsteile und Gewichtsprozente.

BEISPIELE

Herstellung von Stammlösung 1

[0043] Eine wässrige Stammlösung mit ca. 15% Wasserstoffperoxid (H_2O_2) wurde hergestellt, indem 5 Gramm einer 30%igen H_2O_2 (J.T. Baker) und 5 Gramm destilliertes Wasser in eine Glasampulle überführt wurden. Die Stammlösung wurde gründlich gemischt.

Herstellung von Stammlösung 2

[0044] Eine wässrige Stammlösung mit ca. 20% Harnstoff-Wasserstoffperoxid (Carbamidperoxid) wurde hergestellt, indem 4 Gramm 97%iges Harnstoff-Wasserstoffperoxid (Sigma) und 16 Gramm destilliertes Wasser in eine Glasampulle überführt wurden. Die Stammlösung wurde gründlich gemischt. (Der Wasserstoffperoxidgehalt von Harnstoff-Wasserstoffperoxid betrug ca. 35%). Die Stammlösung enthielt ca. 7% H_2O_2 .

Beispiel 1

[0045] Eine thermisch reversible Wasserstoffperoxid-Zusammensetzung wurde hergestellt, indem die Inhaltsstoffe unten in eine Glasampulle überführt und gründlich gemischt wurden, bis eine farblose und transparente flüssige Lösung erhalten wurde.

Stammlösung 1	1,60 Gramm
PLURONIC F127 (BASF)	0,40 Gramm
	2,00 Gramm

[0046] Die obige Lösung enthielt ca. 12% Wasserstoffperoxid, 68% Wasser und 20% PLURONIC F127. Die Glasampulle mit der flüssigen Peroxidlösung wurde auf Körpertemperatur erwärmt, indem die Ampulle in einer menschlichen Hand gehalten wurde. Nach ca. ein bis zwei Minuten verwandelte sich die Flüssigkeit in eine farblose, transparente Zusammensetzung, die beim Umdrehen der Ampulle nicht floss. Die Ampulle wurde auf Raumtemperatur gekühlt, wonach die Zusammensetzung wieder in den niedrigviskosen Zustand zurückge-

bracht wurde. Dieser Zyklus wurde mehrmals mit dem gleichen Ergebnis wiederholt.

[0047] Die flüssigen und halbfesten (gelförmigen) Zustände wurde semiquantitativ für Wasserstoffperoxid unter Verwendung von Wasserstoffperoxid-Analysenstreifen beurteilt. Für die Analyse wurden „EM Quant Peroxide Test Strips“ (EM Science Gibbstown, New Jersey, Katalog Nr. 10011-1) verwendet. Die Zusammensetzungen wurden nach den Anweisungen des Herstellers beurteilt.

[0048] Die Ergebnisse der Tests zeigten, dass sowohl im flüssigen als auch im halbfesten Zustand signifikante Mengen verfügbares Peroxid vorhanden waren.

[0049] Die gleiche Probe wurde 2 Monate später erneut beurteilt. Sie zeigte noch immer die thermisch reversiblen Eigenschaften und vergleichbare Wasserstoffperoxid-Mengen in der semiquantitativen Analyse.

Beispiel 2

[0050] Eine thermisch reversible Zusammensetzung mit Harnstoff-Wasserstoffperoxid wurde hergestellt, indem die Inhaltsstoffe unten in eine Glasampulle überführt und gründlich gemischt wurden, bis eine farblose und transparente flüssige Lösung erhalten wurde.

Stammlösung 1	4,00 Gramm
PLURONIC F127 (BASF)	<u>1,00 Gramm</u>
	5,00 Gramm

[0051] Die obige Lösung enthielt ca. 16% Harnstoff-Wasserstoffperoxid (oder ca. 5,6% Wasserstoffperoxid), 64% Wasser und 20% PLURONIC F127. Die Glasampulle mit der flüssigen Peroxidlösung wurde auf Körpertemperatur erwärmt, indem die Ampulle in einer menschlichen Hand gehalten wurde. Nach ca. 1 Minute verwandelte sich die Flüssigkeit in eine farblose, transparente Zusammensetzung, die beim Umdrehen der Ampulle nicht floss. Die Ampulle wurde auf Raumtemperatur gekühlt, wonach die halbfeste Zusammensetzung wieder in den niedrigviskosen Zustand zurückgebracht wurde. Dieser Zyklus wurde mehrmals mit dem gleichen Ergebnis wiederholt.

