



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 195 26 224 B4** 2006.08.24

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **195 26 224.7**  
(22) Anmeldetag: **18.07.1995**  
(43) Offenlegungstag: **25.01.1996**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **24.08.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **A61K 6/083** (2006.01)  
**A61K 6/06** (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:  
**186831/94**      **18.07.1994**      **JP**

(73) Patentinhaber:  
**GC Corp., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:  
**Becker, Kurig, Straus, 80336 München**

(72) Erfinder:  
**Kato, Shin-ichi, Tokio/Tokyo, JP; Fusejima, Futoshi, Kitamoto, Saitama, JP; Yoshikawa, Tohru, Omiya, Saitama, JP**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
**DE 35 36 076 A1**  
**US 50 63 257**  
**EP 03 29 268 A2**

(54) Bezeichnung: **Dentalglasionomerezement-Zusammensetzung**

(57) Hauptanspruch: Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung, bestehend aus:

- (a) 5 bis 100 Gewichtsteilen eines  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymers mit einem Gewichtschnitt-Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 40.000,
- (b) 5 bis 100 Gewichtsteilen einer polymerisierbaren ungesättigten organischen Verbindung mit wenigstens einer Gruppe, die folgende allgemeine Formel hat:  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{-COO}$ , worin  $\text{R}_1$  H oder  $\text{CH}_3$  ist,
- (c) 5 bis 50 Gewichtsteilen Wasser,
- (d) 0,01 bis 5 Gewichtsteilen einer organischen Verbindung mit wenigstens einer  $-\text{SO}_2$ -Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aromatischen Sulfinensäuren und Metallsalzen davon und aromatischen Sulfonylverbindungen,
- (e) 5 bis 100 Gewichtsteilen eines Fluoraluminosilikatglaspulver, das eine mittlere Teilchengröße, die im Bereich von 0,02 bis 10  $\mu\text{m}$  liegt, und ein spezifisches Gewicht hat, das im Bereich von 2,4 bis 4,0 liegt, und dazu befähigt ist, mit diesem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymer (a) mit einem Gewichtschnitt-Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 40.000 zu reagieren, und
- (f) 0,01 bis 100 Gewichtsteilen einer Verbindung, die als Eisenoxid als...

## Beschreibung

Hintergrund der Erfindung Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein eine Dental-Zement-Zusammensetzung, insbesondere eine Glasionomerzement-Zusammensetzung. Noch genauer betrifft die vorliegende Erfindung eine Glasionomerzement-Zusammensetzung, die von der Härtung einer polymerisierbaren ungesättigten organischen Verbindung durch eine Polymerisationsreaktion in Kombination mit der Härtung eines Fluoraluminosilikatglaspulvers mit einem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymeren durch eine Neutralisierungsreaktion Gebrauch macht.

Stand der Technik

**[0002]** Es sind viele Arten von Dentalzementen in verschiedenen Anwendungen verfügbar. Typische Dentalzemente, die so auf diesem Gebiet verwendet werden, sind Zinkphosphatzement, welcher von der Umsetzung von Zinkoxid mit Phosphorsäure Gebrauch macht, Polycarboxylat-zement, der von der Umsetzung von Zinkoxid mit einer Polycarbonsäure Gebrauch macht, Zinkoxid-Eugenolzement, der von der Umsetzung von Zinkoxid mit Eugenol Gebrauch macht, Glasionomerzement, der von Fluoraluminosilikatglaspulvern mit einer Polycarbonsäure Gebrauch macht und Harzzement, der von der Polymerisierung eines Acrylmonomeren Gebrauch macht. Diese Dentalzemente haben sowohl Vorteile als auch Nachteile. Es gibt noch keinen idealen Zement. Zum Beispiel zeigt der Zinkphosphatzement keine Haftung an Dentin und hat eine stimulierende Wirkung zu Beginn der Härtung, die eine Besonderheit von Phosphorsäure ist; der Polycarboxylatzement liefert ein gehärtetes Material dessen Endfestigkeit gering ist. Der Eugenolzement wird nur zum zeitweiligen Verschließen und Befestigen verwendet auf Grund seiner geringen Festigkeit und seiner schlechten Dauerhaftigkeit in der Mundhöhle, hat jedoch eine stimulierende Wirkung, die typisch für Eugenol ist, und der Harzzement bildet ein Problem hinsichtlich der Bioaffinität.

**[0003]** Im Gegensatz dazu zeichnet sich der Glasionomerzement dadurch aus, daß er eine sehr ausgezeichnete Bioaffinität hat und Haftung an Dentin zeigt und ein gehärtetes Material liefert, das halbtransparent ist und auch ein ausreichend gutes ästhetisches Aussehen hat. Zusätzlich ist von dem im Glas enthaltenen Fluor zu erwarten, daß es einen gewissen Beitrag zur Dentinverstärkung liefert. Indem man den Vorteil vieler solcher Merkmale wahrnimmt, hat der Glasionomerzement eine breite Anwendung auf dem Dentalgebiet, und er wird nun für die Restaurierung und das Füllen von Karieslöchern benutzt, für das Befestigen von Kronen, von Inlays, Brücken und orthodontischen Bändern, zum Auskleiden von Höhlungen, zum Kernaufbau und für präventive Füllungen.

**[0004]** Ein schweres Problem bei Glasionomerzement ist jedoch, daß seine Härtungsreaktion nach Kontakt mit Feuchtigkeit, wie Speichel, im Anfangsstadium der Härtung inhibiert wird, was zu einigen beträchtlichen Verschlechterungen seiner physikalischen Endeigenschaften führt. Der Grund ist, daß Glasionomerzement leicht durch Wasser nachteilig beeinflusst wird, da die Neutralisationsreaktion zwischen der Polycarbonsäure (einer sauren Komponente) und dem Fluoraluminosilikatglas (einer basischen Komponente) in Gegenwart von Wasser erfolgt. Wenn der Glasionomerzement in Kontakt mit Wasser bei seiner Anfangsstufe der Härtung kommt, wird seine Oberfläche spröde und trüb, was zu einem ästhetischen Problem führt. Es wurden bisher viele Versuche unternommen, dieses Problem zu beseitigen.

**[0005]** Um eine schnelle Härtungsgeschwindigkeit zu erhalten, lehren z.B. die japanische Patentpublikation Nr. 54 (1979)-21858 und die japanische Offenlegungsschrift Nr. 57 (1982)-2210 die Zugabe eines Gelierungsmittels bzw. eines Fluorkomplexsalzes. Selbst gemäß diesen Lehren kann keine vollständige Lösung des oben erwähnten Problems oder der Verschlechterung auf Grund der Feuchtigkeit von Glasionomerzement bei der Anfangsstufe der Härtung geliefert werden.

**[0006]** Um dieses Problem zu lösen, haben wir eine Glasionomerzement-Zusammensetzung entwickelt, die eine flüssige Komponente enthält, die eine polymerisierbare ungesättigte organische Verbindung und einen Polymerisationskatalysator zusätzlich zu einer herkömmlichen Polyacrylsäure aufweist, so daß sie schnell durch Einwirken von sichtbarem Licht gehärtet werden kann, wie dies in der japanischen Patentpublikation Nr. 6 (1994)-27047 gezeigt ist.

**[0007]** In diesem Glasionomerzement erfolgt die Neutralisierungsreaktion des Fluoraluminosilikatglaspulvers mit Polyacrylsäure bei der Anfangsstufe der Härtung mit der gleichzeitigen Polymerisationsreaktion der ungesättigten organischen Verbindung durch Einwirkung von Licht, so daß sie schnell härten kann. Dies beseitigt die Probleme in Verbindung mit herkömmlichen Glasionomerzement-Zusammensetzungen, ihre Versprödung oder Zersetzung auf Grund von Kontakt mit Feuchtigkeit bei der Anfangsstufe der Härtung. Zusätzlich kann dieser Zement leichter mittels Härtung durch Licht manipuliert werden als dies je zuvor möglich war. Insbesondere ist diese Glasionomerzement-Zusammensetzung hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften verbessert, wie Anfangshärte, Adhäsionsfestigkeit an Dentin, Biege- oder elastische Festigkeit und Transparenz. Jedoch selbst bei diesem Zement sind noch einige Probleme, welche auf Lösungen warten.

