



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 11 122 T2 2005.01.05**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 225 867 B1**

(51) Int Cl.⁷: **A61K 6/083**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 11 122.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/04566**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 910 298.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/030305**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.02.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **03.05.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.07.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.01.2005**

(30) Unionspriorität:

429185 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; MITRA, B., Sumita, Saint Paul, US; ARIO,
Paula, Saint Paul, US; RUSIN, P., Richard, Saint
Paul, US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **RÖNTGENUNDURCHLÄSSIGE DENTALMATERIALIEN MIT NANO-TEILCHEN**

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 weiten Sinne Dentalmaterialien, die mit einem Nichtschwermetalloxid und einem Schwermetalloxid gefüllt sind, um röntgendichte Dentalmaterialien zu erhalten, die für restaurierende Zwecke, als Klebstoffe, Zemente, orthodontische Vorrichtungen, Fräsrohlinge und Prothesen verwendet werden können. Insbesondere betrifft die Erfindung härtbare Dentalmaterialien, die mit Silikateilchen und einem Schwermetalloxid gefüllt sind, wobei die Teilchen Röntgendichte, hohe Festigkeit und guten Abriebwiderstand verleihen.

[0002] Dentalmaterialien müssen im Allgemeinen im Vergleich mit dem breiten Spektrum an Verbundstoffen einzigartige Anforderungen erfüllen. Aus gesundheitlichen Gründen sollten Dentalmaterialien zur Verwendung im Mundmilieu geeignet sein. In bestimmten Fällen sind Stärke und Haltbarkeit eines Dentalmaterials wichtig, um eine zufriedenstellende Leistung sicherzustellen. Bei Dentalarbeiten, die an Stellen des Gebisses durchgeführt werden, an denen hohe Kaukräfte auftreten, sind beispielsweise hohe Festigkeit und gute Haltbarkeit wünschenswert. In anderen Fällen ist ein ästhetischer Charakter oder Qualität (z.B. Glanz und Durchlässigkeit) sehr wünschenswert. Dies ist häufig dann der Fall, wenn Dentalarbeiten an Stellen durchgeführt werden, an denen eine Zahnreparatur oder Restauration aus verhältnismäßig kurzer Entfernung zu erkennen ist.

[0003] Dentalmaterialien wird in der Regel Stärke verliehen, indem ihnen Füllstoffe hinzugefügt werden. Im Allgemeinen wird ein Dentalmaterial mit höherer mechanischer Festigkeit mit größeren Teilchen gefüllt oder beladen; d.h. mit Teilchen mit einem Durchmesser über ca. 0,4 Mikrometer. Diese Materialien werden häufig als Hybridverbundstoffe bezeichnet. Ein Nachteil dieser Verbundstoffe ist aber darin zu sehen, dass es ihnen in der Regel an Glanz und ästhetischem Charakter mangelt. Ein weiterer Nachteil von Verbundstoffen mit großen Teilchen ist die Tatsache, dass das gehärtete Harz bei wiederholtem Zähneputzen (das für die Mundhygiene notwendig ist) abgerieben werden kann, so dass die großen Füllstoffteilchen freigelegt werden und eine stumpfe unästhetische Oberfläche hinterlassen. Dies kann anschließend zur Akkumulation von Plaque führen.

[0004] Zunehmende Füllstoffkonzentrationen können auch die Stärke eines Dentalmaterials erhöhen. Dies kann aber zu erhöhter visueller Opazität führen, wodurch der durchscheinende Charakter und die ästhetische Qualität verringert werden.

[0005] Die kanadische Patentanmeldung 2.202.732 lehrt polymerisierbare Dentalmaterialien, umfassend ein Sol aus oberflächenmodifizierten Silikateilchen in einem flüssigen organischen Dispersionsmittel. Die Silikateilchen umfassen ca. 35 Gew.-% Dentalmaterial.

[0006] Gute rheologische Eigenschaften in ungehärteten Dentalmaterialien sind für den Zahnarzt von Vorteil. Sie ermöglichen es dem Zahnarzt, das Material leicht zu manipulieren und an den gewünschten Ort zu platzieren und vor dem Härten oder Aushärten richtigen Kontakt und die richtige anatomische Form zu erreichen. Silikateilchen in Nanometergröße („Nanogröße“), die am häufigsten in Form von pyrogener Kieselsäure vorliegen, wurden in polymerisierbaren Dentalharzen dispergiert. Eine pyrogene Kieselsäure, die von Degussa unter der Handelsbezeichnung OX-50 erhältlich ist, findet breite Anwendung. Materialien mit pyrogener Kieselsäure, die in hohen Konzentrationen in den Harzen dispergiert ist, führen aber zu aufweitenden Zusammensetzungen, die im Allgemeinen für die Zahnarztpraxis unpraktisch sind. Ein weithin anerkanntes zahnmedizinisches Handbuch von Craig mit dem Titel „Restorative Dental Materials“, 8. Ausgabe, 1989, lehrt, dass hoch beladene pyrogene Kieselsäurematerialien im Allgemeinen Materialien mit schlechten rheologischen Eigenschaften ergeben (siehe z.B. Seite 256 von Craig). Herkömmliche Materialien, deren Konzentrationen an anorganischen Komponenten (Teilchen) so eingestellt sind, dass eine gewünschte Stärke erzielt wird, führen somit in der Regel zu unerwünschten dilatanten Materialien.

[0007] In der Praxis war es auch üblich, vopolymerisierte Teilchen einzuarbeiten, um die dilatante Rheologie zu überwinden. Diese können aber zu Materialien mit geringer Festigkeit führen.

[0008] Im Allgemeinen ist es wünschenswert, sich das Dentalmaterial gut an das umliegende Gebiss anpasst und lebensecht erscheint. Ästhetische Qualität bei Dentalmaterialien wird in der Regel dadurch erreicht, dass ein Material mit zahnähnlichen Farben/Nuancen geschaffen wird. „Mikrofüllstoffe“, eine bestimmte Klasse von Dentalmaterialien, glänzen etwas und kommen so dem Erscheinungsbild der Zähne näher. Ein Beispiel eines „Mikrofüllstoffs“ ist unter der Handelsbezeichnung SILUX PLUS (3M Co., St. Paul, MN) im Handel erhältlich. Mikrofüllstoffe haben im Allgemeinen aber geringere mechanische Festigkeit als Hybridverbundstoffe oder „Makrofüllstoffe“. In der aktuellen Praxis muss ein Arzt bei Anwendungen, bei denen hohe Festigkeit und hohe ästhetische Qualität erforderlich sind, ein Arzt in der Regel zunächst ein Grundfundamente aus einem

Material mit hoher physikalischer Stärke anbringen, auf dem eine Schicht aus einem Mikrofüllstoff liegt.

[0009] US-Patent Nr. 5.609.675 beschreibt eine anorganische Zusammensetzung, die bestimmte Mengen kugelförmiger anorganischer Oxidteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser über 0,1 µm, aber höchstens 1 µm, und anorganischen feinen Oxidteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von höchstens 0,1 µm umfasst. Das Volumen der Mikroporen durch stark aggregierte Teilchen mit Porendurchmessern von mindestens 0,08 µm liegt bei maximal 0,1 ml/g der anorganischen Zusammensetzung.

[0010] Röntgengedichte eines Dentalmaterials kann in der Zahnmedizin nützlich sein. Röntgengedichte Materialien können mit der dentalen Standardröntgenausrüstung untersucht werden, wobei die langfristige Nachweis von marginalen Leckstellen oder Karies in dem Zahngewebe neben einem gehärteten Material erleichtert wird. US-Patent Nr. 4.503.169 beschreibt einen röntgengedichten Dentalverbundstoff von geringer visueller Opazität (d.h. durchscheinend) mit nicht-glasartigen Zirkonium-Silika-Mikroteilchen, die in einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden.

[0011] Die Erfindung liefert ein Dentalmaterial, das ein härtpbares Harz, Nichtschwermetalloxide mit einem durchschnittlichen Durchmesser unter ca. 300 nm und ein säuremodifiziertes Schwermetalloxid umfasst. Die Dentalmaterialien besitzen hohe ästhetische Qualität, hohe Festigkeit und guten Abriebwiderstand.

[0012] „Härtbar“ beschreibt ein Material, das ausgehärtet oder verfestigt werden kann, z.B. durch Erhitzen zum Entfernen des Lösungsmittels, Erhitzen zur Einleitung von Polymerisation, chemische Vernetzung, strahleninduzierte Polymerisation oder Vernetzung oder dergleichen.

[0013] „Nichtschwermetalloxid“ bedeutet jedes Oxid von Elementen, die keine Schwermetalle sind.

[0014] „Schwermetalloxid“ bedeutet ein Oxid von Elementen mit einer Atomzahl über 28.

[0015] In einem Aspekt der Erfindung können Silikateilchen in Kombination mit einem Schwermetalloxid ein starkes, röntgengedichtetes aber dennoch durchscheinendes Dentalmaterial (d.h. mit geringer visueller Opazität) ergeben.

[0016] In einem weiteren Aspekt der Erfindung können die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien als Dentalklebstoffe, künstliche Kronen, vordere oder hintere Füllungen, Abgussmaterialien, Auskleidungen von Hohlräumen, Zemente, Beschichtungszusammensetzungen, Fräsrohlinge, orthodontische Vorrichtungen, Restaurationsmittel, Prothesen und Dichtungsmittel verwendet werden.

[0017] In einem weiteren Aspekt der Erfindung kann das härtpbare Harz ein Acrylat, Methacrylat oder Epoxy, oder eine Kombination davon sein.

[0018] Die erfindungsgemäßen Materialien können verwendet werden, indem das Material in das Mundmilieu gebracht wird, wo die Oberfläche oder Topographie vor oder nach Platzierung im Mund und Aushärten des Materials verändert wird.

[0019] Fig. 1 ist ein Digitalbild eines TEM (Transmissionselektronenmikrograph) einer bevorzugten Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Dentalmaterials, das mit einer Vergrößerung von 300.000 aufgenommen wurde.

[0020] Die vorliegende Erfindung stellt ein Material mit hoher Festigkeit, hoher ästhetischer Qualität und Röntgengedichte bereit. Hohe ästhetische Qualität wird erreicht, indem ein Dentalmaterial mit hohem durchscheinendem Charakter und guter Politur bereitgestellt wird. Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien selbst nach wiederholtem Abrieb vorzugsweise ihre Politur behalten.

[0021] Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien weisen ein härtpbares Harz mit mindestens zwei Komponenten auf: ein Nichtschwermetalloxid und ein Schwermetalloxid. Die Teilchen sind nach Dispersion im gehärteten Harz stabil und bleiben vorzugsweise auch nach dem Härten stabil.

[0022] Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien können beispielsweise als Dentalklebstoffe, künstliche Kronen, vordere oder hintere Füllungen, Abgussmaterialien, Auskleidungen von Hohlräumen, Zemente, Beschichtungszusammensetzungen, Fräsrohlinge, orthodontische Vorrichtungen, Restaurationsmittel, Prothesen und Dichtungsmittel verwendet werden. In einem bevorzugten Aspekt ist das Dentalmaterial ein Zahnrestaure-

rungsmittel. Die erfindungsgemäßen Restaurierungsmittel können direkt in den Mund gelegt und in situ ausgehärtet (gehärtet) werden, oder sie können außerhalb des Mundes zu einer Prothese gefertigt und anschließend im Mund platziert werden.

[0023] Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien können chemisch aushärtbare oder lighthärtbare Zusammensetzungen sein. Lighthärtbare Materialien sollten ein angemessenes Initiatorsystem aufweisen. Chemisch aushärtbare Materialien können automatisch aushärten (z.B. über Redox-Initiatoren). Alternativ können die erfindungsgemäßen Materialien mit einer Kombination aus automatischer und Lighthärtung gehärtet werden.

[0024] Es hat sich gezeigt, dass die Beladung eines Dentalmaterials mit Nanogrößenteilchen aus einem Nichtschwermetalloxid und einem Schwermetalloxid eine Kombination von Röntgengedichte, hoher Festigkeit und hohem durchscheinenden Charakter verleiht. Dentalmaterialien mit bestimmten Mengen von erfindungsgemäßen anorganischen Nanogrößen-Oxidteilchen weisen insbesondere wünschenswerte (theologische) Handhabungseigenschaften in einem ungehärteten Zustand und außerordentlich hohe Festigkeit in einem gehärteten Zustand auf.

[0025] Festigkeit kann durch mechanische Messungen, wie z.B. Druckfestigkeit und diametrale Zugfestigkeit, charakterisiert werden. Hohe Druckfestigkeit ist bei einem Dentalmaterial aufgrund der Kaukräfte bei Zahnreparaturen, Zahnersatz und Zahnrestorationen vorteilhaft. Diametrale Zugfestigkeit ist ein Hinweis auf die Fähigkeit des Dentalmaterials, den Druckkräften zu widerstehen, die Zugspannung in das Material einbringen. Test für jede Festigkeitsmessung sind unten unter Testmethoden beschrieben.

[0026] Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien weisen vorzugsweise eine Druckfestigkeit von mindestens ca. 35 MPa auf; insbesondere weisen die Materialien eine Druckfestigkeit von mindestens ca. 200 MPa auf; besonders bevorzugt weisen die Materialien eine Druckfestigkeit von mindestens ca. 350 MPa auf.

[0027] Gehärtete erfindungsgemäße Dentalmaterialien weisen vorzugsweise eine diametrale Zugfestigkeit von mindestens ca. 15 MPa auf; insbesondere bevorzugt mindestens ca. 40 MPa; besonders bevorzugt mindestens ca. 60 MPa.

[0028] Die ästhetische Qualität eines Dentalmaterials ist zwar eine eher subjektive Eigenschaft (die in der Dentalindustrie aber gut verstanden wird), aber er lässt sich vorzugsweise in einem Aspekt durch eine visuelle Opazitätsmessung quantifizieren. Die visuelle Opazität ist ein Hinweis auf den Grad der Transparenz eines Dentalmaterials – niedrige visuelle Opazität ist erwünscht, damit das gehärtete Dentalmaterial einen lebensrealen Glanz aufweist. Um einen guten durchscheinenden Charakter zu erzielen, ist es wünschenswert, die Streuung des Lichts beim Durchleiten durch ein Material zu minimieren. Im Allgemeinen wurde dies dadurch erreicht, dass Teilchen gewählt wurden, bei denen der Höchstdurchmesser kleiner ist als die Wellenlänge des übertragenen Lichts, wobei sichtbares Licht bei ca. 5500 Angstrom (550 nm) liegt. Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien weisen vorzugsweise eine visuelle Opazität von ca. 0,05 bis ca. 0,5 auf; insbesondere von ca. 0,05 bis ca. 0,35; besonders bevorzugt von ca. 0,05 bis ca. 0,25.

[0029] Die Polierbarkeit eines Dentalmaterials trägt ebenfalls zum ästhetischen Charakter und zur Qualität des Materials bei. Die Fähigkeit eines Dentalmaterials, nach dem Polieren eine glänzende Oberfläche und einen lebensrealen Glanz aufzuweisen, ist sehr wünschenswert. Noch vorteilhafter ist die Fähigkeit eines gehärteten Materials, seinen Glanz auch nach wiederholten Reibkontakt, wie z.B. beim Zähneputzen, zu erhalten. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Materialien in der bevorzugten Ausführungsform eines Zahnrestaurationsmittels hohe Polierbarkeit aufweisen und ihre Politur und ihren Glanz auch nach wiederholtem Zähneputzen beibehalten können.

[0030] Zur Beurteilung der Fähigkeit eine gehärteten polierten Dentalmaterials, seine Politur aufrechtzuerhalten, kann vorzugsweise eine Oberflächenrauheitsmessung erfolgen, indem das Material einem Zahnbürstenabrieb-Widerstandstest unterworfen wird. Mit einem Oberflächenrauheitsanalysator, der üblicherweise als Oberflächenprofilometer bezeichnet wird, kann die Rauheit (oder Glätte) des Materials nach dem Zahnbürstenabriebs-Widerstandstest gemessen werden. Ein bevorzugtes Gerät zum Messen der Oberflächenrauheit ist das WYKO RST PLUS Oberflächenprofilierungssystem (WYKO Corporation, Tucson, Arizona) mit dem unten unter Testmethoden beschriebenen Testverfahren. Die Oberflächenrauheitsmessung zeigt die durchschnittliche Schwankung innerhalb der Oberfläche durch Messung der durchschnittlichen Höhe des Profils oberhalb und unterhalb einer zentralen Linie. Nachdem die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien den Zahnbürstenabrieb-Widerstandstest durchlaufen haben, weisen die Dentalmaterialien vorzugsweise eine Oberflächenrauheit unter ca. 0,2 µm auf; insbesondere unter ca. 0,15 µm.

[0031] Die erfindungsgemäßen Materialien besitzen vorzugsweise gute rheologische Eigenschaften. Diese Eigenschaften und die Festigkeit können verbessert werden, indem oberflächenmodifizierende Mittel zur Behandlung der Teilchenoberfläche verwendet werden. Die Oberflächenbehandlung (Oberflächenmodifizierung) verbessert die Dispergierbarkeit der Teilchen und ihre Fähigkeit, an die Matrix zu binden.

[0032] Ärzte wünschen sich von einem Dentalmaterial im Allgemeinen gute Handhabungseigenschaften, weil diese häufig zu Zeitersparnis führen. In Zahnrestaurationsarbeiten ist es beispielsweise wünschenswert, dass Dentalmaterialien nicht absacken, denn nachdem ein Arzt das Material im Mund platziert und es durch Konturierung und Verstreichen manipuliert hat, will er im Allgemeinen, dass die Form bis zum Aushärten des Materials unverändert bleibt. Materialien, die für Restaurationszwecke verwendet werden und eine ausreichend hohe Streckspannung aufweisen, sacken im Allgemeinen nicht ab; d.h. sie fließen nicht unter der Einwirkung von Schwerkraft. Die Streckspannung eines Materials ist die Mindestspannung, die erforderlich ist, um das Material zum Fließen zu bringen. Sie ist in „Rheology Principles, Measurements, and Applications“ von C.W. Macosko, VCH Publishers, Inc., New York, 1994, S. 92 beschrieben. Wenn der durch die Schwerkraft aufgebrachte Druck unter der Streckspannung des Materials liegt, fließt das Material nicht. Die auf die Schwerkraft zurückzuführende Spannung hängt aber von der Masse des platzierten Dentalmaterials und seiner Form ab.

[0033] „Konturierung“ bezieht sich auf den Vorgang des Formung eines Materials (unter Verwendung von Dentalinstrumenten), so dass es der natürlichen Zahnanatomie ähnelt. Für leichte Konturierung sollten die Materialien eine ausreichend hohe Viskosität aufweisen, damit sie ihre Form nach der Manipulation mit einem Dentalinstrument beibehalten können, aber gleichzeitig sollte die Viskosität nicht so hoch sein, dass sich das Material nur schwer formen lässt. „Verstreichen“ bezieht sich auf den Vorgang der Reduzierung des Dentalmaterials auf einen dünnen Film, damit das Material an das natürliche Gebiss angeglichen wird. Dies geschieht mit einem Dentalinstrument am Rand des manipulierten Materials und dem natürlichen Gebiss. Es ist auch wünschenswert, dass das Dentalmaterial nicht an den Platzierungsinstrumenten anhaftet, um eine weitere Veränderung der Form oder Oberflächentopographie zu minimieren.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform, in der das erfindungsgemäße Dentalmaterial ein Restaurationsmittel ist, sackt das Dentalmaterial vorzugsweise nur wenig oder überhaupt nicht ab, passt sich aber problemlos beispielsweise an eine vorbereitete Kavität an und lässt sich problemlos konturieren und verstreichen. Vorzugsweise kleben die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien nicht an den Platzierungsinstrumenten und können vorteilhaft insgesamt schnell und leicht in zahnärztlichen Eingriffen, wie z.B. für die Restauration eines Zahns, verwendet werden.

[0035] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien verbessertes und wünschenswertes scherverdünnendes Verhalten zeigen können. Das heißt, sie können unter hohen Spannungen eine niedrige Viskosität und unter geringen Spannungen eine hohe Viskosität aufweisen. Die niedrige Viskosität unter hohen Spannungen gestattet es dem Arzt, das Material über einer Zahnfläche zu verstreichen und das Dentalmaterial zu schnitzen. Vorteilhaft gestattet es die hohe Viskosität unter niedrigen Spannungen dem Material, seine Form zu behalten (d.h. kein Absacken), nachdem der Arzt das Material so manipuliert, dass es sich an die Kontur des Zahns anpasst.

[0036] Geeignete Nichtschwermetalloxidteilchen, die im erfindungsgemäßen Dentalmaterial verwendet werden können, sind beispielsweise Kieselsäure, Calciumphosphat, Titanoxid, Feldspatmaterialien, Aluminiumoxid und dergleichen. Vorzugsweise sind die nichtmetallischen Oxidteilchen Kieselsäure, die in verschiedenen Formen im Dentalmaterial vorliegen, darunter beispielsweise als pyrogene Kieselsäure-, kolloidale Kieselsäure- oder aggregierte Kieselsäureteilchen. Wie hierin verwendet bedeutet „kolloidal“ diskrete (einzelne) und nicht miteinander verbundene (d.h. nicht-aggregierte und nicht-agglomerierte) Teilchen. „Agglomeriert“ wie hierin verwendet beschreibt einen schwachen Verbund aus Teilchen, die üblicherweise durch Ladung oder Polarität zusammengehalten werden und zu kleineren Einheiten getrennt werden können. „Aggregiert“ wie hierin verwendet beschreibt einen starken Verbund aus Teilchen, die häufig beispielsweise durch eine chemische Behandlung miteinander verbunden werden; ein weiterer Abbau der Aggregate in kleiner Einheiten lässt sich nur sehr schwer erreichen.

[0037] Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien umfassen vorzugsweise Silikateilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser unter ca. 300 Nanometer (nm). Insbesondere weisen die primären (individuellen) Silikateilchen einen durchschnittlichen Durchmesser von unter ca. 200 nm auf, und besonders bevorzugt liegt der durchschnittliche Durchmesser bei unter ca. 100 nm. Die Silikateilchen können aggregiert werden, wobei das Aggregat eine Mehrzahl von kleineren Silikateilchen aufweist; es ist aber dennoch wünschenswert und bevorzugt, dass die Gesamtgröße des Aggregats unter ca. 300 nm oder insbesondere unter ca. 200 nm und be-

sonders bevorzugt unter ca. 100 nm liegt. Diese Messungen beruhen vorzugsweise auf einem TEM-Verfahren (Transmissionselektronenmikroskopie), wobei eine Gruppe von Teilchen, wie z.B. in **Fig. 1** gezeigt, analysiert wird, um einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser zu erhalten. Ein bevorzugtes Verfahren zum Messen des Teilchendurchmessers ist unten unter Testmethoden beschrieben. **Fig. 1** zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, bei der ein Material mit Silikateilchen und Zirkoniumoxidteilchen in einem Harz bereitgestellt wird.

[0038] Die in den erfindungsgemäßen Dentalmaterialien verwendeten Kieselsäureteilchen sind vorzugsweise im Wesentlichen kugelförmig und im Wesentlichen nichtporös. Obwohl die Kieselsäure im Wesentlichen rein ist, kann sie dennoch kleine Menge stabilisierender Ione, wie z.B. Ammonium- und Alkalimetallione, enthalten.

[0039] Bevorzugte Kieselsäuren für die erfindungsgemäßen Materialien sind von Nalco Chemical Co. (Naperville, IL) unter der Produktbezeichnung NALCO COLLOIDAL SILICAS im Handel erhältlich. Bevorzugte Kieselsäuren sind beispielsweise die NALCO Produkte 1040, 1042, 1050, 1060, 2327 und 2329. Geeignete pyrogene Kieselsäuren sind beispielsweise die Produkte, die unter dem Handelsnamen AEROSIL Serie OX-50, -130, -150 und -200 von Degussa AG (Hanau, Deutschland) und CAB-O-SIL M5 von Cabot Corp. (Tuscola, IL) verkauft werden.

[0040] Eine Oberflächenbehandlung der Nanogrößen-Kieselsäureteilchen vor dem Laden in das Dentalmaterial kann eine stabile Dispersion im Harz ergeben. „Stabil“ wie hierin verwendet, bedeutet ein Dentalmaterial, in dem die Teilchen nach einer gewissen Standzeit, beispielsweise 24 Stunden unter Umgebungsbedingungen – z.B. Raumtemperatur (ca. 20–22°C), atmosphärischer Druck und keine extremen elektromagnetischen Kräfte – nicht agglomerieren. Vorzugsweise stabilisiert die Oberflächenbehandlung die Silikateilchen, so dass die Teilchen im polymerisierten Harz gut dispergiert sind und eine im Wesentlichen homogene Zusammensetzung ergeben. Ferner wird bevorzugt, dass die Kieselsäure mindestens über einen Teil ihrer Oberfläche mit einem Oberflächenbehandlungsmittel modifiziert wird, so dass die stabilisierten Teilchen copolymerisieren oder mit dem polymerisierbaren Harz beim Aushärten reagieren können.