[0052] Die flüssigen und halbfesten Zustände wurde semiquantitativ für Wasserstoffperoxid unter Verwendung von Wasserstoffperoxid-Analysenstreifen „EM Quant Peroxide Test Strips“ (EM Science Gibbstown, New Jersey, Katalog Nr. 10011-1) gemäß den Anweisungen des Herstellers beurteilt. Sowohl im flüssigen als auch im halbfesten Zustand waren signifikante Mengen verfügbares Peroxid vorhanden.

[0053] Die gleiche Probe wurde 9 Tage später erneut beurteilt. Sie zeigte noch immer die thermisch reversiblen Eigenschaften und vergleichbare Wasserstoffperoxid-Mengen in der semiquantitativen Analyse.

[0054] Tabelle 1 fasst die Ergebnisse der beiden vorherigen Beispiele zusammen. Das „+“ weist auf eine Zunahme der Viskosität hin. Das „-“ weist auf eine Abnahme der Viskosität hin. Die Anwesenheit von Wasserstoffperoxid wie in der Tabelle angegeben stellt das Ergebnis des semiquantitativen Tests mit den EM Quant Peroxide Test Strips und der Testmethode dar.

Tabelle 1

	% Peroxid	35 °C Visko- sität	35 °C Visko- sität @ 9 Tagen	25 °C Visko- sität	25 °C Visko- sität @ 9 Tagen	H ₂ O ₂ Vor- handen	H ₂ O ₂ Vor- handen @ 9 Tagen
Beispiel 1	12	+	+	-	-	Ja	Ja
Beispiel 2	16	+	+	-	-	Ja	Ja

Beispiel 3

[0055] Mehrere Zusammensetzungen wurden in Abhängigkeit von der Temperatur auf ihre Viskosität untersucht. Die Zusammensetzungen sind unten beschrieben:

Tabelle 2. Vergleichsbeispiel A

Bestandteil	Gewichtsteile (g)	Gew. - %	Aggregatzustand bei 23°C	Aggregatzustand bei Körpertemperatur
Harnstoff- Wasserstoffperoxid	20	20	Niedrige Viskosität, farblose Flüssigkeit	Niedrige Viskosität, farblose Flüssigkeit
Wasser	80	80		

Tabelle 3. Probe B

Bestandteil	Gewichtsteile (g)	Gew. - %	Aggregatzustand bei 23°C	Aggregatzustand bei Körpertemperatur
Harnstoff- Wasserstoffperoxid	20	16	Niedrige Viskosität, farblose Flüssigkeit	Nicht fließendes farbloses Gel
Wasser	80	64		
PLURONIC F-127	25	20		

Tabelle 4. Probe C

Bestandteil	Gewichtsteile (g)	Gew. - %	Aggregatzustand bei 23°C	Aggregatzustand bei Körpertemperatur
Harnstoff- Wasserstoffperoxid	1,6	14,7	Nicht fließendes, farbloses Gel	Nicht fließendes, farbloses Gel
Wasser	6,4	58,7		
PLURONIC F-127	2,0	18,3		
CAB-O-SIL, M-5* (pyrogene Kieselsäure)	0,9	8,3		

* erhältlich von Cabot Corp. (Boston, MA)

[0056] Die Proben wurden in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 15°C und 45°C mit einem Rheometrics RDA II Rheometer weiter auf Viskosität untersucht. Komplexe Daten zur Viskosität, n^* (Maßeinheiten sind

Poise) versus Temperatur wurden mit einem kontrollierten Rheometer erhalten („RDA2", Rheometrics Scientific, Piscataway, New Jersey). Eine parallele Plattengeometrie wurde mit einem Plattendurchmesser von 25 mm und einer Lücke von ca. 1 mm verwendet. Die Proben wurde einer oszillatorischen Dehnung von 10% mit einer Frequenz von 1 rad/sec ausgesetzt, während die Temperatur von 15° und 45°C erhöht wurde (3°C/min).