**[0008]** Unter den Vorteilen des oben erwähnten lighthärtenden Typs von Glasionomerzement, der eine ungesättigte organische Komponente enthält, sind verbesserte physikalische Eigenschaften, wie Anfangshärte, Biegefestigkeit, Adhäsionsfestigkeit an Dentin und Transparenz zusätzlich zur Verwendung von sichtbarem Licht mit dem es leichter manipuliert werden kann als je zuvor und Beständigkeit gegen Versprödung auf Grund des Kontakts mit Feuchtigkeit. Jedoch kann dieser Zement nicht für die Zwecke der Befestigung von Kronen oder Inlays an Dentin benutzt werden, wo eingestrahktes Licht nicht hinreicht, weil die Polymerisierung der ungesättigten organischen Verbindung durch ihre Bestrahlung mit sichtbarem Licht bewirkt werden muß. Ein weiterer Nachteil des lighthärtenden Typs von Glasionomerzement ist, das eine gewisse Beschränkung auf seine Härtungstiefe durch Einwirkung von sichtbarem Licht gegeben ist, d.h. wenn er in eine Höhlung dick eingefüllt ist, neigen gewisse Zementschichten dazu, ungehärtet zu bleiben auf Grund der unvollständigen Polymerisation in den tieferliegenden Anteilen. Die rasche Polymerisation durch Einwirkung von Licht führt zu einer unvermeidbaren Kontraktion, was zur Bildung eines Spalts oder einer anderen Höhlung zwischen dem Zement und dem Dentin führt. Dies führt wiederum zum Ablösen der Füllung oder gestattet es Speichel in den Spalt oder die Höhlung einzutreten, was sekundäre Karies induziert.

**[0009]** US 5 063 257 beschreibt eine Dentalglasionomerzement-Zusammensetzung, die ein  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigtes Carbonsäurepolymer mit einem Gewichts-durchschnitt-Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 40.000, ein Fluoraluminosilikatglaspulver, eine polymerisierbare ungesättigte organische Verbindung mit wenigstens einer  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{-COO}$ -Gruppe, worin  $\text{R}_1$  H oder  $\text{CH}_3$  ist, einen Polymerisationskatalysator, Wasser, ein Tensid und ein Reduktionsmittel umfasst.

**[0010]** EP 0 329 268 A2 offenbart einen in zwei Schritten härtenden Glasionomerzement für Dentalzwecke, der aus pulverförmigen und flüssigen Bestandteilen besteht, die in einem bevorzugten Verhältnis zu mischen sind. Die Pulver-Komponente umfasst ein Fluoraluminosilikatglaspulver, ein Kontrastmittel und ein Photoreduktionsmittel, während der flüssige Bestandteil eine Polycarbonsäure, ein Monomer, einen Photosensibilisator, einen Inhibitor und Wasser umfasst.

**[0011]** DE 35 36 076 A1 beschreibt eine polymerisierbare Zementmischungen, die polymerisierbare a) ungesättigte Monomer und/oder Di- bzw. Trimere und/oder Oligomere und/oder Prepolymere, die Säuregruppen und/oder deren Salze und/oder reaktive, leicht hydrolysierbare Säurederivatgruppen enthalten, b) reaktive Füllstoffe, die mit diesen Säuren oder Säurederivaten reagieren können, sowie c) Här-

tungsmittel enthalten, die sich insbesondere in der Zahnheilkunde als verbesserte dentale Mischungen sowie auch in der Medizin verwenden lassen.

#### Aufgabenstellung

**[0012]** Somit besteht ein starker Bedarf für einen Glasionomerzement, der während er die Vorteile des die ungesättigte organische Verbindung enthaltenden Zements aufweist, ohne Zufluchtnahme zur Einwirkung von sichtbarem Licht gehärtet werden kann.

**[0013]** Ein möglicher Weg, um damit fertig zu werden, ist die Anwendung einer Redoxreaktion bei welcher ein Redoxkatalysator, im typischen Fall ein Peroxid, wie es durch Benzoylperoxid oder KPS und dergleichen im typischen Fall dargestellt wird, teilnimmt. Jedoch ist das Peroxid in Glasionomerzement instabil und wird somit unmittelbar abgebaut, wenn es nicht dauernd bei  $4^\circ\text{C}$  oder tieferer Temperatur gelagert wird. Dieses Zementssystem ist ungeeignet für die Dentaltherapie, da es beim Härten Hitze von beträchtlich hoher Temperatur entwickelt. Das Peroxid hat eine stimulierende Wirkung auf Dentin und ist somit schädlich dafür. Dies ist der Grund für ein starkes Bedürfnis für eine Glasionomerzement-Zusammensetzung, die eine polymerisierbare ungesättigte organische Verbindung enthält, die selbst ohne Zuhilfenahme eines herkömmlichen Redoxreaktionssystems und der Einwirkung von sichtbarem Licht zu einem Material gehärtet werden kann, das ausreichend gute physikalische Eigenschaften für die praktische Dentaltherapie hat und über verlängerte Zeiträume gelagert werden kann und harmlos für Dentin ist.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0014]** Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Glasionomerzement-Zusammensetzung bereitgestellt, enthaltend:

- (a) 5 bis 100 Gewichtsteilen eines  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymers mit einem Gewichts-durchschnitt-Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 40.000,
- (b) 5 bis 100 Gewichtsteilen einer polymerisierbaren ungesättigten organischen Verbindung mit wenigstens einer Gruppe, die folgende allgemeine Formel hat:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{-COO}$ , worin  $\text{R}_1$  H oder  $\text{CH}_3$  ist,
- (c) 5 bis 50 Gewichtsteilen Wasser,
- (d) 0,01 bis 5 Gewichtsteilen einer organischen Verbindung mit wenigstens einer  $\text{-SO}_2$ -Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aromatischen Sulfinsäuren und Metallsalzen davon und aromatischen Sulfonylverbindungen,
- (e) 5 bis 100 Gewichtsteilen eines Fluoraluminosilikatglaspulver, das eine mittlere Teilchengröße, die im Bereich von 0,02 bis  $10\ \mu\text{m}$  liegt, und ein spezifisches Gewicht hat, das im Bereich von 2,4 bis 4,0 liegt, und dazu befähigt ist, mit diesem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymer (a) mit einem Gewichts-durch-

schnitt-Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 40.000 zu reagieren, und

(f) 0,01 bis 100 Gewichtsteilen einer Verbindung, die als Eisenoxid als konstitutioneller Bestandteil des Fluoraluminosilikatglaspulvers (e) und/oder getrennt von dem Fluoraluminosilikatglaspulver (e) verwendet wird, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Eisenoxid, Eisenchlorid, Eisensulfat, Eisennitrat, Eisenhydroxid, Eisenammoniumsulfat, Eisenbromid, Eisenphosphat, Eisendichlorid, Ethylendiamineisen, Eisenoxalat, Eisenlactat, Eisen-2-ethylhexoat, Kaliumferrocyanid, Kaliumferricyanid, Eisenalaun, Natriumeisenoxalat, Eisenammoniumsulfat, Dicyclopentadienyleisen, N,N-Dimethyl-1-ferrocenylethylamin, Eisendecanoat, Eisennaphthenat, Eisenpentacarbonyl, Eisennonacarbonyl, Eisenperchlorat, Phthalocyanineisen, Natriumpentacyano-nitrosylferrat, Natriumpentacyanoamminferrat, Dicyano-bis-(1,10-phenanthrolin)-eisen.

**[0015]** Die Glasionomerzement-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung ermöglicht, daß die Neutralisationsreaktion zwischen dem Fluoraluminosilikatglaspulver und dem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymeren mit der gleichzeitigen raschen Polymerisationsreaktion der polymerisierbaren ungesättigten organischen Verbindung erfolgt ohne Erfordernis der Einwirkung von sichtbarem Licht, so daß sie physikalische Eigenschaften haben kann, die gleichwertig oder besser sind als diejenigen des herkömmlichen Zements oder eines lichthärtenden Typs von Glasionomerzement. Zusätzlich kann sie stabil über verlängerte Zeiträume gelagert werden und ist für Zahnbein und Pulpa harmlos.

**[0016]** Es ist erwünscht, dass die Verbindung (b) frei von sauren Gruppen ist, die mit dem Glaspulver reagieren, z.B. Carbonsäuren (-COOH), phosphorhaltigen sauren Gruppen (-PO(OH)<sub>3</sub>, -OPO(OH)<sub>2</sub>, -PO(OH)OR, -OPO(OH)OR), schwefelhaltigen sauren Gruppen (-SO<sub>2</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -OSO<sub>3</sub>H), borhaltigen sauren Gruppen (-B(OH)<sub>2</sub>, -OB(OH)<sub>2</sub>, -B(OH)OR, -OB(OH)OR) oder ihren Salzen. Es ist auch erwünscht, dass die Verbindung (b) frei von sauren Gruppen ist, die an Säure-Base-Reaktionen mit dem Glaspulver teilnehmen.

**[0017]** Diese Glasionomerzement-Zusammensetzung ermöglicht, daß die Neutralisationsreaktion zwischen dem Fluoraluminosilikatglaspulver und dem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymeren mit der gleichzeitigen raschen Polymerisationsreaktion der polymerisierbaren ungesättigten organischen Verbindung verläuft ohne das Erfordernis der Einwirkung von sichtbarem Licht, so daß sie physikalische Eigenschaften haben kann, die gleich oder besser sind als diejenigen des herkömmlichen Zements oder des lichthärtenden Typs von Glasionomerzement. Zusätzlich kann sie stabil über verlängerte Zeiträume gelagert werden und ist gegenüber der Dentalpulpa

harmlos.