[0041] Die Silikateilchen werden vorzugsweise mit einem harzkompatibilisierenden Oberflächenbehandlungsmittel behandelt. Besonders bevorzugte Oberflächenbehandlungs- oder Oberflächenmodifizierungsmittel sind u.a. Silanbehandlungsmittel, die mit einem Harz polymerisieren können. Bevorzugte Silanbehandlungsmittel sind u.a. γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, das unter der Handelsbezeichnung A-174 von Witco OSi Specialties (Danbury, CT) erhältlich ist, und γ -Glycidioxypropyltrimethoxysilan, das unter der Handelsbezeichnung G6720 von United Chemical Technologies (Bristol, PA) erhältlich ist.

[0042] Alternativ kann eine Kombination von oberflächenmodifizierenden Mitteln nützlich sein, wobei mindestens eines der Mittel eine funktionale Gruppe aufweist, die mit einem härtbaren Harz copolymerisiert werden kann. Beispielsweise kann die polymerisierende Gruppe ethylenisch ungesättigt oder eine zyklische Funktion sein, die einer Ringöffnungspolymerisation unterworfen wird. Eine ethylenisch ungesättigte Polymerisationsgruppe kann beispielsweise eine Acrylat- oder Methacrylat- oder Vinylgruppe sein. Eine zyklische funktionale Gruppe, die einer Ringöffnungspolymerisation unterworfen wird, enthält im Allgemeinen ein Heteroatom, wie z.B. Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, und vorzugsweise einen 3-gliedrigen Ring, der Sauerstoff enthält, wie z.B. ein Epoxid.

[0043] Das Schwermetalloxid sollte in einer Menge vorliegen, die ausreicht, um Röntgengedichte zu verleihen. Wie hierin verwendet beschreibt „Röntgengedichte“ die Fähigkeit eines gehärteten Dentalmaterials, sich von der Zahnstruktur mit zahnmedizinischer Standardröntgengenausrüstung auf herkömmliche Weise zu unterscheiden. Röntgengedichte in einem Dentalmaterial ist in bestimmten Fällen vorteilhaft, in denen Röntgenstrahlen verwendet werden, um einen Zahnzustand zu diagnostizieren. Beispielsweise würde ein röntgengedichtetes Material den Nachweis von sekundärem Karies erlauben, der sich im Zahngewebe um eine Füllung gebildet haben kann. Der gewünschte Grad an Röntgengedichte kann variiert oder angepasst werden, beispielsweise je nach jeweiliger Anwendung und/oder der gewünschten Röntgengedichte, die ein Arzt zur Auswertung eines Röntgenfilms benötigt.

[0044] Schwermetalloxide mit einer Atomzahl über ca. 28 werden bevorzugt. Das Schwermetalloxid sollte so gewählt werden, dass die unerwünschten Farben oder Nuancen nicht auf das gehärtete Harz übertragen werden, in dem es dispergiert ist. Beispielsweise wären Eisen und Kobalt nicht vorteilhaft, weil sie der natürlichen Zahnfarbe des Dentalmaterials eine dunkle und kontrastierende Farbe verleihen. Insbesondere ist das Schwermetalloxid ein Metalloxyd mit einer Atomzahl über 30. Geeignete Metalloxyde sind die Oxide von Yttrium, Strontium, Barium, Zirkonium, Hafnium, Niobium, Tantal, Wolfram, Wismut, Molybden, Zinn, Zink, Lanthanid-

elemente (d.h. Elemente mit Atomzahlen im Bereich von 57 bis einschließlich 71), Cerium und Kombinationen davon. Besonders bevorzugt weisen die Schwermetalloxide eine Atomzahl über 30, aber unter 72 auf. Besonders bevorzugte Röntgendichte verleihende Metalloxide sind Lanthanumoxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Zirkoniumoxid, Yttriumoxid, Ytterbiumoxid, Bariumoxid, Strontiumoxid, Ceriumoxid und Kombinationen davon. Vorzugsweise liegt die Schwermetalloxidkomponenten als Sol oder in Teilchenform vor.

[0045] Es hat sich gezeigt, dass die Einarbeitung einer wirksamen Menge an Schwermetalloxidteilchen in Nanogröße in erfindungsgemäße Dentalmaterialien optisch durchscheinende Materialien mit einer hohen Röntgenopazität und einem hohen Brechungsindex ergeben kann. Die Schwermetalloxidteilchen weisen vorzugsweise einen durchschnittlichen Durchmesser unter ca. 100 nm auf. Insbesondere weisen die Teilchen einen Durchmesser unter ca. 70 nm und besonders bevorzugt unter ca. 60 nm auf. Die Schwermetalloxidteilchen können aggregiert sein. In diesem Fall weisen die aggregierten Teilchen vorzugsweise einen Durchmesser unter ca. 200 nm und insbesondere unter ca. 90 nm auf.

[0046] Bevorzugte Quellen von nicht-assoziierten Schwermetalloxidteilchen sind Sole mit Teilchen, die in einer Lösung dispergiert sind. Ein Zirkoniumdioxidsol wie in US-Patent Nr. 5.037.579 (Matchett) offenbart, ist ein geeignetes und bevorzugtes Schwermetalloxid zur Verwendung in erfindungsgemäßen Dentalmaterialien.

[0047] Ein anderes bevorzugtes Zirkoniumdioxidsol wird von Kolb in US-Patent Nr. 6.376.590 mit dem Titel „Zirconia Sol and Method of Making Same“, das am gleichen Datum wie die vorliegende Erfindung eingereicht wurde, offenbart. Zirkoniumdioxidsole aus diesem Patent umfassen eine Mehrzahl von Einzelkristall-Zirkoniumdioxidteilchen mit einer durchschnittlichen primären Teilchengröße von ca. 20 nm oder weniger, insbesondere mit einer durchschnittlichen primären Teilchengröße im Bereich von ca. 7–20 nm. Wie hierin verwendet bezieht sich der Begriff „primäre Teilchengröße“ auf die Größe eines nicht-assoziierten Einzelkristall-Zirkoniumdioxidteilchens. Die primäre Teilchengröße wird durch die Testmethode mit dem Titel Kristallit-Teilchengröße und Kristallforminhalt wie in den Testmethoden unten beschrieben bestimmt.

[0048] Wie in US-Patent Nr. 6.376.590 offenbart umfassen die Zirkoniumdioxid-Sole Zirkoniumdioxidteilchen, die hoch kristallin sind. Das ist wichtig, weil kristallines Zirkoniumdioxid einen höheren Brechungsindex und eine höhere Röntgenstreuungsfähigkeit aufweist als amorphes Zirkoniumdioxid. Die Kristallinität von Zirkoniumdioxidteilchen kann beispielsweise mit einem Kristallinitätsindex quantifiziert werden. Der Kristallinitätsindex wird berechnet, indem die Röntgenstreuungsintensität des Probenmaterials durch die Röntgenstreuungsintensität eines bekannten kristallinen Standardmaterials, wie z.B. mit Calcium stabilisiertes Zirkoniumoxid, dividiert wird. Ein spezielles Testverfahren zur Bestimmung des Kristallinitätsindex von Zirkoniumdioxidteilchen hat die Bezeichnung „Kristallinitätsindex-Verfahren“ und ist im Abschnitte Testmethoden unten beschrieben. In den Zirkoniumdioxid-Solen weisen die Zirkoniumdioxidteilchen einen Kristallinitätsindex von ca. 0,65 oder mehr auf. Insbesondere weisen die Zirkoniumdioxidteilchen einen Kristallinitätsindex von ca. 0,75 oder mehr auf, besonders bevorzugt von ca. 0,85 oder mehr.

[0049] Die vorherrschenden Kristallgitterformen des kristallinen Teils der Zirkoniumdioxidteilchen sind kubisch und tetragonal, wobei nur ein kleiner Anteil der monoklinischen Phase ebenfalls anwesend ist. Aufgrund der Schwierigkeiten bei der getrennten Quantifizierung von kubischen und tetragonalen Kristallgitterstrukturen mit Röntgendiffraktion, wurden die beiden Strukturen kombiniert und werden hierin als kombiniert kubisch und tetragonal bezeichnet. Insbesondere weisen die Zirkoniumdioxidteilchen ca. 70% oder mehr kombinierte kubische und tetragonale Kristallgitterstrukturen auf. Insbesondere weisen die Zirkoniumdioxidteilchen ca. 75% oder mehr kombinierte kubische und tetragonale Kristallgitterstrukturen auf, und besonders bevorzugt weisen sie ca. 85% oder mehr kombinierte kubische und tetragonale Kristallgitterstrukturen auf. In jedem Fall ist der Rest der kristallinen Phase in der monoklinischen Kristallgitterstruktur.

[0050] Aufgrund ihrer sehr geringen Größe kommen die Zirkoniumdioxidteilchen hauptsächlich in kubischen und tetragonalen Kristallgitterphasen vor, ohne dass eine wirksame Menge eines Kristallphasenstabilisators benötigt wird. Wie hierin verwendet bezieht sich der Begriff „Kristallphasenstabilisator“ auf ein Material, das zur Stabilisierung von Zirkoniumdioxid in der kubischen und/oder tetragonalen Kristallgitterstruktur hinzugefügt werden kann. Insbesondere unterdrücken Kristallphasenstabilisatoren die Umwandlung der kubischen und/oder tetragonalen Phase in die monoklinische Phase. Kristallphasenstabilisatoren sind beispielsweise Alkalierdoxide, wie z.B. Mg_2O_3 und CaO , Seltenerdoxide (d.h. Lanthanide) und Y_2O_3 . „Eine wirksame Menge“ bezieht sich auf die Menge des Kristallphasenstabilisators, die notwendig ist, um die Umwandlung von Zirkoniumdioxid von der kubischen und/oder tetragonalen in die monoklinische Phase zu unterdrücken. In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Zirkoniumdioxidteilchen weniger als ca. 1 Gew.-% eines Kristallphasenstabilisators, insbesondere weniger als ca. 0,1 Gew.-% eines Kristallphasenstabilisators.

[0051] In Zirkoniumdioxid-Solen aus US-Patent Nr. 6.376.590 liegen die primären Teilchen des Zirkoniumdioxids in einer im Wesentlichen nicht-assoziierten (d.h. nicht-aggregierten und nicht-agglomerierten) Form vor. Ein quantitatives Maß für den Grad der Assoziation zwischen den primären Teilchen im Sol ist der Dispersionsindex. Wie hierin verwendet ist „Dispersionsindex“ definiert als die hydrodynamische Teilchengröße, dividiert durch die primäre Teilchengröße. Die primäre Teilchengröße wird mit Röntgendiffraktionstechniken wie im Testverfahren „Kristallit-Teilchengröße und Kristallformgehalt“ unten beschrieben bestimmt. Hydrodynamische Teilchengröße bezieht sich auf das Gewichtsmittel der Teilchengröße der Zirkoniumdioxidteilchen in der wässrigen Phase, gemessen durch Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS), die im Testmethodenabschnitt unten beschrieben ist. Wenn die primären Teilchen assoziiert sind, liefert PCS ein Maß für die Größe der Aggregate und/oder Agglomerate der primären Teilchen im Zirkoniumdioxid-Sol. Wenn die Teilchen nicht assoziiert sind, liefert PCS ein Maß für die Größe der primären Teilchen. Mit abnehmender Assoziation zwischen den primären Teilchen im Sol nähert sich der Dispersionsindex demnach dem Wert 1. In den Zirkoniumdioxid-Solen liegen die primären Zirkoniumdioxidteilchen in einer im Wesentlichen nicht-assoziierten Form vor, die zu einem Zirkoniumdioxid-Sol mit einem Dispersionsindex zwischen ca. 1 und 3, insbesondere von ca. 1–2,5 und besonders bevorzugt von ca. 1–2 führt.

[0052] US-Patent Nr. 6.376.590 lehrt ferner, dass geeignete Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polyethersäure-Zirkoniumdioxid-Salzen u.a. Zirkoniumsalze sind, wie z.B. Zirkoniumcarboxylate und basische Zirkoniumsalze mit Gegenionen, die mit Carbonsäuren verdrängt werden können. Repräsentative Beispiele von basischen Zirkoniumsalzen mit Gegenionen, die mit Carbonsäuren verdrängt werden können, sind u.a. Zirkoniumoxynitrat, Zirkoniumoxychlorid und Zirkoniumcarbonate. Basische Zirkoniumsalze sind Salze von Zirkonium, worin mindestens ein Teil der kationischen Ladung auf dem Zirkonium durch ein Hydroxyd oder O^{2-} -Anion kompensiert wird. Da es in der Praxis schwierig ist festzustellen, ob der Sauerstoffgehalt in basischen Zirkoniumsalzen aus gebundenem Hydroxyd oder O^{2-} stammt, wird dieser Sauerstoffgehalt häufig als einfacher Sauerstoff dargestellt. In der Formel (1) unten wird somit gebundenes Wasser ausgeschlossen. Sie ist eine allgemeine Formel für Zirkoniumverbindungen, die sich als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polyethersäure-Zirkoniumsalzen eignen können.



wo: X ein durch Carbonsäure verdrängbares Gegenion ist; und n 0,5 bis 4 ist.

[0053] Repräsentative Beispiele von Gegenionen, die durch Carbonsäure verdrängt werden können, sind Carboxylate, wie z.B. Acetate, Formiate und Propionate und andere Gegenionen, wie z.B. Nitrat, Chlorid, Carbonat oder eine Kombination davon. Zirkoniumalkoxide sind zwar formal keine Zirkoniumsalze, aber sie können als Ausgangsstoffe bei der Bildung des Polyethersäure-Zirkoniums nach der ersten Reaktion mit einer geeigneten Säure zur Bildung eines basischen Zirkoniumsalzes verwendet werden.

[0054] Ein bevorzugter Ausgangsstoff ist eine wässrige Lösung oder Sol aus basischen Zirkoniumacetat mit der allgemeinen Formel $ZrO_{(4-n/2)}(CH_3COO)_n$, wobei n ca. 1–2 ist. In wässrigen Lösungen liegt Zirkoniumacetat wahrscheinlich als komplexes mehrkerniges Zirkoniumkation vor. Verfahren zur Herstellung von Zirkoniumacetat sind im Stand der Technik wohl bekannt (siehe beispielsweise W.B. Blumenthal „The Chemical Behavior of Zirconium“, D. van Nostrand Company, Princeton, NJ, Seiten 311–338).

[0055] Geeignete Zirkoniumacetatlösungen umfassen ca. 5–40 Gew.-% ZrO_2 und ca. 5–40 Gew.-% Acetat. Ein bevorzugtes Zirkoniumacetat-Sol als Ausgangsmaterial umfasst $ZrO_{1,25}(C_2H_3O_2)_{1,5}$ mit 20 Gew.-% ZrO_2 und ist im Handel unter der Handelsbezeichnung „Nyacol $ZrO_2(Ac)$ “ von Nyacol Products Corp., Ashland, MA., erhältlich.

[0056] In einem bevorzugten Verfahren von US-Patent Nr. 6.376.590 wird ein Polyethersäure-Zirkoniumsalz hergestellt, indem ein Zirkoniumsalz in einer wässrigen Lösung mit einer Polyethercarbonsäure reagiert wird. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand verhindert die Polyethercarbonsäure eine Assoziation (d.h. Agglomeration und/oder Aggregation) der Zirkoniumdioxidteilchen bei ihrer Bildung während der Hydrolysereaktion. Auf diese Weise sind die erfindungsgemäße hergestellten Zirkoniumdioxidteilchen im Wesentlichen nicht assoziiert.

[0057] Polyethercarbonsäuren, die sich als Modifikatoren in US-Patent Nr. 6.376.590 eignen, sind wasserlösliche Monocarbonsäuren (d.h. mit einer Carbonsäuregruppe pro Molekül) mit einem Polyether-Schwanz. Der Polyether-Schwanz umfasst sich wiederholende difunktionale Alkoxyreste mit der allgemeinen Formel -O-R-. Bevorzugte Gruppen R 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 willkürliche oder Block-Copolymere bereitgestellt werden.

[0058] Eine bevorzugte Klasse von einwertigen Polyether-Resten lassen sich allgemein durch die Formel (3) darstellen:



Wo:

X eine zweiwertige organische Verknüpfungsgruppe ist;

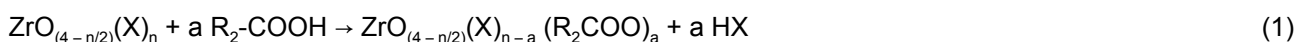
x ca. 1–10 ist; und

y ca. 1–4 ist.

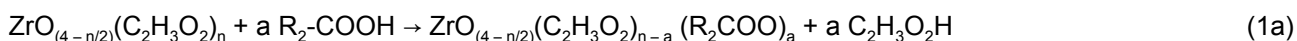
[0059] Repräsentative Beispiele von X sind u.a. $\text{--X}_2\text{--}(\text{CH}_2)_n\text{--}$, wo X_2 --O-- , --S-- , --C(O)O-- , --C(O)NH-- ist und wo n ca. 1–3 ist.

[0060] Beispiele für bevorzugte Polyethercarbonsäuren sind 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]essigsäure mit der chemischen Struktur $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (hiernach MEEAA) und 2-(2-methoxyethoxy)essigsäure mit der chemischen Struktur $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{--COOH}$ (hiernach MEAA). MEAA und MEEAA sind im Handel von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI unter Katalog-Nummer 40,701-1 und 40,700-3 erhältlich. Der Umfang der vorliegenden Erfindung sieht auch die Verwendung eines Gemisches von mehr als einer Polyethercarbonsäure vor.

[0061] Die Reaktion der Polyethercarbonsäure mit einem Zirkoniumsalz nach Reaktionssequenz (1):



führt zur Bildung eines Polyethersäure-Zirkoniumsalzes 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 Zirkoniumsalz Zirkoniumacetat ($\text{ZrO}_{(4-n/2)}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_n$) umfasst, wird beispielhaft eine fast stöchiometrische Menge von Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}$) durch die Bildung des Polyethersäurezirkoniumsalzes freigesetzt (siehe Reaktionssequenz 1a).



[0062] Salze von Zirkonium mit Carbonsäuren sind in der wässrigen Phase nicht dissoziiert, weil die Säure an das Zirkoniumatom gebunden ist. Die Carbonsäure bewirkt die Wasserlöslichkeit des Salzes. Die Anhaftung hydrophober Säuren (z.B. Alkylsäuren) an Zirkonium führt dazu, dass die Salze in Wasser unlöslich sind. Sogar Hinzufügen von kleinen Säuren, wie z.B. Propionsäure und Acrylsäure, führt dazu, dass das Salz in Wasser unlöslich ist. Demgegenüber können mit den Polyethersäuren aus US-Patent Nr. 6.376.590 höhermolekulare Säuren verwendet werden, während die Wasserlöslichkeit des Polyethersäurezirkoniumsalzes aufrechterhalten wird. Dies ermöglicht wiederum eine hydrothermale Behandlung des gelösten Polyethersäurezirkoniumsalzes in der wässrigen Phase.

[0063] Relativ zum Zirkoniumsalz-Ausgangsmaterial wird die Polyethercarbonsäure in der Regel in einer Menge von ca. 2,5–5,0, Millimol pro Gramm-Äquivalent von ZrO_2 im Zirkoniumsalz hinzugefügt. Für das bevorzugte Zirkoniumacetat-Ausgangsmaterial (d.h. Nyacol $\text{ZrO}_2(\text{Ac})$) führt dieser Bereich zur Verdrängung von ca. 20–50% der Acetatgruppen. Vorzugsweise sollte die zugefügte Menge an Polyethercarbonsäure auf die Mindestmenge begrenzt werden, die notwendig ist, um eine Assoziation der resultierenden Zirkoniumdioxidteilchen zu verhindern. Auf diese Weise wird die Säuremenge, die bei der Bildung des Polyethersäurezirkoniumsalzes freigesetzt wird, auf ein Minimum beschränkt. Die zugefügte Menge an Polyethercarbonsäure kann von Faktoren wie z.B. dem Molekulargewicht der Polyethercarbonsäure, der Konzentration, Zeit und Temperatur während der Hydrolysereaktion abhängen.

[0064] In weiteren Lehren von US-Patent Nr. 6.376.590 wird die Polyethercarbonsäure in der Regel einer wässrigen Lösung des Zirkoniumsalzes hinzugefügt, und die resultierende Lösung wird ca. 30–60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Polyethercarbonsäuremoleküle reagieren mit dem Zirkoniumsalz und verdrängen und ersetzen mindestens einen Teil der an das Zirkoniumsalz gebundenen Säuregruppen. Die verdrängten Säuregruppen werden in der Lösung als freie Säure freigesetzt. Üblicherweise wird bevorzugt, mindestens einen Teil der Säure und besonders bevorzugt im Wesentlichen die gesamte Säure, die bei der Bildung des

Polyethersäurezirkoniumsalzes entsteht, zu entfernen. Die Entfernung der Säure kann das Reaktionsgleichgewicht zur Bildung des Polyethersäurezirkoniumsalzes hin verschieben. Geeignete Techniken für die Entfernung von überschüssiger Säure sind im Stand der Technik bekannt und umfassen beispielsweise Trocknung oder Destillation. Wenn die freigesetzte Säure einen niedrigen Kochpunkt (z.B. <ca. 175°C) aufweist, kann sie entfernt werden, indem die Lösung erhitzt wird, bis die wässrige Phase verdampft und einen Rest des Polyethersäurezirkoniumsalzes zurücklässt. Das Polyethersäurezirkoniumsalz muss dann vor der Hydrolyse in Wasser aufgelöst werden.

[0065] Nach Bildung des Polyethersäurezirkoniumsalzes und vorzugsweise Entfernung der freigesetzten Säure ist der nächste Schritt die Hydrolysierung einer wässrigen Lösung des Polyethersäurezirkoniumsalzes unter Bedingungen, die ausreichen, um das Polyethersäurezirkoniumsalz in kristalline Zirkoniumdioxidteilchen umzuwandeln. Wenn das Polyethersäurezirkoniumsalz beispielsweise von dem Acetatsalz stammt (siehe Reaktionsgleichung 1a) folgt der Hydrolyseschritt der allgemeinen Reaktionsgleichung (2a):



[0066] Die Hydrolysereaktion bildet säuremodifizierte Zirkoniumdioxidteilchen und freie Carbonsäuren (d.h. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}$ und R_2COOH) als Nebenprodukt. Das resultierende Zirkoniumdioxid-Sol umfasst daher die säuremodifizierten Zirkoniumdioxidteilchen und ein Gemisch aus zwei Carbonsäuren in Wassern. Säuremodifizierte Zirkoniumdioxidteilchen bedeutet, dass mindestens ein Teil der Säuren auf der Oberfläche der Zirkoniumdioxidteilchen adsorbiert wird.

[0067] Die Hydrolysereaktion der Polyethersäurezirkoniumsalz-Lösung kann in jedem geeigneten Reaktionsgefäß stattfinden. Da die Reaktion in der Regel unter hohen Temperaturen und Drücken stattfindet, wird ein Autoklav im Allgemeinen als Reaktionsgefäß bevorzugt. Ein Beispiel eines bevorzugten Reaktionsgefäßes ist im Handel als Druckreaktor Serie Nr. 4520" von Parr Instruments Co., Moline, IL, erhältlich.

