



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **215 699 A1**3(51) **A 61 K 6/08****A 61 K 6/02****C 08 F 2/48****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP A 61 K / 251 308 2	(22)	27.05.83	(44)	21.11.84
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, 6900 Jena, Humboldt-Straße, DD

(72) Klemm, Elisabeth, Dr. sc.; Hörhold, Hans-Heinrich, Prof. Dr.; Doms, Ilona, DD

(54) **Durch Licht härtbare Dentalmasse**

(57) Die erfindungsgemäßen Dentalmassen eignen sich besonders zur Herstellung von Verblendmaterial für Kronen und Brücken. Es ist Ziel der Erfindung, durch Licht härtbare Massen zur Verfügung zu stellen, die mit extrem geringer oder überhaupt keiner Inhibierung durch atmosphärischen Sauerstoff gehärtet werden. Dadurch sollen die mechanischen Oberflächeneigenschaften deutlich verbessert werden. Die Aufgabe, durch Licht härtbare Dentalmassen, bestehend aus einer härtbaren polyfunktionellen Acrylat (Methacrylat) Mischung, einem Photoinitiator und gegebenenfalls einem Pigment oder Füllstoff herzustellen, wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Mischung Farbstoffsensibilisatoren zugesetzt werden, die eine Umwandlung von molekularem Sauerstoff in Singlet-Sauerstoff bewirken. Die Erfindung wurde anhand von Laborversuchen mit gutem Erfolg erprobt.

Durch Licht härtbare Dentalmasse

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung beinhaltet durch Licht härtbare Dentalmassen auf der Basis ungesättigter Ester-Polymerisationssysteme. Es werden aus den flüssigen Monomermischungen, die gegebenenfalls Pigmente oder Füllstoffe enthalten, durch kurzzeitiges Belichten mechanisch stabile Polymere erhalten. Die erfindungsgemäßen Dentalmassen eignen sich besonders zur Herstellung von Kronen und Brücken.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Lichtinduzierte Polymerisationen werden bekanntlich durch atmosphärischen Sauerstoff stark inhibiert, da Sauerstoff sowohl als Quencher des angeregten Zustandes wirkt als auch Fänger ist von Initiator-Radikalen und wachsenden Polymer-radikalen.

Der Effekt wird besonders deutlich bei radikalisch induzierten Photopolymerisationen wie sie beispielsweise in Mischungen für lichthärtende Dentalmaterialien durchgeführt werden. Diese Radikalpolymerisationen werden im allgemeinen in einer dünnen Schicht durchgeführt. Das bedeutet aber, daß hier eine große Oberfläche vorliegt, in die viel Sauerstoff der Luft hineindiffundieren kann. Dadurch wird einmal die Startreaktion der Radikalpolymerisation verzögert, wodurch längere Härtingszeiten auftreten. Darüber

hinaus führen Abbruchreaktionen durch Sauerstoff zu niedermolekularen Polymeren mit nur ungünstigen mechanischen Eigenschaften. Auf der Anwesenheit von molekularem Sauerstoff beim lichthärtenden Polymerisationsprozeß beruht auch die Oberflächenklebrigkeit der ausgehärteten Dentalmasse. Dadurch wird die Verwendbarkeit z.B. als Kronen-, Brücken- und Verblendmaterial stark beeinträchtigt. Um diesen Mangel zu beheben, werden besondere apparative Vorkehrungen getroffen, den atmosphärischen Sauerstoff auszuschließen.

In DT 2646416 wird beispielsweise unter Argonatmosphäre belichtet. Andere bekannte Verfahren arbeiten im Vakuum. Das bedeutet aber eine zusätzliche Erschwerung bei der Herstellung des Dentalmaterials in der zahnärztlichen Praxis.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, durch Licht härtbare Massen zur Verfügung zu stellen, die mit extrem geringer oder überhaupt keiner Inhibierung durch atmosphärischen Sauerstoff gehärtet werden. Dadurch sollen die mechanischen Oberflächeneigenschaften deutlich verbessert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Dentalmasse herzustellen, die durch kurzzeitiges Belichten bei Raumtemperatur zu einem mechanisch stabilen Polymer führt. Dabei soll nur eine extrem geringe oder überhaupt keine Inhibierung der Polymerisation durch atmosphärischen Sauerstoff auftreten.