**[0018]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung richtet sich auf die Verwendung eines zusätzlichen Bestandteils (g) 0,01 bis 5 Gewichtsteile eines Photopolymerisations-Initiators für die rasche Härtung des Zements durch Einwirkung von sichtbarem Licht. Die Zement-Zusammensetzung gemäß diesem Aspekt liefert ein sogenanntes dreifach-härtendes Reaktionssystem, das die rasche Polymerisationsreaktion der polymerisierbaren ungesättigten organischen Verbindung, die Neutralisationsreaktion des Fluoraluminosilikatglaspulvers mit dem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymeren und die rasche lichthärtende Reaktion durch Einwirkung von sichtbarem Licht umfaßt. In diesem Fall können je nach Notwendigkeit und Zweck die Lichthärtung und die chemische Härtung selektiv angewandt werden. Dieser Zement kann somit breitere Anwendung finden. Zum Beispiel kann die Lichthärtung für die Füllung von Höhlen angewandt werden, während die chemische Härtung auf die Befestigung von Inlays oder Kronen angewandt werden kann. Wie aus den später angegebenen Beispielen zu verstehen ist, ist sehr wenig Unterschied in den physikalischen Eigenschaften der Glasionomerzement-Zusammensetzung zwischen der Lichthärtung und der chemischen Härtung. Das bedeutet, daß sie sehr gut für die Praxis verwendbar ist, gleichgültig ob sie lichtgehärtet oder chemisch gehärtet ist.

**[0019]** Vorzugsweise ist das Fluoraluminosilikatglaspulver (e), das eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,02 bis 10  $\mu$ m und ein spezifisches Gewicht im Bereich von 2,4 bis 4,0 hat und zur Umsetzung mit dem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymeren (a) befähigt ist, das ein Gewichts-durchschnitt-Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 40.000 hat, ein Fluoraluminosilikatglaspulver, das auf der Oberfläche mit 0,01 bis 20 Gewichtsteilen einer organischen Verbindung beschichtet ist, die eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindung pro 100 Gewichtsteile dieses Glaspulvers aufweist, wobei diese polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindung darin intakt bleibt, wodurch die physikalischen Eigenschaften des Zements sehr stark verbessert werden.

**[0020]** Vorzugsweise wird die oben beschriebene Zement-Zusammensetzung in Form einer mischbaren Paste benutzt, um einen Glasionomerzement zu erzielen, der ausgezeichnete Mischbarkeit hat.

**[0021]** Das  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Carbonsäurepolymere (a) mit einem Gewichts-durchschnitt-Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 40.000 soll ein Polymeres einer  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Mono- und Dicarbonsäure sein und noch bezeichnender ein Homo- oder Copolymeres von Acrylsäure, Methacrylsäure,

2-Chloracrylsäure, 3-Chloracrylsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Fumar-säure, Glutaconsäure und Citraconsäure. Diese Copolymeren können Copolymere von  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren oder einer  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäure mit einer damit copolymerisierbaren Komponente sein. In diesem Fall ist es erwünscht, daß der Mengenanteil der  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäure 50% oder mehr ist. Die hier benutzte polymerisierbare Komponente kann z.B. Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylester, Acrylsäuresalze, Vinylchlorid, Allylchlorid und Vinylacetat sein. Besonders bevorzugt unter diesen  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymeren ist ein Homo- oder Copolymeres von Acrylsäure oder Maleinsäure. Ein  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigtes Carbonsäurepolymeres, wenn es ein Gewichts-durchschnitt-Molekulargewicht von weniger als 5.000 hat, bietet ein Problem, da die erhaltene gehärtete Zusammensetzung niedere Festigkeit und unterlegene Dauerhaftigkeit sowie geringe Adhäsionsfestigkeit an Dentin hat. Wenn ein Polymeres ein Gewichts-durchschnitt-Molekulargewicht von mehr als 40.000 hat, bildet es eine Glasionomerezement-Zusammensetzung, die eine zu harte Konsistenz während des Mischens hat; in anderen Worten man hat erhebliche Schwierigkeit beim Mischen derselben. Somit liegt das Gewichts-durchschnitt-Molekulargewicht des hier benutzten  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymeren vorzugsweise im Bereich von 5.000 bis 40.000.

**[0022]** Die in der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendete Menge an  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigtem Carbonsäurepolymeren liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 100 Gewichtsteilen. Bei weniger als 5 Gewichtsteilen gibt es manchmal eine Abnahme in der Adhäsion an Dentin, was eines der charakteristischen Merkmale eines Glasionomerezements ist. Bei mehr als 100 Gewichtsteilen hat die gehärtete Zusammensetzung oder das Material oft schlechte Dauerhaftigkeit wegen einer erhöhten Löslichkeit. Daher liegt der bevorzugte Bereich des in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymeren zwischen 5 und 100 Gewichtsteilen, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

**[0023]** In der vorliegenden Erfindung besteht keine besondere Beschränkung bezüglich des hier verwendeten Fluoraluminosilikatglaspulvers unter der Voraussetzung, daß es eine mittlere Teilchengröße von 0,02 bis 10  $\mu\text{m}$  und ein spezifisches Gewicht von 2,4 bis 4,0 hat und dazu befähigt ist, mit dem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymeren (a) mit einem Gewichts-durchschnitt-Molekulargewicht von 5.000 bis 40.000 zu reagieren. Wie soeben oben erwähnt hat das hier benutzte Glaspulver eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,02 bis 10  $\mu\text{m}$ . Wenn beim Glaspulver die mittleren Teilchengröße 10  $\mu\text{m}$  übersteigt, hat es schlechten Kontakt mit dem Mundbereich, da keine ausreichend gute Flachheit durch Po-

lieren erzielt wird. Weiterhin ist die Härtingsreaktion einer Flüssigkeit langsam und dies ist nicht bevorzugt. Wenn andererseits ein Glaspulver eine mittlere Teilchengröße von weniger als 0,02  $\mu\text{m}$  hat ist es von so feiner Form, daß es kaum mit der Zusammensetzung vermischt werden kann, was deren physikalische Eigenschaften verschlechtert. Die Teilchengröße kann durch herkömmliche Mittel gemessen werden und wird durch den Mittelwert der langen und kurzen Durchmesser dargestellt. Das wirkliche spezifische Gewicht des hier benutzten Glaspulvers kann bestimmt werden, indem man einen Kolben für das spezifische Gewicht in der herkömmlichen Weise benutzt. Ein Abweichen von diesem Bereich gibt Anlaß zu einem Abfall der Reaktivität des Glases, was andererseits einen schlechten Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Zementzusammensetzung haben kann.

**[0024]** Im folgenden werden nun ausführliche Angaben bezüglich des in der Erfindung verwendeten Glaspulvers gegeben. Es wird bevorzugt, ein Aluminosilikatglaspulver zu verwenden, das  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{O}^{2-}$  als Hauptkomponenten und  $\text{Sr}^{2+}$  und/oder  $\text{Ca}^{2+}$  als zusätzliche Komponenten enthält. Noch bevorzugter ist der Mengenanteil dieser Hauptkomponenten 10 bis 21 Gew.-% für  $\text{Al}^{3+}$ , 9 bis 21 Gew.-% für  $\text{Si}^{4+}$ , 1 bis 20 Gew.-% für  $\text{F}^-$  und 10 bis 34 Gew.-% für  $\text{Sr}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ , alle berechnet unter Bezugnahme auf das Gesamtgewicht von Glas. Der Mengenanteil der Hauptkomponenten hat beträchtlichen Einfluß auf die Handhabungsparameter des Zements, wie Härtinggeschwindigkeit, Endfestigkeit und Löslichkeit sowie die physikalischen Eigenschaften des Zements. Wenn der Mengenanteil an  $\text{Al}^{3+}$  geringer ist als 10 Gew.-% härtet der Zement langsam und seine Festigkeit wird erniedrigt. Ein Glaspulver, das mehr als 21 Gew.-%  $\text{Al}^{3+}$  enthält bietet größere Schwierigkeiten bei der Glasherstellung und das Glas, wenn hergestellt, hätte zu schlechte Transparenz und würde somit ein weniger ästhetisches Aussehen bilden. Wenn weniger als 9 Gew.-%  $\text{Si}^{4+}$  vorliegen, wird die Herstellung des Glases schwierig. Mehr als 24 Gew.-%  $\text{Si}^{4+}$  sind nicht praktisch, weil die Härtinggeschwindigkeit des Zements gering wird, und die Festigkeit des Zements niedrig wird, was somit Probleme bezüglich der Dauerhaftigkeit bietet. Weniger als 1 Gew.-%  $\text{F}^-$  ist nicht praktisch, weil die zum Mischen benötigte Zeit zu kurz wird oder der Zement beim Handhaben hart wird. Mehr als 20 Gew.-%  $\text{F}^-$  macht die Endhärtingzeit des Zements zu lang und macht die Löslichkeit des Zements in Wasser zu hoch und macht somit die Dauerhaftigkeit des Zements zu schlecht. Wenn die Gesamtmenge an  $\text{Sr}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$  weniger als 10 Gew.-% ist, wird kein scharfes Härten des Zements erreicht, was zu einer Zunahme in der Härtingzeit des Zements führt. Zusätzlich wird die Glasherstellung schwierig. Wenn die Gesamtmenge an  $\text{Sr}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$  34 Gew.-% übersteigt wird die Zeit zum Mischen oder anderweitigen Handhaben des Ze-

ments zu kurz bis der Zement härtet, d.h es ist in der Praxis schwierig, den Zement zu verwenden. In diesem Fall erhöht sich wiederum die Löslichkeit des Zements in Wasser, was Dauerhaftigkeitsprobleme bietet.