[0068] Bei der Durchführung des Verfahrens aus US-Patent Nr. 6.376.590 wird eine wässrige Lösung des Polyethersäurezirkoniumsalzes zunächst in ein Reaktionsgefäß gegeben. Die Konzentration der Polyethersäurezirkoniumsalz-Lösung liegt in der Regel im Bereich von 0,5–3 Gew.-% ZrO_2 , vorzugsweise im Bereich von 1–2 Gew.-% ZrO_2 . Die Konzentration kann je nach den anderen Reaktionsbedingungen über einen weiteren Bereich variiert werden. Die Polyethersäurezirkoniumsalz-Lösung wird dann auf eine Temperatur erhitzt, die ausreicht, um sie zu Zirkoniumdioxidteilchen umzuwandeln. Bevorzugte Hydrolysetemperaturen liegen im Bereich von ca. 140–250°C, insbesondere von ca. 150–200°C. In der Regel wird das Reaktionsgefäß über einen Zeitraum von mehreren Stunden auf die gewünschte Hydrolysetemperatur erhitzt. Neben anderen Überlegungen kann eine geeignete Hydrolysetemperatur oder ein Temperaturbereich gewählt werden, um Abbau und/oder Zersetzung der Polyethersäure zu minimieren. Der im Reaktionsgefäß aufrecht erhaltene Druck kann der autogene Druck sein (d.h. der Dampfdruck des Wassers bei der Reaktionstemperatur) oder vorzugsweise kann das Reaktionsgefäß unter Druck stehen, beispielsweise mit einem inerten Gase wie Stickstoff. Bevorzugte Drücke liegen im Bereich von ca. 1–30 Bar (100–3000 kPa). Es wird davon ausgegangen, dass die Druckbeaufschlagung des Reaktionsgefäßes den Rückfluss der Polyethersäurezirkoniumsalz-Lösung innerhalb des Reaktionsgefäßes, der die Eigenschaften des resultierenden Zirkoniumdioxid-Sols negativ beeinflussen kann, verringert oder eliminiert. Die Hydrolysezeit hängt in der Regel von der Hydrolysetemperatur und der Konzentration der Salzlösung ab.

[0069] In der Regel wird Hitze aufgebracht, bis die Hydrolysereaktion im Wesentlichen vollständig ist. Im Allgemeinen liegt der erforderliche Zeitaufwand im Bereich von ca. 16–24 Stunden bei Raumtemperatur von ca. 175°C, aber auch längere oder kürzere Zeiten sind geeignet. Die Reaktion kann überwacht werden, indem die resultierenden Zirkoniumdioxidteilchen mit Röntgendiffraktion oder Untersuchung der Menge an freier Säure in der Wasserphase mit IR-Spektroskopie oder HPLC untersucht wird. Nach Ende der Hydrolyse wird das Druckgefäß abgekühlt und das resultierende Zirkoniumdioxid-Sol wird aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Obwohl das oben beschriebene Verfahren chargenweise durchgeführt wird, sieht die Erfindung auch die Durchführung der Hydrolyse in einem kontinuierlichen Verfahren vor.

[0070] Zirkoniumdioxid-Sole aus US-Patent Nr. 6.376.590 können konzentriert werden, indem mindestens ein Teil der flüssigen Phase mit im Stand der Technik wohl bekannten Verfahren, wie z.B. Verdampfen oder Ultrafiltration, entfernt wird. In einem bevorzugten Verfahren werden die Zirkoniumdioxid-Sode mit einem Rotationsverdampfer auf ca. 10–40 Gew.-% ZrO_2 eingeeengt.

[0071] Gemäß dem Verfahren von US-Patent Nr. 6.376.590 hergestellte Zirkoniumdioxid-Sole enthalten in

der Regel einen Überschuss an Säure über der normalerweise erwünschten Menge hinaus (siehe Reaktionsgleichung 2a). Wenn ein Zirkoniumdioxid-Sol mit einem organischen Matrixmaterial kombiniert werden soll, beispielsweise mit einem organischen Monomer, ist es üblicherweise notwendig, mindestens einen Teil, und insbesondere im Wesentlichen die gesamte, im Sol anwesende freie Säure zu entfernen. In der Regel kann die Säure durch herkömmliche Verfahren wie Trocknung, Dialyse, Präzipitation, Ionenaustausch, Destillation oder Diafiltration entfernt werden.

[0072] Aufgrund der Bildung der freien Säure bei der Hydrolysereaktion liegt der pH der hergestellten Zirkoniumdioxid-Sole im Bereich von ca. 1,8–2,2. Der pH der Sole kann durch Dialyse erhöht werden. Dialysierte Sole haben in der Regel einen pH im Bereich von ca. 1–4,5 oder mehr, je nach Umfang der Dialyse. Der pH der Sole kann auch durch Hinzufügen von Salzen (z.B. konzentrierte HCl und Eisessig) und/oder einer Base (z.B. wässriger Ammoniak) angepasst werden. Hinzufügen von wässrigen Ammoniak hat zu einem klaren Sol mit einem pH-Wert von mindestens 6–7 geführt.

[0073] Zur Entfernung der freien Säure ohne wesentliche Veränderung des Verhältnisses der auf der Oberfläche der Zirkoniumdioxidteilchen adsorbierten Säuren können Dialyse, Ionenaustausch oder Diafiltrationsverfahren angewandt werden. Alternativ kann überschüssige Säure entfernt und das Sol eingeeengt werden, indem zunächst das Wasser und die freie Säure aus dem Sol entfernt werden, um ein trockenes Pulver zu erhalten. Das Trockenpulver kann dann in einer gewünschten Menge Wasser redispersiert werden, um ein konzentriertes Sol zu erhalten, das im Wesentlichen frei von überschüssiger Säure ist. Es ist jedoch zu beachten, dass diese Technik das Verhältnis der auf der Oberfläche der Zirkoniumdioxidteilchen adsorbierten Säuren so verändern kann, dass das Verhältnis von höher siedender Säure zu niedriger siedender Säure erhöht ist.

[0074] Optional können die Polyethercarbonsäuregruppen nach der Bildung des Zirkoniumdioxid-Sols aus den Zirkoniumdioxidteilchen des Sols entfernt oder verdrängt werden. Die Entfernung der Polyethercarbonsäuregruppen kann beispielsweise vorteilhaft sein, wenn die Polyethergruppen mit einem organischen Matrixmaterial, dem das Zirkoniumdioxid-Sol hinzugefügt werden soll, inkompatibel wären. Die Verdrängung der Polyethercarbonsäuregruppen kann beispielsweise durch Verdrängung der Polyethersäure von den Zirkoniumdioxidteilchen mit einer Carbonsäure, wie z.B. Essigsäure, erfolgen. Die Carbonsäure verdrängt und ersetzt die Polyethercarbonsäuregruppen auf den Zirkoniumdioxidteilchen. Nach der Verdrängung kann die freie Polyethercarbonsäure mit den im Stand der Technik bekannten Verfahren, wie z.B. Dialyse oder Diafiltration, entfernt werden.

[0075] Die Oberflächenbehandlung der Schwermetalloxidteilchen fördert die Bereitstellung stabilisierter Schwermetalloxidteilchen. Durch die Stabilisierung können die Schwermetalloxidteilchen im härtbaren Harz gut dispergiert werden, so dass die gewünschte Transparenz und die erwünschten mechanischen Eigenschaften (z.B. Festigkeit) und Röntgengichte erhalten werden. Eine Oberflächenbehandlungsmittel wird vorzugsweise so gewählt, dass es funktionale Gruppen enthält, die dem oberflächemodifizierten Schwermetalloxidteilchen im gewünschten härtbaren Harz Dispergierbarkeit und/oder Reaktivität verleihen. Die Schwermetalloxidteilchen werden mit seiner sauren Verbindung behandelt. Geeignete Oberflächenbehandlungsmittel sind beispielsweise Carbonsäuren, Phosphonsäuren und Sulfonsäuren.

[0076] Insbesondere wird die Oberflächenstabilisierung mit einem Gemisch von sauren Verbindungen durchgeführt. Alternativ kann bevorzugt ein Gemisch aus sauren Verbindungen verwendet werden, bei dem ein oder mehrere Verbindungen eine polymerisierbare Funktionalität aufweisen. Besonders bevorzugt stammt die saure Funktion von Oxysäuren von Bor, Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel. Beispielsweise hat sich gezeigt, dass Carbonsäuren besonders gut auf der Oberfläche von Zirkoniumdioxid- und Ceria-Teilchen adsorbieren.

[0077] Für die Oberflächenbehandlung (Modifizierung) der Schwermetalloxidteilchen wird vorzugsweise ein Gemisch von Säuren verwendet. Vorzugsweise haben die Säuren die Struktur R-COOH, wo R ein ethylenisch ungesättigter organischer Rest ist. R kann verzweigt oder geradkettig sein und substituiert (z.B. mit einem Heteroatom) sein. R enthält in der Regel ca. 1 bis 50 Kohlenstoffatome, vorzugsweise ca. 2 bis 20 Kohlenstoffatome. Eine besonders bevorzugte Gruppe solcher Säuren enthält Gruppen R mit endständiger ethylenischer Unsättigung.

[0078] Die Adsorption einer Kombination von Säuren auf der Teilchenoberfläche ergibt eine erwünschte Oberflächenmodifikation und verleiht so Festigkeit, Dispergierbarkeit und Stabilität. In einem bevorzugten Verfahren werden kolloidale Zirkoniumdioxidteilchen in Wasser dispergiert, wobei Essigsäure auf der Oberfläche adsorbiert wird. Die Oberflächenmodifikation umfasst den Ersatz der adsorbierten Essigsäure durch eine Kombination von Säuren, die so gewählt wurden, dass sie dem Endprodukt gute Dispersion und hohe Festigkeit

verleihen.

[0079] Hydrophile nicht-reaktive Säuren, die sich für die Oberflächenbehandlung (Modifikation) eignen, sind 2-[2-(2-methoxy)ethoxy]ethoxy-essigsäure (MEEAA), Mono(polyethylenglykol)succinat, Mono(polyethylenglykol)maleat. Diese Säuren sorgen für gute Dispersion der Teilchen in den erfindungsgemäßen härtbaren Dentalmaterialien.

[0080] Die Festigkeit wird durch Copolymerisation der oberflächenmodifizierenden Gruppen mit dem härtbaren Harz stark erhöht. Vorzugsweise geschieht dies durch Verwendung eines reaktionsfähigen Oberflächenmodifikators. Beispiele für hydrophile und reaktionsfähige Säuren, die sich für die Oberflächenbehandlung eignen, sind 2-Hydroxymethyl-2-[(N-methacryloxyethyl)carbamoylmethyl]propionsäure (PAMA), Mono(acryloxypolyethylenglykol)succinat und Mono(acryloxypolyethylenglykol)maleat. Weitere geeignete reaktionsfähige Säuren sind 2,2-bis[(N-methacryloxyethyl)carbamoylmethyl]propionsäure (PDMA), Acrylsäure, Methacrylsäure, Beta-Carboxyethylacrylat, Mono-2-(methacryloxy)ethylsuccinat und Mono-2-(methacryloxy)ethylmaleat.

[0081] Kombinationen dieser Säuren sind ebenfalls wünschenswert, um organische Kompatibilität und Reaktivität zu verleihen. Weitere geeignete Säuremischungen, die sich für die Oberflächenbehandlung des Schwermetalloxids eignen, sind beispielsweise aliphatische Carbonsäuren wie z.B. Ölsäure, Stearinsäure und Octansäure, aromatische nicht-reaktive Säuren, wie z.B. Methoxyphenylessigsäure und 3,4,5-Triethoxybenzoesäure sowie Itaconsäure, Toluolsulfonsäure, Ethylenglykolmethacrylphosphat, die Salze der eben erwähnten Säuren und ihre Mischungen.

[0082] Oberflächenbehandelte Schwermetalloxidteilchen können mit oberflächenbehandelten Nichtschwermetalloxidteilchen kombiniert werden, um Füllstoffe zum Einarbeiten in ein härtbares Harz zu erhalten. Das kombinierte Gewicht der oberflächenbehandelten Nichtschwermetalloxidteilchen und der Schwermetalloxidteilchen liegt in den Dentalmaterialien vorzugsweise in Mengen im Bereich von 10% bis 95% auf Gesamtgewicht des Dentalmaterials vor. Insbesondere liegen die kombinierten Gewichte der so behandelten Nichtschwermetalloxide und Schwermetalloxide in einer Menge von 50% bis 85% des Materialgewichts vor; besonders bevorzugt in einer Menge von 60% bis 80%. Das Gewicht der oberflächenbehandelten Schwermetalloxide kann 0,1% bis 95% des kombinierten Gewichts der oberflächenbehandelten Nichtschwermetalloxide und Schwermetalloxide ausmachen, wobei das restliche Gewicht auf oberflächenbehandelnde Nichtschwermetalloxide zurückzuführen ist. Insbesondere würden die oberflächenbehandelten Schwermetalloxide 5%—70% des kombinierten Materialgewichts der oberflächenbehandelten Nichtschwermetalloxide und Schwermetalloxide ausmachen, und besonders bevorzugt 15%—40%.

[0083] Alternativ kann anstelle von oder zusätzlich zu den hierin beschriebenen Nichtschwermetalloxid- und Schwermetalloxidteilchen wie hierin beschrieben ein Füllstoff mit einer im Wesentlichen amorphen Cluster von Nichtschwermetalloxid und Schwermetalloxid in den erfindungsgemäßen Dentalmaterialien verwendet werden. Diese bevorzugte Cluster wird von Zhang et al. in US-Patentanmeldung mit Anwalts-Nr. 55119USA8A, die am gleichen Datum wie die vorliegende Erfindung eingereicht wurde (Äquivalent ist WO01/30306) gelehrt. Eine amorphe Cluster weist vorzugsweise einen Durchmesser unter ca. 5 µm auf. Insbesondere weist die Cluster einen durchschnittlichen Durchmesser von unter ca. 2 µm auf.

[0084] Wie hierin verwendet bezieht sich „Cluster“ auf die Art der Assoziierung der Nichtschwermetalloxidteilchen in der Cluster. In der Regel assoziieren die Nichtschwermetalloxidteilchen der Clustern durch relativ schwache intermolekulare Kräfte, die dazu führen, dass die Nichtschwermetalloxidteilchen zusammenklumpen, selbst wenn sie in einem härtbaren Harz für ein Dentalmaterial dispergiert sind. Soweit das Schwermetalloxid in der Cluster in Teilchenform vorliegt, zeigen die Schwermetalloxidteilchen eine ähnliche Assoziierung zueinander und zu den Nichtschwermetalloxidteilchen.

[0085] „Im Wesentlichen amorph“ bedeutet, dass die Clustern im Wesentlichen keine kristalline Struktur aufweisen. Das Fehlen von Kristallinität (oder das Vorliegen von amorphen Phasen) wird vorzugsweise mit einem Verfahren bestimmt, das einen Kristallinitätsindex ergibt, wie unten unter Testmethoden beschrieben. Der Kristallinitätsindex charakterisiert das Ausmaß, in dem ein Material kristallin oder amorph ist, wobei ein Wert von 1,0 auf eine voll kristalline Struktur hinweist und ein Wert um Null auf das Vorliegen einer amorphen Phase hinweist. Die erfindungsgemäßen Füllstoffe haben vorzugsweise einen Index von unter ca. 0,1; insbesondere von unter ca. 0,05.

[0086] Die für die erfindungsgemäßen Materialien geeigneten Clustern sind vorzugsweise nicht voll verdichtet. Der Begriff „voll verdichtet“ wie hierin verwendet beschreibt ein Teilchen, das in der Nähe der theoretischen

Dichte liegt und im Wesentlichen offene Poren aufweist, die mit analytischen Standardtechniken wie z.B. B.E.T. Stickstoff-Technik (auf Grundlage von Adsorption von N_2 -Molekülen aus einem Gas, mit dem die Probe in Berührung gebracht wird) nachgewiesen werden können. Solche Messungen ergeben Angaben über die Oberfläche pro Gewichtseinheit einer Probe (z.B. m^2/g), die mit der Oberfläche pro Gewichtseinheit für eine Masse aus perfekten Mikrokügelchen derselben Größe zum Nachweise der offenen Poren verglichen werden kann. Diese Messungen können auf einem Quantasorb Gerät von Quantachrome Corporation aus Syossett, N.Y. durchgeführt werden. Dichtemessungen können mit Luft, Helium oder Wasser-Pyknometer erfolgen.

[0087] Die für die Erfindung nützlichen Clustern wie in Anmeldung Nr. 55119USA8A (Äquivalent: WO 01/30306) beschrieben, werden häufig in einem Verfahren hergestellt, das eine Wärmebehandlung beinhaltet. Die Oberfläche der Cluster nach der Wärmebehandlung ist im Vergleich mit der Oberfläche vor der Wärmebehandlung vorzugsweise ziemlich hoch. Das Verhältnis der Oberfläche nach der Wärmebehandlung im Vergleich mit der Oberfläche vor der Wärmebehandlung ist vorzugsweise größer als 50%, insbesondere größer als 80%.

[0088] Die in den Clustern verwendeten Nichtschwermetalloxidteilchen weisen vorzugsweise einen durchschnittlichen Durchmesser von ca. 100 nm auf; insbesondere weisen die Teilchen einen durchschnittlichen Durchmesser von unter ca. 50 nm auf. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Silikateilchen in den Clustern verwendet. Silikateilchen werden vorzugsweise aus einer wässrigen kolloidalen Dispersion von Kieselsäure (d.h. ein Sol oder Aquasol) hergestellt. Die kolloidale Kieselsäure liegt in der Regel in einer Konzentration von ca. 1 bis 50 Gewichtsprozent im Silika-Sol vor. Kolloidale Silika-Sole, die bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Füllstoffe verwendet werden können, sind im Handel mit unterschiedlichen Kolloidgrößen erhältlich, siehe Surface & Colloid Science, Band 6, ed. Matijevic, E., Wiley Interscience, 1973. Bevorzugte Silika-Sole zur Verwendung bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Clustern sind die, die als Dispersion von amorpher Kieselsäure in einem wässrigen Medium angeboten werden (beispielsweise Nalco kolloidale Kieselsäuren von Nalco Chemical Company) und die mit niedriger Natriumkonzentration, die durch Beimischung zu einer geeigneten Säure angesäuert werden können (z.B. Ludox kolloidale Kieselsäure von E. I. DuPont de Nemours & Co. oder Nalco 2326 von Nalco Chemical Co.). Vorzugsweise weisen die Silikateilchen im Sol einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von ca. 5–100 nm, insbesondere von 10–50 nm und besonders bevorzugt von 12–40 nm auf. Ein besonders bevorzugtes Kieselsäure-Sol ist NALCO 1042.

[0089] Vorzugsweise liegt das Schwermetalloxid in Form von Teilchen vor. Die Schwermetalloxidteilchen weisen vorzugsweise einen durchschnittlichen Durchmesser unter ca. 100 nm auf. Insbesondere beträgt der Durchmesser der Teilchen weniger als 50 nm; besonders bevorzugt beträgt der durchschnittliche Durchmesser weniger als ca. 10 nm. Die Schwermetalloxidteilchen können aggregiert sein. In diesem Fall weisen die aggregierten Teilchen einen durchschnittlichen Durchmesser von weniger als ca. 100 nm und insbesondere von weniger als ca. 50 nm auf.

[0090] Der Schwermetalloxidvorläufer zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Füllstoffen und Materialien verwendeten Schwermetalloxidkomponente kann eine organische oder anorganische Säure oder wasserlösliche Salz sein, wie z.B. die Schwermetallsalze von aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäuren (z.B. Ameisen-, Essig-, Oxal-, Zitronen-, Wein- und Milchsäuren). Bevorzugte Schwermetallverbindungen enthalten Zirkonium. Zirkonylacetatverbindungen sind besonders bevorzugte. Nützliche anorganische Zirkoniumverbindungen sind Zirkoniumoxynitrat und Zirkoniumoxychlorid. Weitere Einzelheiten zu Zirkoniumdioxidquellen, die in dieser Erfindung verwendet werden können, finden sich in US-Patent Nr. 3.709.706, Spalte 4, Zeile 61 bis Spalte 5, Zeile 5. Ein besonders bevorzugtes Zirkonylacetat ist von MEI (Magnesium Elektron, Flemington, NJ) erhältlich.

[0091] Die in der vorliegenden Erfindung verwendbaren Clustern werden vorzugsweise mit einem harzkompatibilisierenden Oberflächenbehandlungsmittel behandelt. Besonders bevorzugte Oberflächenbehandlungs- oder Oberflächenmodifikationsmittel sind u.a.

[0092] Silanbehandlungsmittel, die mit einem Harz polymerisieren können. Bevorzugte Silanbehandlungsmittel sind γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, das unter der Handelsbezeichnung A-174 von Witco OSi Specialties (Danbury, CT) erhältlich ist, und γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, das unter der Handelsbezeichnung G6720 von United Chemical Technologies (Bristol, PA) erhältlich ist.

[0093] Alternativ kann eine Kombination von oberflächenmodifizierenden Mitteln zur Behandlung der Cluster nützlich sein, bei denen mindestens eines der Mittel eine funktionale Gruppe besitzt, die mit einem härtbaren Harz copolymerisierbar ist. Beispielsweise kann die polymerisierende Gruppe ethylenisch ungesättigt oder

eine zyklische Funktion sein, die einer Ringöffnungspolymerisation unterworfen wird. Eine ethylenisch ungesättigte Polymerisationsgruppe kann beispielsweise eine Acrylat- oder Methacrylat- oder Vinylgruppe sein. Eine zyklische funktionale Gruppe, die einer Ringöffnungspolymerisation unterworfen wird, enthält im Allgemeinen ein Heteroatom, wie z.B. Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, und vorzugsweise einen 3-gliedrigen Ring, der Sauerstoff enthält, wie z.B. ein Epoxid. Weitere oberflächenmodifizierende Mittel, die im Allgemeinen nicht mit härtbaren Harzen reagieren, können zur Verbesserung der Dispergierbarkeit oder der rheologischen Eigenschaften verwendet werden. Beispiele für Silane dieser Art sind beispielsweise Arylpolyether, alkyl-, hydroxyalkyl-, hydroxyaryl- oder aminoalkyl-funktionale Silane.

[0094] Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien enthalten eine härtbares Harz. Diese Harze sind im Allgemeinen vorzugsweise in Wärme aushärtende Harze, die zur Bildung eines Polymernetzes gehärtet werden können, wie z.B. Acrylatharze, Methacrylatharze, Epoxyharze und Vinylharze. Vorzugsweise besteht das härtbare Harz aus ein oder mehreren matrixbildenden Oligomeren, Monomeren oder Polymeren oder Mischungen davon.

[0095] In einer bevorzugten Ausführungsform, in der das erfindungsgemäße Dentalmaterial ein Dentalverbundstoff ist, umfassen verwendbare polymerisierbare Harze härtbare organische Harze mit ausreichender Festigkeit, hydrolytischer Stabilität und fehlender Toxizität, damit sie im Mundmilieu verwendet werden können. Beispiele für solche Harze sind Acrylat- Methacrylat-, Urethan-, Carbamoylisocyanurat- und Epoxyharze, 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 ihre Mischungen und Derivate.

[0096] Eine Klasse von bevorzugten härtbaren Harzen sind Materialien mit frei radikalischen aktiven funktionalen Gruppen, und zu ihnen zählen Monomere, Oligomere und Polymere mit ein oder mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen. Alternativ kann das härtbare Harz ein Material aus der Harzklasse sein, die kationisch aktive funktionale Gruppen einschließen. In einer anderen Alternative kann ein Gemisch aus härtbaren Harzen, zu denen sowohl kationisch härtbare als auch freie radikalische härtbare Harze zählen, für die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien verwendet werden.

[0097] In der Klasse der härtbaren Harze mit freien radikalischen aktiven funktionalen Gruppen enthalten geeignete Materialien zur Verwendung in der Erfindung mindestens eine ethylenisch ungesättigte Bindung und können einer Additionspolymerisation unterzogen werden. Solche freien radikalischen polymerisierbaren Materialien sind u.a. Mono-, Di- oder Polyacrylate und methacrylate, wie z.B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Hexylacrylat, Stearylacrylat, Allylacrylat, Glyceroldiacrylat, Glyceroltriacylat, Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, 1,3-Propandiolldiacrylat, 1,3-Propandiolldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, 1,4-Cyclohexandiolldiacrylat, Pentaerythritoltriacyrat, Pentaerythritoltetraacyrat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Sorbitolhexacrylat, 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 Polyethylenglykolen mit einem Molekulargewicht von 200–500, copolymerisierbare Gemische von acrylierten Monomeren, wie die aus US-Patent Nr. 4.652.274, und acrylierte Oligomere wie die aus US-Patent Nr. 4.642.126; und Vinylverbindungen, wie z.B. Styrol, Diallylphthalat, Divinylsuccinat, Divinyladipat und Divinylphthalat. Gemische von zwei oder mehr dieser frei radikalischen polymerisierbaren Materialien können auf Wunsch verwendet werden.

[0098] Für die radikalische Polymerisation (Härtung) kann ein Initiatorsystem unter Systemen ausgewählt werden, die die Polymerisation durch Strahlung, Wärme oder Redox/chemische Autohärtungsreaktion einleiten. Eine Klasse von Initiatoren, die die Polymerisation radikalisch aktiver funktionaler Gruppen einleiten können, umfasst radikalebildende Photoinitiatoren, optional kombiniert mit einem Photosensibilisator oder Beschleuniger. Solche Initiatoren können sind in der Regel in der Lage, bei Kontakt mit Lichtenergie mit einer Wellenlänge zwischen 200 und 800 nm freie Radikale für die Additionspolymerisation zu bilden.