[0057] Unten sind die RDA-Viskositätsdaten aufgeführt. [Abb. 1](#) zeigt, dass wässrige Zusammensetzungen mit PLURONIC F127 Polymer eine relativ starke Zunahme der Viskosität bei Erwärmung von Raumtemperatur auf ca. 45° zeigen. Probe C, die bei Raumtemperatur halbfeste Eigenschaften zeigte (weil sie pyrogene Kieselsäure enthielt), zeigte ebenfalls eine erhebliche Zunahme bei Steigerung der Temperatur.

Tabelle 5

A		B		C	
Temp	η^*	Temp	η^*	Temp	η^*
°C	P	°C	P	°C	P
14,02	9,75424	17,88	2308,56	18,5	52951,5
14,28	3,35258	17,88	2379,72	18,3	42757,9
15,36	7,33292	18,54	2587,46	18,79	41559,9
17,28	3,46242	19,42	3111,41	19,64	41144,7
19,46	5,85152	20,91	3711,59	20,76	41347,4
21,12	5,79953	22,36	4580,71	22,09	42047
22,89	7,09599	23,72	5661,42	23,51	43615,7
24,91	4,19887	25,46	7221,65	24,04	45494,3
26,31	0,87001	26,85	8940,38	26,03	48768,7
28,23	3,13629	28,73	25375,6	27,94	55250,6
30,12	4,57411	30,7	29698,2	29,57	82062,6
31,6	4,7215	32,07	33651,8	31,31	94988,5
33,2	9,01765	33,57	37181,2	32,83	1,04E+05
35,02	8,0025	35,22	40577,8	34,36	1,09E+05
36,75	2,94618	36,89	43766,3	36,09	1,13E+05
38,44	4,24626	38,43	46677,4	37,49	1,20E+05
40,85	1,08273	40,01	49322,7	38,95	1,26E+05
42,92	5,04081	41,84	52296,6	40,7	1,32E+05
		43,52	54490,4	42,2	1,36E+05
				43,9	1,39E+05

Patentansprüche

1. Verwendung eines auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikators zur Herstellung einer Dentalzusammensetzung, die in einem Verfahren zum Bleichen von Zähnen im oralen Milieu anzuwenden ist, wobei die Dentalzusammensetzung ein Zahnbleichmittel und den auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikator umfasst, wobei die Zusammensetzung bei einer Vorbehandlungstemperatur in einem flüssigen Zustand und bei einer Behandlungstemperatur in einem Zustand höherer Viskosität vorliegt, wobei die Behandlungstemperatur höher ist als die Vorbehandlungstemperatur, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:
 - (a) Aufbringen der Zusammensetzung, die bei der Vorbehandlungstemperatur ist, auf die Zahnoberfläche;
 - (b) Ermöglichen, dass sich die Zusammensetzung auf die Behandlungstemperatur erwärmt, und
 - (c) Ermöglichen, dass die Zusammensetzung auf der Zahnoberfläche für eine ausreichende Zeit verbleibt, um

Bleichung zu bewirken.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Vorbehandlungstemperatur Raumtemperatur ist.
3. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Behandlungstemperatur Körpertemperatur ist.
4. Verwendung nach Anspruch 1, wobei der auf Wärme ansprechende Viskositätsmodifikator ein Polyoxalkylen-Polymer ist.
5. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Bleichmittel aus der aus Wasserstoffperoxid, Carbamidperoxid und Natriumhypochlorit bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
6. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung ferner ein Lösungsmittel umfasst.
7. Verwendung nach Anspruch 6, wobei das Lösungsmittel Wasser umfasst.
8. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Viskosität der Zusammensetzung bei Kühlung ausgehend von der Behandlungstemperatur abnimmt.
9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei das Verfahren ferner die Entfernung der Zusammensetzung von der Zahnoberfläche durch Kühlen der Zusammensetzung ausgehend von der Behandlungstemperatur umfasst.
10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei die Zusammensetzung durch Aufbringen einer kühlen Flüssigkeit gekühlt wird.
11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei die Flüssigkeit Wasser umfasst.
12. Verwendung eines auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikators zur Herstellung einer Dentalzusammensetzung, die in einem Verfahren zum Bleichen von Zähnen im oralen Milieu anzuwenden ist, wobei die Dentalzusammensetzung ein Zahnbleichmittel und den auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikator umfasst, wobei die Zusammensetzung bei einer Vorbehandlungstemperatur in einem halbfesten Zustand und bei einer Behandlungstemperatur in einem Zustand höherer Viskosität vorliegt, wobei die Behandlungstemperatur höher ist als die Vorbehandlungstemperatur, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:
 - (a) Aufbringen der Zusammensetzung, die bei der Vorbehandlungstemperatur ist, auf die Zahnoberfläche;
 - (b) Ermöglichen, dass sich die Zusammensetzung auf die Behandlungstemperatur erwärmt, und
 - (c) Ermöglichen, dass die Zusammensetzung auf der Zahnoberfläche für eine ausreichende Zeit verbleibt, um Bleichung zu bewirken.
13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei die Vorbehandlungstemperatur Raumtemperatur ist.
14. Verwendung nach Anspruch 12, wobei die Behandlungstemperatur Körpertemperatur ist.
15. Verwendung eines auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikators zur Herstellung einer Zahnbleichzusammensetzung, die in einem Verfahren zum Bleichen von Zähnen anzuwenden ist, wobei die Zahnbleichzusammensetzung für das orale Milieu geeignet ist und ein Zahnbleichmittel und den auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikator umfasst, wobei die Zusammensetzung als Reaktion auf eine Temperaturerhöhung von einer Vorbehandlungstemperatur auf eine Behandlungstemperatur fähig ist, eine Viskositätserhöhung aufzuweisen, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:
 - (a) Ausgabe der Zusammensetzung in ein Dentaltablett,
 - (b) Platzieren des Dentaltabletts im Mund eines Benutzers,
 - (c) Herstellen eines Kontakts zwischen der Zusammensetzung und mindestens einer Zahnoberfläche, wobei eine Zunahme der Viskosität der Zusammensetzung eingeleitet wird,
 - (d) Halten des Tabletts im Mund für eine ausreichende Zeit zum Bleichen oder Aufhellen mindestens einer Zahnoberfläche, und
 - (e) Entfernen des Dentaltabletts aus dem Mund.
16. Verwendung nach Anspruch 15, wobei das Verfahren ferner einen Schritt (f), Entfernen der Zusammensetzung aus dem Mund durch Einleiten einer Abnahme der Viskosität der Zusammensetzung oder einer Abnahme des prozentualen Gewichtsanteils des auf Wärme ansprechenden Viskositätsmodifikators durch Spü-

len des Mundinnenraums mit einer Lösung umfasst.

17. Verwendung nach Anspruch 15, wobei das Dentaltablett Reservoirs aufweist.

18. Verwendung nach Anspruch 15, wobei das Dentaltablett eine Temperatur aufweist, die höher ist als die Vorbehandlungstemperatur der Zusammensetzung.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

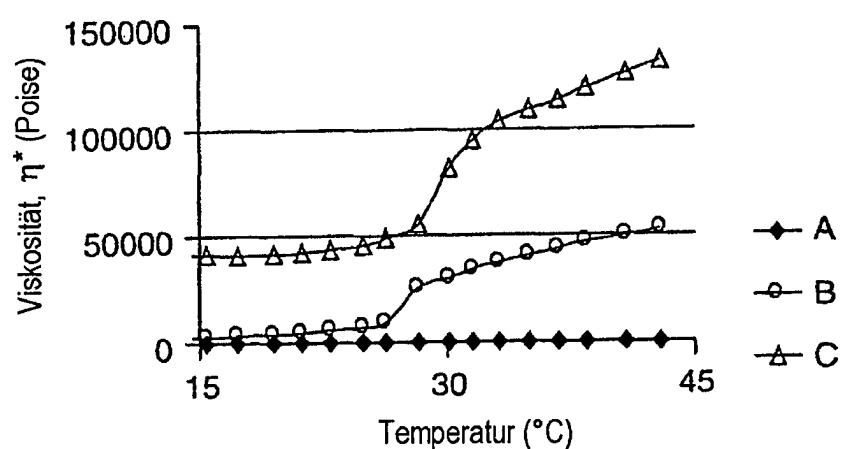


Fig. 1