**[0025]** Aus den oben erwähnten Gründen ist es besonders bevorzugt, daß der Mengenanteil der Hauptkomponenten von Glas im oben erwähnten Bereich liegt. Das hier verwendete Fluoraluminosilikatglas kann durch herkömmliche Glasmacherarbeitsweisen hergestellt werden, wie sie auf diesem Gebiet bekannt sind. Zum Beispiel kann ein Glasmaterial, das aus der Gruppe, ausgewählt aus Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumsilikat, Mullit, Calciumsilikat, Strontiumsilikat, Natriumsilikat, Aluminiumcarbonat, Calciumcarbonat, Strontiumcarbonat, Natriumcarbonat, Natriumfluorid, Calciumfluorid, Aluminiumfluorid, Strontiumfluorid, Aluminiumphosphat, Calciumphosphat, Strontiumphosphat und Natriumphosphat besteht, eingewogen, bei einer hohen Temperatur von 1.000 °C oder höher geschmolzen, abgekühlt und pulverisiert werden. In der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung liegt die Menge an diesem Fluoraluminosilikatglaspulver vorzugsweise im Bereich von 5 bis 100. Gewichtsteilen. Bei weniger als 5 Gewichtsteilen zeigt das gehärtete Material unzureichende physikalische Eigenschaften während bei mehr als 100 Gewichtsteilen ein Abfall in der Reaktivität erfolgt.

**[0026]** Es sei hier bemerkt, daß die herkömmlichen anorganischen Füllstoffe, die in weitem Umfang für das sogenannte Dentalverbundharz verwendet werden, in Kombination mit dem Fluoraluminosilikatglaspulver benutzt werden können. Unter dem hier benutzten Füllstoff ist zu verstehen, daß sich der Ausdruck auf den anorganischen Füllstoff (h) bezieht, der eine mittlere Teilchengröße von 0,02 bis 10 µm hat und nicht in der Lage ist, mit dem α-β-ungesättigten Carbonsäurepolymeren (a) mit einem Gewichts-durchschnitt-Molekulargewicht von 5.000 bis 40.000 zu reagieren. Zum Beispiel seien erwähnt Quarz, kolloidale Kieselsäure, Feldspat, Aluminiumoxid, Strontiumglas, Bariumglas, Borsilikatglas, Kaolin, Talk, Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Titanoxid und Bariumsulfat. Zusammengesetzte Füllstoffe, die durch Pulvern von Polymeren erhalten sind, die anorganischen Füllstoffe enthalten, können ebenfalls benutzt werden. Diese Füllstoffe können auch in Mischung verwendet werden.

**[0027]** In der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß der anorganische Füllstoff (h), der eine mittlere Teilchengröße von 0,02 bis 10 µm hat und nicht in der Lage ist, mit dem α-β-ungesättigten Carbonsäurepolymeren (a) mit einem Gewichts-durchschnitt-Molekulargewicht von 5.000 bis 40.000 zu reagieren, 0,01 bis 50 Gewichtsteile der Zusammensetzung ausmacht. Bei weniger als 0,01 Gewichtstei-

len hat er keine wesentliche Wirkung auf die Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Zusammensetzung während bei mehr als 50 Gewichtsteilen die Zusammensetzung schwierig zu mischen wird, und die physikalischen Eigenschaften abnehmen.

**[0028]** Gewünschtenfalls kann der anorganische Füllstoff (h) in Kombination mit organischen Füllstoffen verwendet werden, wie Methylpolyacrylat, Methylpolymethacrylat, Ethylpolyacrylat, Ethylpolymethacrylat und einem Ethylenvinylacetatcopolymeren.

**[0029]** In der vorliegenden Erfindung bedeutet die polymerisierbare ungesättigte organische Verbindung mit wenigstens einer  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}1)\text{-COO-}$  Gruppe, worin R1 H oder  $\text{CH}_3$  ist, eine polymerisierbare ungesättigte organische Verbindung, die eine Acryloyl- oder Methacryloyl-Gruppe aufweist, die vorzugsweise nicht in der Lage ist, mit dem Fluoraluminosilikatglaspulver zu reagieren. Bevorzugt ist ein Ester von Acryl- oder Methacrylsäure. Zum Beispiel können die Acrylat- oder Methacrylatverbindungen benutzt werden, die in der japanischen Patentpublikation Nr. 6(1994)-27047 beschrieben sind.

**[0030]** In der vorliegenden Erfindung können die Ester von Acryl- oder Methacrylsäure allein oder in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden. Es ist dann besonders bevorzugt, daß die Gesamtmenge an Urethanmethacrylat, Epoxymethacrylat und Polyolmethacrylat 50 oder mehr Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierbaren ungesättigten organischen Verbindungen mit wenigstens einer  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}1)\text{-COO-}$  Gruppe, worin R1 H oder  $\text{CH}_3$  ist, beträgt. Das hier verwendete "Urethanmethacrylat" ist ein allgemeiner Ausdruck für Methacrylsäureester, die ein Urethangerippe haben, und bezieht sich z.B. auf die Carbamatverbindungen, die schon erwähnt wurden. Das hier verwendete "Polyolmethacrylat" soll sich auf einen Ester eines wenigstens zweiwertigen Alkohols und von Methacrylsäure beziehen. Der Ausdruck "Epoxymethacrylat", wie er hier verwendet wird, ist ein allgemeiner Ausdruck für Methacrylsäureverbindungen, die durch Umsetzung einer Epoxyverbindung mit Methacrylsäure oder Methacrylester erhalten sind.

**[0031]** In der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird die polymerisierbare ungesättigte organische Verbindung mit wenigstens einer  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}1)\text{-COO-}$  Gruppe, worin R1 H oder  $\text{CH}_3$  ist, vorzugsweise in einer Menge verwendet, die im Bereich von 5 bis 100 Gewichtsteilen liegt. Bei weniger als 5 Gewichtsteilen wird die Zusammensetzung schlecht hinsichtlich der Eigenschaft der anfänglichen Härtung, die eines der charakteristischen Merkmale der vorliegenden Erfindung ist während bei mehr als 100 Gewichtsteilen die Zusammensetzung schlecht in der Haftung an Dentin wird.

**[0032]** Die organische aromatische Verbindung mit wenigstens einer  $-SO_2$ -Gruppe soll hier eine aromatische Sulfinsäure oder ihr Metallsalz oder eine aromatische Sulfonylverbindung bedeuten. Zum Beispiel seien erwähnt Natrium-p-toluolsulfinat, Lithium-p-toluolsulfinat, Benzolsulfinsäure, Natriumbenzolsulfinat, p-Toluolsulfonylchlorid, p-Toluolsulfonylfluorid, o-Toluolsulfonylisocyanat, p-Toluolsulfonylhydrazid, p-Toluolsulfonamid, p-Toluolsulfonylimidazol, p-Toluolsulfonylcyamid, 2-(p-Toluolsulfonyl)acetophenon, p-Toluolsulfonyl-N-diethylamid,  $\alpha$ -N,  $\alpha$ -Toluolsulfonyl-N-alginin,  $\alpha$ -N, p-Toluolsulfonyl-algininmethylester, p-Toluolsulfonylmethylisocyanat, p-Toluolsulfonyl-N-methyl-N-nitrosamid, N-(p-Toluolsulfonyl)-L-phenylalanin, N-p-Toluolsulfonyl-phenylalanylchlorid, p-Toluolsulfonylaceto-nitril, 2-(p-Toluolsulfonyl)-acetophenon, Toluol-3,4-disulfonylchlorid, Benzolsulfonamid, Benzolsulfohydroxysulfaminsäure, Benzolsulfonylchlorid, Benzolsulfonyl-isocyanat, Benzolsulfonanilid, Benzolsulfonchloramid-Natrium, Benzolsulfondichloridamid, Benzolsulfonylhydrazid, Benzolsulfonyl-N-methylamid, 2-Phenylsulfonylacetophenon, Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Sulfonyldiphenol, Sulfapyridin, Sulfaerosol, Sulfamethisol, Ethylbenzolsulfonylchlorid, Nitrobenzolsulfonylchlorid und Nitrobenzolsulfonylfluorid. Es sei hier bemerkt, daß die organische aromatische Verbindung mit wenigstens einer  $-SO_2$ -Gruppe in Form eines wasserhaltigen Salzes verwendet werden kann.