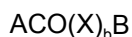
[0099] Für die Photopolymerisation radikalischer polymerisierbarer Materialien, die sich für die Erfindung eignen, können verschiedene sichtbare oder Nah-IR-Photoinitiatorsysteme verwendet werden. Beispielsweise kann bei der radikalischen Polymerisation (Härtung) ein Photoinitiationssystem aus Systemen ausgewählt werden, die die Polymerisation über ein Zwei-Komponenten-System aus einem Amin und einem α -Diketon wie in US-Patent Nr. 4.071.424 beschrieben einleiten. Alternativ kann das Harz mit einem Drei-Komponenten- oder ternären Photoinitiatorsystem wie in US-Patent Nr. 5.545.676 beschrieben kombiniert werden.

[0100] In dem ternären Photoinitiatorsystem ist die erste Komponente ein Iodoniumsalz, z.B. ein Diaryliodoniumsalz. Das Iodoniumsalz ist vorzugsweise in dem Monomer löslich und lagerstabil (d.h. es kommt nicht spontan zur Polymerisation), wenn es darin in Anwesenheit des Sensibilisators und Donators gelöst wird. Demnach kann die Wahl eines bestimmten Iodoniumsalzes im gewissen Maß von dem jeweils gewählten Monomer, Polymer oder Oligomer, Sensibilisator oder Donator abhängen. Geeignete Iodoniumsalze sind in US-Patent Nr. 3.729.313, 3.741.769, 3.808.006, 4.250.053 und 4.394.403 beschrieben, wobei die offenbarte Iodoniumsalze hierin bezugnehmend aufgenommen werden. Das Iodoniumsalz kann ein einfaches Salz (z.B. mit einem Anion, wie z.B. Cl^- , Br^- , I^- oder $\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_3^-$) oder ein Metallkomplexsalz (z. B. mit SbF_5OH^- oder AsF_6^-) sein. Gemische von Iodoniumsalze können auf Wunsch verwendet werden. Bevorzugte Iodoniumsalze sind Diphenyliodoniumsalz wie z.B. Diphenyliodoniumchlorid, Diphenyliodoniumhexafluorophosphat und Diphenyliodoniumtetrafluorborat.

[0101] Die zweite Komponente in einem ternären Photoinitiatorsystem ist ein Sensibilisator. Der Sensibilisator ist wünschenswerterweise im Monomer löslich und kann im Bereich der Wellenlängen zwischen über ca. 400 und ca. 1200 Nanometer, insbesondere über ca. 400 bis ca. 700 Nanometer und besonders bevorzugte über ca. 400 und ca. 600 Nanometer Licht absorbieren. Der Sensibilisator kann auch 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin mit dem in US-Patent Nr. 3.729.313 beschriebenen Testverfahren sensibilisieren. Vorzugsweise wird ein Sensibilisator nicht nur nach erfolgreichem Durchlaufen dieses Tests, sondern auch teilweise aufgrund seiner Haltbarkeit gewählt. Demnach kann die Wahl eines bestimmten Sensibilisators bis zu einem gewissen Grad von dem jeweils gewählten Monomer, Oligomer oder Polymer, Iodoniumsalz und Donator abhängen.

[0102] Geeignete Sensibilisatoren können Verbindungen aus den folgenden Kategorien umfassen: Ketone, Coumarinfarbstoffe (z.B. Ketocoumarine), Xanthenfarbstoffe, Acridinfarbstoffe, Thiazolfarbstoffe, Thiazinfarbstoffe, Oxazinfarbstoffe, Azinfarbstoffe, Aminoketonfarbstoffe, Porphyrine, aromatische polyzyklische Kohlenwasserstoffe, p-substituierte Aminostyrylketon-Verbindungen, Aminotriarylmethane, Merocyanine, Squaryliumfarbstoffe und Pyridiniumfarbstoffe. Ketone (z.B. Monoketone oder alpha-Diketone), Ketocoumarine, Aminostyrylketone und p-substituierte Aminostyrylketon-Verbindungen werden als Sensibilisatoren bevorzugt. Für Anwendungen, bei denen es auf hohe Sensitivität ankommt, wird vorzugsweise ein Sensibilisator verwendet, der einen Julolidinyl-Teil enthält. Für Anwendungen, bei denen es auf eine tiefe Aushärtung (z.B. Aushärtung der hoch gefüllten Verbundstoffe) ankommt, werden vorzugsweise Sensibilisatoren mit einem Extinktionskoeffizienten unter ca. 1000, insbesondere unter ca. 100 bei der gewünschten Strahlungswellenlänge für die Photopolymerisation verwendet. Alternativ können Farbstoffe verwendet werden, die bei der Erregungswellenlänge bei Bestrahlung Reduktion zeigen.

[0103] Beispielsweise besitzt eine bevorzugte Klasse von Ketonsensibilisatoren die folgende Formel:



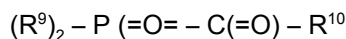
Wo X CO oder CR^5R^6 ist, wo R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, Alkaryl oder Aralkyl sein können, b Null oder eins ist und A und B gleich oder verschieden und unsubstituiert oder durch Aryl, Alkyl, Alkaryl oder Aralkylgruppen substituiert sein können (mit einem oder mehreren nicht-störenden Substituenten), oder A und B zusammen eine zyklische Struktur bilden können, die unsubstituiert oder einen substituierten cycloaliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen oder kondensierten aromatischen Ring darstellen können.

[0104] Geeignete Ketone der oben erwähnten Formel sind Monoketone ($b=0$), wie z.B. 2,2-, 4,4- oder 2,4-Dihydroxybenzophenon, di-2-Pyridylketon, di-2-Furanylketon, di-2-Thiophenylketon, Benzoin, Fluoren, Chalcon, Michler-Keton, 2-Fluoro-9-fluoren, 2-Chlorthioxanthon, Acetophenon, Benzophenon, 1- oder 2-Acetonaphthon, 9-Acetylanthracen, 2-, 3- oder 9-Acetylphenanthren, 4-Acetylbiphenyl, Propiophenon, n-Butyrophe- non, Valerophenon, 2-, 3- oder 4-Acetylpyridin, 3-Acetylcoumarin und dergleichen. Geeignete Diketone sind Aralkyldiketone, wie z.B. Anthrachinon, Phenanthrenequinon, o-, m-, und p-Diacetylbenzol, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Diacetylnaphthalen, 1,5-, 1,8- und 9,10-Diacetylanthracen, und dergleichen. Geeignete alpha-Diketone ($b=1$ und $\text{X}=\text{CO}$) sind 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 (Campherchinon), Biacetyl, 1,2-Cyclohexandion, 1,2-Naphtha- chinon, Acenaphthachinon und dergleichen.

[0105] Die dritte Komponente eines ternären Initiatorsystems ist ein Donator. Bevorzugte Donatoren sind bei- spielsweise 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, Dithiocarbaminsäure und ihre Salze, Salze von Xanthaten, Salze von Ethylendiamintetraessigsäure und Salze von Tetraphenylboronsäure. Der Donator kann unsubstituiert oder mit eine oder mehreren nicht-störenden Substituenten substituiert sein. Besonders bevorzugte Donaten enthalten ein Elektronendonatoratom, wie z.B. Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor oder ein Schwefelatom, und ein abstrahierbares Wasserstoffatom, da an ein Kohlenstoff- oder Silikonatom alpha zum Elektronendonatoratom gebunden ist. Eine große Vielzahl von Donatoren ist in US-Patent Nr. 5.545.676 offenbart.

[0106] Alternativ sind Radikalinitiatoren, die in der Erfindung verwendet werden können, die Klasse der Acylphosphinoxide wie in der europäischen Patentanmeldung Nr. 173567, im US-Patent Nr. 4.737.593 und im GB-Patent Nr. GB 2.310.855 beschrieben. Diese Acylphosphinoxide entsprechen der allgemeinen Formel



wo R^9 jeweils einzeln eine Hydrocarbylgruppe sein kann, wie z.B. Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Aralkyl, und die jeweils mit einer Halo-, Alkyl- oder Alkoxygruppe substituiert sein können, oder die beiden Gruppen R^9 können zur Bildung eines Rings zusammen mit dem Phosphoratom verbunden sein können, und wo 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 darstellt, wo Z eine zweiwertige Hydrocarbylgruppe wie z.B. Alkylen oder Phenylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.

[0107] Bevorzugte Acylphosphinoxide, die in der Erfindung verwendet werden können, sind die, in denen die Gruppen R^9 und R^{10} Phenyl oder niederal kyl- oder niederal koxysubstituiertes Phenyl sind. „Niederal kyl“ und „Niederal koxyl“ bedeutet dabei Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte ist das Acylphosphinoxid bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (IRGACURE™ 819, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY).

[0108] Tertiäre Aminreduktionsmittel können in Kombination mit einem Acylphosphinoxid verwendet werden. Der Veranschaulichung dienende tertiäre Amine, die in der Erfindung verwendet werden können, sind Ethyl-4-(N,N-dimethylamino)benzoat und N,N-dimethylaminoethylmethacrylat. Der Initiator kann in katalytisch wirksamen Mengen verwendet werden, beispielsweise von ca. 0,1 bis ca. 5 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gewicht der vorliegenden ethylenisch ungesättigten Verbindung, von Acylphosphinoxid plus ca. 0,1 bis ca. 5 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gewicht der vorliegenden ethylenisch ungesättigten Verbindung, des tertiären Amins.

[0109] Handelsübliche Phosphinoxid-Photoinitiatoren, die bei Wellenlängen über 400 nm bis 1200 nm Radikale einleiten können, sind ein 25:75-Gemisch (w/w) von bis(2,6-Dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylphenylphosphinoxid 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(η^5 -2,4-Cyclopentadien-1-yl)-bis(2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl)titan (IRGACURE™ 784 DC, Ciba Specialty Chemicals), ein 1:1-Gemisch (w/w) 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).

[0110] Ein anderes Radikalinitiatorsystem, das alternativ in den erfindungsgemäßen Dentalmaterialien verwendet werden kann, ist die Klasse der ionischen Farbstoff-Gegenion-Komplexinitiatoren mit einem Boratanion und einem komplementären kationischen Farbstoff.

[0111] Boratsalzphotoinitiatoren sind beispielsweise in US-Patent Nr. 4.772.530, 4.954.414, 4.874.450, 5.055.372 und 5.057.393 beschrieben.

[0112] Boratanionen, die in diesen Photoinitiatoren nützlich sind, können allgemein der Formel $R^1R^2R^3R^4B^-$ entsprechen, wo R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Alkaryl, Allyl, Aralkyl, Alkenyl, Alkynyl, alizyklische und gesättigte oder ungesättigte heterozyklische Gruppen sein können. Vorzugsweise sind R^2 , R^3 und R^4 Arylgruppen und insbesondere Phenylgruppen und R^1 ist eine Alkylgruppe und insbesondere eine sekundäre Alkylgruppe.

[0113] Kationische Gegenionen können kationische Farbstoffe, quaternäre Ammoniumgruppen, Übergangsmetall-Koordinationskomplexe und dergleichen sein. Kationische Farbstoffe, die als Gegenionen nützlich sind, können kationische Methin-, Polymethin-, Triarylmethin-, Indolin-, Thiazin-, Xanthen-, Oxazin- oder Acridin-Farbstoffe sein. Insbesondere können die Farbstoffe kationische Cyanin-, Carbocyanin-, Hemicyanin-,

Rhodamin- und Azomethin-Farbstoffe sein. Spezifische Beispiele von nützlichen kationischen Farbstoffen sind Methylenblau, Safranin O und Malachitgrün. Quaternäre Ammoniumgruppen, die sich als Gegenionen eignen, können Trimethylcetylammmonium, Cetylpyridinium und Tetramethylammmonium sein. Andere organophile Kationen können Pyridinium, Phosphonium und Sulfonium umfassen. Lichtempfindliche Übergangsmetallkoordinationskomplexe sind Komplexe von Kobalt, Ruthenium, Osmium, Zink, Eisen und Iridium mit Liganden, wie z.B. Pyridin, 2,2'-Bipyridin, 4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin, 3,4,7,8-Tetramethylphenanthrolin, 2,4,6-tri(2-Pyridyl-s-triazin) und verwandte Liganden.

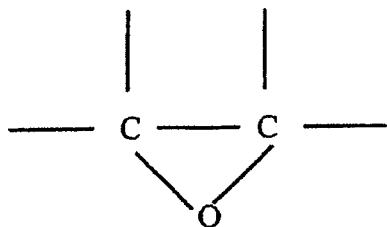
[0114] Eine andere alternative Klasse von Initiatoren, die die Polymerisation von radikalischen aktiven funktionellen Gruppen einleiten können, umfassen herkömmliche chemische Initiatorsysteme, wie z.B. eine Kombination aus einem Peroxid und einem Amin. Diese Initiatoren, die von einer thermischen Redoxreaktion abhängen, werden häufig als „Autohärtungskatalysatoren“ bezeichnet. Sie werden in der Regel als zweiteilige System geliefert, in denen die Reaktionspartner getrennt voneinander gelagert und dann unmittelbar vor dem Gebrauch vereint werden.

[0115] In einer weiteren Alternativ kann die Härtung oder Polymerisation von radikalischen aktiven Gruppen durch Wärme eingeleitet werden. Beispiele für Wärmequellen, die für die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien geeignet sind, sind Induktions-, Konvektions- und Strahlungswärme. Wärmequellen sollten Temperaturen von mindestens 40°C bis 15°C unter normalen Bedingungen oder bei erhöhtem Druck liefern können. Dieses Verfahren wird für die Einleitung der Polymerisation von Materialien außerhalb des Mundmilieus bevorzugt.

[0116] Eine andere alternative Klasse von Initiatoren, die die Polymerisation von radikalisch aktiven funktionellen Gruppen einleiten können und sich für die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien eignen, sind die Initiatoren, die radikalebildende thermische Initiatoren umfassen. Beispiele sind Peroxide wie z.B. Benzoylperoxid und Laurylperoxid, sowie Azo-Verbindungen wie z.B. 2,2-azobis-Isobutyronitril (AIBN).

[0117] Eine alternative Klasse von härtbaren Harzen für die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien können kationisch aktive funktionale Gruppen enthalten. Materialien mit kationisch aktiven funktionellen Gruppen sind u.a. polymerisierbare Epoxyharze, Vinylether, Oxetane, Spiroorthocarbonate, Spiroorthoester und dergleichen.

[0118] Bevorzugte Materialien mit kationisch aktiven funktionellen Gruppen sind Epoxyharze. Diese Materialien sind organische Verbindungen mit einem Oxiranring, d.h. eine Gruppe der Formel



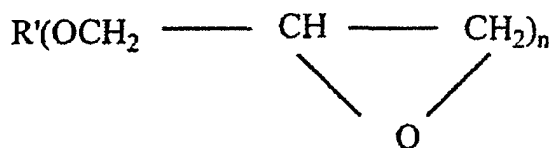
[0119] Die durch Ringöffnung polymerisierbar ist. Diese Materialien umfassen monomere Epoxyverbindungen und Epoxide vom polymeren Typ, und sie können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein. Diese Materialien haben im Allgemeinen durchschnittlich mindestens 1 polymerisierbare Epoxygruppe pro Molekül, vorzugsweise mindestens ca. 1,5 und besonders bevorzugt mindestens ca. 2 polymerisierbare Epoxygruppen pro Molekül. Die polymeren Epoxide umfassen lineare Polymer mit endständigen Epoxygruppen (z.B. ein Diglycidylether eines Polyoxyalkylenglykols), Polymere mit Oxiran-Skeletteinheiten (z.B. Polybutadienpolyepoxid), und Polymere mit anhängigen Epoxygruppen (z.B. ein Glycidylmethacrylatpolymer oder -copolymer). Die Epoxide können reine Verbindungen oder Gemische von Verbindungen mit einem, zwei oder mehr Epoxygruppen pro Molekül sein. Die „durchschnittliche“ Zahl von Epoxygruppen pro Molekül wird durch Dividieren der Gesamtzahl Epoxygruppen im epoxyhaltigen Material durch die Gesamtzahl anwesender epoxyhaltiger Moleküle bestimmt.

[0120] Diese epoxyhaltigen Materialien können zwischen niedermolekularen monomeren Materialien zu hochmolekularen Polymeren schwanken und auch die Art ihres Gerüsts und ihrer Substituentengruppen kann stark schwanken. Beispiele für zulässige Substituentengruppen sind Halogene, Estergruppen, Ether, Sulfonatgruppen, Siloxangruppen, Nitrogruppen, Phosphatgruppen und dergleichen. Das Molekulargewicht der epoxyhaltigen Materialien kann zwischen ca. 58 und ca. 100.000 oder mehr schwanken.

[0121] Geeignete epoxyhaltige Materialien sind u.a. die, die Cyclohexanoxidgruppen enthalten, wie z.B. Ep-

oxyhexancarboxylate, z.B. 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 3,4-epoxy-2-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-2-methylcyclohexancarboxylat und bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat. Eine ausführlichere Liste nützlicher Epoxide dieser Art findet sich in US-Patent Nr. 3.117.099.

[0122] Weitere epoxyhaltige Materialien, die in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Glycidylethermonomere der Formel



Wo R' Alkyl oder Aryl und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist. Beispiele sind Glycidylether von mehrwertigen Phenolen, die durch Reaktion eines mehrwertigen Phenols mit einem Überschuss an Chlorhydrin, wie z.B. Epichlorhydrin, erhalten wurden (z.B. der Diglycidylether von 2,2-bis-(2,3-epoxypropoxyphenol)-propan). Weitere Beispiele für Epoxide dieser Art sind in US-Patent Nr. 3.018.262 beschrieben, auf das hierin Bezug genommen wird, und im „Handbook of Epoxy Resins“ von Lee und Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967).

[0123] Andere Epoxyharze enthalten Copolymere von Acrylsäureestern oder Glycidol, wie z.B. Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat mit einer oder mehreren copolymerisierbaren Vinylverbindungen. Beispiele für solche Copolymere sind 1:1 Styrol-Glycidylmethacrylat, 1:1 Methylmethacrylat-Glycidylmethacrylat und ein 62,5:24:13,5 Methylmethacrylat-Ethylacrylat-Glycidylmethacrylat.

[0124] Weitere nützliche Epoxyharze sind wohl bekannt und enthalten Epoxide wie z.B. Epichlorhydrine, Alkylenoxide, z.B. Propylenoxid, Styroloxid; Alkenyloxide, z.B. Butadienoxid; Glycidylester, z.B. Ethylglycidat.

[0125] Gemische von unterschiedlichen epoxyhaltigen Materialien sind vorgesehen. Beispiele für solche Gemische sind zwei oder mehr gewichtsgemittelte Molekulargewichtsverteilungen von epoxyhaltigen Verbindungen, wie z.B. niederes Molekulargewicht (unter 200), mittleres Molekulargewicht (ca. 200 bis 10.000) und höheres Molekulargewicht (über ca. 10.000). Alternativ oder zusätzlich kann das Epoxyharz eine Gemisch aus epoxyhaltigen Materialien mit unterschiedlichem chemischem Charakter aufweisen, wie z.B. aliphatisch und aromatisch, oder Funktionalitäten, wie z.B. polar und nichtpolar.

[0126] Es gibt zahlreiche handelsübliche Epoxyharze, die in dieser Erfindung verwendet werden können. Insbesondere umfassen leicht erhältlich Epoxide Octadecylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid, Vinylcyclohexenoxid, Glycidol, Glycidylmethacrylat, Diglycidylether von Bisphenol A (z.B. die unter der Handelsbezeichnung „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-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (z.B. „ERL-4221“ oder „CYRACURE UVR 6110“ oder „UVR 6105“ von Union Carbide Corp.), 3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat (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.), aliphatische Epoxy, modifiziert von Polypropylenglykol (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 Epoxyfunktionalität, flammfeste Epoxyharze (z.B. „DER-580“, ein bromiertes Epoxyharz vom Bisphenoltyp von Dow Chemical Co.), 1,4-Butandiol-diglycidylether von Phenolformaldehyd-Novolak (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-epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)-cyclohexanmetadioxane (z.B. „ERL-4234“ von Union Carbide Corp.), Vinylcyclohexenmonoxid 1,2-epoxyhexadekan (z.B. „UVR-6216“ von Union Carbide Corp.), Alkylglycidylether wie z.B. Alkyl-C₈-C₁₀-Glycidylether (z.B. „HELOXY Modifier 7“ von Shell Chemical Co.), Alkyl-C₁₂-C₁₄-Glycidylether (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-tert.-Butylphenylglycidylether (z.B. „HELOXY Modifier 65“ von Shell Chemical Co.), polyfunktionale Glycidylether wie z.B. Diglycidylether von 1,4-Butandiol (z.B. „HELOXY Modifier 67“ von Shell Chemical Co.), Diglycidylether von Neopentylglykol (z.B. „HELOXY Modifier 68“ von Shell Chemical Co.), Diglycidylether von Cyclohexandimethanol (z.B. „HELOXY Modifier 107“ von Shell Chemical Co.), Trimethylolethantriglycidylether (z.B. „HELOXY Modifier 44“ von Shell Chemical Co.), Trimethylolpropantriglycidylether (z.B. „HELOXY Modifier 48“ von Shell Chemical Co.), Polyglycidylether eines aliphatischen Polyols (z.B. „HELOXY Modifier 84“ von Shell Chemical Co.), Polyglykoldiepoxyd (z.B. „HELOXY

Modifizier 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.).

[0127] Die vorliegende Erfindung sieht auch die Verwendung von einem oder mehreren zusammen gemischten Epoxyharzen vor. Die verschiedenen Harzarten können in jedem Anteil vorliegen.

[0128] Optional können den erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen Monohydroxy- und Polyhydroxyalkohole als Kettenverlängerer für das Epoxyharz hinzugefügt werden. Das in der vorliegenden Erfindung verwendete hydroxylhaltige Material kann jedes organische Material mit einer Hydroxylfunktionalität von mindestens 1 und vorzugsweise mindestens 2 sein.

[0129] Vorzugsweise enthält das hydroxylhaltige Material zwei oder mehr primäre oder sekundäre aliphatische Hydroxylgruppen (d.h. die Hydroxylgruppe ist direkt an ein nichtaromatisches Kohlenstoffatom gebunden). Die Hydroxylgruppen können endständig angeordnet sein oder von einem Polymer oder Copolymer abhängen. Das Molekulargewicht des hydroxylhaltigen organischen Materials kann zwischen sehr niedrig (z.B. 32) und sehr hoch (z.B. eine Million oder mehr) schwanken. Geeignete hydroxylhaltige Materialien können niedrigere Molekulargewichte aufweisen, d.h. von ca. 32 bis 200, mittlere Molekulargewichte, d.h. von ca. 200 bis 10.000, oder hohe Molekulargewichte, d.h. über ca. 10.000. Wie hierin verwendet sind alle Molekulargewichte gewichtsgemittelte Molekulargewichte.

[0130] Das hydroxylhaltige Material kann optional andere Funktionalitäten enthalten, die die kationische Aushärtung bei Raumtemperatur nicht wesentlich beeinträchtigen. Die hydroxylhaltigen Materialien können somit nichtaromatisch sein oder eine aromatische Funktionalität enthalten. Das hydroxylhaltige Material kann optional Heteroatome im Molekülgerüst enthalten, wie z.B. Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder dergleichen, vorausgesetzt, dass das letztendliche hydroxylhaltige Material die kationische Aushärtung bei Raumtemperatur nicht wesentlich beeinträchtigt. Das hydroxylhaltige Material kann beispielsweise aus natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Cellulosematerialien ausgewählt werden. Das hydroxylhaltige Material ist natürlich im Wesentlichen frei von Gruppen, die thermisch oder photolytisch instabil sind; d.h. bei Temperaturen unter ca. 100°C oder in Anwesenheit von aktinischem Licht, das unter den erwünschten Aushärtungsbedingungen für die photocopolymerisierbare Zusammensetzung auftreten kann, zersetzt sich das Material nicht und setzt auch keine flüchtigen Komponenten frei. Nützliche hydroxylhaltige Materialien sind beispielsweise in US-Patent Nr. 5.856.373 beschrieben.

[0131] Die Menge des in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendeten hydroxylhaltigen Materials kann über einen breiten Bereich schwanken, je nach Faktoren wie z.B. Kompatibilität des hydroxylhaltigen Materials mit dem Epoxid, dem Äquivalenzgewicht und der Funktionalität des hydroxylhaltigen Materials, den physikalischen Eigenschaften, die für die endgültige ausgehärtete Zusammensetzung erwünscht sind, der gewünschten Geschwindigkeit der Lichthärtung und dergleichen.

[0132] Gemische unterschiedlicher hydroxylhaltiger Materialien können in den erfindungsgemäßen Dentalmaterialien nützlich sein. Beispiele für solche Gemische sind zwei oder mehr Molekulargewichtsverteilungen von hydroxylhaltigen Verbindungen, beispielsweise niederes Molekulargewicht (unter 200), mittleres Molekulargewicht (ca. 200 bis 10.000) und höheres Molekulargewicht (über ca. 10.000). Alternativ oder zusätzlich kann das hydroxylhaltige Material ein Gemisch von hydroxylhaltigen Materialien mit unterschiedlichem chemischem Charakter aufweisen, wie z.B. aliphatisch und aromatisch, oder Funktionalitäten, wie z.B. polar und nichtpolar. Als zusätzliches Beispiel können Gemische von zwei oder mehr polyfunktionalen Hydroxymaterialien oder ein oder mehrere monofunktionale Hydroxymaterialien mit polyfunktionalen Hydroxymaterialien verwendet werden.

[0133] Für die Härtung von Harzen mit kationisch aktiven funktionalen Gruppen kann ein Initiatorsystem unter Systemen ausgewählt werden, die die Polymerisation durch Strahlung, Wärme oder Redox/chemische Aushärtungsreaktion einleiten. Die Epoxypolymerisation kann beispielsweise durch Verwendung von thermischen Härtungsmitteln, wie z.B. Anhydriden oder Aminen, durchgeführt werden. Ein besonders nützliches Beispiel eines Anhydrid-Härtungsmittels wäre cis-1,2-Cyclohexandicarbonsäureanhydrid.

[0134] Alternativ und vorzugsweise sind Initiatorsysteme für Harze mit kationisch aktiven funktionalen Gruppen lichtaktivierte Systeme. Lichtaktive kationische Kerne, lichtaktive kationische Teile und lichtaktive kationische organische Verbindungen sind im Stand der Technik anerkannte Klassen von Materialien, wie 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.

[0135] Die kationisch aushärtbaren Materialien können mit einem Drei-Komponenten- oder ternären Photoinitiatorsystem wie oben beschrieben kombiniert werden. Drei-Komponenten-Initiatorsysteme sind auch in US-Patentanmeldung Nr. 08/838.835 beschrieben, die jetzt als US-Patent Nr. 6.025.406 zugelassen ist, und US-Patent Nr. 5.998.495.

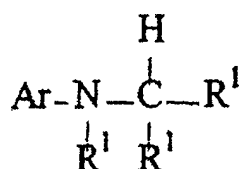
[0136] Beispiele nützlicher aromatischer Iodonium-Komplexsalze (d.h. die erste Komponente des ternären Photoinitiatorsystems) zur Härtung kationisch härtpbarer Harze sind u.a.: Diphenyliodoniumtetrafluoroborat; di(4-methylphenyl)iodoniumtetrafluoroborat; Phenyl-4-methylphenyliodoniumtetrafluoroborat; di(4-heptylphenyl)iodoniumtetrafluoroborat; di(3-nitrophenyl)iodoniumhexafluorophosphat; di(4-chlorophenyl)iodoniumhexafluorophosphat; di(naphthyl)-iodoniumtetrafluoroborat; di(4-trifluoromethylphenyl)-iodoniumtetrafluoroborat; diphenyliodoniumhexafluorophosphat; di(4-methylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat; diphenyliodoniumhexafluoroarsenat; di(4-phenoxyphenyl)-iodoniumtetrafluoroborat; Phenyl-2-thienyliodoniumhexafluorophosphat; 3,5-Dimethylpyrazolyl-4-phenyliodoniumhexafluorophosphat; Diphenyliodoniumhexafluoroantimonat; 2,2'-Diphenyl-iodoniumtetrafluoroborat; di(2,4-Dichlorophenyl)iodoniumhexafluorophosphat; di(4-Bromophenyl)iodoniumhexafluorophosphat; di(4-methoxyphenyl)iodoniumhexafluorophosphat; di(3-carboxyphenyl)iodoniumhexafluorophosphat; di(3-Methoxycarbonylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat; di(3-Methoxysulfonylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat; di(4-Acetamidophenyl)iodoniumhexafluorophosphat; di(2-Benzothienyl)iodoniumhexafluorophosphat; und Diphenyliodoniumhexafluoroantimonat (DPISbF₆).

[0137] Unter den aromatischen Iodonium-Komplexsalzen, die für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet sind, sind Diaryliodoniumhexafluorophosphat und Diaryliodoniumhexafluoroantimonat bevorzugt. Diese Salze werden bevorzugt, weil sie im Allgemeinen eine schnellere Reaktion fördern und in inerten organischen Lösungsmitteln löslicher sind als andere aromatische Iodoniumsalze von Komplexionen.

[0138] Wie oben erwähnt ist die zweite und dritte Komponente des ternären Photoinitiatorsystems ein Sensibilisator bzw. ein Elektronendonator. Die für die kationische Polymerisation der erfindungsgemäßen Dentalmaterialien nützlichen Sensibilisatoren sind die oben für die radikalisch ausgehärteten Materialien beschriebenen. Analog sind die für die kationische Polymerisation der erfindungsgemäßen Dentalmaterialien nützlichen Donatoren die oben für die radikalisch ausgehärteten Materialien beschriebenen. Im Fall der kationisch ausgehärteten Materialien erfüllt der Elektronendonator aber vorzugsweise die Anforderungen, die in US-Anmeldung Nr. 08/838.835, die inzwischen als US-Patent Nr. 6.025.406 genehmigt wurde, und US-Patent Nr. 5.998.495 beschrieben sind, und sie sind in der polymerisierbaren Zusammensetzung löslich. Der Donator kann unter Berücksichtigung anderer Faktoren, wie z.B. der Haltbarkeit und der Art der polymerisierbaren Materialien, des Iodoniumsalzes und des gewählten Stabilisators gewählt werden. Eine Klasse von Donatorverbindungen, die für die erfindungsgemäßen System nützlich sein kann, kann unter den in US-Patenten Nr. 5.545.676 ausgewählten Donatoren ausgewählt werden.

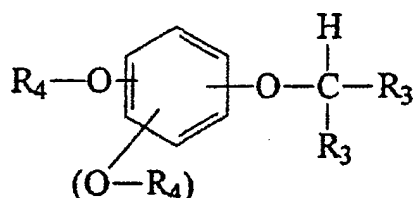
[0139] Der Donator ist in der Regel ein alkylaromatischer Polyether oder eine N-Alkylaryl-amino-Verbindung, wo die Arylgruppe mit einer oder mehreren Elektronenabzugsgruppen substituiert ist. Beispiele für geeignete Elektronenabzugsgruppen sind Carbonsäure, Carbonsäureester, Keton, Aldehyd, Schwefelsäure, Sulfonat und Nitrilgruppen.

[0140] Eine bevorzugte Gruppe von N-Alkylaryl-amino-Donatorverbindungen wird durch die folgende Strukturformel beschrieben:



Wo R¹ jeweils unabhängig H, C₁₋₁₈-Alkyl, das optional durch ein oder mehrere Halogene substituiert ist, -CN, -OH, -SH, C₁₋₁₈-Alkoxy, C₁₋₁₈-Alkylthio, C₃₋₁₈-Cycloalkyl-, Aryl- COOH, COCC₁₋₁₈-Alkyl, (C₁₋₁₈-Alkyl)₀₋₁-CO-C₁₋₁₈-Alkyl, SO₃R², CN oder eine Arylgruppe, die optional durch ein oder mehrere Elektronenabzugsgruppen substituiert ist, bedeutet, oder die Gruppen R¹ können zur Bildung eines Rings verbunden sein; und Ar ist Aryl, das durch ein oder mehrere Elektronenabzugsgruppen substituiert ist. Geeignete Elektronenabzugsgruppen sind u.a. -COOH, -COOR², -SO₃R², -CN, -CO-C₁₋₁₈-Alkyl und -C(O)H-Gruppen, wo R² eine geradkettige, verzweigte oder zyklische C₁₋₁₈-Alkylgruppe sein kann.

[0141] Eine bevorzugte Gruppe von Arylalkylpolyethern besitzt die folgende Formel:

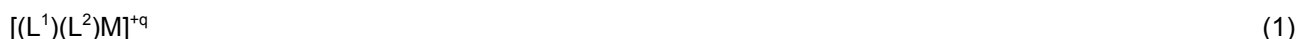


Wo $n=1-3$, R^3 jeweils H oder C_{1-18} -Alkyl, das optional durch ein oder mehrere Halogene substituiert ist, -CN, -OH, -SH, C_{1-18} -Alkoxy, C_{1-18} -Alkylthio, C_3-C_{18} -Cycloalkyl-, Aryl, substituiertes Aryl, -COOH, -COOC $_{1-18}$ -Alkyl, -(C $_{1-18}$ -Alkyl) $_{0-1}$ -COH, -(C $_{1-18}$ -Alkyl) $_{0-1}$ -CO-C $_{1-18}$ -Alkyl, -CO-C $_{1-18}$ -Alkyl, -C(O)H oder C $_{2-18}$ -Alkenylgruppen bedeutet und R^4 jeweils C_{1-18} -Alkyl, das optional durch ein oder mehrere Halogene substituiert ist, -CN, -OH, -SH, C_{1-18} -Alkoxy, C_{1-18} -Alkylthio, C_3-C_{18} -Cycloalkyl-, Aryl, substituiertes 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 C $_{2-18}$ -Alkenylgruppen bedeutet.

[0142] In jeder der oben erwähnten Formeln können die Alkylgruppen geradkettig oder verzweigt sein und die Cycloalkylgruppe besitzt vorzugsweise 3 bis 6 Ringatome, aber sie kann auch zusätzlich eine Alkylsubstitution bis zu vorgegebenen Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Arylgruppen können carbozyklisches oder heterozyklisches Aryl sein, aber vorzugsweise sind sie carbozyklische und insbesondere Phenylringe.

[0143] Bevorzugte Donatorverbindungen sind 4-Dimethylaminobenzoessäure, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 3-Dimethylaminobenzoessäure, 4-Dimethylaminobenzoin, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzonitril und 1,2,4-Trimethoxybenzol.

[0144] Ein alternatives Photoinitiatorsystem für kationische Polymerisationen umfasst die Verwendung von organometallischen Komplexkationen, die im Wesentlichen von Metallhydrid oder Metallalkyl-Funktionalität frei sind und unter den in US-Patent Nr. 4.985.340 beschriebenen ausgewählt wurden. Diese Beschreibung wird hiermit aufgenommen und besitzt die Formel:



Wo M ein Metal aus der Gruppe Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt und Ni, vorzugsweise Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Pd und Ni, besonders bevorzugt Mn und Fe bedeutet;

L^1 1 oder 2 zyklische mehrfach ungesättigte Liganden darstellt, die gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe: substituierte und unsubstituierte Cyclopentadienyl, Cyclohexadienyl und Cycloheptatrienyl, Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen ausgewählt wurden, heterozyklische Verbindungen und aromatische Verbindungen ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Arenverbindungen und Verbindungen mit 2 bis 4 kondensierten Ringen, und Einheiten von Polymeren, z.B. eine Phenylgruppe von Polystyrol, Poly(styrol-co-butadien), Poly(styrolcomethylmethacrylat), Poly(a-methylstyrol); und dergleichen; eine Cyclopentadienylgruppe von Poly(vinylcyclopentadien); eine Pyridingruppe von Poly(vinylpyridin) und dergleichen, die jeweils 3 bis 8 Elektronen zur Valenzschale von M beitragen können;

L^2 keinen oder 1 bis 3 nichtanionische Liganden darstellt, die eine gleiche Anzahl von Elektronen beitragen und die gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus der Gruppe Kohlenmonoxid, Ketone, Olefine, Ether, Nitrosonium, Phosphine, Phosphite und relevante Derivate von Arsen und Antimon, Organonitrile, Amine, Alkyne, Isonitrile, Distickstoff, unter der Voraussetzung, dass die gesamte Elektronenbelastung von M zu einer restlichen positiven Nettobeladung von q zum Komplex führt; q eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 oder 2 ist, die restliche Ladung des Komplexkations.

[0145] Organometallische Salze sind im Stand der Technik bekannt und können beispielsweise wie in EPO Nr. 094.914 und US-Patent Nr. 5.089.536, 4.868.288 und 5.073.476 beschrieben, wobei diese Beschreibungen hiermit aufgenommen werden, hergestellt werden.

[0146] Beispiele bevorzugter Katione sind:

Diphenyliodonium, Ditolyliodonium, Didodecylphenyliodonium, (4-Octyloxyphenyl)phenyliodonium, und bis(Methoxyphenyl)iodonium; Triphenylsulfonium, Diphenyl-4-thiophenoxyphenylsulfonium, und 1,4-Phenyl-bis(diphenylsulfonium); bis(η^5 -Cyclopentadienyl)eisen(1+), bis(η^5 -Methylcyclopentadienyl)eisen(1+), (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -methylcyclopentadienyl)eisen (1+) und bis (η^5 -Trimethylsilylcyclopentadienyl)eisen (1+); bis(η^6 -xylene)eisen (2+), bis(η^6 -Mesitylene)eisen (2+), bis (η^6 -durene)eisen (2+), bis(η^6 -Pentamethylbenzol)eisen (2+) und bis (η^6 -Dodecylbenzol)eisen (2+); (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -xylol)eisen (1+), in der Regel abgekürzt als (CpFeXy)(1+), (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -toluol)eisen (1+), (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -mesitylene)eisen (1+), (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -pyrene)eisen (1+), (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -naphthalen)eisen (1+) und

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -dodecylphenyl)eisen (1+).

[0147] Alternativ können härtbare Harze, die für die Erfindung geeignet sind, sowohl kationisch aktive und radikalisch aktive funktionale Gruppen in einem einzelnen Molekül aufweisen. Solche Moleküle können beispielsweise erhalten werden, indem ein Di- oder Polyepoxid mit ein oder mehreren Äquivalenten einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure reagiert wird. Ein Beispiel für ein solches Material ist das Reaktionsprodukt von UVR-6105 (erhältlich von Union Carbide) mit einem Äquivalent von Methacrylsäure. Handelsübliche Materialien mit Epoxy- und radikalisch aktiven Funktionalitäten sind die „Cyclomer“ Reihe, wie z.B.

[0148] Cyclomer M-100, M-101 oder A-200 von Daicel Chemical, Japan, und Ebecryl-3605 von Radcure Specialties.

[0149] Die Photoinitiator-Verbindungen liegen in den erfindungsgemäßen Dentalmaterialien vorzugsweise in einer Menge vor, die ausreicht, um die Aushärtungs- oder Härtrungsrate des Harzsystems zu verbessern. Für die Erfindung nützliche photopolymerisierbare Zusammensetzungen werden durch einfaches Vermischen der Komponenten wie oben beschrieben unter „sicheren Lichtbedingungen“ hergestellt. Geeignete inerte Lösungsmittel können auf Wunsch bei der Herstellung dieser Mischung verwendet werden. Es kann jedes Lösungsmittel verwendet werden, die mit den Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nicht erheblich reagiert. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Aceton, Dichlormethan und Acetonitril. Ein zu polymerisierendes flüssiges Material kann als Lösungsmittel für eine andere Flüssigkeit oder einen anderen zu polymerisierenden Feststoff verwendet werden. Zusammensetzungen ohne Lösungsmittel können hergestellt werden, indem einfach ein aromatisches Iodoniumkomplexsalz und ein Sensibilisator in einem Epoxyharz-Polyol-Gemisch mit oder ohne leichter Erwärmung zur leichterten Auflösung gelöst werden.

[0150] Für die Kombination des Sols (Teilchen) und dem härtbaren Harz können verschiedene Methoden verwendet werden. Ziel der Herstellung ist die Erleichterung der Oberflächenmodifikation der Teilchen und die Entfernung von Wasser, überschüssigem Lösungsmittel und/oder Salznebenprodukten.

[0151] Im Allgemeinen beinhaltet das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dentalmaterialien die Oberflächenmodifikation der Teilchen und anschließender Einarbeitung der Teilchen in das härtbare Harz. Das Verfahren zur Oberflächenmodifikation umfasst die Mischung eines anorganischen Sols mit oberflächenmodifizierenden Mitteln. Auf Wunsch kann an diesem Punkt ein zweites Lösungsmittel hinzugefügt werden, wie z.B. Methoxypropanol. Der zweite Lösungsmittel kann die Löslichkeit der oberflächenmodifizierenden Mittel und der oberflächenmodifizierten Teilchen verbessern. Das Gemisch mit dem anorganischen Sol und den oberflächenmodifizierenden Mitteln wird anschließend bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur mit oder ohne Mischen reagiert. In einem bevorzugten Verfahren kann das Gemisch bei ca. 85°C ca. 24 Stunden reagiert werden und ergibt das oberflächenmodifizierte Sol. In einem bevorzugten Verfahren, in dem Schwermetalloxide in dem Material der Zusammensetzung enthalten sind, kann die Oberflächenbehandlung des optionalen Schwermetalloxids vorzugsweise die Adsorption von sauren Molekülen auf der Teilchenoberfläche umfassen. Die Oberflächenmodifikation des Schwermetalloxids findet vorzugsweise bei Raumtemperatur statt.

[0152] Die oberflächenmodifizierten Teilchen des Nichtschwermetalls allein oder in Kombination mit dem Schwermetalloxid kann dann mit verschiedenen Methoden in das härtbare Harz eingearbeitet werden. In einem Aspekt wird ein Lösungsmittelaustauschverfahren verwendet, bei dem das Harz dem oberflächenmodifizierten Sol hinzugefügt und anschließend das Wasser und das zweite Lösungsmittel (wenn verwendet) durch Verdampfen entfernt werden, so dass die Teilchen im härtbaren Harz dispergiert sind. Der Verdampfungsschritt kann beispielsweise durch Destillation, Rotationsverdampfung oder Ofentrocknung erfolgen.

[0153] In einem anderen Aspekt können die oberflächenmodifizierten Teilchen in einem in Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel extrahiert werden, wonach auf Wunsch ein Lösungsmittelaustausch erfolgt.

[0154] Alternativ umfasst ein anderes Verfahren zum Einarbeiten der Nichtschwermetalloxidteilchen, des Schwermetalloxids und des härtbaren Harzes die Trocknung der modifizierten Teilchen zu einem Pulver und Hinzufügen des Harzmaterials, indem die Teilchen dispergiert sind. Der Trocknungsschritt in diesem Verfahren kann mit herkömmlichen Mitteln, die für das System geeignet sind, durchgeführt werden, wie beispielsweise Ofentrocknung oder Sprühtrocknung. Wenn ein Sprühtrocknungsverfahren verwendet wird, beträgt die Eingangstemperatur vorzugsweise ca. 200°C und die Ausgangstemperatur vorzugsweise zwischen 85°C und 100°C. In einem anderen Aspekt kann die herkömmliche Ofentrocknung bei 70°C bis 90°C über 2 bis 4 Stunden durchgeführt werden.

[0155] Alternativ können die oberflächenmodifizierten Teilchen in einem anderen Aspekt gefiltert werden, um Feststoffe zu erhalten, die zu einem Pulver getrocknet werden können. Dieses Verfahren ist bevorzugt, wenn die Teilchen des oberflächenmodifizierten wässrigen Sols aufgrund der Inkompatibilität der Oberflächenbehandlung mit dem wässrigen Medium agglomeriert sind. Das härtbare Harz wird dann den trockenen, gefilterten Teilchen hinzugefügt, um die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien zu erhalten.

[0156] Die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien können optional zusätzliche Hilfsmittel enthalten, die für die Verwendung im Mundmilieu geeignet sind, wie z.B. Farbstoffe, Aromen, antimikrobielle Mittel, Duftstoffe, Stabilisatoren, Viskositätsmodifikatoren und Fluorid freisetzende Mittel. Beispielsweise kann ein Fluorid freisetzendes Glas den erfindungsgemäßen Materialien hinzugefügt werden, um beispielsweise in der Mundhöhle langfristig Fluorid freizusetzen. Fluoroaluminosilikat-Glas ist besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Füllstoffe aus mit Silanol behandeltem Fluoroaluminosilikat-Glas, wie sie in US-Patent Nr. 5.332.429 beschrieben sind. Andere geeignete Hilfsstoffe sind Mittel, die Fluoreszenz und/oder Opaleszenz verleihen.

[0157] In einem bevorzugten Verfahren der Verwendung des erfindungsgemäßen Dentalmaterials, das ein härtbares Harz und erfindungsgemäße Füllstoffe enthält, wird das Material neben oder auf eine Zahnoberfläche gelegt, wonach es vom Arzt oder dem Laborpersonal manipuliert wird, um die Topographie des Materials zu verändern. Anschließend wird das Harz gehärtet. Diese Schritte können sequenziell oder in unterschiedlicher Reihenfolge erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform, in der das Dentalmaterial ein Fräsrohling oder eine Prothese ist, wird der Härtungsschritt beispielsweise im Allgemeinen abgeschlossen, bevor die Topographie des Materials verändert wird. Die Veränderung der Topographie des Materials kann auf verschiedene Wege erfolgen, beispielsweise durch Schnitzen oder manuelle Manipulation mit Handinstrumenten oder durch Maschinen oder computergestützte Geräte, wie z.B. CAD/CAM-Fräsmaschinen bei Prothesen und Fräsrohlingen. Optional kann ein abschließender Bearbeitungsschritt zum Polieren, Bearbeiten oder Beschichten des Dentalmaterials durchgeführt werden.

[0158] Die Erfindung ist in den folgenden Punkten zusammengefasst:

[0159] 1. Ein Dentalmaterial mit Teilchen eines Nichtschwermetalloxids mit einem durchschnittlichen Durchmesser unter ca. 300 nm, einem säuremodifizierten Schwermetalloxid und einem härtbaren Harz.

[0160] 2. Das Dentalmaterial von Punkt 1, worin das Schwermetalloxid Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser unter ca. 100 nm umfasst.

[0161] 3. Das Dentalmaterial von Punkt 1, worin die Teilchen eines Nichtschwermetalloxids aggregiert sind und eine durchschnittliche Gesamtaggreatgröße unter ca. 300 nm aufweisen.

[0162] 4. Das Dentalmaterial von Punkt 1, worin das Nichtschwermetalloxid aus aggregierten Teilchen mit einer durchschnittlichen Gesamtaggreatgröße unter ca. 200 nm besteht.

[0163] 5. Das Dentalmaterial von Punkt 1, worin die Schwermetalloxidteilchen aus der Gruppe: Zirkoniumoxid, Ceriumoxid, Zinnoxid, Yttriumoxid, Strontiumoxid, Bariumoxid, Lanthanumoxid, Zinkoxid, Ytterbiumoxid, Wismutoxid und deren Gemische ausgewählt wurden.

[0164] 6. Das Dentalmaterial von Punkt 1, worin das härtbare Harz aus der Gruppe: Acrylate, Methacrylate, Epoxys und deren Gemische ausgewählt wurde.

[0165] 7. Das Dentalmaterial von Punkt 1, worin das Material aus der Gruppe: Restaurationsmittel, Klebstoffe, Fräsrohlinge, Prothesen, orthodontische Vorrichtungen, Abgussmaterialien und dentale Beschichtungen ausgewählt wurde.

[0166] 8. Das Dentalmaterial von Punkt 1, worin das Material nach dem Aushärten und Durchlaufen eines Abstrationswiderstandstests mit einer Zahnbürste eine Oberflächenrauheit unter ca. 0,2 µm aufweist.

[0167] 9. Das Dentalmaterial von Punkt 1, worin das Material nach dem Aushärten einen visuellen Opazitätswert unter ca. 0,5 aufweist.

[0168] 10. Das Dentalmaterial von Punkt 1, worin das Material nach dem Aushärten eine diametrale Zugfestigkeit über ca. 15 MPa aufweist.

- [0169]** 11. Das Dentalmaterial von Punkt 1, worin das Material nach dem Aushärten eine ; eine Druckfestigkeit über ca. 35 MPa aufweist.
- [0170]** 12. Dentalmaterial, das Silikateilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von unter ca. 300 nm, ein säuremodifiziertes Schwermetalloxid und ein härtbares Harz umfassen.
- [0171]** 13. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin die Silikateilchen einen durchschnittlichen Durchmesser von unter ca. 200 nm aufweisen.
- [0172]** 14. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin die Silikateilchen einen durchschnittlichen Durchmesser von unter ca. 100 nm aufweisen.
- [0173]** 15. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Schwermetalloxid Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von unter ca. 100 nm ist.
- [0174]** 16. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Schwermetalloxid Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von unter ca. 70 nm ist.
- [0175]** 17. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Schwermetalloxid Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von unter ca. 60 nm ist.
- [0176]** 18. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Schwermetalloxid in einer wirksamen Menge vorliegt, um dem Dentalmaterial Radiopazität zu verleihen.
- [0177]** 19. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin die Silikateilchen aggregiert sind und eine durchschnittliche Gesamttaggregatgröße unter ca. 300 nm aufweisen.
- [0178]** 20. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin die Silikateilchen aggregiert sind und eine durchschnittliche Gesamttaggregatgröße unter ca. 200 nm aufweisen.
- [0179]** 21. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin die Silikateilchen aggregiert sind und eine durchschnittliche Gesamttaggregatgröße unter ca. 100 nm aufweisen.
- [0180]** 22. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Schwermetalloxid aggregierte Teilchen ist und eine durchschnittliche Gesamttaggregatgröße unter ca. 200 nm aufweist.
- [0181]** 23. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Schwermetalloxid aggregierte Teilchen ist und eine durchschnittliche Gesamttaggregatgröße unter ca. 90 nm aufweist.
- [0182]** 24. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Schwermetalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe: Zirkoniumoxid, Ceriumoxid, Zinnoxid und Kombinationen davon.
- [0183]** 25. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Schwermetalloxid ein kubisches oder tetragonales Zirkoniumoxid ist.
- [0184]** 26. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das härtbare Harz ausgewählt ist aus der Gruppe: Acrylate, Methacrylate, Epoxys und ihre Gemische.
- [0185]** 27. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin die Silikateilchen ausgewählt sind aus der Gruppe: pyrogene Kieselsäure, kolloidale Kieselsäure und Kombinationen davon.
- [0186]** 28. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Schwermetalloxid Zirkoniumoxid ist und das härtbare Harz ein Acrylat ist.
- [0187]** 29. Das Dentalmaterial von Punkt 12, ferner umfassend einen Initiator zur Härtung des härtbaren Harzes.
- [0188]** 30. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Material ausgewählt ist aus der Gruppe: Restaurationsmittel, Klebstoffe, Fräsrohlinge, Prothesen, orthodontische Vorrichtungen, Abgussmaterialien und Dentalbeschichtungen.

- [0189]** 31. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Material nach dem Härten einen visuellen Opazitätswert unter ca. 0,5 aufweist.
- [0190]** 32. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Material nach dem Härten einen visuellen Opazitätswert unter ca. 0,35 aufweist.
- [0191]** 33. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Material nach dem Härten einen visuellen Opazitätswert unter ca. 0,25 aufweist.
- [0192]** 34. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Material nach dem Härten eine diametrale Zugfestigkeit über ca. 15 MPa aufweist.
- [0193]** 35. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Material nach dem Härten eine diametrale Zugfestigkeit über ca. 40 MPa aufweist.
- [0194]** 36. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Material nach dem Härten eine diametrale Zugfestigkeit über ca. 60 MPa aufweist.
- [0195]** 37. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Material nach dem Härten eine Druckfestigkeit über ca. 35 MPa aufweist.
- [0196]** 38. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Material nach dem Härten eine Druckfestigkeit über ca. 200 MPa aufweist.
- [0197]** 39. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Material nach dem Härten eine Druckfestigkeit über ca. 350 MPa aufweist.
- [0198]** 40. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Material nach dem Härten und Durchlaufen eines Abriebwiderstandstests mit einer Zahnbürste eine Oberflächenrauheit von unter ca. 0,2 μm aufweist.
- [0199]** 41. Das Dentalmaterial von Punkt 12, worin das Material nach dem Härten und Durchlaufen eines Abriebwiderstandstests mit einer Zahnbürste eine Oberflächenrauheit von unter ca. 0,15 μm aufweist.
- [0200]** 42. Verfahren zur Herstellung eines Dentalmaterials, umfassend: a) Mischen eines Oberflächenmodifikators mit Silikateilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser unter ca. 300 nm; b) Mischen eines sauren Oberflächenmodifikators mit Schwermetalloxidteilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser unter ca. 100 nm; c) Mischen der oberflächenmodifizierten Silikateilchen und der säuremodifizierten Schwermetalloxidteilchen mit einem härtbaren Harz.
- [0201]** 43. Verfahren von Punkt 42, ferner den folgenden Schritt umfassend: d) Aushärten des Harzes.
- [0202]** Ferner werden die folgenden Punkte offenbart:
- [0203]** 44. Verfahren zur Verwendung des Dentalmaterials von Punkt 1, umfassend die folgenden Schritte: a) Platzieren des Material neben oder auf einer Zahnoberfläche; b) Verändern der Topographie des Materials; und c) Härten des Materials.
- [0204]** 45. Verfahren von Punkt 44, ferner den folgenden Schritt umfassend: d) Bearbeiten der Oberfläche des gehärteten Materials.
- [0205]** 46. Verfahren von Punkt 44, worin das gehärtete Material eine Oberflächenrauheit von unter ca. 0,2 μm nach Durchlaufen eines Abriebwiderstandstests mit einer Zahnbürste aufweist.
- [0206]** 47. Verfahren von Punkt 44, worin das gehärtete Material eine Oberflächenrauheit von unter ca. 0,15 μm nach Durchlaufen eines Abriebwiderstandstests mit einer Zahnbürste aufweist.
- [0207]** 48. Verfahren von Punkt 44, worin die Schritte a) bis c) sequenziell durchgeführt werden.
- [0208]** 49. Verfahren zur Verwendung des Dentalmaterials von Punkt 12, umfassend die folgenden Schritte: a) Platzieren des Material neben oder auf einer Zahnoberfläche; b) Verändern der Topographie des Materials;

und c) Härten des Materials.

[0209] 50. Verfahren von Punkt 49, ferner den folgenden Schritt umfassend: d) Bearbeiten der Oberfläche des gehärteten Materials.

[0210] 51. Verfahren von Punkt 49, worin das gehärtete Material eine Oberflächenrauheit von unter ca. 0,2 µm nach Durchlaufen eines Abriebwiderstandstests mit einer Zahnbürste aufweist.

[0211] 52. Verfahren von Punkt 49, worin das gehärtete Material eine Oberflächenrauheit von unter ca. 0,15 µm nach Durchlaufen eines Abriebwiderstandstests mit einer Zahnbürste aufweist.

[0212] 53. Verfahren von Punkt 49, worin die Schritte a) bis c) sequenziell durchgeführt werden.

[0213] Die folgenden Beispiele sollen den Umfang der Erfindung veranschaulichen, aber nicht einschränken. Sofern nichts anderes angegeben sind alle Teile und Prozentangaben Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

BEISPIELE TESTMETHODEN Bestimmung des durchschnittlichen Durchmessers

[0214] Gehärtetes Dentalmaterial mit einer Dicke von ca. 80 nm wird auf 200 Mesh Kupfergitter mit kohlenstoffstabilisierten Formvar-Substraten (SPI Supplies – Geschäftsbereich von Structure Probe, Inc., West Chester, PA) gelegt. Mit JEOL 200CX (JEOL, Ltd. aus Akishima, Japan, vertrieben von JEOL USA, Inc.) bei 200 kV wird ein Transmissionselektronenmikrograph (TEM) angefertigt. Eine Populationsgröße von ca. 50–100 Teilchen kann gemessen werden und ein durchschnittlicher Durchmesser wird bestimmt.

Test der diametralen Zugfestigkeit (DTS) und der Druckfestigkeit (CS)

[0215] Für alle DTS und CS wurden die ADA („American Dental Association“) Spezifikation Nr. 9 und ADA Spezifikation Nr. 27 von ISO Testverfahren 4049 (1988) befolgt. Für die Bestimmung der Druckfestigkeit („CS“) und der diametralen Zugfestigkeit („DTS“) wurde die Zusammensetzung insbesondere in ein Glasröhrchen mit einem Innendurchmesser von 4 mm gepackt, das Röhrchen wurde mit Kappen mit Silikonkautschukstopfen versehen und bei ca. 0,28 MPa 15 Minuten axial komprimiert, dann 80 Sekunden durch Exposition mit zwei gegenüber angeordneten Visilux 2™ (3M Co, St. Paul, MN) Einheiten lichtgehärtet. Jede Probe wurde dann 90 Sekunden mit einem Dentacolor XS (Kulzer, Inc., Deutschland) bestrahlt. Die gehärteten Proben wurden auf einer Diamantsäge zu zylindrischen Stopfen mit einer Länge von 8 mm für die CS-Messung und einer Länge von 2 mm für die DTS-Messung geschnitten. Die Stopfen wurden 24 Stunden in destilliertem Wasser bei 37°C gelagert. Die CS- und DTS-Werte für jede Zusammensetzung wurden mit einem Instron™ (Instron 4505, Instron Corp., Canton, Massachusetts) gemessen.

[0216] Die Druckfestigkeit (CS) dieser Proben wurde auf einem Instron mit einer 10kN Ladezelle gemessen. Insgesamt wurden 5 Zylinder aus gehärtetem Verbundstoff mit einer Länge von ca. 8 mm und einem Durchmesser von 4 mm hergestellt.

[0217] Die diametrale Zugfestigkeit (DTS) dieser Proben wurde auf einem Instron mit einer 10kN Ladezelle gemessen. Insgesamt wurden 5 Zylinder aus gehärtetem Verbundstoff mit einer Länge von ca. 2 mm und einem Durchmesser von 4 mm hergestellt.

Test der visuellen Opazität und Röntgendurchlässigkeit

[0218] Scheibenförmige Proben des Verbundstoffs mit einer Dicke von 1 mm und einem Durchmesser von 20 mm wurden mit Licht von einer Visilux 2™ (3M Co, St. Paul, MN) 60 Sekunden auf jeder Seite der Scheibe im Abstand von 6 mm ausgehärtet. Die ausgehärteten Verbundproben wurden dann auf visuelle Opazität und Röntgendurchlässigkeit wie folgt untersucht:

Die gehärteten Verbundproben wurden durch Messung der Übertragung von Licht durch die Dicke der Scheibe mit einem MacBeth Transmissionsdensitometer Modell TD-903 mit sichtbarem Lichtfilter von MacBeth (MacBeth, Newburgh, NY) auf direkte Lichttransmission untersucht.

[0219] Für die Untersuchung der Röntgendurchlässigkeit wurde das Verfahren gemäß ISO Testverfahren 4049 (1988) verwendet. Insbesondere wurden die aushärtenden Verbundproben mit einem Gendex GX-770 Dentalröntgengerät (Milwaukee, WI) 0,73 Sekunden mit 7 Milliamp und 70 kV Spitzenspannung in einem Abstand von ca. 400 Millimeter bestrahlt. Das Röntgennegativ wurde mit einem Air Techniques Peri-Pro automa-

tischen Filmprozessor (Hicksville, NY) entwickelt.

Zahnbürsten-Abriebwiderstandstest

[0220] Eine rechteckige 20 × 9 × 3 mm dicke Paste jedes Beispiels wurde mit einem Visilux 2™ (3M Co., St. Paul, MN) 60 Sekunden ausgehärtet und anschließend 90 Sekunden in einer Dentacolor™ XS Lichtbox (Kulzer, Inc., Deutschland) zusätzlich gehärtet.

[0221] Die Vorbereitung der Beispiele für den Zahnbürsten-Abriebwiderstandstest beruhen auf den ASTM Richtlinien E3-95 „Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens“. Die genauen Angaben für jeden Schritt wie in Tabelle A gezeigt wurden so gewählt, dass sie für die Beispiel die beste Endpolitur ergaben. Eine Seite jedes Beispiels wurde mit einem Denton Desk II Cold Sputter/Etch Gerät (Denton Vacuum, Inc., Moorestown, NJ) mit Au/Pd beschichtet (30 Sekunden, 2 Sputter, 30 mA), um ausreichende Adhäsion am Epoxy sicherzustellen. Jedes Beispiel wurde in zylindrische Formen mit einer Tiefe von 31,75 mm × 19,05 mm gelegt. Die Formen wurden mit Buehler's Epoxide™ (Buehler Ltd., Lake Bluff, Il.) gefüllt und 24 Stunden gehärtet. Die Beispiele wurden nach dem folgenden Verfahren poliert, wobei eine Reihe von Schritten wie in Tabelle A gezeigt sequenziell mit einem Buehler ECOMET 4 Polierer mit AUTOMET 2 Polierkopf durchgeführt wurde. Eine flache Testfläche mit Ra-Rauheit von unter 25 nm wurde hergestellt, und der größte akzeptable Ausgangs-Ra-Wert für den Zahnbürsten-Abriebwiderstandstest wurde gemäß den in „Perthometer, Surface Texture Parameters“ (Mahr GMBH, Göttingen, Deutschland, Ausgabe 09/01/99) beschriebenen Verfahren berechnet.

TABELLE A

Polierschritte

Schritt Nr.	Oberfläche	Scheuermittel	Gleitmittel	Kraft (N/Probe)	Plattenrotation	Geschwindigkeit (U/min)	Zeit
1	SiC	120 Körnung	Wasser	22 N/Probe	Vollständig	150	(:20) 2x
2	SiC	320 Körnung	Wasser	22 N/Probe	Vollständig	150	(:20)
3	SiC	600 Körnung	Wasser	22 N/Probe	Vollständig	150	(:20) 2x
4	Polimet*	15 µm Metadi Diamantsusp*	Metadi Fluid-extender*	22 N/Probe	Vollständig	150	(1:30) (1:00)
5	Polimet*	9 µm Metadi Diamantsusp*	Metadi Fluid-extender*	22 N/Probe	Vollständig	150	(2:00) 2x
6	Textmet*	3 µm Metadi Diamantsusp*	Metadi Fluid-extender*	22 N/Probe	Vollständig	150	(2:00) (1:00)
7	Micro-cloth*	Master-polish*	Wasser	9 N/Probe	Vollständig	100	(2:00) (1:30)

* Eingetragenes Warenzeichen von Buehler, LTD

[0222] Die Oberfläche jedes Beispiels wurde mit Isopropyl gereinigt und ca. 60 Sekunden zwischen jeden Schritt in einen Ultraschallreiniger gestellt, um eine Kontamination zu vermeiden.

[0223] Die untere Hälfte jedes rechteckigen polierten Beispiels wurde mit Band abgedeckt, um eine „nur polierte“ Oberfläche als Referenz- oder Kontrollfläche herzustellen. Die freigelegte ausgehärtete Oberfläche wurde mit einer ORAL B™ 35 weichen geraden Zahnbürste (Oral B Laboratories, Belmont, CA) unter einer Belastung von 5N Kraft bei einer Frequenz von 150 Zyklen/Min (2,5z) gebürstet. Die ausgehärtete Oberfläche und die Zahnbürste wurden in einer Aufschlämmung von 50/50 (w/w) CREST™ Regular Flavor (Proctor & Gamble, Cincinnati, OH) Zahnpasta/destilliertem Wasser während des Bürstvorgangs eingetaucht. Das Bürsten jeder Probe wurde nach 5000 Zyklen gestoppt. Nach dem Bürsten mit der Zahnbürste wurde die „polierte und gebürstete“ Oberfläche mit Wasser gespült und das Band wurde entfernt. Die rechteckige Probe wurde getrocknet.

[0224] Die Rauheitsmessungen für jede „nur polierte“ und „polierte und gebürstete“ Probe wurden mit einem WYKO RST PLUS Oberflächenprofilierungssystem (WYKO Corporation, Tucson, Arizona) durchgeführt. Ein 50X/-0,55 NA Objektiv und eine 0,5 Transferlinse wurden zur Darstellung der Proben verwendet. Die Daten wurden gemäß den Anweisungen in der Bedienungsanleitung des WYKO RST PLUS mit dem VSI oder Vertikalen Scanning-Interferometrie-Modus unter folgenden Instrumentenbedingungen aufgezeichnet: Modulationsschwelle 1%, 0,636 Mikro pro Pixel, 368 × 238 Pixel und Standard-Scan-Geschwindigkeit.

[0225] Die Rauheit, Ra (DIN und ISO 4287 Standard Ra) wurde nach dem im „Perthometer, Surface Texture Parameters“ (Mahr GmbH, Göttingen, Deutschland, Ausgabe 09/01/99) beschriebenen Verfahren mit der Software Vision (WYKO Corp., Tucson, Arizona) berechnet. Die „Zylinder“ und „Neigung“ Korrektur wurden in der Software berechnet. Die Ra-Zahl wurde aus einem „Bereich“ oder Bild mit einer Größe von 174 µm × 234 µm berechnet. Ein durchschnittlicher Ra-Wert wurde an fünf Bereichen für „polierte und gebürstete“ und für „nur polierte“ Bereiche gesammelt. Der durchschnittliche Ra-Gesamtwert für eine „nur polierte“ Fläche eines Beispiels lag bei maximal 25 nm.

Kristallinitätsindexverfahren – mit Bezug auf 55119USA8A (Äquivalent: WO 01/30306)

[0226] Mit diesem Test wurde auf Vorliegen der amorphen Phase in einem bevorzugten Cluster von Nichtschwermetall- und Schwermetalloxidteilchen untersucht. Die Teilchengröße des Phasenstandards (Zirkoniumoxid, mit Calcium stabilisiert, Z-1083 Chargennummer 173077-A-1, CERAC Inc., Milwaukee, WI.) wurde durch Kugelfräsen und/oder Handschleifen mit einem Borcarbid-Mörser und Stößel durch ein 325 Maschen-Sieb verringert. Einzelne Gemische wurden hergestellt. Sie enthielten 0,400 g Probe und 0,100 g Massenstandard, wobei ein in die Proben eingearbeitetes Material auf seinen Kristallinitätsindex untersucht wurde, um die Röntgenintensitätswerte auf Basis der in einer Probe vorliegenden Materialmenge zu standardisieren. Als Massenstandard wurde Wolframmetallpulver (<3 µm) verwendet. Mischungen der Proben wurde mit einem Achatmörser und -stößel unter Ethanol gemischt und unter fließendem Stickstoff getrocknet. Ein ähnliches Gemisch aus dem Phasenstandard wurde ebenfalls hergestellt und diente als Referenz für den Kristallinitätsindex. Die getrockneten Gemische wurde mit einem Spatel und einer feinen Bürste aus dem Mörser entfernt und in einzelne Probenbehälter überführt. Teile jeder Probe wurde als Ethanolauflösungen auf Probenhaltern mit bündig montierten Glaseinsätzen hergestellt. Von jeder Probe und jeder Phasenstandardmischung wurden mit einem vertikalen Bragg-Bretano Diffraktometer (von Philips Electronic Instruments, Mahwah, NJ) mit Kupfer-K α -Strahlung, variablem Einfallsschlitz, festem Ausgangsschlitz, Graphitbeugungsstrahl-Monochromator und proportionalem Zähler für die gestreute Strahlung mehrere Röntgenbeugungsaufnahmen angefertigt. Die Aufnahmen erfolgten von 25–55 Grad (2 θ) mit einer Schrittgröße von 0,04 Grad. Eine Verweilzeit von 4 Sekunden wurde für das Standardgemisch verwendet, während für die Probengemische eine Verweilzeit von 20 Sekunden gewählt wurde, um die Zählstatistik zu verbessern. Mindestens 10 Aufnahmen sollten angefertigt werden. Der Röntgengenerator (Spellman High Voltage Electronics Corporation, Hauppauge, NY) wurde mit einer Einstellung von 40 kV und 20 mA betrieben. Die Peakbereiche für die beobachteten Diffraktionsmaxima aufgrund der Zirkoniumdioxid- und Wolframphasen wurden durch Profilanpassung der beobachteten Diffraktionspitzen innerhalb eines Streuwinkelbereichs von 25–55 Grad (2 θ) gemessen. Die folgenden Peakbereiche wurde je nach anwesender Zirkoniumdioxidphase untersucht:

Kubisch	(1 1 1), (2 0 0) und (2 2 0)
Tetragonal	(1 01), (0 0 2)/(1 1 0) und (1 1 2)/(2 0 0)
Monoklinisch	(-1 1 1), (1 1 1), (0 0 2), (0 2 0) und (2 0 0)

[0227] Die Röntgenstreuung des internen Massenstandards wurde durch Messung des kubischen Wolfram

(1 1 0) Peakbereichs untersucht. Ein Pearson VII Peakformmodell und ein lineares Hintergrundmodell wurden in allen Fällen verwendet. Die Profilanpassung erfolgte durch Verwendung der Möglichkeiten der JADE (Version 3.1, Materials Data Inc., Livermore, CA) Diffraktionssoftware. Die Peakbereiche der oben beschriebenen Zirkoniumdioxidspitzen wurde summiert, um einen Gesamtwert für die Streuungsintensität von Zirkoniumdioxid [(Zirkoniumdioxidbereich)_{Probe}] für jede Probe und den Standard [(Zirkoniumdioxidbereich)_{Standard}] zu erhalten. Diese Gesamtwerte für die Streuungsintensität von Zirkoniumdioxid wurde durch die jeweiligen kubischen Peakbereiche für Wolfram (1 1 0) dividiert, um den Quotienten (R_{Probe}) für jede Probe und den Phasenstandard (R_{Standard}) zu erhalten. Das arithmetische Mittel für R_{Probe} und R_{Standard} wurde mit den Einzelwerten aus den mehrfachen Durchläufen der Probe bzw. des Standards berechnet. Der Kristallinitätsindex (X_c) für jede Probe wurde als Verhältnis von $R_{\text{Probe (Mittelwert)}}$ zu $R_{\text{Standard (Mittelwert)}}$ berechnet.

$$R_{\text{Probe (i)}} = [(\text{Gesamtzirkoniumdioxidbereich})_{\text{Probe}}] / [(\text{Wolframbereich})_{\text{Probe}}]$$

$$R_{\text{Standard (i)}} = [(\text{Gesamtzirkoniumdioxidbereich})_{\text{Standard}}] / [(\text{Wolframbereich})_{\text{Standard}}]$$

$$R_{\text{Probe (Mittelwert)}} = (\sum R_{\text{Probe (i)}}) / N_{\text{Probe}}, \text{ wo } N_{\text{Probe}} = \text{Anzahl Probenscans}$$

$$R_{\text{Standard (Mittelwert)}} = (\sum R_{\text{Standard (i)}}) / N_{\text{Standard}}, \text{ wo } N_{\text{Standard}} = \text{Anzahl Standardscans}$$

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

Kristalliteilchengröße und Kristallforminhalt

[0228] Die Teilchengröße der getrockneten Zirkoniumdioxidprobe aus US-Patent Nr. 6.376.590 wurde durch Handreiben mit einem Achatmörser und -stößel verringert. Mit einem Spatel wurde eine großzügige Menge der Probe auf einen Glasmikroskopträger aufgebracht, auf dem ein Teil des doppelt beschichteten Klebebands geklebt worden war, und in den Klebstoff des Klebebands gedrückt, indem die Probe mit der Spatelklinge gegen das Band gedrückt wurde. Überschüssige Probe wurde durch Abkratzen des Probenbereichs mit dem Rand der Spatelklinge entfernt, so dass eine dünne Schicht von Teilchen auf dem Klebstoff klebte. Nach dem Abkratzen lose anhaftendes Material wurde entfernt, indem der Mikroskopträger kräftig gegen eine harte Fläche geschlagen wurde. Analog wurde Korund (Linde 1,0 µm Aluminiumoxid-Polierpulver, Chargennummer C062, Union Carbide, Indianapolis, IN) hergestellt und zur Kalibrierung des Diffraktometers auf instrumentale Verbreiterung verwendet.

[0229] Mit einem Diffraktometer mit Kupfer-Kα-Strahlung und Inel CPS120 (Inel Inc., Stratham, NH) positionsempfindlichen Detektorregister für gestreute Strahlung wurden Röntgenbeugungsaufnahmen angefertigt. Der Detektor weist eine nominale Winkelauflösung von 0,03 Grad (2θ) und empfing Streudaten von 0 bis 115 Grad (2θ). Der Röntgengenerator wurde mit einer Einstellung von 40 kV und 10 mA und festen Einfallssstrahlschlitzen betrieben. Die Daten wurden 60 Minuten bei einem festen Einfallswinkel von 6 Grad gesammelt. Datensammlungen für den Korundstandard erfolgten an drei separaten Bereichen mehrerer einzelner Korundpräparate. Die Daten wurden an drei separaten Bereichen des Dünnschichtprobenpräparats gesammelt.

[0230] Die beobachteten Diffraktionsspitzen wurden durch Vergleich mit den Referenzdiffraktionsmustern in der ICDD Pulver-Diffraktions-Datenbank (Sets 1–47, International Center for Diffraction Data, Newton Square, PA) identifiziert und kubischen/tetragonalen (C/T) oder monoklinischen (M) Formen von Zirkoniumdioxid zugeteilt. Die Mengen jeder Zirkoniumdioxidform wurden auf einer relativen Basis untersucht und die Zirkoniumdioxidform mit der intensivsten Diffraktionsspitze wurde der relative Intensitätswert 100 zugewiesen. Die stärkste Linie jeder der verbleibenden kristallinen Zirkoniumdioxidformen wurde relativ zur intensivsten Linie skaliert und erhielt einen Wert zwischen 1 und 100.

[0231] Peakbreiten für die beobachteten Diffraktionsmaxima von Korund wurden durch Profilanpassung gemessen. Die Beziehung zwischen den mittleren Korund-Peakbreiten und der Korund-Peakposition (2θ) wurde durch Anpassung eines Polynoms an diesen Daten bestimmt, um eine kontinuierliche Funktion zur Bewertung der instrumentalen Breite bei einer beliebigen Peakposition innerhalb des Korund-Testbereichs zu erzeugen. Die Peakbreiten für die beobachteten Diffraktionsmaxima von Zirkoniumdioxid wurden durch Profilanpassung der beobachteten Diffraktionsspitzen gemessen. Die folgenden Peakbreiten wurden je nach gefundener Zirkoniumdioxidphase bewertet:

Kubisch/tetragonal (C/T)

(1 1 1)

Monoklinisch (M)

(-1 1 1) und (1 1 1)

[0232] Die Peakbreiten wurden als die volle Peakbreite bei halbem Maximum (FWHM) mit Gradeinheiten nach einem Pearson VII Peakformmodell mit $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Wellenlängenkomponenten und linearem Hintergrundmodell gefunden. Die Profilanpassung erfolgte durch Verwendung der Möglichkeiten der JADE (Version 3.1, Materials Data Inc., Livermore, CA) Diffraktionssoftware. Die Peakbreiten der Proben wurden für die drei

separaten Datensammlungen desselben Dünnschichtprobenpräparats untersucht.

[0233] Die Probenpeaks wurden auf instrumentale Verbreiterung durch Interpolation der instrumentalen Breitenwerte von der Korund-Instrumentenkalibrierung und den korrigierten Peakbreiten, umgewandelt in Radian-teneinheiten, untersucht. Die korrigierte Peakbreite der Probe (β) wurde zur Untersuchung der primären Kristallgröße (Kristallit) mit der Scherrer Formel verwendet. Das arithmetische Mittel der kubischen/tetragonalen (C/T) und monoklinischen Phasen (M) wurde berechnet.

β = (berechnete FWHM – instrumentale Breite) (umgerechnet in Radiant)

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

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

λ = Wellenlänge (1,540598 Å);

β = berechnete Peakbreite nach Korrektur um instrumentale Verbreiterung (in Radiant); und

θ = $\frac{1}{2}$ der Peakposition (Streuwinkel).

Kubische/tetragonale mittlere Kristallitgröße = $[D(1\ 1\ 1)_{\text{Bereich 1}} + D(1\ 1\ 1)_{\text{Bereich 2}} + D(1\ 1\ 1)_{\text{Bereich 3}}] / 3$

Monoklinische mittlere Kristallitgröße = $[D(-1\ 1\ 1)_{\text{Bereich 1}} + D(-1\ 1\ 1)_{\text{Bereich 2}} + D(-1\ 1\ 1)_{\text{Bereich 3}}] / -3 + [D(1\ 1\ 1)_{\text{Bereich 1}} + D(1\ 1\ 1)_{\text{Bereich 2}} + D(1\ 1\ 1)_{\text{Bereich 3}}] / 6$

[0234] Die Kristallitgröße wird im folgenden Format angegeben:

(C/T Kristallitgröße)(Teile C/T) + (M Kristallitgröße)(Teile M)

Gewichtetes Mittel = $[(\% \text{ C/T})(\text{C/T Größe}) + (\% \text{ M})(\text{M Größe})] / 100$

Wo: %C/T = prozentuale Kristallinität durch den kubischen und tetragonalen Kristallitgehalt des ZrO_2 -Sols;

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

%M = prozentuale Kristallinität durch den monoklinischen Kristallitgehalt des ZrO_2 -Sols; und

M Größe = Größe der monoklinischen Kristallite.

Kristallinitätsindex – mit Bezug auf US-Patent Nr. 6.376.590

[0235] Die Teilchengröße des Phasenstandards (Zirkoniumoxid, mit Calcium stabilisiert, Z-1083 Chargen-nummer 173077-A-1, CERAC Inc., Milwaukee, WI.) wurde durch Kugelfräsen und/oder Handschleifen mit einem Borcarbid-Mörser und Stößel durch ein 325 Maschen-Sieb verringert. Einzelne Gemische wurden herge-stellt. Sie enthielten 0,400 g Probe und 0,100 g Massenstandard, wobei ein in die Proben eingearbeitetes Ma-terial auf seinen Kristallinitätsindex untersucht wurde, um die Röntgenintensitätswerte auf Basis der in einer Probe vorliegenden Materialmenge zu standardisieren. Als Massestandard wurde Wolframmetallpulver (<3 μm) verwendet. Mischungen der Proben wurde mit einem Achatmörser und -stößel unter Ethanol gemischt und unter fließendem Stickstoff getrocknet. Ein ähnliches Gemisch aus dem Phasenstandard wurde ebenfalls her-gestellt und diente als Referenz für den Kristallinitätsindex. Die getrockneten Gemische wurden mit einem Spa-tel und einer feinen Bürste aus dem Mörser entfernt und anschließend in einzelne Probenbehälter überführt. Teile jeder Probe wurden als Ethanolauflümmungen auf Probenhaltern mit bündig montierten Glaseinsät-zen hergestellt. Von jeder Probe und jeder Phasenstandardmischung wurden mit einem vertikalen Bragg-Bre-tano Diffraktometer (von Philips Electronic Instruments, Mahwah, NJ) mit Kupfer-K α -Strahlung, variablem Ein-fallsschlitz, festem Ausgangsschlitz, Graphitbeugungsstrahl-Monochromator und proportionalem Zähler für die gestreute Strahlung mehrere Röntgenbeugungsaufnahmen (mindestens 10 Aufnahmen für Probe und Stan-dard) angefertigt. Die Aufnahmen erfolgten von 25–55 Grad (2 θ) mit einer Schrittgröße von 0,04 Grad. Eine Verweilzeit von 8 Sekunden wurde für das Standardgemisch verwendet, während für die Probengemische eine Verweilzeit von 20 Sekunden gewählt wurde, um die Zählstatistik zu verbessern. Der Röntgengenerator (Spell-man High Voltage Electronics Corporation, Hauppauge, NY) wurde mit einer Einstellung von 40 kV und 20 mA betrieben. Die Peakbereiche für die beobachteten Diffraktionsmaxima aufgrund der Zirkoniumdioxid- und Wolf-ramphasen wurden durch Profilanpassung der beobachteten Diffraktionsspitzen innerhalb eines Streuwinkel-bereichs von 25–55 Grad (2 θ) gemessen. Die folgenden Peakbereiche wurde je nach anwesender Zirkonium-dioxidphase untersucht:

Kubisch (C)	(1 1 1), (2 0 0) und (2 2 0)
Tetragonal (T)	(1 01), (0 0 2)/(1 1 0) und (1 1 2)/-(200)
Monoklinisch (M)	(-1 1 1), (1 1 1), (0 0 2), (0 2 0) und (2 0 0)

[0236] Die Röntgenstreuung des internen Massenstandards wurde durch Messung des kubischen Wolfram (1 1 0) Peakbereichs untersucht. Ein Pearson VII Peakformmodell und ein lineares Hintergrundmodell wurden in allen Fällen verwendet. Die Profilanpassung erfolgte durch Verwendung der Möglichkeiten der JADE (Ver-sion 3.1, Materials Data Inc., Livermore, CA) Diffraktionssoftware. Die Peakbereiche der oben beschriebenen Zirkoniumdioxidspitzen wurde summiert, um einen Gesamtwert für die Streuungsintensität von Zirkoniumdio-

xid [(Zirkoniumdioxidbereich)_{probe}] für jede Probe und den Standard [(Zirkoniumdioxidbereich)_{Standard}] zu erhalten. Diese Gesamtwerte für die Streuungsintensität von Zirkoniumdioxid wurde durch die jeweiligen kubischen Peakbereiche für Wolfram (1 1 0) dividiert, um den Quotienten (R_{Probe}) für jede Probe und den Phasenstandard (R_{Standard}) zu erhalten. Das arithmetische Mittel für R_{Probe} und R_{Standard} wurde mit den Einzelwerten aus den mehrfachen Durchläufen der Probe bzw. des Standards berechnet. Der Kristallinitätsindex (X_c) für jede Probe wurde als Verhältnis von

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

$$R_{\text{Standard (i)}} = [(\text{Gesamtzirkoniumdioxidbereich})_{\text{Standard}}] / [(\text{Wolframbereich})_{\text{Standard}}]$$

$$R_{\text{Probe (Mittelwert)}} = (\sum R_{\text{Probe (i)}}) / N_{\text{Probe}}, \text{ wo } N_{\text{Probe}} = \text{Anzahl Probenscans}$$

$$R_{\text{Standard (Mittelwert)}} = (\sum R_{\text{Standard (i)}}) / N_{\text{Standard}}, \text{ wo } N_{\text{Standard}} = \text{Anzahl Standardscans}$$

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

Photonenkorrelationsspektroskopie

[0237] Mit diesem Test wurde die Teilchengröße geeigneter Schwermetalloxide in einem Sol bestimmt. Der gewichtsgemittelte durchschnittliche Teilchendurchmesser der Zirkondioxidteilchen wurde durch Photonenkorrelationspektroskopie mit einem Coulter N4 Submikron-Teilchenmesser (von Coulter Corporation, Miami FL) bestimmt. Verdünnte Zirkondioxid-Sol-Proben wurden durch ein 0,45 µm-Filter mit durch eine Spritze aufgebrachtem Druck in eine Glasküvette gefiltert. Das Restvolumen der Küvette wurde mit Wasser aufgefüllt, abgedeckt und wiederholt umgeschwenkt, um Luftbläschen zu entfernen. Die Küvette wurde zur Entfernung von Fingerabdrücken und Staub vor Messung abgewischt. Die Lichtstreuungsintensität wurde gemessen, um sicherzustellen, dass eine angemessene Solkonzentration entnommen wurde. Wenn die Intensität zu hoch war, wurde ein Teil des Inhalts der Küvette entfernt und der restliche Inhalt wurde mit Wasser verdünnt. Wenn die Intensität zu gering war, wurden mehrere Tropfen gefiltertes Sol der Probe hinzugefügt und die Lösung wurde durch wiederholtes Umschwenken der Küvette gemischt. Vor Beginn der Datenerfassung wurde die Temperatur der Probenkammer 5 Minuten auf 25°C gebracht. Die gelieferte Software wurde zur Durchführung einer SDP Analyse (1,0 nm – 1000 nm) mit einem Winkel von 90° verwendet. Die Analyse erfolgte mit 25 Datenbins. Die folgenden Werte wurden bei den Berechnungen verwendet: Brechungsindex von Wasser = 1,333, Viskosität von Wasser 0,890 cP und Brechungsindex für Zirkoniumdioxidteilchen = 1,9. Die Datenerfassung begann sofort und dauerte 3:20 Minuten. Die angegebene PCS Zahl ist der mittlere Durchmesser nach der Gewichtsanalyse aus diesem Verfahren.

ABKÜRZUNGEN/DEFINITIONEN

Name	Beschreibung	Anbieter
BISEMA6	Ethoxyliertes (6 Mol Ethylenoxid) Bisphenol-A-Dimethacrylat	Sartomer CD541, Sartomer (Exton, PA)
UDMA	Diurethandimethacrylat, CAS Nr. 41137-60-4, im Handel unter der Bezeichnung Rohamere 6661-0 erhältlich	Rohm Tech., Inc. (Malden, MA)
BisGMA	2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propan	
TEGDMA	Triethylenglykoldimethacrylat	
CPQ	Campherchinon	
DPI PF6	Diphenyliodonium-Hexafluorophosphat	
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)
Tinuvin-P	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol	Ciba Specialty Chemicals Inc.

			(Basel, Schweiz)
TFAA		Trifluoressigsäure	
MEEAA		2-[2-(2-Methoxy)ethoxy]ethoxyessigsäure	
MA		Methacrylsäure	
AA		Acrylsäure	
AAEM		2-(Acetoacetoxy)ethylmethacrylat	Eastman Chemical (Kingsport TN)
1-Vinylimidazol			
2-(Dimethylamin)ethylmethacrylat			

Name	Beschreibung	Anbieter
A174	Gammamethacryloxypropyltrimethoxysilan	Witco Osi Specialties (Danbury, CT)
A1230	Nicht-ionisches Silan	Witco Osi Specialties (Danbury, CT)
Nalco 2327	Mit Ammoniumhydroxid stabilisiertes kolloidales Kieselsäure-Sol mit einem pH von ca. 9,3 und einem nominalen Teilchendurchmesser von 20 nm. Der Feststoffgehalt liegt bei ca. 40%	Nalco (Naperville, IL)
Nalco 2329	Mit Natriumhydroxid stabilisiertes kolloidales Kieselsäure-Sol mit einem pH von ca. 8-9 und einem nominalen Teilchendurchmesser von 7,5 nm. Der Feststoffgehalt liegt bei ca. 40%	Nalco (Naperville, IL)
Nyacol Zr (Acetat)	Mit wässrigem Acetat stabilisiertes ZrO ₂ -Sol mit einer durchschnittlichen	PQ Corp. (Ashland,

	primären Teilchengröße von 5-10 nm	MA)
Nyacol Zr 20/10	Wässriges ZrO ₂ -Sol mit 20 Gew.-% und 5-10 nm ZrO ₂ -Teilchen	PQ Corp. (Ashland, MA)
Nyacol SN15-CG	Wässriges 15 Gew.-% kolloidales SnO ₂ 10-15 nm Teilchen mit einem Ammonium-Gegenion	PQ Corp. (Ashland, MA)
Silux Plus	Silux Plus™ anteriores Restaurationsmittel, 3M™	3M Co. (St. Paul, MN)
Z100	Z100™ Restaurationsmittel, 3M™	3M Co. (St. Paul, MN)
Methoxypropanol	Methoxy-2-propanol	
Scotchbond	Scotchbond™ Dentales Mehrzweck-Klebesystem, 3M™	3M Co. (St. Paul, MN)
Zirkondioxid Sol I	US-Patent Nr. 5.037.579, wässriges Sol mit 33% ZrO ₂	
Zirkondioxid Sol II	Kubisches oder tetragonales Zr	

BEISPIELE

Harz A

Bestandteil	GEWICHTSTEILE
BisGMA	48.70
TEGDMA	48.69
EDMAB	1.00
CPQ	0.17
Tinuvin-P	1.00
DPIHFP	0.6

Harz B

Bestandteil	GEWICHTSTEILE
BisGMA	48.58
TEGDMA	49.57
EDMAB	0.6
CPQ	0.25
Tinuvin-P	0.98

Harz C

Bestandteil	GEWICHTSTEILE
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

Herstellungsbeispiele

Herstellungsbeispiel 1

Synthese von 2-Hydroxymethyl-2-C(N-methacryloylethyl)carbamoylmethyl]propionsäure (PAMA)

[0238] Der Reaktor wurde zunächst mit einer überschüssigen Menge an 2,2-bis(Hydroxymethyl)propionsäure (BHMPA) (139,94 g, 1,043 Mol), 2,6-di-tert.-Butyl-4-methylphenol (0,2322 g, 1,054 mmol), Triphenylantimon (0,1891 g, 0,536 mmol) und Dibutylzinnlaurat (0,6801 g, 1,077 mmol) beschickt. Das Ausgangsmaterial BHMPA war in THF bei Raumtemperatur nur leicht löslich. Isocyanoethylmethacrylat (IEM) wurde allmählich tropfenweise (80,94 g, 0,522 Mol) zum oben genannten Gemisch gegeben. Die Reaktion wurde unter ständigem Rühren 24 Stunden bei 60°C durchgeführt. Am Ende der Reaktion hatte sich der größte Teil des nicht reagierten BHMPA nach dem Abkühlen der Lösung als weißes festes Pulver abgesetzt. Nicht reagiertes BHMPA wurde durch Vakuumfiltration abgefiltert und das Lösungsmittel wurde abgestreift. Das gewonnene BHMPA kann für zukünftige Reaktionen verwendet werden.

[0239] Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt aufgrund von langsamer Ausfällung des restlichen BHMPA leicht trübe. Es wurde ausreichend Diethylether hinzugefügt, um das Produkt zu lösen, und die Lösung wurde anschließend ungestört über Nacht (ca. 18 Stunden) stehen gelassen, um den größten Teil des restlichen BHMPA in Lösung auszufällen. Das weiße Präzipitat wurde mittels Vakuumfiltration abgefiltert und Diethylether wurde abgestreift. Das Restprodukt, 2-Hydroxymethyl-2-[(N-methacryloxyethyl)carbamoylmethyl]-propionsäure (PAMA) war eine farblose fließfähige Flüssigkeit. Die Reinheit von PAMA im Endprodukt betrug ca. 80% (molares Verhältnis), wobei 2,2-di(N-Methacryloxyethylcarbamoylmethyl)propionsäure (PDMA) das Hauptnebenprodukt (ca. 17%) war und kleine Menge an Rest-BHMPA (ca. 3%) vorlagen.

Herstellungsbeispiel 2

Synthese von Mono(methacryloxypolyethylenglykol)succinat

[0240] Polyethylenglykolmethacrylat (16,00 g) und Succinsäureanhydrid (4,15 g) wurden in einen 1-Liter-Becher gefüllt und unter Schütteln bei 80°C erhitzt. Die Reaktion wurde nach 24 h gestoppt und eine klare, leicht viskose Flüssigkeit wurde erhalten. IR-Spektroskopie bestätigte die Reaktion des Anhydrids. Die Verbindung erhielt die Bezeichnung Mono(methacryloxypolyethylenglykol)succinat. Sie hatte die folgende Struktur:



Wo $n = 6-8$.

Füllstoff A

[0241] Behandelte pyrogene Kieselsäure OX-50 (Degussa) wurde wie folgt hergestellt: eine Lösung von 3312 g MeOH und 720 g entionisiertem Wasser wurde 1 Minute vorgemischt. Eisessig, 1024 g, wurde langsam in das Wasser gegeben, gefolgt von 4968 g A-174 Silan. Die obige Lösung wurde 1 Stunde gemischt. Am Ende des Hydrolyseschritts 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 ca. 40 Minuten gemischt und der behandelte Füllstoff wurde sofort in Trocknungsschalen geleert und 3,75 Stunden bei 67°C und dann 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) gefiltert.

Füllstoff B

[0242] Füllstoff B wurde durch Vermischen von 14,95 g MEEAA und 210 g Zirkoniumdioxid-Sol aus US-Patent Nr. 5037579 hergestellt. Gründliches Mischen für zwei Minuten ergab ein homogenes Gemisch. Eine Lösung von 24,36 g Herstellungsbeispiel 1 in 25 g Ethanol wurde dem Becher hinzugefügt. Der Inhalt wurde mit einem Magnetrührbalken 60 Minuten gründlich gemischt und dann mit einem Buchi Sprühtrockner (Buchi/Brinkmann Mini-Sprühtrockner Modell 190, Brinkmann Instruments, Inc., Westbury, New York) bei einer Eingangstemperatur von 200°C und einer Ausgangstemperatur von 85–100°C sprühgetrocknet.

Füllstoff C

[0243] Füllstoff C wurde durch Vermischen von 250 g Nyacol Zr(Acetat), 25,8 g Methacrylsäure und 53,4 g MEEAA hergestellt. Das Sol wurde ca. 1 Stunde gründlich gemischt, um ein homogenes Gemisch zu erhalten. Das resultierende Gemisch wurde auf einem Buchi Sprühtrockner bei 200°C Eingangstemperatur und 85–100°C Ausgangstemperatur sprühgetrocknet.

Füllstoff D

[0244] Füllstoff D wurde aus Nyacol Zr 20/10, einem wässrigen ZrO₂-Sol mit 20 Gew.-% ZrO₂-Teilchen von 5–10 nm hergestellt. Die Lösung wurde auf einem Buchi Sprühtrockner bei 200°C Eingangstemperatur und 85–100°C Ausgangstemperatur sprühgetrocknet.

Füllstoff E

[0245] Füllstoff E wurde durch Vermischen einer Portion von 7 g OX50 und 80 g Wasser mit 20 g Nyacol SN15-CG hergestellt. Der pH des Gemisches wurde mit TFAA auf 3,3 eingestellt. Zwei Gramm A174 wurden dem Gemisch dann hinzugefügt. Nach 60-minütigem Mischen mit einem Magnetbalkenrührer wurde die Lösung auf einem Buchi Sprühtrockner bei 200°C Eingangstemperatur und 85–100°C Ausgangstemperatur sprühgetrocknet.

Füllstoff F

[0246] Füllstoff F wurde durch gründliches Vermischen von 250 g Nalco 2329, 281,0 g Methoxy-2-propanol und 3,72 g A174 hergestellt. Nalco 2329 wurde in einen 2-Liter-Becher eingewogen. Alkohol und Silan wurden in einen 1-Liter-Becher eingewogen und vermischt. Die Alkohollösung wurde unter Umschwenken (1–2 Min) langsam dem Silika-Sol hinzugefügt. Das resultierende Gemisch wurde 16 h bei 80°C umgesetzt, um ein modifiziertes Kieselsäuresol zu erhalten. Dem modifizierten Kieselsäuresol wurde 1 kg Wasser hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde auf einem Buchi Sprühtrockner bei 200°C Eingangstemperatur und 85–100°C Ausgangstemperatur sprühgetrocknet.

Beispiel 1

[0247] Material A–E wurde durch gründliches Vermischen der in Tabelle 1 aufgeführten Bestandteile hergestellt. Die Materialien wurden dann gehärtet und ihre mechanischen und optischen Eigenschaften wurden mit den oben beschriebenen Verfahren zur Messung von Röntgengichte, Visueller Opazität (VO), Druckfestigkeit (CS) und Diametraler Zugfestigkeit (DTS) untersucht.

Tabelle 1

Endgültige Zusammensetzung der Materialien

Materia l A-E	Harz (Gewichtsteile)	Füllstoff B (Gewichtsteile)	Füllstoff A (Gewichtsteile)
1A	40.00	13.75	46.25
1B	40.00	18.00	42.00
1C	40.00	22.25	37.75
1D	49.48	15.16	35.36
1E	30.52	20.84	48.64

[0248] Die Eigenschaften der gehärteten Materialien aus Beispiel 1–5 wurden gemessen und sind in Tabelle 2 zusammen mit den Eigenschaften von Silux Plus, einem Handelsprodukt, aufgeführt.

[0249]

Tabelle 2

Eigenschaften der Materialien aus Beispiel 1

Beispiele	DTS (MPa)	CS (MPa)	Visuelle Opazität	Röntgendichte
Silux Plus zum Vergleich	49.52	358.12	0.35	0.26
1A	67.46	417.19	0.37	0.77
1B	63.41	444.42	0.40	0.89
1C	57.87	413.28	0.40	1.00
1D	62.10	430.48	0.42	0.78
1E	58.11	422.54	0.39	1.13

[0250] Die Druckfestigkeit und diametrale Zugfestigkeit der gehärteten Nanomer-Materialien waren höher als die von Silux Plus. Im Gegensatz zu Silux Plus zeigten die Beispiele Röntgendichte. Die Werte für die visuelle Opazität (VO) waren für dental Restaurierungsmittel akzeptabel.

Beispiel 2

[0251] Ein Material wurde durch gründliches Vermischen von 25 Gewichtsteilen Harz C, 25 Gewichtsteilen Füllstoff C und 50 Gewichtsteilen Füllstoff A hergestellt. Das Material wurde gehärtet und seine mechanischen und optischen Eigenschaften wurden mit den oben beschriebenen Verfahren zur Messung von Röntgendichte und diametraler Zugfestigkeit (DTS) untersucht. Die Röntgendichte des Dentalmaterials betrug 1,0, im Vergleich mit 0,26 für das handelsüblich Silux Plus. Die diametrale Zugfestigkeit von Beispiel 6 (49,32 MPa) war nicht eingeschränkt (Silux Plus 49,52 MPa).

Beispiel 3

[0252] Ein Material wurde gründliches Vermischen von 33,3 Gewichtsteilen Harz C, 23,3 Gewichtsteilen Füllstoff B und 43,3 Gewichtsteilen Füllstoff A hergestellt. Das Material wurde gehärtet und seine mechanischen

und optischen Eigenschaften wurden mit den oben beschriebenen Verfahren zur Messung von Röntgendichte, visueller Opazität (VO), Druckfestigkeit (CS) und diametraler Zugfestigkeit (DTS) untersucht.

Tabelle 3

Eigenschaft	Beispiel 3	Silux Plus
DTS (MPa)	63.60	49.52
CS (MPa)	407.88	358.12
Röntgendichte	1.15	0.26
Visuelle Opazität	0,39	0.35

[0253] Die ersten drei Eigenschaften, DTS, CS und Röntgendichte, wurden durch Hinzufügen von Zirkoniumdioxidteilchen in Nanogröße ohne Beeinträchtigung der visuellen Opazität im Vergleich mit Silux Plus verbessert.

Beispiel 4

(Referenzbeispiel)

[0254] Zum Nachweis des Röntgendichteeffekts von Nanogrößen-Zirkoniumdioxid auf einem Dentalverbundstoff wurden verschiedene Mengen von Füllstoff D, der 61,2% ZrO_2 nach dem Sprühtrocknen enthielt, zu Harz auf Gewichtsprozentbasis hinzugefügt. Die Materialien 4A–4I wurden gehärtet und ihre röntgengedichten Eigenschaften wurden gemäß den oben beschriebenen Verfahren untersucht.

[0255] Wie in Tabelle 4 zu sehen zeigte das Harz ohne ZrO_2 eine Röntgendichte von 0,108 mm Al; mit 75% Füllstoff D betrug die Röntgendichte des Verbundstoffs 4,5 mm Al.

Tabelle 4

Beispiel 4	Gewichts-% von Füllstoff D	Gewichts-% von Harz A	Röntgendichte (mm Al)
4A	0	100	0,108
4B	10	90	0,217
4C	20	80	0,5
4D	30	70	0,766
4E	40	60	1,166
4F	50	50	2
4G	60	40	2,5
4H	70	30	4
4I	75	25	4,5

Beispiel 5

[0256] 7,5 Gramm Füllstoff in Füllstoff E wurden gründlich mit 2,5 Gramm Harz B vermischt. Das resultierende Material war sehr durchscheinend. Das Material wurde nach dem oben beschriebenen DTS-Verfahren gehärtet und der Dentalverbundstoff wurde opaker und hellblau. Die blaue Farbe verschwand nach einigen Tagen von dem gehärteten Material.

Beispiel 6

[0257] Ein modifiziertes Silikasil wurde durch Hinzufügen von 400,1 g Nalco 2329 (160 g SiO₂), 449,9 g Methoxy-2-Propanol, 4,72 g A174 und 1,18 g A1230 hergestellt. Nalco 2329 wurde in einen 2-Liter-Becher eingewogen. Alkohol und Silan wurden in einen 1-Liter-Becher eingewogen und vermischt. Die Alkohollösung wurde unter Umschwenken (1–2 Min) langsam dem Silika-Sol hinzugefügt. Das resultierende Gemisch wurde 16 h bei 80°C umgesetzt, um ein modifiziertes Kieselsäuresol zu erhalten.

[0258] Ein Organosol wurde aus 8,34 g Harz B und 64,7 g modifiziertes Silikasil (12,45 g modifiziertes SiO₂ nach Gewicht) hergestellt und in einem 200 ml Erlenmeyer-Kolben gemischt. Alkohol und Wasser wurden durch Rotationsverdampfung entfernt und von dem Organosol wurden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen. Die Destillation des Organosols wurde gestoppt, wenn die Zusammensetzung des Organosols, untersucht durch Gaschromatographie, die folgende Zusammensetzung aufwies:

52,2% modifizierte Kieselsäure

35,0% Harz B

12,8% Alkohol

[0259] Ein 1,25 g großer Teil von Füllstoff B wurde 5 g des oben beschriebenen Organosols hinzugefügt. Füllstoff B dispergierte in dem Organosol ohne Zeichen von Trennung oder Inhomogenität. Dieses Material wurde zur Entfernung des Alkohols bis zu vier Stunden in einen Ofen bei 85–90°C gestellt. Das resultierende Material wies die folgende Zusammensetzung auf:

47,20 modifizierte Kieselsäure

22,20% Füllstoff B

30,60% Harz B

[0260] Das Material wurde gehärtet und seine mechanischen und optischen Eigenschaften wurden gemäß den oben beschriebenen Verfahren zur Untersuchung von Röntgengichte, visueller Opazität (VO), Druckfestigkeit (CS) und diametraler Zugfestigkeit (DTS) untersucht. Die mechanischen und optischen Eigenschaften der Probe aus Beispiel 6 sind in Tabelle 5 im Vergleich mit Silux Plus dargestellt.

Tabelle 5

Eigenschaft	Beispiel 6	Silux Plus
DTS (MPa)	69,83	49.52
CS (MPa)	383,45	358.12
Röntgengichte	1,15	0.26
Visuelle Opazität	0,26	0.35

Beispiel 7

[0261] Zur Herstellung der Füllstoffe für Beispiel 7A–7D wurden verschiedene Mengen von A174 wie in Tabelle 9 aufgeführt einem Gemisch aus 250 g Nalco 2329 Sol und 281 g Methoxypropanol hinzugefügt. Nalco 2329 wurde in einen 2-Liter-Becher eingewogen. Alkohol und Silan wurden in einen 1-Liter-Becher eingewogen und vermischt. Die Alkohollösung wurde unter Umschwenken (1–2 Min) langsam dem Silika-Sol hinzugefügt. Die vier mit Silan behandelten Silikasole wurden einem Lösungsmittelaustausch unterworfen, indem jedes mit Silan behandelte Silikasil mit 69 g Harz B gemischt und das modifizierte organische Sol 4 Stunden in einem Ofen bei 85–90°C erhitzt wurde.

[0262] Füllstoff B wurde mit jedem der vier modifizierten organischen Sole gründlich gemischt, um Materialien mit einer endgültigen Zusammensetzung von 31,5 Gewichtsteilen Harz B, 45,5 Gewichtsteilen silanbehandelter Kieselsäure und 23 Gewichtsteilen Füllstoff B herzustellen. Die vier Materialien wurden nach den oben beschriebenen Verfahren zur Untersuchung der visuellen Opazität und DTS gehärtet. Die visuelle Opazität und die DTS sind in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6

	Beispiel			
	7A	7B	7C	7D
Gewicht (g) von Al74 Silan pro 100 g SiO ₂	1,86	3.72	7.44	11.16
Visuelle Opazität	0.30	0.26	0.24	0.24
DTS (MPa)	63.86	67.59	65.79	62.14

[0263] Die behandelte Kieselsäure mit 3,72 % Silan, basierend auf dem Gewicht der Kieselsäure, ergab den Dentalverbundstoff mit der größten Festigkeit.

Beispiel 8

(Referenzbeispiel)

[0264] 3 g Zirkoniumdioxid-Sol I, 3 g Methoxypropanol, 2,2 mmol/g Modifikationsmittel wie unten in Tabelle 7a, 7b und 7c aufgeführt und 1 g Harz wie unten in Tabelle 7a, 7b und 7c aufgeführt wurden gemischt und 1,5 Stunden in einem Ofen bei 85°C getrocknet. Nach der Ofentrocknung wurden die Materialien gemäß dem oben beschriebenen Verfahren für visuelle Opazität gehärtet.

Tabelle 7a

Beispiel Nr.	2,2 mmol Modifikationsmittel pro Gramm ZrO₂	Visuelle Opazität in Harz C
8A	MEEAA	0,13
8B	Säure aus Herstellungsbeispiel 1	0,33
8C	AAEM	0,34
8D	1-Vinylimidazol	0,42
8E	2- (Dimethylamin) ethylmethacrylat	0,41
Vergleich 8F	Kein Modifikationsmittel	0,33

Tabelle 7b

Beispiel Nr.	1,1 mmol/g MEEAA und 1,1 mmol/g Modifikationsmittel pro Gramm ZrO ₂	Visuelle Opazität in Harz B
8G	MEEAA	0,10
8H	MA	0,12
8I	Säure aus Herstellungsbeispiel 1	0,12
8J	AA	0,16
8K	Säure aus Herstellungsbeispiel 2	0,17
8L	AAEM	0,15
8M	1-Vinylimidazol	0,15
8N	2-(Dimethylamin)ethylmethacrylat	0,16
Vergleich 80°	Kein Modifikationsmittel	0,13

Tabelle 7c

Beispiel Nr.	1,1 mmol/g MEEAA und 1,1 mmol/g Modifikationsmittel pro Gramm ZrO ₂	Visuelle Opazität in Harz C
8P	MEEAA	0,13
8Q	MA	0,21
8R	Säure aus Herstellungsbeispiel 1	0,16
8S	AA	0,21
8T	Säure aus Herstellungsbeispiel 2	0,15
8U	AAEM	0,20
8V	1-Vinylimidazol	0,23
8W	2-(Dimethylamin)ethylmethacrylat	0,25
Vergleich 8X	Kein Modifikationsmittel	0,21

[0265] Modifikationsmittel wie die in Beispiel 8D und 8E hatten eine nachteilige Wirkung auf die visuelle Opazität. Mit der richtigen Säurebehandlung zeigen sich gute Dispersionen anhand einer Abnahme der visuellen Opazität oder keiner Veränderung gegenüber dem Vergleichsbeispiel 8O und 8F. Eine Kombination von MEEAA mit den meisten Zusatzmitteln zeigte gute Dispersion, wie in Tabelle 7B und 7C zu sehen ist.

Beispiel 9

[0266] Für die fünf Materialien 9A–9E wurde Füllstoff B für Beispiel 9A verwendet. Die Materialien 9B–9E wurden nach dem Verfahren zur Herstellung von Füllstoff B hergestellt, wobei aber die Säuren wie in Tabelle 8 aufgeführt ersetzt wurden. Die fünf Materialien wurden gründlich gemischt, um eine endgültige Zusammensetzung von 58% Füllstoff F, 21% säuremodifiziertes Zirkoniumdioxid und 21% Harz C zu erhalten. Die mechanischen und optischen Eigenschaften der fünf gehärteten Materialien wurden nach den oben beschriebenen Verfahren zur Untersuchung der visuellen Opazität, Röntgengichte und DTS untersucht.

Tabelle 8

Material	Säurebeladung auf ZrO₂	Visuell e Opazität	Röntgengicht e	DTS (MPa)
9A	1,1 mmol/g MEEAA und 1,1 mmol/g Säure aus Herstellungsbeispiel 1	0,18	1,25	62,1 4
9B	2 mmol/g Säure aus Herstellungsbeispiel 1	0,41	1,25	59,6 6
9C	1,1 mmol/g MEEAA und 1,1 mmol/g Acrylsäure	0,21	1,55	61,3 8
9D	0,6 mmol/g MEEAA und 1,6 mmol/g Säure aus Herstellungsbeispiel 1	0,27	1,20	56,9 7
9E	0,95 mmol/g Säure aus Herstellungsbeispiel 2 und 1,15 mmol/g AA Säure	0,36	1,06	68,7 6

Beispiel 10

[0267] Die in Tabelle 9 aufgeführten Materialien wurden mit unterschiedlichen Füllstoffarten und Füllstoffbeladungen in Harz C gründlich gemischt. Die vier Materialien wurden gehärtet und ihre mechanischen und optischen Eigenschaften wurden nach den oben beschriebenen Verfahren zur Untersuchung von Röntgengichte, visueller Opazität, Druckfestigkeit und diametraler Zugfestigkeit untersucht. Die Ergebnisse wurden mit Silux Plus verglichen.

Tabelle 9

Beispiel Nummer	Gew-% Harz C	Kiesel- säure- Quelle	Gesamt Füllstoff %	Gew.-% Kieselsäure	Gew.-% Füllstoff B	DTS (MPa)	CS (MPa)	Visuelle Opazität	Röntgendichte
Vergleich 10A Silux Plus	33,3	Füllstoff A	66,7	66,7	0,0	49,52	358,12	0,34	0,26
10B	33,3	Füllstoff A	66,7	31,7	35,0	63,60	407,88	0,39	1,15
10C	31.0	Füllstoff F	69.0	46	23	69.83	383.45	0.26	1.2
10D	20.0	Füllstoff F	80.0	53.33	26.67	69.66	382.28	0.22	1.6

Beispiel 11

(Herstellungsbeispiel)

[0268] Nyacol Zr (Ac) (200,04 g) und MEEAA (17,8 g, 2,5 mmol/g ZrO_2) wurden in einen 1-Liter-Becher gefüllt und das resultierende Gemisch wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur (ca. 22°C) gerührt. Wasser und überschüssige Essigsäure wurden entfernt und das gemischte Salz, das durch Verdampfen des Reaktionsgemisches in einer Verdampfungsschale in einem Umlufttrockenofen bei ca. 85°C für ca. 18 Stunden wurde als trockener Feststoff (78,17 g) erhalten. Das Polyethersäure-Zirkoniumdioxidsalz wurde in entionisiertem Wasser (3047,4 g) gelöst, um eine klare Polyethersäure-Zirkoniumdioxid-Salzlösung (3125,6 g) zu erhalten, die in einen ungerührten 2-Liter-Parr-Reaktor aus Edelstahl (Parr Instrument Co., IL) gegossen wurde, und der Autoklav wurde auf ca. 2,75 Bar (40 psi) gesetzt. Der Autoklav wurde anschließend in ca. 2 h auf 100°C, über einen Zeitraum von ca. 1,5 Stunden auf 150°C und schließlich auf 175°C (12 Bar) erhitzt und 15 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Der Autoklav wurde abgekühlt und über einen Zeitraum von 2–3 h wurde der Druck entspannt. Das erfindungsgemäße Zirkoniumdioxid-Sol wurde als klare Flüssigkeit mit einer opaleszierenden blau-weißen Farbe ohne Sediment erhalten. Die Photonenkorrelationspektroskopie ergab einen gewichtsmittelten durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 19,2 nm.

[0269] Das Sol wurde durch Destillation des Wassers auf ca. 20 Gew.-% ZrO_2 eingeeengt, um ein klares stabiles Sol zu erhalten. Das Sol wurde gegen entionisiertes Wasser dialysiert, dabei wurden 5 Dialysebehandlungen mit 2 Liter entionisiertem Wasser verwendet (IR zeigte keine freie Säure). Das Sol wurde dann gegen 5 g Essigsäure in 2 Liter Wasser drei Tage dialysiert. Die IR-Analyse bestätigte den Austausch des größten Teils von MEEAA gegen Essigsäure. Das resultierende Sol war stabil (11,72% ZrO_2). Die Dialyse erfolgte mit einem Spectra/Por Membranschlauch (Molekulargewicht-Cut-Off 3500, von Fisher Scientific (Pittsburgh, PA)).

Beispiel 12

[0270] Alle vier Materialien enthielten ca. 60% von Füllstoff F, mit Silan behandelte Kieselsäure, ca. 18,5% säurebehandeltes Zirkoniumdioxid, das wie in Beispiel 11 beschrieben hergestellt worden war, und ca. 21,5% Harz C. Die Materialien wurden gehärtet und ihre mechanischen und optischen Eigenschaften wurden nach den oben beschriebenen Verfahren zur Untersuchung von Röntgengichte, visueller Opazität, Druckfestigkeit und diametraler Zugfestigkeit untersucht.

Tabelle 11

Material	Säurebeladung auf ZrO ₂	Visuelle Opazität	Röntgen- dichte	DTS
12A	0,22 mmol/g Säure aus Herstellung- sbeispiel 2	0,18	1,60	59,03
12B	0,44 mmol/g Säure aus Herstellung- sbeispiel 2	0,16	1,58	63,86
12C	0,35 mmol/g Säure aus Herstellung- sbeispiel 2 und 0,33 mmol/g Acrylsäure	0,16	1,56	65,66
12D	0,35 mmol/g MEEAA Säure aus Herstellungsbeis- piel 2 und 0,66 mmol/g Acrylsäure	0,17	1,5	63,38

Beispiel 13

Oberflächenpolitur und Zahnbürstenwiderstand

[0271] Beispiel 13 wurde durch Mischen von 20 Gewichtsteilen Harz C mit 26,67 Gewichtsteilen Füllstoff B und 53,33 Gewichtsteilen Füllstoff F hergestellt. Die Probe wurde dem Abriebwiderstandstest mit einer Zahnbürste unterzogen und dann mit dem oben beschriebenen Verfahren auf ihre Oberflächenrauheit untersucht. Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse und vergleicht sie mit den Ergebnissen der Materialien vom Mikrofüllstofftyp, d.h. Silux Plus™ und Z100™.

Tabelle 12

Beispiel	Oberflächerauheit nach dem Polieren vor dem Bürsten mit einer Zahnbürste ($R_{a\text{Durchschnitt}}$ für den polierten Bereich des Beispiels) Durchschnitt von 5 Bereichsablesungen (μm)	Oberflächerauheit nach dem Bürsten mit einer Zahnbürste ($R_{a\text{Durchschnitt}}$ für den polierten Bereich des Beispiels) Durchschnitt von 5 Bereichsablesungen (μm)
Vergleich Z100	0,0151	0,2680
Vergleich Silux Plus	0,0185	0,0889
Beispiel 13	0,0172	0,0967

Beispiel 14

[0272] Die beiden Scotchbond Klebstoffe 14A–14B mit den unterschiedlichen Füllstoffen und Füllstoffbeladungen wurden gründlich gemischt, um die in Tabelle 13 aufgeführten Zusammensetzungen zu erhalten. Die Haftstärke an Dentin und Zahnschmelz der beiden Klebstoffe wurde mit dem folgenden Verfahren bestimmt. Pro Klebstoffzusammensetzung wurden fünf etwa gleich alte und ähnlich aussehende Rinderzähne teilweise in kreisförmige Acrylscheiben eingebettet. Der freigelegte Teil jedes Zahns wurde parallel zur Acrylscheibe mit einem Schleifmittel auf Silikoncarbidpapier von Grad 120 auf einem lapidaren Rad flach geschliffen, um Dentin oder Schmelz freizulegen. Während dieses Vorgangs und während der anschließenden Schleif- und Polierschritte wurden die Zähne kontinuierlich mit Wasser gespült. Die Zähne wurden weiter geschliffen und poliert, indem Schleifmittel auf Silikoncarbidpapier Grad 600 auf dem lapidaren Rad befestigt wurde.

[0273] Die polierten Zähne wurde 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. Mit Scotchbond™ Kit 75405 wurde Scotchbond™ Ätzmittel mit einer Bürste auf jede polierte Zahnoberfläche aufgebracht, 15 Sekunden stehen gelassen, mit destilliertem Wasser gespült und dann trocken getupft. Ein einzelner Tropfen des Scotchbond™ Grundiermittels wurde mit einer Bürste auf jede polierte Zahnoberfläche aufgebracht und sofort 5 Sekunden mit Druckluft trocken geblasen.

[0274] Die Klebstoffe 14A bis 14B wurden auf jede Zahnfläche aufgebracht und mit 10 Sekunden langer Bestrahlung mit einer Visilux 2™ Dentalhärtungslampe gehärtet. Zuvor vorbereitete Formen aus einer 2 mm dicken TEFLON™ (E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE) Platte mit einem Loch mit einem Durchmesser von 4 mm durch die Platte wurde an jedem vorbereiteten Zahn festgeklemmt, so dass die Mittelachse des Lochs in der Form lotrecht zur Zahnfläche stand. Das Loch in jeder Form wurde mit Z100 Restaurationsmittels gefüllt und mit einer Visilux 2™ Dentalhärtungslampe mit 40 Sekunden langer Bestrahlung gehärtet.

[0275] Die Zähne und die Formen wurden ca. 24 Stunden in destilliertem Wasser bei 37°C gelagert. Die Formen wurden dann vorsichtig vom Zahn entfernt, so dass ein geformter Punkt von Restaurationsmaterial auf jedem Zahn zurückblieb.

[0276] Die Haftstärke wurde untersucht, indem die Acrylscheibe in einen in den Backen eines Instron-Apparats geklemmten Halter befestigt wurden, wobei die polierte Zahnoberfläche parallel zur Zugrichtung orientiert war. Eine Schleife aus orthodontischem Draht (0,44 mm Durchmesser) wurde um den Punkt aus Restaurationsmaterial neben der polierten Zahnfläche platziert. Die Enden des orthodontischen Drahts wurden eingeklemmt, so dass die Backen des Instron-Apparats angezogen und die Verbindung unter Scherspannung gesetzt wurde. Die Verbindung wurde unter Spannung gesetzt, bis sie (oder das Dentin oder der Punkt) versagte,

wobei eine Geschwindigkeit von 2 mm/min verwendet wurde.

[0277] Beispiel 14B ist ein Vergleichsbeispiel.

Tabelle 13

Beispiel	Zusammensetzung	Schmelz		Dentin	
		Haftstärke (MPa)	STDev (MPa)	Haftstärke (MPa)	STDev (MPa)
14A	50% Scotchbond/38% Füllstoff F/12% Füllstoff B	27,9	4,3	18,5	3,4
14B	62% Scotchbond/38% Füllstoff B	25,0	4,4	20,2	6,4

Patentansprüche

1. Dentalmaterial umfassend Nichtschwermetalloxidteilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser unter ca. 300 nm, einem säuremodifizierten Schwermetalloxid und einem härtbaren Harz.

2. Dentalmaterial nach Anspruch 1, wobei das Schwermetalloxid Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser unter ca. 100 nm umfasst.

3. Dentalmaterial nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Nichtschwermetalloxidteilchen aggregiert sind und eine durchschnittliche Gesamttaggregatgröße unter ca. 300 nm aufweisen.

4. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1–3, wobei das Nichtschwermetalloxid aggregierte Teilchen sind und eine durchschnittliche Gesamttaggregatgröße unter ca. 200 nm aufweisen.

5. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1–4, wobei das Material nach dem Härten und Durchlaufen eines Abrasionswiderstandstests mit einer Zahnbürste eine Oberflächenrauigkeit unter ca. 0,2 µm aufweist.

6. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1–5, wobei das Material nach dem Härten zumindest eine der folgenden Eigenschaften aufweist:
einen visuellen Opazitätswert unter ca. 0,5;
eine diametrale Zugfestigkeit über ca. 15 MPa; oder
eine Druckfestigkeit über ca. 35 MPa.

7. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1–6, wobei die Teilchen des Nichtschwermetalloxids Silikateilchen umfassen.

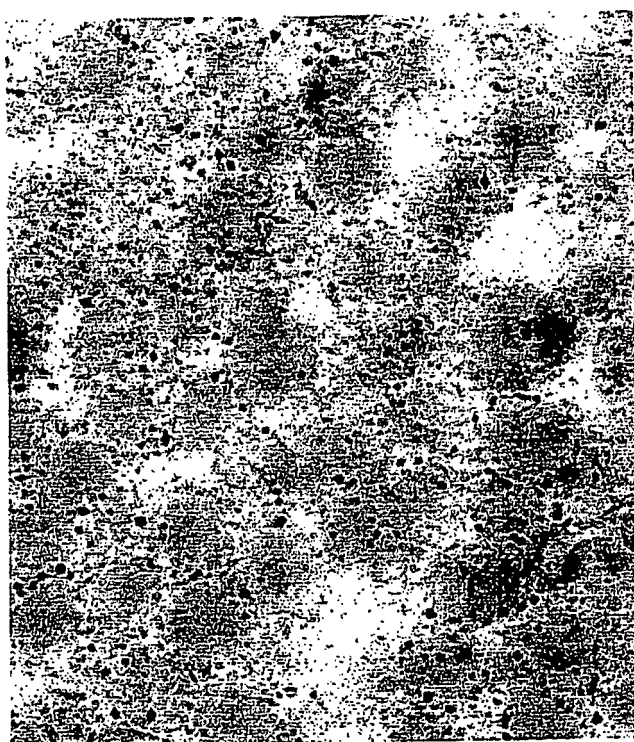
8. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1–7, bei dem das Schwermetalloxid in einer wirksamen Menge vorliegt, um dem Dentalmaterial Radiopazität zu verleihen.

9. Verfahren zur Herstellung eines Dentalmaterials, umfassend:

- Mischen eines Oberflächenmodifikators mit Siliziumdioxid mit einem durchschnittlichen Durchmesser unter ca. 300 nm;
- Mischen eines sauren Oberflächenmodifikators mit Schwermetalloxidteilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser unter ca. 100 nm;

- c) Mischen der oberflächenmodifizierten Siliziumdioxidteilchen und der säuremodifizierten Schwermetalloxidteilchen mit einem härtbaren Harz; und
- d) optional Härten des Harzes.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen



— 0.05 μm

Fig. 1