Die Aufgabe, durch Licht härtbare Dentalmassen, bestehend aus einer härtbaren polyfunktionellen Acrylat (Methacrylat) Mischung, einem Photoinitiator und gegebenenfalls einem Pigment oder Füllstoff herzustellen, wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Mischung Farbstoffsensibilisatoren zugesetzt werden die eine Umwandlung von molekularem Sauerstoff in Singlet Sauerstoff bewirken. Vorteilhaft können als Farbstoffe insbesondere Methylenblau oder Eosin der

der lichthärtenden polyfunktionellen Acrylat (Methacrylat) Mischung zugesetzt werden. Die Farbstoffkonzentration beträgt dabei vorteilhaft 0,01 g bis 0,1 g/100 g Dentalmasse. Durch den Farbstoffzusatz wird in an sich bekannter Weise der Übergang $^3\text{O}_2 \rightarrow ^1\text{O}_2$ sensibilisiert und dadurch der störende Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Photohärtung ausgeschaltet. Das Dentalpolymer verliert so die unerwünschte Oberflächenklebrigkeit und härtet auch in größeren Schichtdicken aus, z.B. Schichtdicke von 2 mm. Vorteilhaft ist, daß die zugesetzten Farbstoffe nach der Belichtung farblos bis schwach gelb erscheinen und daß so die Farbgebung des Dentalmaterials nicht störend beeinflusst wird.

Es ist außerdem möglich, der lichthärtenden Dentalmasse zusätzlich Singlet-Sauerstoff-Acceptoren zuzusetzen. Wegen der rasch und mit guten Quantenausbeuten verlaufenden Reaktion eignen sich hierfür insbesondere Anthrachinon oder 1,3-Diphenylisobenzofuran. Die Konzentration an zugesetztem Acceptor beträgt vorteilhaft 1-5 mmol/1000 g Dentalmasse.

Ausführungsbeispiele

Die erfindungsgemäße Lösung soll an folgenden Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

In einer homogenen Mischung aus 47,5 Ma-% Trimethylolpropantriacrylat, 47,5 Ma-% Additionsverbindung von Acrylsäure an Diandiglycidylether und 4,50 Ma-% Benzildimethylketal werden 0,1 Ma-% Acridinorange gelöst. Die hochviskose, hellgelbe Mischung wird dem Licht einer Quecksilberlampe ($\lambda = 364 - 400 \text{ nm}$) ausgesetzt. Nach 60 sec ist die Mischung fest und schwach gelb. Sie ist auch auf der Oberfläche hart und klebfrei.

Beispiel 2

In einer homogenen Mischung aus 70 g 2-Hydroxypropylmethacrylat, 10 g 2-Hydroxy-3-phenoxypropylmethacrylat und 20 g Acrylsäure löst man 0,01 g Methyleneblau. Nach einer Bestrahlungszeit von 90 sec ist die Masse hart und klebfrei.

Erfindungsanspruch

1. Durch Licht härtbare Dentalmasse bestehend aus einer härtbaren polyfunktionellen Acrylat (Methacrylat) Mischung, einem Photoinitiator und gegebenenfalls einem Pigment oder Füllstoff dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung Farbstoffsensibilisatoren zugesetzt werden, die eine Umwandlung von molekularem Sauerstoff in Singlet-Sauerstoff bewirken.
2. Durch Licht härtbare Dentalmasse nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoffsensibilisatoren vorzugsweise Methylenblau, Acridinorange oder Eosin zugesetzt werden.
3. Durch Licht härtbare Dentalmasse nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Farbstoffsensibilisators vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Ma-% beträgt.
4. Durch Licht härtbare Dentalmasse nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung zusätzlich Singlet-Sauerstoff-Acceptoren zugegeben werden, vorzugsweise Anthrachinon oder 1,3-Diphenylisobenzofuran.
5. Durch Licht härtbare Dentalmasse nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Singlet-Sauerstoff-Acceptor vorzugsweise 1-5 mmol/1000 g Dentalmasse beträgt.