**[0033]** Für die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß die organische aromatische Verbindung mit wenigstens einer  $-SO_2$ -Gruppe in einer Menge von 0,01 bis 5 Gewichtsteilen verwendet wird. Bei weniger als 0,01 Gewichtsteilen härtet der Zement nicht. Wenn die organische aromatische Verbindung in einer Menge von mehr als 5 Gewichtsteilen verwendet wird, verleiht diese dem gehärteten Material keine zusätzliche Wirkung und hat auch das Risiko, dass sich das gehärtete Material verfärbt.

**[0034]** Die eisenhaltige Verbindung soll als konstitutioneller Bestandteil des Fluoraluminosilikatglaspulvers, das eine mittlere Teilchengröße von 0,02 bis 10  $\mu$ m und ein spezifisches Gewicht von 2,4 bis 4,0 aufweist, und/oder getrennt von dem Fluoraluminosilikatglaspulver verwendet werden können, das eine mittlere Teilchengröße von 0,02 bis 10  $\mu$ m und ein spezifisches Gewicht von 2,4 bis 4,0 aufweist, wobei das Fluoraluminosilikatglaspulver dazu befähigt ist, mit dem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymer mit einem Gewichtschnitt-Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 40.000 zu reagieren. Die eisenhaltige Verbindung wird ausgewählt aus der Gruppe: Eisenoxid, Eisenchlorid, Eisensulfat, Eisennitrat, Eisenhydroxid, Eisenammoniumsulfat, Eisenbromid, Eisenphosphat, Eisendichlorid, Ethylendiamineisen, Eisenoxalat, Eisenlactat, Eisen-2-ethylhexoat, Kaliumferrocyanid, Kaliumferricyanid, Eisenalaun, Natri-

umeisenoxalat, Eisenammoniumsulfat, Dicyclopentadienyleisen, N,N-Dimethyl-1-ferrocenylethylamin, Eisendecanoat, Eisennaphthenat, Eisenpentacarbonyl, Eisennonacarbonyl, Eisenperchlorat, Phthalocyanineisen, Natriumpentacyano-nitrosylferrat, Natriumpentacyanoaminferrat, Dicyano-bis-(1,10-phenanthrolin)-eisen. Gegebenenfalls können diese Verbindungen in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden. Es sei hier bemerkt, dass Eisenverbindungen oft in der Ferro- und der Ferriform vorkommen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Die eisenhaltige Verbindung kann in Form eines wasserhaltigen Salzes verwendet werden.

**[0035]** In der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß die Eisenverbindung in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 100 Gewichtsteilen benutzt wird. Die vorliegende Zusammensetzung, wenn sie weniger als 0,01 Gewichtsteile dieser Verbindung enthält, liefert ein gehärtetes Material von unzureichenden physikalischen Eigenschaften oder härtet nicht während die vorliegende Zusammensetzung, wenn sie mehr als 100 Gewichtsteile der Verbindung enthält, schwierig zu mischen ist und schlecht an Dentin haftet.

**[0036]** Wasser ist ein unweigerlicher Bestandteil und ist wesentlich für die Dentalglasionomerzement-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung. Ein Grund ist, daß die Reaktion zwischen dem Aluminosilikatglas und dem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymeren in Gegenwart von Wasser abläuft. Ein weiterer Grund ist, daß die Dentalglasionomerzement-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung an die Oberfläche eines Zahns in Gegenwart von Wasser bindbar ist. Wenn die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung benutzt wird ist es wesentlich, daß Wasser vorliegt. Vorzugsweise wird Wasser in einer Menge verwendet, die im Bereich von 2 bis 50 Gewichtsteilen liegt. Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung, wenn sie mehr als 50 Gewichtsteile Wasser enthält, liefert ein gehärtetes Material von geringeren physikalischen Eigenschaften, während die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung, wenn sie weniger als 2 Gewichtsteile Wasser enthält, schlecht hinsichtlich der Adhäsion an Dentin wirkt, was eines der charakteristischen Merkmale des Glasionomerzements ist.

**[0037]** Um die Dentalglasionomerzement-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung durch Einwirkung von Licht härtbar zu machen, kann weiter ein Photopolymerisationsinitiator zugesetzt werden. Dazu können verschiedene bekannte Photopolymerisationsinitiatoren benutzt werden, wobei Carbonylinitiatoren bevorzugt sind. Zum Beispiel kann man die Photopolymerisationsinitiatoren verwenden, die in der japanischen Patentpublikation Nr. 6(1994)-27047 beschrieben sind. Gewünschtenfalls können diese

Initiatoren in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden. In der vorliegenden Zusammensetzung sollten die Photopolymerisationsinitiatoren vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 5 Gewichtsteilen benutzt werden. Wenn die vorliegende Zusammensetzung weniger als 0,01 Gewichtsteile des Initiators enthält, dann liefert sie keine scharfe Anfangshärtung. Die Verwendung von mehr als 5 Gewichtsteilen des Initiators liefert nicht immer den gewünschten Effekt.

**[0038]** Erforderlichenfalls kann die Dentalglasionomerzement-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung übliche Zusätze enthalten, wie Polymerisationsinhibitoren und UV-Absorber.

**[0039]** Gewünschtenfalls können solche mehrbasische Carbonsäuren, wie sie in der japanischen Patentpublikation Nr. 56(1981)-37965 beschrieben sind, der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung zugesetzt werden, um die Festigkeit des endgültig gehärteten Materials zu verbessern.

**[0040]** Die vorliegende Erfindung umfaßt die Behandlung der Oberfläche des Fluoraluminosilikatglaspulvers mit der organischen Verbindung, die eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindung hat. Diese Behandlung kann Anlaß zu einem Anstieg in der Endfestigkeit des gehärteten Materials geben und trägt zu der intraoralen Stabilität des Zements bei. Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden 100 Gewichtsteile des Fluoraluminosilikatglases mit 0,01 bis 20 Gewichtsteilen der organischen Verbindung mit einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindung beschichtet. Innerhalb dieses Bereichs wird oft eine bemerkenswerte Verbesserung in den physikalischen Eigenschaften erreicht. Der Ausdruck organische Verbindung mit einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, wie sie zur Behandlung des Glaspulvers verwendet wird, soll sich auf Vinylsilankupplungsmittel beziehen, wie Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Vinyltrichlorsilan und Vinyltris-(2-methoxyethoxy)-silan und ungesättigte Carbonsäuren, wie Methacrylsäure, Acrylsäure und Maleinsäure. Die polymerisierbare ethylenische Doppelbindung muß selbst nach Beendigung dieser Behandlung intakt bleiben. Die organische Verbindung mit einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindung kann auf die Oberfläche des Fluoraluminosilikatglaspulvers in herkömmlicher Weise aufgebracht werden. Zum Beispiel wird die organische Verbindung mit einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Doppelbindung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder suspendiert. Die erhaltene Lösung oder Suspension wird dann mit dem Aluminosilikatglas zur Umsetzung mit dessen Oberfläche gemischt. Das anschließende Trocknen ergibt das beabsichtigte oder gewünschte

Glaspulver. In der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt, das Silankupplungsmittel zu benutzen.

**[0041]** Andererseits kann die Dentalglasionomerzement-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung in verschiedenen Formulierungen benutzt werden, z.B. Pulver-Flüssigkeit, Paste-Flüssigkeit und Paste-Paste. Diese Formulierungen haben sowohl Vorteile als auch Nachteile und Pastenformulierungen sind bevorzugt im Hinblick auf die Leichtigkeit, mit welcher sie gemischt oder anderweitig manipuliert werden. Welche Formulierung auch immer verwendet wird ist es im Hinblick auf die Lagerfähigkeit schwierig für alle drei Bestandteile, d.h. das  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Carbonsäurecopolymer, das Fluoraluminosilikatglas und Wasser in irgendeinem Teil der zweiteiligen Formulierung gemeinsam zu existieren. Um dies ausführlicher zu zeigen, kann eine Pulver-Flüssigkeitformulierung einen Teil enthalten, der aus dem Aluminosilikatglaspulver besteht und einen anderen Teil, der aus der  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäureflüssigkeit besteht, welche eine Emulsionsform der polymerisierbaren ungesättigten organischen Verbindung mit wenigstens einer  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{-COO}$ -Gruppe, worin  $\text{R}_1$  H oder  $\text{CH}_3$  ist, enthält. In diesem Fall kann die  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Carbonsäure zur Zugabe zum Pulverteil gepulvert werden. Eine Paste-Flüssigkeitsformulierung kann hergestellt werden, indem man den Pulverteil der Pulver-Flüssigkeitformulierung als Paste anteigt. In einer Paste-Paste-Formulierung können die Bestandteile fast frei in die zwei Teile verteilt werden. Zum Beispiel kann die polymerisierbare ungesättigte organische Verbindung mit wenigstens einer  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{-COO}$ -Gruppe, worin  $\text{R}_1$  N oder  $\text{CH}_3$  ist, zu einem Pastenteil zugegeben werden, welcher das Fluoraluminosilikatglaspulver enthält. In diesem Fall ist es bevorzugt, daß dieser Pastenteil mit einem anderen Pastenteil kombiniert wird, der hauptsächlich aus einer wäßrigen Lösung des  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymeren besteht. Alternativ kann das Fluoraluminosilikatglaspulver mit einer wäßrigen Lösung des Polymeren zu einer Paste angeteigt werden. Überdies kann die polymerisierbare ungesättigte organische Verbindung mit wenigstens einer  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{-COO}$ -Gruppe, worin  $\text{R}_1$  H oder  $\text{CH}_3$  ist, mit diesem Pastenteil emulgiert und gemischt werden. In diesen Fällen ist es bevorzugt, daß ein anderer Pastenteil eine wäßrige Lösung enthält, die überwiegend aus dem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymeren besteht. Es ist jedoch nicht bevorzugt, die organische aromatische Verbindung mit wenigstens einer  $\text{SO}_2$ -Gruppe, das Wasser und das  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Carbonsäurepolymer in eine Paste oder den flüssigen Teil einzubringen, da die Oxidation oder Zersetzung der organischen aromatischen Verbindung mit wenigstens einer  $\text{SO}_2$ -Gruppe erfolgen kann. Für das Anpassen können wasserlösliche Polymere als untergeordnete Komponenten benutzt wer-

den. Für diese wasserlöslichen Polymeren können z.B. diejenigen verwendet werden, die in der japanischen Patentpublikation Nr. 6(1994)-27047 beschrieben sind. Diese wasserlöslichen Polymeren werden vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 20 Gewichtsteilen verwendet. In der vorliegenden Erfindung wird es bevorzugt, daß die Paste eine Viskosität von 2 Pa·s oder mehr hat wegen der Leichtigkeit mit welcher sie gemischt oder anderweitig gehandhabt werden kann.

#### Ausführungsbeispiel

**[0042]** Die vorliegende Erfindung wird nun ausführlicher unter Bezugnahme auf Beispiele beschrieben.

#### Beispiel 1

**[0043]** Aluminiumoxid (20g), wasserfreie Kieselsäure (45g), Calciumfluorid (8g), Aluminiumphosphat (15g) und Strontiumcarbonat (12g) wurden gut miteinander gemischt, und das Gemisch wurde 5 Stunden in einem elektrischen Hochtemperaturofen, der auf einer Temperatur von 1.200°C gehalten wurde, zum Schmelzen des Glases gehalten. Die Schmelze wurde abgekühlt, 10 Stunden Kugelmahlen und dann durch ein 200 Mesh-Sieb (ASTM) (0,074 mm) gesiebt, um Glaspulver zu erhalten. Das Glaspulver (100g) wurde gut mit einer Lösung (20g) von 10% Vinyltriethoxysilan in Ethylalkohol in einem Mörser gemischt und dann bei 110 °C für 2 Stunden in einem Dampftrockner getrocknet, um getrocknetes Silan-behandeltes Pulver zu erhalten. Die getrockneten Silan-behandelten Pulver (100g) wurden gut mit p-Toluolsulfonylfluorid (1g),  $\alpha$ -Alkylbenzoin (1g) und Eisenchlorid (0,5g) in einem dunklen Raum gemischt, um einen Teil des Zementpulvers herzustellen. Daneben wurden Polyacrylsäure (20g) mit einem Gewichtschnitt-Molekulargewicht von 22.000, Polymaleinsäure (10 g) mit einem Gewichtschnitt-Molekulargewicht von 7.000, 2-2'-Bis-[3(4-phenoxy)]2-hydroxypropan-1-methacrylat-propan (15g), Neopentylglykoldiacrylat (25g) und destilliertes Wasser (30g) miteinander unter Rühren 60 Minuten vermischt, um einen homogenen flüssigen Zementteil zu erhalten. Der Zementpulverteil (2,8g) wurde mit dem flüssigen Teil (1,0g) 30 Sekunden gemischt. Nach 60 Sekunden vom Beginn des Mischens wurde der Zement durch 30-sekündiges Bestrahlen mit Licht aus einer Quelle für sichtbares Licht "LUXOR" (I.C.I., GB) mit einer Wolfram-Halogenlampe gehärtet.

**[0044]** Man stellte fest, daß das gehärtete Zement eine Vickers Oberflächenhärte von 27 Hv hatte, gemessen gerade nach der Lichthärtung. Weiter wurde festgestellt, daß der gehärtete Zement eine Vickers Oberflächenhärte von 30 Hv, gemessen nach 10 Minuten vom Beginn des Mischens aufwies, was anzeigt, daß dieses Zementprodukt ausreichende physikalische Eigenschaften, selbst gerade nach dem Bestrahlen mit Licht zeigt. Der durch Bestrahlung mit Licht gehärtete Zement hatte auch eine Druckfestigkeit von 160 MPa, eine Biegefestigkeit von 38 MPa und eine Zugadhäsionsfestigkeit von 11 MPa an Rinderdentin, gemessen nach einem Tag.

**[0045]** Andererseits wurden die Zementteile in gleichem Pulver-Flüssigkeitsverhältnis gemischt und dann auf Vickers Oberflächenhärte nach 10 Minuten vom Beginn des Mischens ohne Lichteinwirkung gemessen. Das Ergebnis zeigte 29 Hv. Der ohne Lichteinwirkung gehärtete Zement hatte eine Druckfestigkeit von 162 MPa, eine Biegefestigkeit von 36 MPa und eine Zugadhäsionsfestigkeit von 7 MPa an Rinderdentin, gemessen nach einem Tag. Somit stellt man fest, daß die Glasionomierzusammensetzung dieses Beispiels ein Dentalmaterial mit ausreichenden physikalischen Eigenschaften liefert, um praktisch verwendbar zu sein, gleichgültig, ob es in Gegenwart oder Abwesenheit von Licht gehärtet wird.

#### Beispiel 2

**[0046]** Aluminiumoxid (23g), Kieselsäureanhydrid (41g), Strontiumfluorid (10g), Aluminiumphosphat (13g) und Calciumphosphat (13g) wurden gut miteinander gemischt und das Gemisch wurde 5 h in einem elektrischen Hochtemperaturofen bei einer Temperatur von 1100°C zum Schmelzen des Glases gehalten. Die Schmelze wurde abgekühlt, 10h kugelmahlen und durch ein 200 mesh Sieb (ASTM) (Sieböffnungen 0,074 mm) gesiebt, um Glaspulver zu erhalten. Die Glaspulver (100g) wurden gut mit einer Lösung (20g) von 10% Vinyltrichlorsilan in Ethylalkohol in einem Mörser gemischt und das Gemisch wurde bei 110°C 2 h lang in einem Dampftrockner getrocknet, um silanbehandelte Glaspulver zu erhalten. Die silanbehandelten Glaspulver (70g) wurden gut mit Di-2-methacryloxyethyl-hexamethylendicarbamat (15g), Neopentylglykoldiacrylat (15g), p-Toluolsulfonylfluorid (1g) und Eisenoxalat (0,5g) in einem Mörser gemischt, um eine Paste A zu machen. Daneben wurden feine Kieselsäuresandpulver (100g) mit einer mittleren Teilchengröße von 4  $\mu$ m gut mit einer Lösung (20g) von 10% Vinyltrichlorsilan in Ethylalkohol in einem Mörser gemischt und das Gemisch wurde bei 100°C 2 h in einem Dampftrockner getrocknet, um silanbehandelte Kieselsäuresandpulver zu erhalten. Die silanbehandelten Kieselsäuresandpulver (60g), ein Acrylsäure-Maleinsäurecopolymeres (20g) mit einem Gewichtschnitt Molekulargewicht von 18.000, destilliertes Wasser (20g) und p,p'-Dichlorbenzyl (1g) wurden gut miteinander in einem Mörser in einem dunklen Raum gemischt, um eine Paste B zu machen.

**[0047]** Paste A (1,5g) wurde mit Paste B (1,0g) 30 sec gemischt. Nach dem Verlauf von 60 sec vom Beginn des Mischens wurde der Zement durch

30sekündiges Bestrahlen mit Licht aus einer Quelle für sichtbares Licht "LUXOR" (I.C.I., GB) mit einer Wolfram Halogenlampe gehärtet. Man fand, daß der gehärtete Zement eine Vickers Oberflächenhärte von 16 Hv, gemessen gerade nach der Lichthärtung hatte. Weiter fand man, daß der gehärtete Zement eine Vickers Oberflächenhärte von 19 Hv hatte, gemessen nach dem Verlauf von 10 min vom Beginn des Mischens, was zeigt, daß dieses Zementprodukt ausreichende physikalische Eigenschaften selbst gerade nach der Bestrahlung mit Licht zeigt. Man fand auch, daß der durch Lichteinwirkung gehärtete Zement eine Druckfestigkeit von 135 MPa, eine Biegefestigkeit von 26 MPa und eine Zugadhäsionsfestigkeit von 10 MPa an Rinderdentin hatte, gemessen nach 1 Tag.

**[0048]** Andererseits wurden die Zementpasten im gleichen Verhältnis Paste-Paste gemischt und dann auf Vickers Oberflächenhärte nach dem Verlauf von 10 min vom Beginn des Mischens ohne Lichteinwirkung gemessen. Das Ergebnis zeigte 17 Hv. Der ohne Lichteinwirkung gehärtete Zement hatte eine Druckfestigkeit von 138 MPa, eine Biegefestigkeit von 24 MPa und eine Zugadhäsionsfestigkeit von 8 MPa an Rinderdentin, gemessen nach 1 Tag. Somit findet man, daß die Glasionomerzusammensetzung dieses Beispiels ein Dentalmaterial mit ausreichenden physikalischen Eigenschaften für die Praxis liefert, gleichgültig ob es in Gegenwart oder Abwesenheit von Licht gehärtet wird.

#### Vergleichsbeispiel 1.

**[0049]** Aluminiumoxid (23g), wasserfreie Kieselsäure (41g), Strontiumfluorid (10g), Aluminiumphosphat (13g) und Calciumphosphat (13g) wurden gut miteinander vermischt und das Gemisch wurde 5 h in einem elektrischen Hochtemperaturofen bei einer Temperatur von 1100°C zum Schmelzen des Glases gehalten. Die Schmelze wurde abgekühlt, 10 h kugelmahlen und dann durch ein 200 mesh Sieb (ASTM) (Sieböffnungen 0,074 mm) gesiebt, um einen Glaspulverteil zu erhalten. Daneben wurden Polyacrylsäure (30g) mit einem Gewichtschnitt Molekulargewicht von 20.000, Di-2-methacryloxyethyl-hexamethylendicarbamat (10g), Neopentylglycoldiacrylat (15g) und destilliertes Wasser (45g) unter Rühren 60 min gemischt, um einen homogenen flüssigen Zementteil zu erhalten. Der Zementpulverteil (2,5g) wurde mit dem flüssigen Teil (1,0g) 30 sec gemischt. Jedoch selbst nach Verlauf von 30 min vom Beginn des Mischens war der Zement nicht vollständig gehärtet. Der Zement wurde nach Kontakt mit Wasser auf der Oberfläche angelöst. Der Zement konnte nicht auf Vickers Oberflächenhärte gemessen werden, noch konnten die physikalischen Eigenschaften des Zements nach 1 Tag bestimmt werden.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0050]** Aluminiumoxid (23g), wasserfreie Kieselsäure (41g), Strontiumfluorid (10g), Aluminiumphosphat (13g) und Calciumphosphat (13g) wurden gut miteinander gemischt und das Gemisch wurde 5 h in einem elektrischen Hochtemperaturofen bei einer Temperatur von 1100°C zum Schmelzen des Glases gehalten. Die Schmelze wurde abgekühlt, 10 h kugelmahlen und dann durch ein 200 mesh Sieb (ASTM) (Sieböffnungen 0,074 mm) gesiebt, um Glaspulver zu erhalten. Die Glaspulver (100g) wurden gut mit Kampherchinon (1g) in einem dunklen Raum gemischt, um einen Zementpulverteil zu erhalten. Daneben wurden Polyacrylsäure (30g) mit einem Gewichtschnitt Molekulargewicht von 14.000, Di-2-methacryloxyethyl-hexamethylendicarbamat (10g), Neopentylglycoldiacrylat (15g) und destilliertes Wasser (45g) 60 sec miteinander gemischt, um einen homogenen flüssigen Zementteil zu erhalten. Der Zementpulverteil (2,5g) wurde mit dem flüssigen Teil (1,0g) 30 sec gemischt. Nach dem Verlauf von 60 sec vom Beginn des Mischens konnte der Zement selbst nach 30sekündiger Bestrahlung mit Licht aus einer Quelle für sichtbares Licht "LUXOR" (I.C.I., GB) mit einer Wolfram Halogenlampe nicht härten.

**[0051]** Andererseits wurden das Pulver und der flüssige Teil miteinander im gleichen Verhältnis Pulver-Flüssigkeit gemischt. Selbst nach dem Verlauf von 60 min vom Beginn des Mischens was jedoch der Zement nicht vollständig gehärtet, wenn man ihn ohne Lichteinwirkung stehen ließ. Der Zement wurde nach Kontakt mit Wasser an der Oberfläche angelöst. Der Zement konnte nicht auf Vickers Oberflächenhärte gemessen werden. Noch konnten die physikalischen Eigenschaften des Zements nach 1 Tag bestimmt werden.

#### Vergleichsbeispiel 3

**[0052]** Aluminiumoxid (23g), wasserfreie Kieselsäure (41g), Strontiumfluorid (10g), Aluminiumphosphat (13g) und Calciumphosphat (13g) wurden gut miteinander gemischt und das Gemisch wurde 5 h in einem elektrischen Hochtemperaturofen bei einer Temperatur von 1100°C zum Schmelzen des Glases gehalten. Die Schmelze wurde abgekühlt, 10 h kugelmahlen und durch ein 200 mesh Sieb (ASTM) (Sieböffnungen 0,074 mm) gesiebt, um Glaspulver zu erhalten. Die Glaspulver (100g) wurden gut mit einer Lösung (20g) von 10%  $\gamma$ -Methylacryloxy-propyltrimethoxysilan in Ethylalkohol in einem Mörser gemischt und das Gemisch wurde bei 110°C 2 h in einem Dampftrockner getrocknet, um getrocknete silanbehandelte Pulver herzustellen. Die getrockneten silanbehandelten Pulver (100g) wurden gut mit Benzyl (2-methoxyethyl)ketal (1g) und  $\alpha$ -Alkylbenzoin (1g) in einem dunklen Raum gemischt, um einen Zementpulverteil herzustellen. Daneben wurden Polyacrylsäure (20g) mit

einem Gewichtschnitt Molekulargewicht von 16.000, Polymaleinsäure (10g) mit einem Gewichtschnitt von 7.000, Di-2-methacryloxyethyl-hexamethylendicarbamat (10g) Neopentylglycoldiacrylat (15g) und destilliertes Wasser (45g) 60 min miteinander vermischt, um einen homogenen flüssigen Zementteil zu erhalten. Der Zementpulverteil (2,5g) wurde mit dem flüssigen Teil (1,0g) 30 sec gemischt. Nach dem Verlauf von 60 sec vom Beginn des Mischens konnte der Zement selbst nach 30sekündiger Bestrahlung mit Licht aus einer Quelle für sichtbares Licht "LU-XOR" (I.C.I., GB) mit einer Wolfram Halogenlampe nicht härten.

**[0053]** Andererseits wurden der Pulverteil und der flüssige Teil miteinander im gleichen Verhältnis Pulver-Flüssigkeit vermischt. Selbst nach dem Verlauf von 30 min vom Beginn des Mischens war jedoch der Zement nicht vollständig gehärtet, wenn man ihn ohne Lichteinwirkung stehen ließ. Der Zement wurde nach Kontakt mit Wasser an der Oberfläche angelöst. Der Zement konnte nicht auf Vickers Oberflächenhärte gemessen werden, noch konnten die physikalischen Eigenschaften des Zements nach 1 Tag bestimmt werden.

#### Vergleichsbeispiel 4

**[0054]** Aluminiumoxid (22g), wasserfreie Kieselsäure (43g), Calciumfluorid (12g) Calciumphosphat (15g) und Strontiumcarbonat (8g) wurden gut miteinander vermischt und das Gemisch wurde 5 h in einem elektrischen Hochtemperaturofen bei einer Temperatur von 1200°C zum Schmelzen des Glases gehalten. Die Schmelze wurde abgekühlt, 10 h kugelmahlen und durch ein 200 mesh Sieb (ASTM) (Sieböffnungen 0,074 mm) gesiebt, um Glaspulver zu erhalten. Die Glaspulver (100g) wurden gut mit einer 3%igen wässrigen Lösung (30g) von Carboxymethylzelleulose in einem Mörser gemischt, um eine Paste A zu machen. Daneben wurden Polyacrylsäure (20g) mit einem Gewichtschnitt Molekulargewicht von 20.000, Di-2-methacryloxyethyl-hexamethylendicarbamat (45g), Neopentylglycoldiacrylat (10g), destilliertes Wasser (10g) und feine Kieselsäuresandpulver (15g) mit einer mittleren Teilchengröße von 2 µm miteinander in einem Mörser gemischt, um eine Paste B zu machen.

**[0055]** Paste A (1,0g) wurde mit Paste B (1,0g) 30 sec gemischt. Selbst nach dem Verlauf von 60 sec vom Beginn des Mischens konnte der Zement nicht vollständig härten. Der Zement wurde nach Kontakt mit Wasser an der Oberfläche angelöst. Der Zement konnte nicht auf Vickers Oberflächenhärte gemessen werden noch konnten die physikalischen Eigenschaften des Zements nach 1 Tag bestimmt werden.

#### Vergleichsbeispiel 5

**[0056]** Aluminiumoxid (23g), wasserfreie Kieselsäure (41g), Strontiumfluorid (10g), Aluminiumphosphat (13g) und Calciumphosphat (13g) wurden gut miteinander gemischt und das Gemisch wurde 5 h in einem elektrischen Hochtemperaturofen bei einer Temperatur von 1100°C zum Schmelzen des Glases gehalten. Die Schmelze wurde abgekühlt, 10 h kugelmahlen und durch ein 200 mesh Sieb (ASTM) (Sieböffnungen 0,074 mm) gesiebt, um Glaspulver zu erhalten. Die Glaspulver (100g) wurden gut mit einer Lösung (20g) von 10% Vinyltriethoxysilan in Ethylalkohol in einem Mörser gemischt und das Gemisch wurde bei 110°C 2 h in einem Dampftrockner getrocknet, um mit Silan behandelte Glaspulver zu erhalten. Die Glaspulver (75g) wurden gut mit 2'-2-bis[3(4-Phenoxy)-2-Hydroxypropan-2-methacrylat]propan (15g) und Di-2-methacryloxyethylhexamethylendicarbamat (10g) in einem Mörser gemischt, um eine Paste A zu machen. Daneben wurden feine Kieselsäuresandpulver (1008) mit einer mittleren Teilchengröße von 4 µm gut mit einer Lösung (20g) von 10% Vinyltriethoxysilan in Ethylalkohol in einem Mörser gemischt und das Gemisch wurde bei 110°C 2 h in einem Dampftrockner getrocknet, um mit Silan behandelte Kieselsäuresandpulver zu erhalten. Die silanbehandelten Kieselsäuresandpulver (50g), ein Acrylsäure-Itakonsäurecopolymeres (25g) mit einem Gewichtschnitt Molekulargewicht von 24.000, destilliertes Wasser (25g), Benzoldimethylketal (1g) und Methylthioxanthon (1g) wurden gut miteinander in einem Mörser in einem dunklen Raum gemischt, um eine Paste B zu machen.

**[0057]** Paste A (2,0g) wurde mit Paste B (1,0g) 30 sec gemischt. Nach dem Verlauf von 60 sec vom Beginn des Mischens konnte der Zement selbst durch 30sekündiges Bestrahlen mit Licht aus einer Quelle für sichtbares Licht "LUXOR" (I.C.I., GB) mit einer Wolfram Halogenlampe nicht härten.

**[0058]** Andererseits wurden die Pasten A und B miteinander im gleichen Verhältnis Paste-Paste gemischt. Selbst nach dem Verlauf von 30 min vom Beginn des Mischens war der Zement jedoch nicht vollständig gehärtet, wenn man ihn allein ohne Lichteinwirkung stehen ließ. Der Zement wurde nach Kontakt mit Wasser an der Oberfläche angelöst. Der Zement konnte nicht auf Vickers Oberflächenhärte gemessen werden noch konnten die physikalischen Eigenschaften des Zements nach 1 Tag bestimmt werden.

#### Effekt der Erfindung

**[0059]** Die Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung ist stark verbessert hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften, wie Anfangshärte, Biegefestigkeit und Adhäsionsfestigkeit an Dentin gegenüber herkömmli-

chem Glasionomerzement, und so ist zu erwarten, daß er einige Probleme des Ablösens, der sekundären Karies und dergleichen beseitigt, die bei Anwendungen beim Zementieren und beim Aufbau von Kernen schwerwiegend sind, wenn der herkömmliche Dentalglasionomerzement benutzt wird. Das gehärtete Material ist viel besser in der Semitransparenz und somit in den ästhetischen Eigenschaften als früher. Vorteile des herkömmlichen Glasionomerzements, wie Bioaffinität und lanzeitige Fluoridfreigabe, bleiben intakt.

**[0060]** Erforderlichenfalls, je nach dem Zweck, ist es möglich, die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung durch Lichtbestrahlung härtbar zu machen. Es ist jedoch sehr wenig Unterschied in den physikalischen Eigenschaften zwischen der chemisch gehärteten Zementzusammensetzung und der Zementzusammensetzung, die durch Lichteinwirkung gehärtet ist. Zum Beispiel kann die lichtgehärtete Zementzusammensetzung selektiv für Füllungszwecke benutzt werden, während die chemisch härtende Zusammensetzung selektiv für Zementierungszwecke benutzt werden kann. So findet die Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung breiten Anwendungsbereich und ergibt somit einen Durchbruch auf diesem Gebiet.

### Patentansprüche

1. Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung g, bestehend aus:  
 (a) 5 bis 100 Gewichtsteilen eines  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymers mit einem Gewichtschnitt-Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 40.000,  
 (b) 5 bis 100 Gewichtsteilen einer polymerisierbaren ungesättigten organischen Verbindung mit wenigstens einer Gruppe, die folgende allgemeine Formel hat:  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{-COO}$ , worin  $\text{R}_1$  H oder  $\text{CH}_3$  ist,  
 (c) 5 bis 50 Gewichtsteilen Wasser,  
 (d) 0,01 bis 5 Gewichtsteilen einer organischen Verbindung mit wenigstens einer  $-\text{SO}_2$ -Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aromatischen Sulfinsäuren und Metallsalzen davon und aromatischen Sulfonylverbindungen,  
 (e) 5 bis 100 Gewichtsteilen eines Fluoraluminosilikatglaspulver, das eine mittlere Teilchengröße, die im Bereich von 0,02 bis 10  $\mu\text{m}$  liegt, und ein spezifisches Gewicht hat, das im Bereich von 2,4 bis 4,0 liegt, und dazu befähigt ist, mit diesem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymer (a) mit einem Gewichtschnitt-Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 40.000 zu reagieren, und  
 (f) 0,01 bis 100 Gewichtsteilen einer Verbindung, die als Eisenoxid als konstitutioneller Bestandteil des Fluoraluminosilikatglaspulvers (e) und/oder getrennt von dem Fluoraluminosilikatglaspulver (e) verwendet wird, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ei-

senoxid, Eisenchlorid, Eisensulfat, Eisennitrat, Eisenhydroxid, Eisenammoniumsulfat, Eisenbromid, Eisenphosphat, Eisendichlorid, Ethylendiamineisen, Eisenoxalat, Eisenlactat, Eisen-2-ethylhexoat, Kaliumferrocyanid, Kaliumferricyanid, Eisenalaun, Natriumeisenoxalat, Eisenammoniumsulfat, Dicyclopentadienyleisen, N,N-Dimethyl-1-ferrocenylethylamin, Eisendecanoat, Eisennaphthenat, Eisenpentacarbonyl, Eisennonacarbonyl, Eisenperchlorat, Phthalocyanineisen, Natriumpentacyanonitrosylferrat, Natriumpentacyanoamminferrat, Dicyano-bis-(1,10-phenanthrolin)-eisen.

2. Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung g nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich (g) 0,01 bis 5 Gewichtsteile eines Photopolymerisationsinitiators enthält.

3. Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung g nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich (h) 0,01 bis 50 Gewichtsteile eines anorganischen Füllstoffs enthält, der eine mittlere Teilchengröße von 0,02 bis 10  $\mu\text{m}$  hat und nicht in der Lage ist, mit dem  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigten Carbonsäurepolymer (a) zu reagieren.

4. Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung g nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin (i) 0,01 bis 20 Gewichtsteile eines wasserlöslichen Polymers enthält.

5. Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung g nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbare ungesättigte organische Verbindung (b) nicht in der Lage ist, mit dem Fluoraluminosilikatglaspulver (e) zu reagieren.

6. Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung g nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Carbonsäurepolymer (a) ein Copolymer oder Homopolymer von mindestens einem Monomer ist, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Chloracrylsäure, 3-Chloracrylsäure, Aconitsäure, Mesakonsäure, Maleinsäure, Itakonsäure, Fumarsäure, Glutakonsäure und Citraconsäure besteht.

7. Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung g nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Carbonsäurepolymer (a) ein Homopolymeres von Acrylsäure oder Maleinsäure oder ein Copolymer ist, das Acrylsäure oder Maleinsäure enthält.

8. Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung g nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbare ungesättigte organische Verbindung (b) ein Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.

9. Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluoraluminosilikatglaspulver (e) ein Fluoraluminosilikatglaspulver ist, das  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  als Hauptkomponenten und mindestens eines von  $\text{Sr}^{2+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  als zusätzliche Komponenten enthält.

10. Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluoraluminosilikatglaspulver (e) ein Fluoraluminosilikatglaspulver ist, das auf der Oberfläche mit 0,01 bis 20 Gewichtsteilen einer organischen Verbindung beschichtet ist, die eine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung hat, pro 100 Gewichtsteilen dieses Glaspulvers.

11. Dentalglasionomer-Zementzusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische Füllstoff (h) ein anorganischer Füllstoff ist, der auf der Oberfläche mit 0,01 bis 20 Gewichtsteilen einer organischen Verbindung beschichtet ist, die eine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist, pro 100 Gewichtsteilen des anorganischen Füllstoffes.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen