



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 019 092 A1** 2007.03.22

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 019 092.0**

(22) Anmeldetag: **25.04.2006**

(43) Offenlegungstag: **22.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **A61K 6/08** (2006.01)
A61K 6/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2005-126751 25.04.2005 JP

(74) Vertreter:

Eisenführ, Speiser & Partner, 80335 München

(71) Anmelder:

**Kabushiki Kaisha Shofu, Kyoto, JP; Nagase
ChemteX Corp., Osaka, JP**

(72) Erfinder:

**Takano, Satoshi, Kyoto, JP; Nakatuka, Toshiyuki,
Kyoto, JP; Deguchi, Mikito, Kyoto, JP; Urabe,
Shinji, Tatsuno, Hyogo, JP; Ohnishi, Toshimasa,
Tatsuno, Hyogo, JP**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Glasionomermazement mit zwei Pasten**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es, eine pastenartige Zementzusammensetzung bereitzustellen, die, obwohl sie Adhäsion an der Zahnschicht behält, biologische Kompatibilität, Oberflächenhärte und verzögerte Freisetzbarkeit von Fluor, die Eigenschaften sind, die von üblichem Glasionomermazement stammen, sowie eine verminderte Wasserempfindlichkeit hat, die ein Nachteil des üblichen Glasionomermazements ist, ein einfaches Vermischen ermöglicht, die Eigenschaften von gehärtetem Zement nicht negativ beeinflusst, abhängig vom Unterschied der Benutzer mit unterschiedlichem Wissensgrad, und verschiedene stabile Eigenschaften liefert. Es wird ein Glasionomermazement mit zwei Pasten bereitgestellt, der eine auf Harz basierende Paste, die ein hydrophobes polymerisierbares Monomer und ein Polymer von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren enthält, die ineinander unlöslich sind, und eine auf Wasser basierende Paste umfasst, die ein hydrophiles polymerisierbares Monomer und Wasser enthält, die ineinander löslich sind, wobei ein säurereaktiver Füllstoff in mindestens einer der Pasten enthalten ist.

Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Glasionomerdentazement mit zwei Pasten, der für Anwendungen verwendet werden kann, um Hohlräume nach Kariesbehandlung zu füllen, zur Auskleidung von Hohlräumen, Wurzelkanalfüllung, Zementierung/Haftung von Kronenprothesematerialien, wie Metallen, Keramiken, Verbundharzen und dgl., Zementierung/Haftung von orthodontischen Klammern und Bändern und dgl., Kernkonstruktion, Loch- und Fissurenversiegelung, zeitweilige Zementierung/Versiegelung, andere Anwendungen, die präventive Zahnmedizin betreffen. Genauer betrifft die vorliegende Erfindung einen Glasionomerdentazement mit zwei Pasten, der eine auf Harz basierende Paste und eine auf Wasser basierende Paste aufweist und dieser Glasionomerdentazement mit zwei Pasten ist dadurch gekennzeichnet, dass der Zement über eine Säure-Base-Reaktion, basierend auf einer spezifischen Kombination von Komponenten, und eine Polymerisationsreaktion gehärtet wird.

Hintergrund und Stand der Technik

[0002] Üblicherweise wurde Dentazement nicht nur zur Zementierung/Haftung in Kronenprothesematerialien verwendet, die durch metallische Materialien repräsentiert werden, wie Inlay, Onlay, Kronen und dgl., sondern auch in vielen Dentalanwendungen, wie Füllmaterialien, Auskleidungsmaterialien und Grundmaterialien, Zementierung/Haftung für kieferorthopädische Klammern bzw. Spangen und Bänder und dgl., Materialien für provisorische Füllungen, Materialien für vorübergehende Zementierung, Versiegelungsmittel, Wurzelkanalfüllmaterialien, Kernkonstruktionsmaterialien und anderen mit der präventiven Zahnmedizin verwandten Materialien.

[0003] Außerdem haben trotz der vielen Arten von Dentazement alle Dentazemente Vorteile und Nachteile in Bezug auf Arbeitsweise und Eigenschaften und Anwendungen werden daher bestimmt abhängig von den Vorteilen und Nachteilen.

Stand der Technik

[0004] In der Vergangenheit wurde Zinkphosphatzement, der hauptsächlich Zinkoxid als Pulver und eine wässrige Orthophosphorsäurelösung als Flüssigkeit enthält, hauptsächlich als Zementierungsmaterial für Kronenprothesematerialien verwendet, wie geformte metallische Materialien. Diese Art von Zement hat jedoch Nachteile, da wegen der Phosphorsäure zu einem frühen Zeitpunkt des Abbindens eine starke Reizung der Pulpa auftritt, da die Eigenschaften abhängig von der Mischtemperatur variieren, weil die Abbindereaktion eine exotherme Reaktion ist, da prothetische Anwendungen über mechanische Zwischenglieder gehalten werden und dgl.

[0005] Ein Carboxylzement, der hauptsächlich Zinkoxid als Pulver und eine wässrige Poly(carbonsäure)lösung als Flüssigkeit enthält, bindet ab durch eine Komplexierung von Zinkionen, die aus dem Pulver freigesetzt werden, wenn das Pulver mit der Flüssigkeit erodiert wird, mit Carboxylgruppen, die Seitengruppen der Poly(carbonsäure) sind, die in der Flüssigkeit enthalten sind. Da zum selben Zeitpunkt diese Carboxylgruppen auch mit metallischen Elementen, wie Calcium, gelieren, die in Zahnmaterial vorliegen, hat dieser Zement auch Adhäsion zur Zahnschmelze. Dieser Zement hat den Vorteil, dass die Reizung der Pulpa geringer ist und den Nachteil, dass die mechanische Festigkeit geringer ist als bei Zinkphosphatzement.

[0006] Ein Eugenolzement, der hauptsächlich Zinkoxid als Pulver und Eugenolöl als Flüssigkeit enthält, hat den Vorteil einer analgetischen, sedierenden und antiphlogistischen Wirkung bei oralen Krankheiten, aber seine Anwendung ist auf zeitweilige Versiegelung oder zeitweilige Zementierung beschränkt, da seine mechanische Festigkeit gering ist und er in Hohlräumen im Mund eine schlechte Dauerhaftigkeit hat.

[0007] Ein Harzzement, der hauptsächlich ein organisches Polymer oder einen anorganischen Füllstoff als Pulver und ein polymerisierbares Acrylmonomer als Flüssigkeit enthält, wobei mindestens eines davon einen Polymerisationskatalysator enthält, hat Haftung an der Zahnschmelze und mechanische Eigenschaften, die besser sind als die von anderen Zementen.

[0008] Er hat jedoch den Nachteil, dass komplizierte Vorbehandlungen, wie Ätzen und Aufbringen von Grundierungen auf Materialien, die verwendet werden sollen, notwendig sind und dass die biologische Kompatibilität schlecht ist, und dgl.

[0009] Weil dieser Zement über eine Polymerisationsreaktion von polymerisierbaren Monomeren härtet, kann die Polymerisation außerdem gehemmt werden und es besteht weiterhin der Nachteil, dass eine unpolymertierte Schicht des polymerisierbaren Monomers auf der Oberfläche eines gehärteten Harzzements besteht. Das Bestehen dieser unpolymertierten Schicht verursacht Verfärbung oder Färbung in dem gehärteten Harzzement und die Erzeugung von Sekundärkaries in der Zahnschicht rund um eine unpolymertierte Schicht, an der die Bakterien haften. Um diese unpolymertierte Schicht zu entfernen oder zu verringern, ist eine komplizierte Handhabung, wie die Bedeckung der Oberfläche mit einer Sauerstoffbarriere, um Sauerstoff zu blockieren, Bestrahlung mit Licht und dgl. erforderlich, nicht nur zur Vorbehandlung, sondern auch während und nach dem Härtungsprozess.

[0010] Ein Glasionomerzement, der hauptsächlich ein Aluminosilicatglas, das Elemente, wie Fluor, Calcium und dgl. enthält, als Pulver und eine wässrige Poly(carbonsäure)lösung als Flüssigkeit enthält, zeigt ein Härungsverhalten ähnlich wie Carboxylatzement, obwohl die Arten der Pulver voneinander verschieden sind.

[0011] Der Glasionomerzement härtet durch Komplexieren von Calciumionen und Aluminiumionen, die aus dem Pulver freigesetzt werden, wenn das Pulver mit der Flüssigkeit erodiert wird, mit Carboxylgruppen, die Seitengruppen der Poly(carbonsäure) sind, die die Flüssigkeit bildet.

[0012] Da diese Carboxylgruppen auch mit Zahnschicht komplexieren, hat dieser Zement auch Adhäsion an Zahnschicht. Dieser Zement zeigt eine geringere Reizung der Pulpa und daher ist dieser Glasionomerzement auch in Bezug auf die biologische Kompatibilität überlegen.

[0013] Da der Glasionomerzement eine ausgezeichnete Transparenz hat, die bei anderen Zementen nicht beobachtet wird, und eine hohe mechanische Festigkeit, erstreckt sich seine Anwendung von der bloßen Verwendung als Klebstoff bis zur Verwendung als Füllmaterial.

[0014] Der Glasionomerzement kann ständig eine Spur von Fluor aus dem abgeordneten Zement verzögert freisetzen und hat präventive Wirkungen, wie die Unterdrückung und Verhütung von Sekundärkaries und die Verstärkung der Zahnschicht. Er wird daher als präventives Material verwendet.

[0015] Für diesen Glasionomerzement werden Details in JP 54-21858A, JP 54-10010A, JP 61-50989A, JP 2-62525A und dgl. beschrieben.

[0016] Obwohl der Glasionomerzement viele Vorteile hat, wie oben beschrieben, gibt es einen Nachteil, die so genannte Wasserempfindlichkeit, d.h. dass dann, wenn eine Oberfläche des Zements während des Abbindens mit Wasser in Kontakt kommt, sich Zement in Wasser löst und trüb wird. Um die Wasserempfindlichkeit so weit wie möglich zu reduzieren, ist es notwendig, einen Zement sofort nach dem Aufbringen in einem oralen Hohlraum abzubinden, um den Zeitraum (Abbindezeit) zwischen Auftragen in einem Hohlraum im Mund und Abbinden zu verkürzen.

[0017] Außerdem sind komplizierte Verfahren zur Vermischung eines Pulvers und einer Flüssigkeit notwendig für den Glasionomerzement und der gemischte Zustand variiert abhängig von dem Vorgehen des Verwenders, der das Mischverfahren ausführt, und von dessen Fachwissen. Daher ist es unmöglich, stabile Eigenschaften zu erhalten. Um stabile Eigenschaften zu erhalten, ist es notwendig, ausreichend lange zu vermischen, indem der Zeitraum (Prozesszeit) vom Einsetzen des Vermischens bis zur Anwendung in einem Hohlraum im Mund so weit wie möglich verlängert wird.

[0018] Da eine Abkürzung der Abbindezeit und eine Verlängerung der Prozesszeit jedoch miteinander in Konflikt stehen und aufeinander einwirken, war es ein großes Problem, sowohl eine ideal lange Verfahrenszeit zu erhalten als auch eine ideal kurze Abbindezeit. Es wurde daher über viele technische Versuche berichtet, um einen Glasionomerzement mit einer kurzen Abbindezeit zu entwickeln, der sofort nach dem Auftragen in einen Hohlraum im Mund abbindet, bevor er mit Wasser in Kontakt kommt, wobei eine lange Prozesszeit aufrechterhalten wird, um ein ausreichendes Mischen durchführen zu können.

[0019] Als Versuche für Glaszusammensetzungen wird z.B. ein "Erdalkalialuminofluorosilicatsalzglas, das Strontium enthält, und eine Zusammensetzung, die dieses enthält" in JP 63-182238A, "eine Glaszusammensetzung, die spezifische Elementkomponenten zur Verwendung in einem Glasionomerzement enthält" in JP 61-215234A, "ein Glaspulver, das ZrO_2 und ZnO enthält, für einen Glasionomerzement" in JP 2-275731A, "ein Lanthan-Strontium-Fluoraluminosilicat-Glaspulver" in JP 5-331017A, "ein Fluoraluminosilicatglaspulver, das frei von Alkaliionen und spezifischen Erdalkaliionen ist" in JP 63-201038A und dgl. beschrieben.

[0020] Als Versuche zusätzlich dritte Komponenten einem Pulver oder einer Flüssigkeit zuzufügen, werden offenbart "eine Dentalzementzusammensetzung, die ein wasserunlösliches Tanninsäurederivat enthält" in JP 60-34903A und JP 63-10128A, "eine Abbindelösung eines Dentalzements aus einem Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer, das eine lösliche organische Carbonsäure und ein Fluorkomplexsalz enthält" in JP 59-46924A, "eine abbindende Dentalzementlösung von Poly(acrylsäure) oder einem Copolymer von Acrylsäure, die eine anorganische Säure enthält" in JP 56-37964A, "eine abbindende Dentalzementlösung eines Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymers, das ein Fluorkomplexsalz und Weinsäure enthält" in JP 59-38926A, "eine abbindende Dentalzementlösung, die Tetrahydrofurantricarboxylsäure enthält" in JP 59-24128A und JP 59-23285A, "ein Verfahren zur Zugabe von Weinsäure zu einem Dentalzement" in JP 55-8019A und dgl.

[0021] Als Versuche zur Behandlung einer Glasoberfläche werden "ein Verfahren zur Behandlung einer Oberfläche eines Glaspulvers mit Fluorid" in JP 3-59041A, "ein Verfahren zur Verzögerung der Abbindereaktion mit Poly(carbonsäure) durch Waschen eines Glaspulvers mit Säuren, um Calcium und dgl., die rund um die Oberfläche des Pulvers existieren, zu entfernen" in JP 59-5536A und JP 2-39465A, "ein Verfahren zur Behandlung einer Oberfläche eines Glaspulvers durch Zufügung von Carbonsäure beim Feinvermahlen von Glasbrocken" in JP 63-225567A, "ein Verfahren zur Wärmebehandlung einer Glaspulveroberfläche mit Carbonsäure" in dem japanischen Patent Nr. 2796461 und dgl.

[0022] Bei diesen Versuchen wurden in einigen Fällen in einem gewissen Ausmaß Verbesserungen beobachtet im Hinblick auf die Wasserempfindlichkeit, aber eine Verhütung der Wasserempfindlichkeit wurde nicht erreicht. Außerdem ist das Mischverfahren eines Pulvers und einer Flüssigkeit immer noch kompliziert und als Probleme bleiben, dass Eigenschaften durch Unterschiede bei den Benutzern und ihrem Fachwissen beeinflusst werden.

[0023] Außerdem werden derzeit viele Berichte veröffentlicht in Bezug auf Zementzusammensetzungen, bei denen die Haftung an der Zahnschicht verbessert wird durch Einbau einer Säure-Base-Reaktion, die eine Abbindereaktion eines Glasionomerzements ohne Grundierungsbehandlung ist, die bei Verwendung eines Harzzements erforderlich ist.

[0024] Es werden z.B. "eine Zementzusammensetzung, die ein Monomer mit einer polymerisierbaren Gruppe und einer ionischen Gruppe an einer Seitenkette im Molekül enthält" in JP 6-70088A und dem japanischen Patent Nr. 2588702, JP 62-149707A und dgl., "eine Dentalzementzusammensetzung, die frei von Wasser ist, die hauptsächlich ein Polymer einer α - β -ungesättigten Carbonsäure und einem Komplex einer anorganischen Komponente mit dem Polymer enthält" in dem japanischen Patent Nr. 3542683 und JP 3-47107 und dgl. offenbart.

[0025] Die obigen Berichte beschreiben, dass aufgrund des Einbaus eines Monomers mit einer polymerisierbaren Gruppe und einer ionischen Gruppe in einer Seitenkette im Molekül oder einem Polymer einer α - β -ungesättigten Carbonsäure in eine Zementzusammensetzung saure Gruppen in den jeweiligen Molekülen eine Säure-Base-Reaktion mit metallischen Elementen verursachen, die in der Zahnschicht vorliegen, wie Calcium, um die Haftung an der Zahnschicht zu verbessern.

[0026] Bei Komponenten, die den Zement bilden, tritt jedoch eine Säure-Base-Reaktion im Inneren der Zementzusammensetzung nicht auf, da Wasser nicht als wesentliche Komponente enthalten ist, und demzufolge unterscheiden sie sich von einem Glasionomerzement in struktureller Hinsicht. Andere Eigenschaften als die Haftung an der Zahnschicht, die der Glasionomerzement hat, werden nicht ausgeübt.

[0027] Diese Zementzusammensetzungen sind dazu vorgesehen, Wasser ins Innere der Zementzusammensetzung zu bringen durch Wasserabsorption der Zusammensetzung nach dem Härten, um eine sekundäre Säure-Base-Reaktion zu schaffen und eine Strukturveränderung tritt auch auf, die die Reaktion begleitet. Daher ist die Dauerhaftigkeit des Materials betroffen.

[0028] Kürzlich wurden viele Berichte veröffentlicht über eine Zementzusammensetzung, die ein polymerisierbares Polymer und einen Polymerisationskatalysator zusätzlich zu Komponenten, die einen Glasionomerzement bilden (Wasser, ein Polymer einer α - β -ungesättigten Carbonsäure, Fluoraluminosilicatglas), enthalten und über eine Zementzusammensetzung mit einem Monomer mit einer ionischen Gruppe und einer polymerisierbaren Gruppe in ihrer Seitenkette statt eines Polymers einer α - β -ungesättigten Carbonsäure als Komponente, die einen Glasionomerzement bildet und weiterhin ein polymerisierbares Monomer und einen Polymerisationskatalysator enthält.

[0029] Offenbart werden z.B. "eine Zementzusammensetzung, die ein Monomer mit einer ionischen Gruppe und einer polymerisierbaren Gruppe in der Seitenkette" enthält, in dem japanischen Patent Nr. 2869078 und JP 1-308855A, "eine Zementzusammensetzung, die ein polymerisierbares Monomer zusätzlich zu Komponenten, die einen Glasionomerzement bilden, enthält" in JP 6-27047A, dem japanischen Patent Nr. 3288698, in JP 8-26925A, JP 8-301717A, JP 2000-26225A und JP 2002-87917A.

[0030] Diese Arten von Zementzusammensetzungen werden als harzmodifizierter Glasionomerzement bezeichnet und als Härtungsmechanismus werden Polymerisationsreaktionen vieler Arten von Monomeren mit chemischen Polymerisationskatalysatoren und Fotopolymerisationskatalysatoren zusätzlich zu der wesentlichen Reaktion, einer Säure-Base-Reaktion, eines üblichen Glasionomerzements, angewendet. Sogar wenn Wasser während des Härtens dazukommt, wird daher die Wasserempfindlichkeit, durch die ein gehärtetes Produkt trüb und brüchig wird, verhütet und die mechanischen Eigenschaften, wie Biegefestigkeit und dgl., werden stark verbessert. Einige haben nicht nur Haftung an Zahnschmelz, Dentin und dgl., sondern auch Haftung an Metall, Porzellan, Verbundharz und dgl. und werden daher bedeutende verbesserte Materialien.

[0031] Da jedoch diese Zementzusammensetzungen polymerisierbare Monomere als flüssige Komponenten enthalten, haben sie Nachteile, die bei einem Glasionomerzement nicht beobachtet werden, dass die Polymerisation durch Sauerstoff während der Härtung gehemmt wird, um eine unpolymersierte Schicht auf einer Oberfläche einer gehärteten Zementzusammensetzung zu bilden ähnlich wie bei einem Harzzement.

[0032] In gleicher Weise wie ein üblicher Glasionomerzement kann ein harzmodifizierter Glasionomerzement nicht in einer Form einer Verpackungsart hergestellt werden basierend auf der Beziehung zwischen den sie bildenden Komponenten, die an der Säure-Base-Reaktion beteiligt sind, und sie sollten daher in Form einer aufgeteilten Verpackung von der Art Pulver-Flüssigkeit, Pulver-Paste, Flüssigkeit-Paste, Paste-Paste und dgl. hergestellt werden und jeder Glasionomerzement wird hauptsächlich vom Typ Pulver-Flüssigkeit hergestellt.

[0033] Bei der Form vom Typ Pulver-Flüssigkeit wird allgemein ein aufgeteilter Mischprozess ausgeführt, bei dem ein Pulver aufgeteilt und bei der Verwendung stufenweise mit einer Flüssigkeit vermischt wird, und es ist auch ein Vermischen erforderlich, das ein Prozess ist, bei dem bei der letzten Mischstufe eine Mischung wiederholt dünn auf einem Mischpappsteller oder einem Pappräger ausgestrichen wird, um gleichmäßig verteilt zu sein, um stabile Eigenschaften zu erhalten. Diese sequenziellen Prozesse sind leicht durchzuführen für erfahrene Benutzer, aber schwierig für Benutzer mit wenig Erfahrung.

[0034] Bei einem harzmodifizierten Glasionomerzement wird die Vermischbarkeit von Pulver und Flüssigkeit schlechter, was das Mischen schwierig macht, da die Viskosität der Flüssigkeit hoch wird, weil die Flüssigkeit ein polymerisierbares Monomer enthält. Das Verhältnis zwischen Pulver und Flüssigkeit variiert außerdem aufgrund von Gewichtsvariationen, wenn das Pulver mit einem Maß abgewogen wird und daher können die vorgesehenen Eigenschaften oder stabile Eigenschaften nicht erhalten werden.

[0035] Somit wurden kürzlich Berichte offenbart im Hinblick auf den üblichen Glasionomerzement oder harzmodifizierten Glasionomerzement in Form von zwei Pasten, die sich leicht vermischen lassen unabhängig von der Erfahrung des Benutzers und dem Fachwissen des Benutzers, indem komplizierte Verfahren, wie Wiegen und aufgeteiltes Mischen, soweit als möglich reduziert werden.

[0036] Es wird z.B. "die übliche Glasionomerzementzusammensetzung vom Typ zwei Pasten, die ein Polymer einer α - β -ungesättigten Carbonsäure und Wasser enthält, als erste Paste, und ein Fluoraluminosilicatglaspulver, Wasser und einen wasserlöslichen Verdicker als zweite Paste enthält" in JP 2003-183112A beschrieben. In diesem Bericht enthält die zweite Paste, deren Hauptkomponente Wasser ist, einen wasserlöslichen Verdicker, da die Viskosität eingesetzt wird, um die Handhabung zu verbessern, ohne ein polymerisierbares Ionomer zu verwenden. Diese Zementzusammensetzung ist in der Handhabung, wie z.B. dem Vermischen, ausgezeichnet, da sie in Form von zwei Pasten ist, aber ihre mechanische Festigkeit verschlechtert sich durch den Einfluss des wasserlöslichen Verdickers. Da der Verdicker wasserlöslich ist, hemmt er außerdem die Säure-Base-Reaktion, was die Abbindezeit verzögert und dadurch wird ein Nachteil des üblichen Glasionomerzements, die Wasserempfindlichkeit, eher schlechter.

[0037] JP 11-228327A offenbart "eine Zementzusammensetzung mit einem Polymer einer α - β -ungesättigten Carbonsäure, Wasser und einem Füllmaterial, das nicht mit dem Polymer der α - β -ungesättigten Carbonsäure reagiert, als erste Paste, und einem Fluoraluminosilicatglas und einem polymerisierbaren Monomer, das frei von sauren Gruppen ist, als zweiter Paste". In dieser Zementzusammensetzung ist es wichtig, dass die sie bil-

denden Komponenten, die eine Säure-Base-Reaktion verursachen, Wasser und ein Polymer einer α - β -ungesättigten Carbonsäure, nur in der ersten Paste enthalten sind, und ein Fluoraluminosilicatglas nur in der zweiten Paste enthalten ist. Zusätzlich coexistiert in der ersten Paste das Polymer der α - β -ungesättigten Carbonsäure in einem Zustand, wo dieses Polymer und Wasser ineinander löslich sind.

[0038] JP 2000-513339A offenbart "einen Ionomezement vom Typ mehrerer Flüssigkeiten, der eine organische Zusammensetzung enthält, die eine polymerisierbare hydrophile Komponente und eine Verbindung mit Säurefunktion (ein Polymer) enthält und im Wesentlichen frei von Wasser ist, wobei diese ineinander löslich sind, und eine wässrige Zusammensetzung, die Wasser und eine wässrige Komponente, die wasserlöslich ist, enthält, offenbart und offenbart auch, dass ein säurereaktiver Füllstoff in jeder der Zusammensetzungen enthalten sein kann".

[0039] Bei diesem Ionomezement mit mehreren Flüssigkeiten ist es wichtig, dass die säurefunktionelle Verbindung (ein Polymer), die eine der Säure-Base-reaktiven Komponenten ist, nur in der organischen Zusammensetzung enthalten ist, und Wasser nur in der wässrigen Zusammensetzung enthalten ist und der säurereaktive Füllstoff mindestens in einer der Zusammensetzungen enthalten ist. In der organischen Zusammensetzung coexistiert weiterhin die säurefunktionelle Verbindung (ein Polymer) in einem Zustand, wo sie und die hydrophile Komponente ineinander löslich sind.

[0040] Aufgrund des Aufbaus der Komponenten, die in den Zementzusammensetzungen enthalten sind, die in JP 11-228327A und JP 2000-513339A offenbart werden, ist es jedoch schwierig, die charakteristischen Eigenschaften eines Glasionomerzements, die Haftung an der Zahnschicht, Oberflächenhärte, biologische Kompatibilität und verzögerte Freisetzung von Fluor, zu manifestieren, da die Säure-Base-Reaktion und die Polymerisationsreaktion nicht in einem guten Gleichgewicht auftreten, was zu Materialien führt mit Eigenschaften, die denen von Harzzement ähnlich sind. Bei jeder der Zementzusammensetzungen ist ein Polymer einer α - β -ungesättigten Carbonsäure oder eine säurefunktionelle Verbindung (ein Polymer), die an der Säure-Base-Reaktion beteiligt ist, in einem löslichen Zustand enthalten. Wenn die Zementzusammensetzung in diesem Zustand gehärtet wird, wird die Polymerisation mit Sauerstoff während des Härtens gehemmt, wie bei einem Harzzement unter Bildung einer unpolymersierten Schicht an der Oberfläche des gehärteten Zements. Diese unpolymersierte Schicht kann eine Entfärbung oder Verfärbung verursachen, und alternativ können Bakterien sich auf dieser unpolymersierten Schicht festsetzen, was Sekundärkaries in der Zahnschicht rund um deren Bereich verursacht.

[Patent Dokument 1] JP 54-21858A

[Patent Dokument 2] JP 54-10010A

[Patent Dokument 3] JP 61-50989A

[Patent Dokument 4] JP 2-62625A

[Patent Dokument 5] JP 63-182238A

[Patent Dokument 6] JP 61-215234A

[Patent Dokument 7] JP 2-275731A

[Patent Dokument 8] JP 5-331017A

[Patent Dokument 9] JP 63-201038A

[Patent Dokument 10] JP 60-34903A

[Patent Dokument 11] JP 63-10128A

[Patent Dokument 12] JP 59-46924A

[Patent Dokument 13] JP 56-37964A

[Patent Dokument 14] JP 59-38926A

[Patent Dokument 15] JP 59-24128A

[Patent Dokument 16] JP 59-23285A

[Patent Dokument 17] JP 55-8019A

[Patent Dokument 18] JP 3-59041A

[Patent Dokument 19] JP 59-5536A

[Patent Dokument 20] JP 2-39465A

[Patent Dokument 21] JP 63-225567A

[Patent Dokument 22] Japanisches Patent Nr. 2796461

[Patent Dokument 23] JP 6-70088A

[Patent Dokument 24] Japanisches Patent Nr. 2588702

[Patent Dokument 25] JP 62-149707A

[Patent Dokument 26] Japanisches Patent Nr. 3542683

[Patent Dokument 27] JP 3-47107A

[Patent Dokument 28] Japanisches Patent Nr. 2869078

[Patent Dokument 29] JP 1-308855A
 [Patent Dokument 30] JP 6-27047A
 [Patent Dokument 31] Japanisches Patent Nr. 3288698
 [Patent Dokument 32] JP 8-26925A
 [Patent Dokument 33] JP 8-301717A
 [Patent Dokument 34] JP 2000-26225A
 [Patent Dokument 35] JP 2002-87917A
 [Patent Dokument 36] JP 2003-183112A
 [Patent Dokument 37] JP 11-228327A
 [Patent Dokument 38] JP 2000-513339A

Offenbarung der Erfindung

Das von der Erfindung zu lösende Problem

[0041] Aufgrund der obigen Situation wird eine pastenartige Zementzusammensetzung gefordert, die Eigenschaften hat, die von einem üblichen Glasionomerzement stammen: Haftung an der Zahnschmelze, biologische Kompatibilität, Oberflächenhärte und verzögerte Freisetzung von Fluor, und einen Nachteil des üblichen Glasionomerzements vermindert: Wasserempfindlichkeit, mit der stabilen Eigenschaften erhalten werden können, da das Vermischen leicht durchgeführt werden kann und diese Eigenschaften nicht durch Unterschiede bei den Benutzern und deren Können beeinflusst werden.

Aufgabenstellung

[0042] Somit besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Dentalglasionomerzement bereitzustellen mit den oben erwähnten Eigenschaften.

Mittel, um das Problem zu lösen

[0043] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben jede Anstrengung unternommen, um die obigen Probleme zu lösen, und als Ergebnis haben sie eine Dentalglasionomerzementzusammensetzung gefunden, die zwei Pasten aufweist, die aus einer auf Harz basierenden Paste mit einer organischen Komponente als Hauptkomponente, und einer auf Wasser basierenden Paste mit einer wässrigen Komponente als Hauptkomponente bestehen.

[0044] Genauer liefert die vorliegende Erfindung ein Glasionomerzement vom Typ zwei Pasten, die eine auf Harz basierende Paste und eine auf Wasser basierende Paste aufweist, die dadurch gekennzeichnet sind, dass: die auf Harz basierende Paste (a) ein hydrophobes polymerisierbares Monomer und (b) ein Polymer von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren enthält, wobei (a) das hydrophobe polymerisierbare Monomer und (b) das Polymer der säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomere ineinander unlöslich sind und die auf Wasser basierende Paste (c) ein hydrophiles polymerisierbares Monomer und (d) Wasser enthält, wobei (c) das hydrophile polymerisierbare Monomer und (d) Wasser ineinander löslich sind, und wobei

- (1) mindestens die auf Harz basierende Paste und/oder die auf Wasser basierende Paste (e) einen säurereaktiven Füllstoff und (f) einen Polymerisationskatalysator zusammen enthält;
- (2) die auf Harz basierende Paste (e) einen säurereaktiven Füllstoff enthält und die auf Wasser basierende Paste (f) einen Polymerisationskatalysator oder
- (3) die auf Harz basierende Paste (f) einen Polymerisationskatalysator und die auf Wasser basierende Paste (e) einen säurereaktiven Füllstoff enthält.

[0045] Der erfindungsgemäße Glasionomerzement mit zwei Pasten ist dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge von (e) dem säurereaktiven Füllstoff, (b) dem Polymer der säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren und (d) dem Wasser in einem Bereich von 40 bis 90 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des Glasionomerzements liegt und (e) der säurereaktive Füllstoff: (b) dem Polymer von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren: (d) dem Wasser in einem Bereich von 1:0,1–2,9:0,1–3,6 liegt.

[0046] Wenn die Gesamtmenge des säurereaktiven Füllstoffs, des Polymers der säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren und des Wassers im obigen Bereich liegt, tritt eine Säure-Base-Reaktion basierend auf diesen drei Komponenten und eine Polymerisationsreaktion basierend auf einer Vielzahl polymerisierbarer Monomere in einem guten Gleichgewicht in einer Härtingsreaktion auf.

[0047] Anders als bei üblichen harzmodifizierten Glasionomerzementen lässt die vorliegende Erfindung es dadurch zu, die Eigenschaften, die durch den üblichen Glasionomerzement entstehen, Biokompatibilität, Haftung an der Zahnschmelz und Oberflächenhärte, zu erhalten, um den Nachteil des Glasionomerzements, mechanische Festigkeit, zu verbessern und die Wasserempfindlichkeit zu kontrollieren.

[0048] Der erfindungsgemäße Glasionomerzement mit zwei Pasten ist dadurch gekennzeichnet, dass die auf Harz basierende Paste (g) ein säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer enthält.

[0049] Dadurch wird die Säure-Base-Reaktion zwischen dem Polymer der säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren und dem säurereaktiven Füllstoff in Gegenwart von Wasser verstärkt und die Haftung an der Zahnschmelz (Zahnschmelz und Dentin) kann erhöht und weiterhin die Haftung an Metallen, Harzen und Verbundharzen verbessert werden.

[0050] Der erfindungsgemäße Glasionomerzement mit zwei Pasten ist dadurch gekennzeichnet, dass (b) das Polymer der säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomere ein Polymer eines polymerisierbaren Monomers, das α - β -ungesättigte Carbonsäuregruppen enthält, ist.

[0051] Die Säure-Base-Reaktion mit dem säurereaktiven Füllstoff in Gegenwart von Wasser tritt dadurch wirksam auf und die Eigenschaften des üblichen Glasionomerzements, Biokompatibilität, Haftung an der Zahnschmelz und Oberflächenhärte, können auf hohem Niveau erreicht werden.

[0052] Der erfindungsgemäße Glasionomerzement mit zwei Pasten ist dadurch gekennzeichnet, dass (e) der säurereaktive Füllstoff ein fluorhaltiger röntgenpositiver säurereaktiver Glasfüllstoff ist, der Fluor und ein röntgenpositives Element enthält.

[0053] Die verzögerte Freisetzbarkeit von Fluor, die Farbtonkompatibilität und Röntgenfähigkeit können zusätzlich zu den obigen Eigenschaften des üblichen Glasionomerzements dadurch verbessert werden.

[0054] Der erfindungsgemäße Glasionomerzement mit zwei Pasten ist dadurch gekennzeichnet, dass (f) der Polymerisationskatalysator ein Barbitursäurederivat oder ein Redoxkatalysator mit organischem Peroxid-tertiärem Amin oder eine Kombination davon ist.

[0055] Dadurch tritt die Polymerisationsreaktion der Harzkomponenten in Gegenwart von Wasser zusammen mit der Säure-Base-Reaktion auf Basis der drei Komponenten des säurereaktiven Füllstoffs, des Wassers und des Polymers der säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomere auf und die Nachteile des üblichen Glasionomerzements, geringe mechanische Festigkeit und Wasserempfindlichkeit, können verbessert werden.

Wirkungen der Erfindung

[0056] Erfindungsgemäß kann ein Dentalglasionomerzement bereitgestellt werden, das eine ausgezeichnete biologische Kompatibilität, die Fähigkeit zur verzögerten Freisetzung von Fluor und Oberflächenhärte hat, alle Eigenschaften von üblichem Glasionomerzement, und den Nachteil des üblichen Glasionomers, die Wasserempfindlichkeit, vermindert und auch einen hohen Grad an mechanischer Festigkeit hat.

[0057] Zusätzlich ist der erfindungsgemäße Dentalglasionomerzement in Form von zwei Pasten und Pulver und Flüssigkeit wurden vorher hergestellt in Form von Pasten, was es ermöglicht, sie auf einmal zu vermischen, ohne dass ein aufgeteiltes Vermischen erforderlich ist.

[0058] Da der Dentalglasionomerzement gemäß der vorliegenden Erfindung weiterhin weder Klebrigkeit, noch Tropfen, noch Fadenbildung zeigt und eine cremartige Form hat bei leichter Handhabung, ist er ausgezeichnet zu handhaben, wobei jeder, vom Anfänger bis zum Fachmann, stabile und nicht abweichende Eigenschaften erhalten kann.

Beste Ausführungsform für die Erfindung

[0059] Der erfindungsgemäße Dentalglasionomerzement mit zwei Pasten (im Folgenden als "die vorliegende Zementzusammensetzung" bezeichnet) ist ein Glasionomerzement mit einer auf Harz basierenden Paste und einer auf Wasser basierenden Paste.

[0060] Bei der vorliegenden Zementzusammensetzung enthält die auf Harz basierende Paste (a) ein hydro-

phobes polymerisierbares Monomer und (b) ein Polymer aus saure Gruppen enthaltenden polymerisierbaren Monomeren, wobei (a) das hydrophobe polymerisierbare Monomer und (b) das Polymer aus saure Gruppen enthaltende polymerisierbaren Monomer ineinander unlöslich sind.

[0061] Da (a) das hydrophobe polymerisierbare Monomer und (b) das Polymer aus saure Gruppen enthaltende polymerisierbaren Monomeren unlöslich ineinander sind, existiert in der auf Harz basierenden Paste (b) das Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren in teilchenförmigem Zustand und durch Kontrolle der Teilchengröße können die Mischeigenschaften zwischen der auf Harz basierenden Paste und der auf Wasser basierenden Paste verbessert werden. Da (c) das hydrophile polymerisierbare Monomer und (d) Wasser in der auf Wasser basierenden Paste ineinander löslich sind, können sie, wenn sie mit der auf Harz basierenden Paste vermischt werden, gleichmäßig vermischt werden, um das Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren in der auf Harz basierenden Paste zu lösen, was eine Säure-Base-Reaktion verursacht, was Eigenschaften zeigt, die für die vorliegende Erfindung vorgesehen sind.

[0062] Da es weiterhin für die vorliegende Zementzusammensetzung vorgesehen ist, dass sie (e) einen säurereaktiven Füllstoff und (f) einen Polymerisationskatalysator enthält, ist sie dadurch gekennzeichnet, dass (1) mindestens die auf Harz basierende Paste oder die auf Wasser basierende Paste (e) einen säurereaktiven Füllstoff und (f) einen Polymerisationskatalysator enthält, (2) die auf Harz basierende Paste (e) einen säurereaktiven Füllstoff und die auf Wasser basierende Paste (f) einen Polymerisationskatalysator enthält oder (3) die auf Harz basierende Paste (f) einen Polymerisationskatalysator enthält und die auf Wasser basierende Paste (e) einen säurereaktiven Füllstoff enthält.

[0063] Die vorliegende Zementzusammensetzung härtet über eine Säure-Base-Reaktion basierend auf den drei Komponenten (e) dem säurereaktiven Füllstoff, (b) dem Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren und (d) Wasser ebenso wie durch eine Polymerisationsreaktion basierend auf den drei Komponenten der verschiedenen organischen Verbindungen mit polymerisierbaren Gruppen von (a) dem hydrophoben polymerisierbaren Monomer und (c) dem hydrophilen polymerisierbaren Monomer und (f) dem Polymerisationskatalysator, was durch Vermischen der auf Harz basierenden Paste und der auf Wasser basierenden Paste, die die Zementzusammensetzung bilden, geschieht.

[0064] Von diesen Härtungsreaktionen ist die Säure-Base-Reaktion nicht nur am Härten der vorliegenden Zementzusammensetzung, sondern auch an der Haftfähigkeit der vorliegenden Zementzusammensetzung an der Zahnschicht beteiligt, z.B. tritt die Säure-Base-Reaktion mit Metallelementen, wie Calcium, das in der Zahnschicht vorliegt, in gleicher Weise auf.

[0065] Wichtige Erfordernisse, damit ausgezeichnete Eigenschaften durch die vorliegende Zementzusammensetzung gezeigt werden, sind der Aufbau aus Komponenten, die in der auf Harz basierenden Paste und der auf Wasser basierenden Paste, die die Zementzusammensetzung bilden, enthalten sind, der Mischzustand der organischen Komponenten, die in der auf Harz basierenden Paste enthalten sind und der Mischzustand der wässrigen Komponente, die in der auf Wasser basierenden Paste enthalten sind.

[0066] Die Prozentanteile oder Verhältnisse der die vorliegende Zementzusammensetzung bildenden Komponenten, die in ihr enthalten sind, die an der Säure-Base-Reaktion beteiligt sind, sind auch wichtige Erfordernisse.

[0067] Eine Komponente, die in der auf Harz basierenden Paste enthalten ist, die die vorliegende Zementzusammensetzung bildet, (a) das hydrophobe polymerisierbare Monomer, ist eine wesentliche Komponente, um eine Polymerisationsreaktion in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators zu erzeugen, wenn die auf Harz basierende Paste und die auf Wasser basierende Paste vermischt werden und sie kann ohne irgendeine Beschränkung verwendet werden, unabhängig von den Arten von radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen und entweder monofunktionell oder multifunktionell sein, soweit es ein polymerisierbares Monomer mit Hydrophobizität ist.

[0068] Das "hydrophob polymerisierbare Monomer", auf das hier Bezug genommen wird, wird definiert als ein polymerisierbares Monomer, dessen Löslichkeit kleiner als 10 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Wasser mit 23°C ist. Spezifisch werden 10 g eines polymerisierbaren Monomers zu 100 g Wasser mit 23°C in einer Probeflasche zugegeben und sie werden 10 Minuten lang gemischt. Nach 10 Minuten Stehen wird die Mischung in der Flasche beobachtet. Wenn Phasentrennung beobachtet wird in der Mischung, wird das polymerisierbare Monomer als ein hydrophobes polymerisierbares Monomer angesehen.

[0069] Beispiele für radikalisch polymerisierbare ungesättigte Gruppen, die das hydrophobe polymerisierbare Monomer haben kann, schließen eine (Meth)acryloylgruppe, eine Styrylgruppe, eine Vinylgruppe und eine Arylgruppe ein und insbesondere ist es bevorzugt, ein hydrophobes polymerisierbares Monomer mit einer (Meth)acryloylgruppe als ungesättigter Gruppe zu verwenden.

[0070] Diese hydrophoben polymerisierbaren Monomere können zusätzlich zusammen, solange sie hydrophob sind, weitere funktionelle Gruppen enthalten, einschließlich einer sauren Gruppe, wie einer Carbonsäuregruppe, einer Phosphorylgruppe, einer Phosphonylgruppe und dgl.; einer Alkylgruppe; Halogen; einer Aminogruppe, einer Glycidylgruppe und einer Hydroxidgruppe.

[0071] Als hydrophobe polymerisierbare Monomere werden hydrophobe polymerisierbare Monomere, bei denen die radikalisch polymerisierbare ungesättigte Gruppe eine (Meth)acryloylgruppe ist, spezifisch unten aufgeführt.

[0072] Beispiele für das hydrophobe polymerisierbare Monomer, das eine monofunktionelle Gruppe enthält, schließen (Meth)acrylsäureester, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Aryl(meth)acrylat, 2-Ethoxyethyl(meth)acrylat, Methoxypolyethylenglycol(meth)acrylat und Isobonyl(meth)acrylat; Silanverbindungen, wie γ -(Meth)acryloyloxypropyltrimethoxysilan und γ -(Meth)acryloyloxypropyltriethoxysilan, stickstoffhaltige Verbindungen, wie 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat ein.

[0073] Beispiele für ein aromatisches hydrophobes polymerisierbares Monomer, das zwei funktionelle Gruppen enthält, schließen 2,2-Bis-(4-(meth)acryloyloxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(4-(3-(meth)acryloyloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl)propan, 2,2-Bis-(4-(meth)acryloyloxyethoxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(4-(meth)acryloyloxydiethoxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(4-(meth)acryloyloxytetraethoxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(4-(meth)acryloyloxy-pentaethoxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(4-(meth)acryloyloxydipropoxyphenyl)propan, 2-(4-(Meth)acryloyloxyethoxyphenyl)-2-(4-(meth)acryloyloxydiethoxyphenyl)propan, 2-(4-(Meth)acryloyloxydiethoxyphenyl)-2-(4-(meth)acryloyloxytriethoxyphenyl)propan, 2-(4-(Meth)acryloyloxydipropoxyphenyl)-2-(4-(meth)acryloyloxytriethoxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(4-(meth)acryloyloxydipropoxyphenyl)propan und 2,2-Bis-(4-(meth)acryloyloxyisopropoxyphenyl)propan ein.

[0074] Beispiele für ein aliphatisches hydrophobes polymerisierbares Monomer, das zwei funktionelle Gruppen enthält, schließen Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Butylenglycoldi(meth)acrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat, Propylenglycoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandioldi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat und Di-2-(meth)acryloyloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethylendicarbamat ein.

[0075] Beispiele für ein aliphatisches hydrophobes polymerisierbares Monomer, das drei funktionelle Gruppen enthält, schließen Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolethantri(meth)acrylat und Trimethylolpropantri(meth)acrylat ein.

[0076] Beispiele für ein aliphatisches hydrophobes polymerisierbares Monomer, das vier funktionelle Gruppen enthält, schließen Pentaerythritoltetra(meth)acrylat und Pentaerythritoltetraacrylat ein.

[0077] Beispiele für ein hydrophobes polymerisierbares Urethanmonomer schließen Di(meth)acrylate mit zwei oder drei oder mehr funktionellen Gruppen ein, die von Addukten zwischen einem polymerisierbaren Monomer mit einer Hydroxygruppe, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat und 3-Chlor-2-hydroxypropyl(meth)acrylat und einer Diisocyanatverbindung, wie Methylcyclohexandiisocyanat, Methylenbis-(4-cyclohexylisocyanat), Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Diisocyanatomethylbenzol und 4,4-Diphenylmethandiisocyanat abgeleitet sind.

[0078] Zusätzlich können nicht nur Monomere mit einer kurzen Hauptkette, sondern auch Oligomere, Präpolymere, Polymere mit einer langen Hauptkette ohne Beschränkung verwendet werden, solange sie Verbindungen mit einer (Meth)acrylatgruppe sind.

[0079] Die obigen hydrophoben polymerisierbaren Monomere sind nicht auf die oben aufgeführten beschränkt und sie können allein oder in Kombination von mehreren verwendet werden.

[0080] Von diesen hydrophoben polymerisierbaren Monomeren sind solche mit einer Löslichkeit von weniger

als 5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen Wasser bei 23°C bevorzugt und solche mit einer Löslichkeit von weniger als 1 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteilen Wasser bei 23°C noch bevorzugter. Spezifisch ist es bevorzugt, 2,2-Bis-(4-(3-methacryloyloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl)propan (Bis-GMA), 2,2-Bis-(4-methacryloyloxyethoxyphenyl)propan (D-2.6E), Di(methacryloyloxyethyl)-2,2,4-trimethylhexamethylenurethan (UDMA), Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA), Neopentylglycoldi(meth)acrylat und Trimethylolpropantrimethacrylat zu verwenden.

[0081] Eine Komponente, die in der auf Harz basierenden Paste, die die vorliegende Zementzusammensetzung bildet, enthalten ist, (b) das Polymer aus Säuregruppen enthaltenden polymerisierbaren Monomeren, ist eine wesentliche Komponente, um eine Säure-Base-Reaktion in Gegenwart von Wasser zu erzeugen, wenn die auf Harz basierende Paste und die auf Wasser basierende Paste vermischt werden und sie kann ohne Beschränkung verwendet werden, solange es sich um ein Polymer handelt, das durch Polymerisieren eines polymerisierbaren Monomers mit mindestens einer oder mehreren sauren Gruppen im Molekül oder durch Copolymerisieren von zwei oder mehr davon erhältlich ist.

[0082] Außerdem können als (b) Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren solche, die durch Copolymerisieren eines polymerisierbaren Monomers mit mindestens einer oder mehreren sauren Gruppen im Molekül und einem polymerisierbaren Monomer ohne saure Gruppen erhältlich sind, auch verwendet werden.

[0083] Es gibt kein Problem, wenn die auf Harz basierende Paste diese Polymeren von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren allein oder in Kombination von mehreren davon enthält.

[0084] Arten der sauren Gruppe für das säuregruppenhaltige polymerisierbare Monomer, das dafür verwendet werden kann, das Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren zu erhalten, sind nicht spezifisch beschränkt und polymerisierbare Monomere mit jeder Art von sauren Gruppen können verwendet werden. Sie können auch ohne Beschränkung verwendet werden, unabhängig von der Zahl oder Art der radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppen (monofunktionelle Gruppen oder multifunktionelle Gruppen) des säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomers.

[0085] Spezifisch sind Beispiele für die sauren Gruppen des säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomers nicht beschränkt, sondern schließen eine Phosphorylgruppe, eine Pyrophosphorylgruppe, eine Phosphonylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Sulfonylgruppe und eine Thiophosphorylgruppe ein.

[0086] Beispiele der ungesättigten Gruppen des säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomers sind spezifisch nicht beschränkt, sondern schließen eine (Meth)acryloylgruppe, eine Styrylgruppe, eine Vinylgruppe und eine Arylgruppe ein. Es ist bevorzugt, dass das säuregruppenhaltige polymerisierbare Monomer eine (Meth)acryloylgruppe aus diesen ungesättigten Gruppen aufweist.

[0087] Diese polymerisierbaren Monomere mit einer sauren Gruppe können weiterhin zusammen weitere funktionelle Gruppen enthalten, wie eine Alkylgruppe, Halogen, eine Aminogruppe, eine Glycidylgruppe und eine Hydroxygruppe.

[0088] Polymerisierbare Monomere mit einer sauren Gruppe, die eine (Meth)acryloylgruppe als ungesättigte Gruppen aufweisen und die verwendet werden können, um Polymere von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren zu erhalten, sind spezifisch unten aufgeführt.

[0089] Beispiele für ein Säuregruppen enthaltendes polymerisierbares Monomer, das eine Phosphorylgruppe hat, schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, polymerisierbare Monomere mit einer sauren Gruppe ein, wie (Meth)acryloyloxymethyldihydrogenphosphat, 2-(Meth)acryloyloxyethyldihydrogenphosphat, 3-(Meth)acryloyloxypropyldihydrogenphosphat, 4-(Meth)acryloyloxybutyldihydrogenphosphat, 5-(Meth)acryloyloxypropyldihydrogenphosphat, 6-(Meth)acryloyloxyhexyldihydrogenphosphat, 7-(Meth)acryloyloxyheptyldihydrogenphosphat, 8-(Meth)acryloyloxyoctyldihydrogenphosphat, 9-(Meth)acryloyloxynonyldihydrogenphosphat, 10-(Meth)acryloyloxydecyldihydrogenphosphat, 11-(Meth)acryloyloxyundecyldihydrogenphosphat, 12-(Meth)acryloyloxydodecyldihydrogenphosphat, 16-(Meth)acryloyloxyhexadecyldihydrogenphosphat, 20-(Meth)acryloyloxyeicosyldihydrogenphosphat, Di(meth)acryloyloxyethylhydrogenphosphat, Di(meth)acryloyloxybutylhydrogenphosphat, Di(meth)acryloyloxyhexylhydrogenphosphat, Di(meth)acryloyloxyoctylhydrogenphosphat, Di(meth)acryloyloxynonylhydrogenphosphat, Di(meth)acryloyloxydecylhydrogenphosphat, 1,3-Di(meth)acryloyloxypropyl-2-dihydrogenphosphat, 2-(Meth)acryloyloxyethylphenylhydrogenphosphat, 2-(Meth)acryloyloxyethyl-2'-bromethylhydrogenphosphat und (Meth)acryloyloxyethylphenylphosphonat.

[0090] Beispiele für ein säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer, das eine Pyrophosphorylgruppe hat, schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, polymerisierbare Monomere mit einer sauren Gruppe ein, wie Di-[2-(meth)acryloyloxyethyl]pyrophosphat, Di-[3-(meth)acryloyloxypropyl]pyrophosphat, Di-[4-(meth)acryloyloxybutyl]pyrophosphat, Di-[5-(meth)acryloyloxypropyl]pyrophosphat, Di-[6-(meth)acryloyloxyhexyl]pyrophosphat, Di-[7-(meth)acryloyloxyheptyl]pyrophosphat, Di-[8-(meth)acryloyloxyoctyl]pyrophosphat, Di-[9-(meth)acryloyloxynonyl]pyrophosphat, Di-[10-(meth)acryloyloxydecyl]pyrophosphat, Di-[12-(meth)acryloyloxydodecyl]pyrophosphat, Tetra-[2-(meth)acryloyloxyethyl]pyrophosphat und Tri-[2-(meth)acryloyloxyethyl]pyrophosphat.

[0091] Beispiele für ein säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer, das eine Phosphonylgruppe aufweist, schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, polymerisierbare Monomere mit einer sauren Gruppe ein, wie 5-(Meth)acryloyloxypropyl-3-phosphonopropionat, 6-(Meth)acryloyloxyhexyl-3-phosphonopropionat, 10-(Meth)acryloyloxydecyl-3-phosphonopropionat, 6-(Meth)acryloyloxyhexyl-3-phosphonoacetat und 10-(Meth)acryloyloxydecyl-3-phosphonoacetat.

[0092] Beispiele für ein säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer, das eine Carboxylgruppe enthält, schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, polymerisierbare Monomere ein mit einer sauren Gruppe, wie (Meth)acrylsäure, 2-Chlor(meth)acrylsäure, 3-Chlor(meth)acrylsäure, 2-Cyano(meth)acrylsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Fumarsäure, Glutaconsäure, Citraconsäure, Utraconsäure, 1,4-Di(meth)acryloyloxyethylpyromellitsäure, 6-(Meth)acryloyloxynaphthalin-1,2,6-tricarbonsäure, 1-Buten-1,2,4-tricarbonsäure, 3-Buten-1,2,3-tricarbonsäure, N-(Meth)acryloyl-p-aminobenzoessäure, N-(Meth)acryloyl-5-aminosalicylsäure, 4-(Meth)acryloyloxyethyltrimellitsäure und das Anhydrid davon, 4-(Meth)acryloyloxybutyltrimellitsäure und das Anhydrid davon, 2-(Meth)acryloyloxybenzoessäure, β -(Meth)acryloyloxyethylhydrogensuccinat, β -(Meth)acryloyloxyethylhydrogenmaleat, 11-(Meth)acryloyloxy-1,1-undecandicarbonsäure, p-Vinylbenzoessäure, 4-(Meth)acryloyloxyethoxycarbonylphthalsäure, 4-(Meth)acryloyloxybutyloxycarbonylphthalsäure, 4-(Meth)acryloyloxyhexyloxycarbonylphthalsäure, 4-(Meth)acryloyloxyoctyloxycarbonylphthalsäure, 4-(Meth)acryloyloxydecyloxycarbonylphthalsäure und das Anhydrid davon, 5-(Meth)acryloylaminopentylcarbonsäure, 6-(Meth)acryloyloxy-1,1-hexandicarbonsäure, 8-(Meth)acryloyloxy-1,1-octandicarbonsäure, 10-(Meth)acryloyloxy-1,1-decandicarbonsäure und 11-(Meth)acryloyloxy-1,1-undecandicarbonsäure ein.

[0093] Beispiele für ein säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer, das eine Sulfonylgruppe enthält, schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, polymerisierbare Monomere mit einer sauren Gruppe ein, wie 2-(Meth)acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Sulfoethyl(meth)acrylat, 4-(Meth)acryloyloxybenzolsulfonsäure und 3-(Meth)acryloyloxypropansulfonsäure.

[0094] Beispiele für ein säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer, das eine Thiophosphorylgruppe enthält, schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, polymerisierbare Monomere mit einer sauren Gruppe ein, wie 10-(Meth)acryloyloxydecyldihydrogendithiophosphat.

[0095] Obwohl polymerisierte Monomere mit einer sauren Gruppe, die verwendet werden können, um ein Polymer eines polymerisierten Monomers mit einer sauren Gruppe zu erhalten, aufgeführt sind, sind sie nicht auf diese aufgeführten Monomere beschränkt und ein Derivat eines säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomers, wie teilweise neutralisierte Metallsalze, Ammoniumsalze und Säurechloride und dgl. können auch verwendet werden in einem Ausmaß, das die Säure-Base-Reaktion nicht beeinflusst.

[0096] Es ist bevorzugt, ein Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren zu verwenden, das erhältlich ist, indem jedes der α,β -ungesättigten carboxylgruppenhaltigen polymerisierbaren Monomere mit einer sauren Gruppe von diesen säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren mit einer sauren Gruppe allein polymerisiert wird oder indem zwei oder mehr davon copolymerisiert werden.

[0097] Die α,β -ungesättigten carboxylgruppenhaltigen polymerisierbaren Monomere sind nicht besonders beschränkt und sie können verwendet werden unabhängig von der Anzahl von Carboxylgruppen im Molekül oder der Existenz einer Carboxylgruppenanhydridgruppe oder anderer Substituenten.

[0098] Spezifisch schließen Beispiele für α,β -ungesättigte carboxylgruppenhaltige polymerisierbare Monomere, ohne darauf beschränkt zu sein, (Meth)acrylsäure, 2-Chlor(meth)acrylsäure, 3-Chlor(meth)acrylsäure, 2-Cyano(meth)acrylsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Fumarsäure, Glutaconsäure, Citraconsäure, Utraconsäure, 1-Buten-1,2,4-tricarbonsäure und 3-Buten-1,2,3-tricarbonsäure ein.

[0099] Es ist mehr bevorzugt, von diesen Homopolymere von Acrylsäure oder Copolymere von Acrylsäure und Maleinsäure, Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure und Itaconsäure, Acrylsäure und 3-Buten-1,2,3-tricarbonsäure als Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren in der auf Harz basierenden Paste, die die vorliegende Zementzusammensetzung bildet, zu verwenden.

[0100] Es ist bevorzugt, dass das gewichtsmittlere Molekulargewicht dieser Polymere aus polymerisierbaren Monomeren mit einer sauren Gruppe in einem Bereich von 1.000 bis 80.000, bevorzugter in einem Bereich von 5.000 bis 40.000 liegt.

[0101] Wenn ein gewichtsmittleres Molekulargewicht der Polymere aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren unter 1.000 fällt, ist die mechanische Festigkeit einer gehärteten Zementzusammensetzung eher zu stark abgesenkt und die Haftung an der Zahnschicht nimmt ab, was Probleme bei der Dauerhaftigkeit der Zementzusammensetzung verursacht. Außerdem sind aufgrund des Vorliegens von Polymeren mit geringerem Molekulargewicht Geruch und Geschmack ein Thema.

[0102] Wenn andererseits das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Polymeren aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren über 80.000 ansteigt, wird die Viskosität der Mischung der auf Harz basierenden Paste und der auf Wasser basierenden Paste, die die Zementzusammensetzung bilden, hart beim Vermischen, was die Mischeigenschaften zerstört.

[0103] Da die organischen Komponenten, die in der auf Harz basierenden Paste enthalten sind, die die vorliegende Erfindung bilden: (a) das hydrophobe polymerisierbare Monomer und (b) das Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren, unlöslich ineinander sind, liegt (b) das Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren in festem Zustand vor, d.h. als Teilchen in der auf Harz basierenden Paste. Daher beeinflusst die Teilchengröße des Polymers aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren die Mischeigenschaften beim Vermischen der auf Harz basierenden Paste und der auf Wasser basierenden Paste, die die vorliegende Zementzusammensetzung bilden. Die Mischeigenschaften werden beeinflusst durch die Auflösungsgeschwindigkeit des Polymers aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren in Wasser, das in der auf Wasser basierenden Paste enthalten ist, während des Vermischens von auf Harz basierender Paste und auf Wasser basierender Paste.

[0104] Somit ist die Teilchengröße des Polymers eines polymerisierenden Monomers mit einer sauren Gruppe bevorzugt so, dass es durch ein 80-mesh-Sieb und nicht durch ein 350-mesh-Sieb hindurchgeht, bevorzugter, dass es durch ein 125-mesh-Sieb hindurchgeht und nicht durch ein 250-mesh-Sieb, wenn mit einem JIS-Standardsieb gesichtet wird. Wenn ein Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren, deren Teilchengröße so ist, dass sie durch ein 350-mesh-Sieb hindurchgehen, verwendet wird, wird das Gefühl beim Vermischen schwerer, da das Polymer sich leicht in Wasser löst, das in der auf Wasser basierenden Paste enthalten ist, während des Vermischens. Wenn andererseits ein Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren, dessen Teilchengröße die ist, dass es nicht durch ein 80-mesh-Sieb hindurchgeht, verwendet wird, ist das Gefühl beim Vermischen leicht, aber die Mischeigenschaften sind beeinträchtigt, z.B. wird die Mischung rau, weil die Teilchengröße zu groß ist.

[0105] Wichtige Erfordernisse, damit ausgezeichnete Eigenschaften durch die vorliegende Zementzusammensetzung erhalten werden, sind der Aufbau und die Menge der Komponenten, die in jeder auf Harz basierenden Paste enthalten sind und der Mischungszustand der organischen Komponenten, die in der auf Harz basierenden Paste enthalten sind.

[0106] Die auf Harz basierende Paste, die die vorliegende Zementzusammensetzung bildet, ist im Wesentlichen frei von Wasser und kann organische Komponenten enthalten: (a) ein hydrophobes polymerisierbares Monomer und (b) ein Polymer eines polymerisierbaren Monomers mit einer sauren Gruppe als wesentliche Komponenten und kann weiterhin anorganische Komponenten enthalten: (e) einen säurereaktiven Füllstoff und (f) einen Polymerisationskatalysator.

[0107] Unter diesen Komponenten sind die organischen Komponenten (a) das hydrophobe polymerisierbare Monomer und (b) das Polymer eines Polymerisationsmonomers mit einer sauren Gruppe unlöslich ineinander, was ein wichtiges Erfordernis ist, um die Bildung einer harzreichen Schicht, einer unpolymersierten Schicht, auf der Oberfläche einer Zementzusammensetzung nach dem Härten zu verhindern.

[0108] Die Mengen der jeweiligen Komponenten, die die organischen Komponenten bilden, die in der auf Harz basierenden Paste enthalten sind, liegen bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 70 Gewichtsteilen, be-

vorzugter in einem Bereich von 40 bis 60 Gewichtsteilen für (b) das Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren pro 100 Gewichtsteilen der organischen Komponenten, die eine Summe von (a) dem hydrophoben polymerisierbaren Monomer und (b) dem Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren sind.

[0109] Wenn die Menge des Polymers aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren unter 20 Gewichtsteile fällt, kommt eine Säure-Base-Reaktion eher schwierig zustande wegen des Ausgleichs mit der Menge an säurereaktivem Füllstoff und die Eigenschaften eines solchen Glasionerzements, wie Haftung an der Zahnschmelz, neigen dazu, sich zu verschlechtern. Wenn andererseits die Menge des Polymers aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren über 70 Gewichtsteile ansteigt, absorbiert die gehärtete Zementzusammensetzung eher Wasser, so dass es möglich ist, dass die mechanischen Eigenschaften reduziert sind, die Löslichkeit ansteigt und dgl., da eine große Menge an Polymer von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren mit nicht umgesetzten sauren Gruppen, die nicht an der Säure-Base-Reaktion beteiligt sind aufgrund des Gleichgewichts mit einer Menge an säurereaktivem Füllstoff in der Zementzusammensetzung verbleibt. Da das Polymer der säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren außerdem ein Feststoff ist, ist es möglich, dass sich keine Paste bilden kann.

[0110] Weil (g) ein säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer in der auf Harz basierenden Paste, die die vorliegende Zementzusammensetzung bildet, enthalten ist, kann die Haftfähigkeit an Metallen, Harzen, Verbundharzen und Zahnschmelz (Schmelz und Dentin) entsprechend entstehen und die Haftfähigkeit kann verstärkt werden.

[0111] Das säuregruppenhaltige polymerisierbare Monomer hat eine Haftfähigkeit für Materialien, wie Metalle, Harze, Verbundharze und Zahnschmelz (Zahnschmelz und Dentin) und ist auch an der Härtingsreaktion beteiligt, z.B. erzeugt es eine Säure-Base-Reaktion mit einem säurereaktiven Füllstoff in Gegenwart von Wasser, da es eine saure Gruppe hat, wie das Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren.

[0112] Außerdem ist (g) ein säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer selbst nicht besonders beschränkt unabhängig davon, ob es löslich oder unlöslich in (a) einem hydrophoben polymerisierbaren Monomer ist, solange (a) das hydrophobe polymerisierbare Monomer und (b) das Polymer eines säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomers löslich ineinander sind, wenn ein säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer der auf Harz basierenden Paste zugefügt wird.

[0113] Ein säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer, das in der auf Harz basierenden Paste enthalten ist, die die vorliegende Zementzusammensetzung bildet, kann verwendet werden unabhängig von den Arten an sauren Gruppen oder ungesättigten Gruppen und dgl., solange das polymerisierbare Monomer mit mindestens einer sauren Gruppe im Molekül vorliegt.

[0114] Spezifisch schließt ein säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer z.B. die gleichen säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomere ein, wie die, die verwendet werden können, um ein Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren zu erhalten. Das säuregruppenhaltige polymerisierbare Monomer ist nicht besonders beschränkt und kann das gleiche sein wie das, das verwendet werden kann, um ein Polymer von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren zu erhalten, oder kann verschieden davon sein.

[0115] Außerdem können diese säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomere alleine oder in Kombination einer Mehrzahl davon verwendet werden. Weiterhin kann ein Derivat eines säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomers, z.B. als teilweise neutralisiertes Metallsalz, Ammoniumsalz und Säurechlorid in einem solchen Ausmaß verwendet werden, dass es die Säure-Base-Reaktion nicht stört.

[0116] Es ist bevorzugt, 10-Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphat, 6-Methacryloyloxyhexyl-3-phosphonoacetat, 4-Methacryloyloxyethyltrimellitsäure und das Anhydrid davon, und 4-Acryloyloxyethyltrimellitsäure und das Anhydrid davon von diesen säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren zu verwenden.

[0117] Der Gehalt an (a) dem säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomer, das in einer auf Harz basierenden Paste enthalten ist, die die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bildet, liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 15 Gewichtsteilen, bevorzugter in einem Bereich von 0,5 bis 10 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen einer organischen Komponente, die die Summe ist aus (a) dem hydrophoben polymerisierbaren Monomer und (b) dem Polymer von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren.

[0118] Wenn der Gehalt eines säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomers geringer als 0,1 Gewichtsteil ist, ist die die Haftfähigkeit verbessernde Wirkung nicht erkennbar und andererseits, wenn der Gehalt 15 Gewichtsteile übersteigt, besteht die Möglichkeit, dass die Polymerisation verschiedener polymerisierbarer Monomere gehemmt ist, da ein säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer die schlechtere Polymerisierbarkeit hat, und die Materialeigenschaften der Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung werden gestört.

[0119] Das (c) hydrophile polymerisierbare Monomer, das eine Komponente ist, die in der auf Wasser basierenden Paste enthalten ist, die die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bildet, ist eine wesentliche Komponente für die Polymerisationsreaktion in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators, wenn eine auf Harz basierende Paste und eine auf Wasser basierende Paste vermischt werden, und ein polymerisierbares Monomer, das Hydrophilie zeigt, kann ohne Beschränkung verwendet werden, unabhängig von der Art der radikalischen polymerisierbaren ungesättigten Gruppe, ob sie monofunktionell oder polyfunktionell ist.

[0120] Ein wichtiges Erfordernis der vorliegenden Erfindung ist außerdem, dass ein hydrophiles polymerisierbares Monomer gleichmäßig in Wasser löslich ist, das in der gleichen auf Wasser basierenden Paste enthalten ist. Weiterhin ist als hydrophiles polymerisierbares Monomer ein Monomer, das auch in einem hydrophoben polymerisierbaren Monomer löslich ist, das in der auf Harz basierenden Paste enthalten ist, bevorzugt. Dies ist der Fall, um ein leichtes Vermischen der auf Harz basierenden Paste und auf Wasser basierenden Paste mit völlig unterschiedlichen Löslichkeiten in Wasser zu liefern.

[0121] Weiterhin kann die Sedimentation oder Abtrennung eines Füllstoffs kontrolliert werden, wenn ein säurereaktiver Füllstoff enthalten ist, indem ein hydrophiles polymerisierbares Monomer in der auf Wasser basierenden Paste enthalten ist, um die Viskosität der wässrigen Komponenten leicht zu erhöhen. Da ein hydrophiles polymerisierbares Monomer auch eine feuchtigkeitszurückhaltende Wirkung für Wasser hat, sogar wenn eine auf Wasser basierende Paste, die Wasser enthält, unter verschiedenen Umgebungen aufbewahrt wird, spielt es auch eine Rolle zur Verbesserung der Lagerstabilität, und dient dazu zu verhindern, dass ein Füllstoff in den pulverbeschichteten Zustand aufgrund der Verdampfung von Wasser gerät.

[0122] Das "hydrophile polymerisierbare Monomer", auf das hier Bezug genommen wird, wird definiert als ein polymerisierbares Monomer, dessen Löslichkeit 10 Gewichtsteile oder mehr ist im Hinblick auf 100 Gewichtsteile Wasser bei 23°C. Spezifisch werden 10 g eines polymerisierbaren Monomers zu 100 g Wasser bei 23°C in einer Probeflasche zugegeben und dann 10 Minuten lang gemischt. Nach 10 Minuten Stehen lassen wird die Mischung in der Flasche beobachtet. Wenn die Mischung klar oder durchscheinend ist, da sich das Monomer gelöst hat, wird das polymerisierbare Monomer als hydrophiles polymerisierbares Monomer angesehen.

[0123] Beispiele für eine Art von radikalisch polymerisierbarer ungesättigter Gruppe, die ein hydrophiles polymerisierbares Monomer besitzt, schließen eine (Meth)acryloylgruppe, eine Styrylgruppe, eine Vinylgruppe und eine Allylgruppe ein und insbesondere ist es bevorzugt, ein hydrophiles polymerisierbares Monomer mit einer (Meth)acryloylgruppe als ungesättigter Gruppe zu verwenden.

[0124] Diese hydrophilen polymerisierbaren Monomere können auch eine saure Gruppe, wie eine Carboxylgruppe, eine Phosphorsäuregruppe, eine Phosphonsäuregruppe und eine Sulfonsäuregruppe und andere funktionelle Gruppen, wie eine Alkylgruppe, Halogen, eine Aminogruppe, eine Glycidylgruppe und eine Hydroxygruppe in einem Molekül enthalten, solange sie Hydrophilie zeigen.

[0125] Von den hydrophilen polymerisierbaren Monomeren schließen Beispiele für ein hydrophiles polymerisierbares Monomer mit einer (Meth)acryloylgruppe als radikalisch polymerisierbarer ungesättigter Gruppe 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,2-Dihydroxypropyl(meth)acrylat, 1,3-Dihydroxypropyl(meth)acrylat, 2,3-Dihydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl-1,3-di(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl-1,2-di(meth)acrylat, Pentaerythritoldi(meth)acrylat, 2-Trimethylammoniummethyl(meth)acrylchlorid, (Meth)acrylamid, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylamid und Polyethylenglycol-di(meth)acrylat (wobei die Anzahl der Oxyethylengruppen 9 oder mehr ist), ein.

[0126] Die vorher erwähnten hydrophilen polymerisierbaren Monomere sind nicht darauf beschränkt und solche Monomere können allein verwendet werden oder indem eine Vielzahl von ihnen kombiniert wird.

[0127] Von diesen hydrophilen polymerisierbaren Monomeren ist ein hydrophiles polymerisierbares Monomer mit einer Löslichkeit in 100 Gewichtsteilen Wasser bei 23°C von 20 Gewichtsteilen oder mehr bevorzugt und ein hydrophiles polymerisierbares Monomer mit einer Löslichkeit in 100 Gewichtsteilen Wasser bei 23°C von

40 Gewichtsteilen oder mehr ist bevorzugter. Spezifisch ist es bevorzugt, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Polyethylenglycoldi(meth)acrylat (wobei die Anzahl der Oxyethylengruppen 9 ist), Polyethylenglycoldi(meth)acrylat (wobei die Anzahl der Oxyethylengruppen 14 ist), oder Polyethylenglycoldi(meth)acrylat (wobei die Anzahl der Oxyethylengruppen 23 ist) zu verwenden.

[0128] Das (d) Wasser, das eine Komponente ist, die in einer auf Wasser basierenden Paste enthalten ist, die die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bildet, ist eine wesentliche Komponente für das Härten eines Polymers aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren durch Säure-Base-Reaktion mit einem säurereaktiven Füllstoff und für die Säure-Base-Reaktion mit einem Metallelement, wie Calcium, das in Dentin vorhanden ist, um die Haftung an der Zahnschmelze zu festigen. Aus diesem Grund kann Wasser ohne Beschränkung verwendet werden, solange es nicht Verunreinigungen enthält, die das Härten der Zementkomponente und die Haftung an der Zahnschmelze negativ beeinflussen. Es ist bevorzugt, destilliertes Wasser oder mit Ionenaustausch behandeltes Wasser zu verwenden.

[0129] Ein wichtiges Erfordernis, um verschiedene ausgezeichnete Eigenschaften der Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung zu manifestieren, ist eine Konstruktion von Komponenten, die in einer auf Wasser basierenden Paste enthalten sind und deren Inhalt ebenso wie der Mischungszustand der wässrigen Komponenten, die in der auf Wasser basierenden Paste enthalten sind.

[0130] Eine auf Wasser basierende Paste, die die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung aufbaut, enthält keine organische Verbindung mit einer sauren Gruppe und enthält als wässrige Komponenten (c) ein hydrophiles polymerisierbares Monomer und (d) Wasser, die wesentliche Komponente sind, und kann weiterhin als anorganische Komponente (e) einen sauren reaktiven Füllstoff und (f) einen Polymerisationskatalysator enthalten.

[0131] Bei diesen Komponenten ist es ein Erfordernis, um die verschiedenen Eigenschaften zu manifestieren, die charakteristisch für die Zementkomponente der vorliegenden Erfindung sind, dass das hydrophile polymerisierbare Monomer und Wasser, die die wässrigen Komponenten sind, löslich ineinander sind.

[0132] Der Gehalt jeder Komponente, die eine wässrige Komponente bildet, die in einer auf Wasser basierenden Paste enthalten ist, ist so, dass (c) ein hydrophiles polymerisierbares Monomer bevorzugt in einem Anteil von 10 bis 50 Gewichtsteilen, bevorzugt in einem Anteil von 20 bis 40 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen in einer wässrigen Komponente enthalten ist, die aus der Summe von (c) einem hydrophilen polymerisierbaren Monomer und (d) Wasser gebildet ist.

[0133] Wenn der Gehalt des hydrophilen polymerisierbaren Monomers geringer als 10 Gewichtsteile ist, können, da die auf Harz basierende Paste und die auf Wasser basierende Paste eine schlechte Vermischbarkeit haben, wenn beide miteinander vermischt werden, sodass das gemischte Material nicht gleichmäßig wird, die stabilen Materialeigenschaften nicht erhalten werden. Wenn ein saurer reaktiver Füllstoff in einer auf Wasser basierenden Paste enthalten ist, besteht die Möglichkeit, dass Sedimentation oder Abtrennung des Füllstoffs stattfinden, und Wasser, das in einer auf Wasser basierenden Paste enthalten ist, verdampft und der Füllstoff eine Pulverbeschichtung erhält.

[0134] Wenn der Wassergehalt 90 Gewichtsteile übersteigt, besteht danach die Möglichkeit, dass eine Säure-Base-Reaktion verzögert ist und die Wasserempfindlichkeit, die ein Nachteil eines Glasionomerzements ist, manifestiert wird. Da überschüssiges Wasser vorhanden ist, beeinflusst dieses die Polymerisationsreaktion weiterhin negativ und die vorgesehenen Materialeigenschaften können nicht erhalten werden.

[0135] Wenn andererseits der Gehalt des hydrophilen polymerisierbaren Monomers 50 Gewichtsteile übersteigt, gibt es eine Tendenz, dass die Haftung an der Zahnschmelze, die die Eigenschaft eines Glasionomerzements ist, gestört wird, da der Wassergehalt vermindert ist und eine Säure-Base-Reaktion nur unter Schwierigkeiten erfolgt.

[0136] Um eine Säure-Base-Reaktion zu erzeugen, indem eine auf Harz basierende Paste und eine auf Wasser basierende Paste, die die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bilden, vermischt werden, muss ein säurereaktiver Füllstoff in mindestens einer der beiden Pasten, der auf Harz basierenden Paste und/oder der auf Wasser basierenden Paste, enthalten sein und es ist bevorzugt, dass ein säurereaktiver Füllstoff in beiden Pasten enthalten ist.

[0137] Bei der vorliegenden Erfindung kann (e) der säurereaktive Füllstoff ohne Beschränkung verwendet

werden, solange er in Gegenwart von Wasser mit einer sauren Gruppe, die das Polymer aus den Säuregruppen enthaltenden polymerisierbaren Monomeren aufweist, eine Säure-Base-Reaktion liefert. Damit ein säurereaktiver Füllstoff im Rahmen einer Säure-Base-Reaktion reagiert, muss ein säurereaktives Element, z.B. ein Metallelement aus der Gruppe I, Gruppe II und Gruppe III des Periodensystem in einem säurereaktiven Füllstoff enthalten sein. Beispiele für solche säurereaktiven Elemente sind nicht beschränkt und schließen Natrium, Kalium, Calcium, Strontium, Lanthan und Aluminium ein.

[0138] Ein säurereaktiver Füllstoff kann ein oder zwei oder mehr Arten dieser säurereaktiven Elemente enthalten und der Gehalt ist nicht spezifisch beschränkt. Andere Elemente als diese säurereaktiven Elemente, die in dem säurereaktiven Füllstoff enthalten sein können, sind nicht spezifisch beschränkt, sondern ein säurereaktiver Füllstoff kann verschiedene Elemente enthalten.

[0139] Als säurereaktiver Füllstoff, der in der Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthalten ist, können Oxide, Hydroxide, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Carbonate, Silicate, Fluoride, Nitride, Mineralelemente und Glas ohne Beschränkung verwendet werden, solange sie ein säurereaktives Element enthalten.

[0140] Beispiele für diese säurereaktiven Füllstoffe schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, Aluminiumsilicat, Aluminiumoxid, Glas (einschließlich Glas, das durch ein Schmelzverfahren erhalten wurde, Glas, das durch Dampfphasenreaktion erzeugt wurde und synthetisches Glas, das durch ein Sol-Gel-Verfahren erhalten wurde), Strontiumfluorid, Calciumcarbonat, Glimmer, Aluminiumsulfat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Calciumphosphat, Calciumhydroxid, Strontiumhydroxid, Zeolith, Hydroxyapatit und Aluminiumnitrid ein.

[0141] Diese säurereaktiven Füllstoffe, die Eigenschaften wie Unlöslichkeit, Schwerlöslichkeit oder Leichtlöslichkeit in Wasser aufweisen können, können ohne irgendein Problem verwendet werden. Die Form eines säurereaktiven Füllstoffs ist nicht besonders beschränkt, aber bestimmte Teilchenformen, wie kugelförmig, nadel-förmig, plattenartig, gemahlen und schuppig können ohne Beschränkung verwendet werden.

[0142] Diese säurereaktiven Füllstoffe können allein verwendet werden oder indem einige Arten kombiniert werden und wenn säurereaktive Füllstoffe sowohl in der auf Harz basierenden Paste als auch in der auf Wasser basierenden Paste enthalten sind, können die säurereaktiven Füllstoffe gleich oder verschieden sein, was nicht besonders problematisch ist.

[0143] Da die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung viele verschiedene Eigenschaften haben muss, wie die verzögerte Freisetzung von Fluor, Röntgenstrahlenundurchlässigkeit, Transparenz und Oberflächenhärte zusätzlich zur Haftung an der Zahnschicht aufgrund einer Säure-Base-Reaktion, ist es bevorzugt, einen säurereaktiven Füllstoff zu verwenden, der diese verschiedenen Eigenschaften auch manifestieren kann.

[0144] Um daher der Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verschiedene Eigenschaften zu vermitteln, ist es in Bezug auf die erwähnten säurereaktiven Füllstoffe ein bevorzugter Aspekt, einen säurereaktiven Glasfüllstoff zu verwenden, da ein Fluorelement und ein für Röntgenstrahlen undurchlässiges Element enthalten sein können, der Brechungsindex eines säurereaktiven Füllstoffs leicht eingestellt werden kann, indem die Art des säurereaktiven Elements und anderer Elemente, die in dem säurereaktiven Füllstoff enthalten sind, und deren Gehalte und die Transparenz der Zementzusammensetzung durch Fehlen einer kristallinen Struktur kontrolliert werden können.

[0145] Diese säurereaktiven Glasfüllstoffe werden spezifisch ausgeführt. Beispiele schließen Aluminosilicatglas, Borsilicat-, Aluminoborat-, Boraluminosilicatglas, Phosphatglas, Boratglas und Siliciumdioxidglas, das Fluor enthält, als Fluor freisetzendes Element oder das Strontium, Lanthan, Zirkonium, Titan, Yttrium, Ytterbium, Tantal, Zinn, Tellur, Wolfram und Wismut als Röntgenabschirmelement enthält und ein säurereaktives Element enthält, ein, ohne darauf beschränkt zu sein. Bei der vorliegenden Erfindung kann ein säurereaktiver Glasfüllstoff sowohl ein Fluor freisetzendes Element als auch ein Röntgenabschirmelement enthalten.

[0146] Diese säurereaktiven Glasfüllstoffe können allein verwendet werden, oder indem eine Mehrzahl von ihnen kombiniert wird.

[0147] Ein Verfahren zur Herstellung dieser säurereaktiven Glasfüllstoffe ist nicht besonders beschränkt, sondern ein säurereaktiver Glasfüllstoff, der mit irgendeinem Verfahren hergestellt wurde, wie einem Schmelzverfahren, einem Dampfphasenverfahren und einem Sol-Gel-Verfahren, kann ohne irgendein Problem verwendet werden. Unter anderem werden säurereaktive Glasfüllstoffe, die mit einem Schmelzverfahren oder einem

Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, bei denen leicht die Art an Elementen, die in dem säurereaktiven Glasfüllstoff enthalten sind und deren Gehalt kontrolliert werden kann, bevorzugt verwendet.

[0148] Als säurereaktiver Glasfüllstoff können solche, die allgemein als Füllstoffe vertrieben werden, verwendet werden ohne Bearbeitung, wie Vermahlen, aber es ist bevorzugt, einen Füllstoff zu verwenden, nachdem er auf den gewünschten durchschnittlichen Teilchendurchmesser vermahlen wurde. Das Mahlverfahren ist nicht beschränkt, sondern ein Füllstoff, der durch Vermahlen unter Verwendung von Nass- oder Trockenmahlmethoden erhalten wurde, kann verwendet werden.

[0149] Spezifisch schließen Beispiele eine Hochgeschwindigkeitsmühle, wie eine Hammermühle und eine Turbomühle, eine Mühle, die einen Behälter mit Mahlmedium aufweist, wie eine Kugelmühle und eine Vibrationsmühle, eine mit Medium mahlende Mühle, wie eine Sandmühle und eine Rührwerkskugelmühle, und eine Strahlmühle ein. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser eines säurereaktiven Glasfüllstoffs kann in geeigneter Weise ausgewählt werden abhängig von dem Nutzen oder dem Verwendungszweck der Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung.

[0150] Wenn z.B. die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung als Material zum Füllen oder für die Kernkonstruktion verwendet wird, wird bevorzugt, da eine hohe mechanische Festigkeit erforderlich ist, ein durchschnittlicher Teilchendurchmesser eines säurereaktiven Glasfüllers in einem Bereich von 0,01 bis 30,0 μm , bevorzugter in einem Bereich von 0,01 bis 10,0 μm verwendet.

[0151] Wenn außerdem die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung zur Zementierung verwendet wird, liegt bevorzugt, da eine dünne Filmdicke erforderlich ist, der durchschnittliche Teilchendurchmesser eines säurereaktiven Glasfüllstoffs in einem Bereich von 0,01 bis 10,0 μm , bevorzugter in einem Bereich von 0,01 bis 5,0 μm .

[0152] Wenn der durchschnittliche Teilchendurchmesser eines säurereaktiven Glasfüllstoffs geringer als 0,01 μm ist, kann, da die Oberfläche des Füllstoffs erhöht ist, ein säurereaktiver Glasfüllstoff nicht in jeder Paste in großer Menge enthalten sein und es besteht die Möglichkeit, dass verschiedene Eigenschaften, die für jede Anwendung erforderlich sind, insbesondere die mechanische Festigkeit, vermindert sind.

[0153] Wenn der Füllstoff zum Füllen verwendet wird, wird die Materialoberfläche nach dem Abschleifen rau, wenn ein durchschnittlicher Teilchendurchmesser des säurereaktiven Glasfüllstoffs 30,0 μm übersteigt, und eine glatte Oberfläche, die glasartig ist und Glanz hat, kann nicht erhalten werden und es gibt die Möglichkeit, dass eine Verfärbung oder Entfärbung verursacht wird. Wenn der Füllstoff zur Zementierung verwendet wird, kann außerdem, wenn der durchschnittliche Teilchendurchmesser des säurereaktiven Glasfüllstoffs 10,0 μm übersteigt, da die Filmdicke dick wird, eine Prothese, die haften soll, nicht erreicht werden und die vorgesehene Anpassung der Prothese kann nicht erhalten werden.

[0154] Solange die Säure-Base-Reaktion nicht negativ beeinflusst wird, kann zum Zweck der Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ausgezeichnete verschiedene Eigenschaften zu vermitteln oder für andere Zwecke, eine Oberfläche dieser säurereaktiven Glasfüllstoffe behandelt und mehrfach funktionalisiert werden, um die Benetzbarkeit mit verschiedenen polymerisierbaren Monomeren oder Wasser zu verbessern.

[0155] Eine Oberfläche dieser säurereaktiven Glasfüllstoffe kann behandelt werden, indem ein Oberflächenbehandlungsmittel oder eine andere Oberflächenbehandlungsmethode verwendet werden.

[0156] Beispiele für ein Oberflächenbehandlungsmittel, das zur Oberflächenbehandlung verwendet werden kann, schließen ein Tensid, eine Fettsäure, eine organische Säure, eine anorganische Säure, ein Silankupplungsmittel, ein Titanatkupplungsmittel und Polysiloxan ein. Beispiele für das Oberflächenbehandlungsverfahren, das für die vorliegende Erfindung verwendet werden kann, schließen eine aggregierende Behandlung, bei der Füllstoffe in flüssiger Phase oder Dampfphase aggregiert sind, und danach wärmebehandelt werden, eine Mikroverkapselung, bei der eine Füllstoffoberfläche von einer organischen Substanz umschlossen ist und Pfropfen, bei dem eine Füllstoffoberfläche mit einer organischen Substanz funktionalisiert ist, ein.

[0157] Das Oberflächenbehandlungsmittel und die Oberflächenbehandlungsmethode, die für die vorliegende Erfindung verwendet werden können, sind nicht auf die oben beschriebenen beschränkt und diese Oberflächenbehandlungsmittel und Oberflächenbehandlungsmethoden können allein oder in Kombination verwendet werden.

[0158] Von diesen Oberflächenbehandlungsmitteln und Oberflächenbehandlungsmethoden ist die Polysiloxanbehandlung durch Beschichtung einer Oberfläche eines säurereaktiven Glasfüllstoffs mit Polysiloxan bevorzugt, weil die Reaktionsrate der Säure-Base-Reaktion kontrolliert werden kann. Das bedeutet, dass durch Polysiloxanbehandlung die Handhabungszeit beim Vermischen der auf Harz basierenden Paste und der auf Wasser basierenden Paste, die die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bilden, und die Härtingszeit nach dem Vermischen beliebig kontrolliert werden können.

[0159] Beispiele für eine Silanverbindung, die für diese Polysiloxanbehandlung verwendet werden kann, schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan, Tetraallyloxysilan, Tetrabutoxysilan, Tetrakis-(2-ethylhexyloxy)silan, Trimethoxychlorsilan, Triethoxychlorsilan, Triisopropoxychlorsilan, Trimethoxyhydroxysilan, Diethoxydichlorsilan, Tetraphenoxysilan, Tetrachlorsilan, Siliciumhydroxid (Siliciumoxidhydrat) und in geringem Ausmaß kondensierte Silanverbindungen ein.

[0160] Von den Silanverbindungen sind Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan und in geringem Ausmaß kondensierte Silanverbindungen bevorzugt und Tetramethoxysilan und in geringem Ausmaß kondensiertes Tetraethoxysilan sind bevorzugter.

[0161] Diese Silanverbindungen können allein verwendet werden oder eine Mehrzahl von ihnen kann verwendet werden. Alternativ kann eine Organosilanverbindung, die als Teil einer Silanverbindung unten beschrieben wird, verwendet werden.

[0162] Weiterhin ist eine Silanbehandlung zur Modifikation einer Oberfläche eines säurereaktiven Füllstoffs mit einer Organosilanverbindung ein bevorzugter Aspekt, da die Benetzbarkeit mit verschiedenen polymerisierbaren Monomeren verbessert wird, der Gehalt an Füllstoff in jeder Paste erhöht wird und die Materialfestigkeit der Zementkomponente der vorliegenden Erfindung verbessert werden kann. Außerdem kann diese Silanbehandlung auch die Reaktionsrate der Säure-Base-Reaktion kontrollieren, wie die vorher erwähnte Polysiloxanbehandlung.

[0163] Beispiele der Organosilanverbindung, die bei dieser Silanbehandlung verwendet werden können, sind nicht beschränkt, sondern schließen Methyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Methoxytripropylsilan, Propyltriethoxysilan, Hexyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltri-(β -methoxyethoxy)silan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, Methyltrichlorsilan und Phenyltrichlorsilan ein.

[0164] Von diesen Organosiloxanverbindungen können Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrichlorsilan, Vinyl-(β -methoxyethoxy)silan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan und γ -Aminopropyltrimethoxysilan besonders wirksam verwendet werden, wobei diese Verbindungen bekannt sind als Silankupplungsmittel auf dem Dentalgebiet und es ist bevorzugter, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan zu verwenden.

[0165] Diese Organosilanverbindungen können allein verwendet werden oder eine Mehrzahl von ihnen kann verwendet werden.

[0166] Die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung die Wasserempfindlichkeit vermindert, die ein Nachteil des üblichen Glasionomerzements ist und eine Bindefestigkeit in hohem Ausmaß hat, während sie gleichzeitig eine ausgezeichnete Biokompatibilität, Haftung an Zahnschmelze, verzögerte Freisetzbarkeit von Fluor und Oberflächenhärbarkeit aufweist, die übliche Glasionomerzemente haben.

[0167] Um diese Eigenschaften zu manifestieren, indem eine auf Harz basierende Paste und eine auf Wasser basierende Paste, die die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bilden, vermischt werden, muss eine Säure-Base-Reaktion, die durch die drei Komponenten säurereaktiver Füllstoff, Wasser und Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren entsteht, die die grundlegenden Komponenten sind, stattfinden und eine Polymerisationsreaktion, die durch verschiedene Verbindungen mit einer polymerisierbaren Gruppe und einen Polymerisationskatalysator entsteht, muss in einer ausgeglichenen Art und Weise stattfinden, wodurch die Zusammensetzung härtet.

[0168] Um dies zu realisieren, muss ein säurereaktiver Füllstoff in mindestens einer der beiden Pasten, der auf Harz basierenden Paste und der auf Wasser basierenden Paste, enthalten sein und es ist bevorzugt, dass der säurereaktive Füllstoff in beiden Pasten enthalten ist.

[0169] Der Gehalt an säurereaktivem Füllstoff, der in der auf Harz basierenden Paste enthalten ist, ist in einem Bereich von 0 bis 50 Gewichtsteilen, bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 40 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen auf Harz basierender Paste.

[0170] Der Gehalt an säurereaktivem Füllstoff, der in der auf Wasser basierenden Paste enthalten ist, ist in einem Bereich von 0 bis 70 Gewichtsteilen, bevorzugt in einem Bereich von 30 bis 55 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen der auf Wasser basierenden Paste.

[0171] Ein Gehalt jeder Komponente pro 100 Gewichtsteile einer auf Harz basierenden Paste oder einer auf Wasser basierenden Paste, wie er hier verwendet wird, bedeutet, dass "100 Gewichtsteile der Paste" die Summe aller Komponenten ist, was nicht nur die wesentlichen Komponenten, sondern auch die fakultativen Komponenten umfasst. Wenn z.B. ein säurereaktiver Füllstoff in der auf Harz basierenden Paste enthalten ist, sind 100 Gewichtsteile der Paste die Summe des Gewichts von (a) einem hydrophoben polymerisierbaren Monomer, dem Gewicht von (b) einem Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren und dem Gewicht (e) eines säurereaktiven Füllstoffs.

[0172] Wenn der Gehalt eines säurereaktiven Füllstoffs erhöht wird (wenn der Gehalt 50 Gewichtsteile im Fall der auf Harz basierenden Paste oder 70 Gewichtsteile im Fall der auf Wasser basierenden Paste übersteigt) wird jede Paste hart, was Handhabungsprobleme erzeugt und das Problem, dass die Paste nicht geformt werden kann.

[0173] Wenn andererseits der Gehalt an säurereaktivem Füllstoff abnimmt, besteht bei jeder Paste die Möglichkeit, da der Anteil an Säure-Base-Reaktion in der Härtingsreaktion vermindert ist, dass die vorgesehenen Eigenschaften eines Glasionerzements nicht erreicht werden können.

[0174] Der Gehalt der konstitutionellen Komponenten, die an der Säure-Base-Reaktion beteiligt sind, einschließlich dem säurereaktiven Füllstoff in der Zementkomponente der vorliegenden Erfindung und das Verhältnis dieser Komponenten, die enthalten sind, sind daher ein wichtiges Erfordernis.

[0175] Der Gesamtgehalt von (e) dem säurereaktiven Füllstoff, (b) einem Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren und (d) Wasser, die konstitutionelle Komponenten sind, die die Säure-Base-Reaktion verursachen, muss in einem Bereich von 40 bis 90 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen der Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung liegen und das Verhältnis dieser drei Komponenten, die enthalten sein müssen, muss in einem Bereich von säurereaktivem Füllstoff:Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren:Wasser = 1:0,1–2,9:0,1–3,6 liegen.

[0176] Es ist bevorzugter, dass der Gesamtgehalt der vorher erwähnten drei konstitutionellen Komponenten (säurereaktiver Füllstoff, Polymer von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren und Wasser) in einem Bereich von 50 bis 80 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen der Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung liegt und das Verhältnis dieser drei Komponenten, die enthalten sind, in einem Bereich von säurereaktivem Füllstoff:Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren:Wasser = 1:0,2–1,0:0,2–1,0 liegt.

[0177] Wenn diese konstitutionellen Komponenten die obige Bedingung nicht erfüllen, beeinflusst dies die Biokompatibilität, Haftung an der Zahnschicht, verzögerte Freisetzung von Fluor und Oberflächenhärbarkeit negativ, die die Eigenschaften eines Glasionerzements sind, und die mechanische Festigkeit und Kontrolle der Wasserempfindlichkeit auf Basis einer Polymerisationsreaktion. Das bedeutet, dass dann, wenn der Gesamtgehalt der konstitutionellen Komponenten, die an der Säure-Base-Reaktion beteiligt sind, 90 Gewichtsteile übersteigt, die Möglichkeit besteht, dass der Nachteil der Wasserempfindlichkeit, den Glasionerzement hat, manifestiert wird, da der Zement sich dem üblichen Glasionerzement im Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften annähert. Wenn andererseits der Gesamtgehalt geringer als 40 Gewichtsteile wird, können, da die Eigenschaften des Zements sich verschiedenen Eigenschaften eines Harzzements annähern, die charakteristischen Eigenschaften von Glasionerzement nicht mehr festgestellt werden.

[0178] In Bezug auf das Verhältnis der konstitutionellen Komponenten, die enthalten sind, wird dann, wenn jede konstitutionelle Komponente außerhalb des richtigen Bereichs ist, dies ein Grund dafür, dass verschiedene Probleme verursacht werden.

[0179] Wenn z.B. der Anteil des Polymers von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren, die enthalten sind, 2,9 Teile bezogen auf 1 Teil des säurereaktiven Füllstoffs übersteigt, kann die Zementzusammen-

setzung, da ein Polymer von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren mit einer nicht reaktiven sauren Gruppe, die nicht an der Säure-Base-Reaktion beteiligt ist, in großer Menge in der Zementzusammensetzung zurückbleibt, leicht Wasser absorbieren und es besteht die Möglichkeit, dass die mechanischen Eigenschaften vermindert sind und die Löslichkeit erhöht ist. Wenn andererseits der Anteil geringer als 0,1 wird, tritt die Säure-Base-Reaktion nicht in ausreichendem Maße auf und verschiedene Eigenschaften, die denen eines Glasionerzements gleichen, können nicht erhalten werden.

[0180] Wenn der Anteil von Wasser, der enthalten ist, 3,6 Teile bezogen auf 1 Teil an säurereaktiven Füllstoff übersteigt, wird, da die Säure-Base-Reaktion verzögert wird, die Wasserempfindlichkeit, die ein Nachteil eines Glasionerzements ist, verursacht und gleichzeitig die Polymerisationsreaktion nachteilig beeinflusst und es besteht die Möglichkeit, dass die vorgesehenen Materialeigenschaften nicht erhalten werden können. Wenn andererseits der Anteil geringer als 0,1 wird, kann, da das Polymer von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren, das in der auf Harz basierenden Paste enthalten ist, beim Mischen nicht gelöst werden kann, eine Säure-Base-Reaktion nicht in ausreichendem Ausmaß auftreten, was dazu führt, dass die Zementkomponente wie ein Harzzement wird, der einfach einen säurereaktiven Füllstoff enthält, so dass die Eigenschaften eines Glasionerzements nicht ausgebildet werden können.

[0181] Um eine Säure-Base-Reaktion basierend auf den drei Komponenten säurereaktiver Füllstoff, Wasser und Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren zu bewirken und gleichzeitig eine Polymerisationsreaktion durch Vermischen einer auf Harz basierenden Paste und einer auf Wasser basierenden Paste, die die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bildet, muss mindestens eine der beiden Pasten, der auf Harz basierenden Paste und der auf Wasser basierenden Paste, die die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bilden, (f) einen Polymerisationskatalysator enthalten, der eine Komponente ist.

[0182] Bei der vorliegenden Erfindung ist der Polymerisationskatalysator nicht spezifisch beschränkt und die bekannten Radikal erzeugenden Mittel können ohne Beschränkung verwendet werden. Eine Art eines Polymerisationskatalysators wird grob klassifiziert als Katalysator, der allgemein die Polymerisation startet, indem er direkt vor der Verwendung zugemischt wird (chemischer Polymerisationskatalysator), als Katalysator, der die Polymerisation durch Bestrahlung mit Licht startet (Fotopolymerisationskatalysator) und als Katalysator, der die Polymerisation durch Erhitzen oder Erwärmen startet (thermischer Polymerisationskatalysator), und diese können allein verwendet werden oder eine Kombination einer Mehrzahl von ihnen kann verwendet werden.

[0183] Beispiele für einen chemischen Polymerisationskatalysator, die für die vorliegende Erfindung verwendet werden können, schließen ein Polymerisationskatalysatorsystem vom Redox Typ mit organischem Peroxid/Aminverbindung, organischem Peroxid/Aminverbindung/Sulfinat, organischem Peroxid/Aminverbindung/Boratverbindung und ein Polymerisationskatalysatorsystem, wie organische Borverbindungen, Perborate, Permanganate und Persulfate ein, die die Polymerisation starten, indem sie mit Sauerstoff oder Wasser reagieren. Weiterhin können Sulfinat, Boratverbindungen und Barbitursäuren selbst die Polymerisation in Gegenwart von Wasser oder einem polymerisierbaren Monomer mit einer sauren Gruppe starten.

[0184] Beispiele für organisches Peroxid schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, Benzoylperoxid, Parachlorbenzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, Acetylperoxid, Lauroylperoxid, tert.-Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, 2,5-Dimethylhexan, 2,5-Dihydroperoxid, Methylethylketonperoxid und tert.-Butylperoxybenzoat ein. Die organischen Peroxide können alleine verwendet werden oder eine Kombination von wenigen von ihnen kann verwendet werden.

[0185] Als Aminverbindung ist ein sekundäres oder tertiäres Amin, bei dem eine Amingruppe an eine Arylgruppe gebunden ist, bevorzugt und Beispiele schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dimethylanilin, N-β-Hydroxyethylanilin, N,N-Di-(β-hydroxyethyl)anilin, N,N-Di-(β-hydroxyethyl)-p-toluidin, N-Methylanilin und N-Methyl-p-toluidin ein. Die Aminverbindungen können allein verwendet werden oder eine Kombination von wenigen von ihnen kann verwendet werden.

[0186] Beispiele für Sulfinat sind nicht beschränkt, sondern schließen Natriumbenzolsulfinat, Lithiumbenzolsulfinat und Natrium-p-toluolsulfinat ein. Die Sulfinat können allein oder als Kombination von wenigen von ihnen verwendet werden.

[0187] Beispiele für die Boratverbindung sind nicht beschränkt, sondern schließen ein Natriumsalz, ein Lithiumsalz, ein Kaliumsalz, ein Magnesiumsalz, ein Tetrabutylammoniumsalz und ein Tetramethylammoniumsalz

von Trialkylphenylboron und Trialkyl-(p-fluorphenyl)boron (wobei eine Alkylgruppe eine n-Butylgruppe, eine n-Octylgruppe, eine n-Dodecylgruppe etc. ist) ein. Die Boratverbindungen können allein verwendet werden oder als Kombination von wenigen von ihnen.

[0188] Beispiele für Barbitursäuren sind nicht beschränkt, sondern schließen Barbitursäure, 1,3-Dimethylbarbitursäure, 1,3-Diphenylbarbitursäure, 1,5-Dimethylbarbitursäure, 5-Butylbarbitursäure, 5-Ethylbarbitursäure, 5-Isopropylbarbitursäure, 5-Cyclohexylbarbitursäure, 1,3,5-Trimethylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-ethylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-n-butylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-isobutylbarbitursäure, 1,3-Dimethylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-cyclopentylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-cyclohexylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-phenylbarbitursäure, 1-Cyclohexyl-5-ethylbarbitursäure, 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure und Thiobarbitursäuren und Salze davon (insbesondere Alkali- oder Erdalkalimetalle sind bevorzugt) ein, z.B. Natrium-5-butylbarbiturat, Natrium-1,3,5-trimethylbarbiturat, Kalium-1,3,5-trimethylbarbiturat und Natrium-1-cyclohexyl-5-ethylbarbiturat. Die Barbiturate können allein verwendet werden oder eine Kombination von wenigen davon kann verwendet werden.

[0189] Bei diesen chemischen Polymerisationskatalysatoren ist es bevorzugt, Sulfinate, Barbiturate und organisches Peroxid/tertiäres Amin allein oder in Kombination zu verwenden und es ist bevorzugter, Salze von Barbitursäure oder organisches Peroxid/wasserlösliches tertiäres Amin oder eine Kombination davon zu verwenden.

[0190] Der Gehalt an diesen chemischen Polymerisationskatalysatoren liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 15,0 Gewichtsteilen, bevorzugter in einem Bereich von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile jeder Paste. Am meisten bevorzugt enthält die auf Harz basierende Paste Salze von Barbitursäure und organischem Peroxid und der Gesamtgehalt davon liegt im Bereich von 0,05 bis 8,0 Gewichtsteilen und eine auf Wasser basierende Paste enthält wasserlösliches tertiäres Amin und der Gehalt davon liegt in einem Bereich von 0,01 bis 8,0 Gewichtsteilen.

[0191] Beispiele für einen Fotopolymerisationskatalysator, der für die vorliegende Erfindung verwendet werden kann, schließen einen Katalysator ein, der nur aus einem Fotosensibilisierungssystem besteht und eine Kombination aus einem Fotosensibilisator/Fotopolymerisationspromotor.

[0192] Der Fotosensibilisator kann grob klassifiziert werden als Fotosensibilisator, der die Polymerisation durch Ultraviolettstrahlen startet, und einen Fotosensibilisator, der die Polymerisation mit sichtbarem Licht startet.

[0193] Beispiele für den Fotosensibilisator, die verwendet werden können als Fotopolymerisationskatalysator schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, α -Diketone, wie Benzil, Campherchinon, α -Naphthyl, Acetonaphcen, p,p'-Dimethoxybenzil, p,p'-Dichlorbenzilacetyl, Pentandion, 1,2-Phenanthrenchinon, 1,4-Phenanthrenchinon, 3,4-Phenanthrenchinon, 9,10-Phenanthrenchinon und Naphthochinon, Benzoinalkylether, wie Benzoin, Benzoinmethylether und Benzoinethylether, Thioxanthone, wie Thioxanthon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, 2-Methoxythioxanthon, 2-Hydroxythioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon und 2,4-Diisopropylthioxanthon, Benzophenone, wie Benzophenon, Acetoinbenzophenon, p-Chlorbenzophenon und p-Methoxybenzophenon, Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und Bis-(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid, α -Aminoacetophenone, wie 2-Benzoyldimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanon-1, 2-Benzoyldiethylamino-1-(4-morpholinophenyl)propanon-1, Ketale, wie Benzoyldimethylketal, Benzoyldiethylketal und Benzyl-(2-methoxyethylketal), und Titanocene, wie Bis(cyclopentadienyl)bis[2,6-difluor-3-(1-pyrrolyl)phenyl]titan, Bis(cyclopentadienyl)bis(pentanfluorphenyl)titan und Bis(cyclopentadienyl)bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-disiloxyphenyl)titan ein; die Fotosensibilisatoren können allein oder in Kombination von wenigen verwendet werden.

[0194] Beispiele für den Fotopolymerisationspromotor, die als Fotopolymerisationskatalysatoren verwendet werden können, sind nicht beschränkt, sondern schließen tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Di-n-butylanilin, N,N-Dibenzylanilin, N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dimethyl-m-toluidin, N,N-Diethyl-p-toluidin, p-Brom-N,N-dimethylanilin, m-Chlor-N,N-dimethylanilin, p-Dimethylaminobenzaldehyd, p-Dimethylaminoacetophenon, p-Dimethylaminobenzoessäure, p-Dimethylaminobenzoessäureethylester, p-Dimethylaminobenzoessäureaminoester, N,N-Dimethylanthranilsäuremethylester, N,N-Dihydroxyethylanilin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin, p-Dimethylaminophenylalkohol, p-Dimethylaminostyrol, N,N-Dimethyl-3,5-xylylidin, 4-Dimethylaminopyridin, N,N-Dimethyl- α -naphthylamin, N,N-Dimethyl- β -naphthylamin, Tributylamin, Tripropylamin, Triethylamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, N,N-Dimethylhexylamin, N,N-Dimethyldodecylamin, N,N-Dimethylstearylamin, N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat und

2,2'-(N-Butylimino)diethanol, sekundäre Amine, wie N-Phenylglycin, Barbitursäuren, wie 5-Butylbarbitursäure, 1-Benzyl-5-phenylbarbital, 1,3,5-Trimethylbarbitursäure, Natrium-1,3,5-trimethylbarbiturat und Kalium-1,3,5-trimethylbarbiturat, Zinnverbindungen, wie Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinnlaurat, Dioctylzinn-dilaurat, Dioctylzinn-diversat, Dioctylzinnbis(mercaptoessigsäureisooctylester)-Salz und Tetramethyl-1,3-diacetoxystannoxan, Aldehydverbindungen, wie Laurylaldehyd und Terephthalaldehyd und Schwefelverbindungen, wie Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzooxazol, 1-Decanthiol und Thiosalicylsäure ein. Die Fotopolymerisationspromotoren können allein verwendet werden oder in Kombination von wenigen.

[0195] Um die fotopolymerisationsfördernde Fähigkeit weiter zu verbessern, ist es wirksam, Oxycarbonsäuren, wie Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Glycolsäure, Glucuronsäure, α -Oxyisobuttersäure, 2-Hydroxypropansäure, 3-Hydroxypropansäure, 3-Hydroxybutansäure, 4-Hydroxybutansäure und Dimethylolpropionsäure zusätzlich zu den vorher erwähnten Fotopolymerisationspromotoren zuzufügen.

[0196] Von den Fotopolymerisationskatalysatoren ist weiterhin eine Kombination eines α -Diketons und eines tertiären Amins oder eines α -Diketons und von Zinnverbindungen bevorzugt und eine Kombination von Campherchinon und aromatischem tertiären Amin, wobei die Aminogruppe direkt an einen Benzolring gebunden ist, wie z.B. Ethyl-p-N,N-dimethylaminobenzoat oder ein aliphatisches tertiäres Amin mit einer Doppelbindung im Molekül, wie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, und eine Kombination von Campherchinon und Zinnverbindungen, wie Dibutylzinn-dilaurat und Dioctylzinn-dilaurat sind noch bevorzugter.

[0197] Der Gehalt dieser Fotopolymerisationskatalysatoren liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 15,0 Gewichtsteilen, bevorzugter in einem Bereich von 0,1 bis 10,0 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile jeder Paste. Am meisten bevorzugt ist der Gehalt an diesen Fotopolymerisationskatalysatoren in einem Bereich von 0,1 bis 8,0 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen jeder Paste.

[0198] Als thermischer Polymerisationskatalysator, der für die vorliegende Erfindung verwendet werden kann, werden bevorzugt zusätzlich zu dem organischen Peroxid Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril, Methylazobisisobutyrat und Azobiscyanovaleriansäure verwendet, ohne darauf beschränkt zu sein. Diese thermischen Polymerisationskatalysatoren können allein verwendet werden oder als Kombination von wenigen davon.

[0199] Abhängig von der Anwendung können geeigneterweise auch sensibilisierende Farbstoffe, wie solche aus der Cumarinreihe, Cyaninreihe und Thiazinreihe, schwache Säuren erzeugende Verbindungen, die eine Brönstedt-Säure oder Lewis-Säure durch Bestrahlung eines mit einer Halogenmethylgruppe substituierten s-Triazinderivats oder einer Diphenyliodoniumsalzverbindung mit Licht erzeugen, quaternäre Ammoniumhalogenide und Übergangsmetallverbindungen in geeigneter Weise verwendet werden.

[0200] Polymerisationskatalysatoren, die in der Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, können allein verwendet werden, oder, indem eine Mehrzahl von ihnen kombiniert wird, abhängig von der Anwendung oder dem Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Zementzusammensetzung, unabhängig von der Polymerisationsform und der Art des Polymerisationskatalysators.

[0201] Wenn z.B. die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung für eine Anwendung, wie Zementierung eines Inlays oder einer Krone, die ein Metallprothesematerial aufweisen, oder für eine Wurzelkalfüllung verwendet wird, ist es, da es schwierig ist, eine ausreichende Bestrahlung mit Licht durchzuführen, bevorzugt, einen chemischen Polymerisationskatalysator mit einer Säure-Base-Reaktion zu verwenden.

[0202] Wenn andererseits die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung in einer Anwendung, wie der Füllung eines Hohlraums nach Kariesbehandlung oder als Versiegelungsmittel verwendet wird, ist es, da ausreichend Bestrahlung mit Licht durchgeführt werden kann, bevorzugt, einen Fotopolymerisationskatalysator oder sowohl einen Fotopolymerisationskatalysator als auch einen chemischen Polymerisationskatalysator mit einer Säure-Base-Reaktion zu verwenden.

[0203] Die erfindungsgemäße Zementzusammensetzung kann weitere Komponenten zusätzlich zu den vorher erwähnten konstitutionellen Komponenten (a) bis (g) in einem solchen Ausmaß enthalten, dass verschiedene Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zementzusammensetzung nicht beeinträchtigt werden.

[0204] Um der erfindungsgemäßen Zementzusammensetzung Haftfähigkeit für ein Edelmetall zu vermitteln, ist es auch wirksam, dass ein polymerisierbares Monomer, das ein Schwefelatom im Molekül enthält, entweder in der auf Harz basierenden Paste oder der auf Wasser basierenden Paste, die die Zementzusammensetzung

der vorliegenden Erfindung bilden, enthalten ist. Ein polymerisierbares Monomer, das ein Schwefelatom im Molekül enthält, kann unabhängig von der Art und Anzahl ungesättigter Gruppen und der Gegenwart oder Abwesenheit anderer funktionellen Gruppen verwendet werden.

[0205] Beispiele für ein polymerisierbares Monomer, das ein Schwefelatom im Molekül mit einer (Meth)acryloylgruppe als ungesättigter Gruppe enthält, schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, (Meth)acrylat mit einer Triazinthiolgruppe, (Meth)acrylat mit einer Mercaptogruppe, (Meth)acrylat mit einer Polysulfidgruppe, (Meth)acrylat mit einer Thiophosphorsäuregruppe, (Meth)acrylat mit einer Disulfidringgruppe, (Meth)acrylat mit einer Mercaptodiathiazolgruppe, (Meth)acrylat mit einer Thiouracilgruppe und (Meth)acrylat mit einer Thiirangruppe ein. Diese polymerisierbaren Monomere, die ein Schwefelatom im Molekül enthalten, können alleine oder als Kombination einer Mehrzahl davon verwendet werden.

[0206] Der Anteil dieses polymerisierbaren Monomers, das ein Schwefelatom im Molekül enthält, kann in geeigneter Weise ausgewählt werden abhängig von der Anwendung, dem Verwendungszweck oder der Verwendungsmethode der erfindungsgemäßen Zementzusammensetzung und es ist bevorzugt, dass der Gehalt in einem Bereich von 1,0 bis 8,0 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen in jeder Paste in einer auf Harz basierenden Paste und/oder auf Wasser basierenden Paste liegt, in der ein polymerisierbares Monomer, das ein Schwefelatom enthält, enthalten ist. Wenn der Gehalt des polymerisierbaren Monomers, das ein Schwefelatom im Molekül enthält, 10,0 Gewichtsteile übersteigt, gibt es die Möglichkeit, dass verschiedene vorgesehene Eigenschaften negativ beeinflusst werden, da dies die Säure-Base-Reaktion hemmt. Wenn andererseits der Gehalt an diesem polymerisierbaren Monomer geringer als 0,1 Gewichtsteil ist, kann eine ausreichende Haftfähigkeit für ein Edelmetall nicht erhalten werden.

[0207] Um die Härtingsreaktion, die aus einer Säure-Base-Reaktion oder einer Polymerisationsreaktion besteht, die durch Vermischen der auf Harz basierenden Paste und der auf Wasser basierenden Paste verursacht wird, die die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bilden, zu verzögern, kann ein organisches Lösungsmittel in der auf Harz basierenden Paste und/oder der auf Wasser basierenden Paste in einem solchen Ausmaß enthalten sein, dass verschiedene Eigenschaften nicht negativ beeinflusst werden. Um die Viskositäten beider Pasten einzustellen und im selben Ausmaß die Mischfähigkeit zu verbessern, kann ein organisches Lösungsmittel als die Viskosität einstellendes Mittel enthalten sein.

[0208] Beispiele für ein solches organisches Lösungsmittel schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol und 1-Butanol, Etherverbindungen, wie Triethylenglycolmonomethylether, Triethylenglycolmonoethylether, Dipropylenglycolmonomethylether, Tetrahydrofuran und Dimethoxyethan, und Ketonverbindungen, wie Aceton und Methylethylketon ein. Diese organischen Lösungsmittel können allein verwendet werden oder in einer Kombination von wenigen davon.

[0209] Von diesen organischen Lösungsmitteln sind Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol und Aceton, die wasserlösliche organische Lösungsmittel sind, bevorzugt und Aceton und Ethanol sind noch bevorzugt.

[0210] Der Gehalt an diesen organischen Lösungsmitteln kann in geeigneter Weise ausgewählt werden abhängig von der Anwendung, dem Verwendungszweck oder der Verwendungsmethode der erfindungsgemäßen Zementzusammensetzung und es ist bevorzugt, dass der Gehalt in einem Bereich von 1,0 bis 8,0 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen jeder Paste in einer auf Harz basierenden Paste und/oder einer auf Wasser basierenden Paste, in der das organische Lösungsmittel enthalten ist, liegt.

[0211] Wenn der Gehalt eines organischen Lösungsmittels 8,0 Gewichtsteile übersteigt, besteht die Möglichkeit, dass eine Härtingsreaktion, die aus einer Säure-Base-Reaktion oder einer Polymerisationsreaktion besteht, zu stark verzögert wird und eine Verschlechterung verschiedener Eigenschaften verursacht wird. Wenn andererseits der Gehalt an organischem Lösungsmittel geringer als 1,0 Gewichtsteil ist, ist die Wirkung auf die Verzögerung der Härtingsreaktion und die Einstellung der Viskosität in verschiedenen Pasten nicht erkennbar.

[0212] Bei der vorliegenden Erfindung kann ein zweiter Füllstoff außer dem säurereaktiven Füllstoff in der auf Harz basierenden Paste und der auf Wasser basierenden Paste oder beiden enthalten sein.

[0213] Ein zweiter Füllstoff, ein Füllstoff, der die Säure-Base-Reaktion mit einem Polymer von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren in Gegenwart von Wasser nicht beeinträchtigt, kann ohne Beschränkung verwendet werden. Beispiele für den zweiten Füllstoff schließen Füllstoffe ein, die als Dentalfüllstoffe bekannt sind, z.B. anorganische Füllstoffe, organische Füllstoffe und organisch-anorganische Komplexfüllstoffe und diese können allein oder in einer Kombination von wenigen davon ohne Beschränkung verwendet werden.

Außerdem ist die Form dieser zweiten oder sekundären Füllstoffe nicht speziell beschränkt, es kann irgendeine beliebige Teilchenform sein, wie kugelförmig, nadelförmig, plattenförmig, gemahlen und schuppenförmig.

[0214] Beispiele für den anorganischen Füllstoff schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, Quarz, amorphes Siliciumdioxid, ultrafeines teilchenförmiges Siliciumdioxid, verschiedene Glasarten, die kein säurereaktives Element enthalten (einschließlich Glas, das durch ein Schmelzverfahren erhalten wurde, synthetisches Glas, das durch ein Sol-Gel-Verfahren erhalten wurde und Glas, das durch Dampfphasenreaktion erhalten wurde), Siliciumnitrid, Siliciumcarbid und Borcarbid ein.

[0215] Der durchschnittliche Teilchendurchmesser dieser anorganischen Füllstoffe ist nicht besonders beschränkt, ist aber bevorzugt in einem Bereich von 0,001 bis 10 μm , bevorzugter in einem Bereich von 0,01 bis 5 μm .

[0216] Von den anorganischen Füllstoffen sind Aerosil, das ultrafeines teilchenförmiges Siliciumdioxid ist, das mit einer Dampfphasenmethode erzeugt wurde, und Siliciumdioxid-Zirkoniumoxidteilchen, die ultrafeine Siliciumdioxidkomplexe sind, die in einer Sol-Gel-Reaktion erzeugt wurden, die als Verdickungsmittel dienen, wenn sie in einer auf Harz basierenden Paste oder einer auf Wasser basierenden Paste enthalten sind, wirksam für die vorliegende Erfindung.

[0217] Beispiele für Aerosil schließen Aerosil 200, Aerosil OX50, Aerosil R972, Aerosil R974, Aerosil R8200, Aerosil R711, Aerosil DT4, Aluminiumoxid C und Titandioxid P25 ein. Alternativ kann ein aggregierender anorganischer Füllstoff, in den sekundäre Füllstoffe, die solche ultrafeinen Teilchen enthalten, absichtlich aggregiert wurden, ohne Problem verwendet werden.

[0218] Als organischer Füllstoff kann jeder organische Füllstoff ohne Beschränkung verwendet werden, solange er ein organischer Füllstoff ist, der erhalten wurde, indem ein Monomer mit einer polymerisierbaren Gruppe polymerisiert wurde und die Art davon ist nicht spezifisch beschränkt. Beispiele für den organischen Füllstoff schließen organische Füllstoffe ein, die durch Polymerisation von ungesättigten aromatischen Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol, halogeniertes Styrol und Divinylbenzol, ungesättigten Estern, wie Vinylacetat und Vinylpropionat, ungesättigten Nitrilen, wie Acrylnitril, Butadien und Isopren allein oder durch Copolymerisation weniger Arten davon erhalten wurden. Besonders bevorzugt sind organische Füllstoffe, die durch Polymerisation verschiedener polymerisierbarer Monomere erhalten wurden, die bereits bekannt sind und auf dem Dentalgebiet verwendet wurden.

[0219] Das Verfahren zur Herstellung des organischen Füllstoffs ist nicht besonders beschränkt und jedes Verfahren, wie Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation und Dispersionspolymerisation eines polymerisierbaren Monomers, kann verwendet werden. Alternativ kann eine Methode zum Vermahlen einer vorher erzeugten Polymermasse verwendet werden.

[0220] Der durchschnittliche Teilchendurchmesser dieser organischen Füllstoffe ist bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 100 μm , bevorzugter in einem Bereich von 3 bis 50 μm , noch bevorzugter in einem Bereich von 5 bis 30 μm .

[0221] Alternativ kann ein organisch-anorganischer Komplexfüllstoff mit einer Struktur, bei der anorganische Teilchen in einem organischen Polymer eingeschlossen sind, verwendet werden. Der anorganische Füllstoff, der in einem organischen Polymer eingeschlossen ist, ist nicht spezifisch beschränkt und bekannte organische Füllstoffe können verwendet werden. Z.B. können die vorher erwähnten anorganischen Füllstoffe, die als sekundärer Füllstoff verwendet werden, hier auch verwendet werden.

[0222] Da ein anorganischer Füllstoff in einem organischen Polymer eingeschlossen ist, können in dem organisch-anorganischen komplexen Füllstoff die vorher erwähnten säurereaktiven Füllstoffe als anorganischer Füllstoff, der in dem organisch-anorganischen komplexen Füllstoff enthalten ist, verwendet werden, solange er in Gegenwart von Wasser nicht in einer Säure-Base-Reaktion reagiert mit einem Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren.

[0223] Das Verfahren zur Herstellung eines organisch-anorganischen komplexen Füllstoffs ist nicht besonders beschränkt, sondern jedes Verfahren kann durchgeführt werden. Beispiele schließen ein Verfahren zur Mikroverkapselung oder Pfropfung der Oberfläche eines anorganischen Füllstoffs mit einer organischen Substanz, ein Verfahren zur Einführung einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe oder einer polymerisierbaren initiierenden Gruppe auf die Oberfläche eines anorganischen Füllstoffs und die radikalische Polymerisation ei-

nes organischen Monomers auf der Oberfläche und ein Verfahren zum Vermahlen einer organischen Polymermasse, die einen vorher erzeugten anorganischen Füllstoff enthält, ein.

[0224] Der durchschnittliche Teilchendurchmesser dieses organisch-anorganischen komplexen Füllstoffs ist bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 100 µm, bevorzugter in einem Bereich von 3 bis 50 µm, noch weiter bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 30 µm.

[0225] Bei der erfindungsgemäßen Zementzusammensetzung kann die Oberfläche jedes der anorganischen Füllstoffe, organischen Füllstoffe und organisch-anorganischen Komplexfüllstoffe, die als sekundäre Füller verwendet werden, behandelt werden und mit mehreren Funktionen funktionalisiert werden, um die Benetzbarkeit zwischen dem sekundären Füllstoff und verschiedenen polymerisierbaren Monomeren oder Wasser zu verbessern.

[0226] Die Oberfläche eines sekundären Füllstoffs kann behandelt werden unter Verwendung eines Oberflächenbehandlungsmittels oder mit einem anderen Oberflächenbehandlungsverfahren. Beispiele für das Oberflächenbehandlungsmittel, das für die Oberflächenbehandlung verwendet werden kann, schließen, ohne darauf beschränkt zu sein, ein Tensid, eine Fettsäure, eine organische Säure, eine anorganische Säure, ein Silankupplungsmittel, ein Titanatkupplungsmittel und Polysiloxan ein. Eine Oberflächenbehandlungsmethode, die zur Oberflächenbehandlung verwendet werden kann, ist nicht spezifisch beschränkt, sondern bekannte Methode können verwendet werden.

[0227] Diese Oberflächenbehandlungsmittel und Oberflächenbehandlungsmethoden können allein verwendet werden oder als Kombination davon.

[0228] Der Gehalt eines sekundären Füllstoffs, der in einer auf Harz basierenden Paste und/oder einer auf Wasser basierenden Paste, die die erfindungsgemäße Zementzusammensetzung bilden, enthalten ist, kann beliebig eingestellt werden abhängig von dem Erfordernis für die Materialeigenschaften, die für die erfindungsgemäße Zementzusammensetzung erforderlich sind und liegt bevorzugt in einem Bereich von 1,0 bis 50,0 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen jeder Paste in einer auf Harz basierenden Paste und/oder einer auf Wasser basierenden Paste, in der der sekundäre Füllstoff enthalten ist.

[0229] Falls ein säurereaktiver Füllstoff in einer auf Wasser basierenden Paste enthalten ist, kann dann, wenn die Zugabe nur eines hydrophilen polymerisierbaren Monomers ungenügend ist für die Wirkung zur Verhinderung oder Kontrolle der Sedimentation eines Füllstoffs oder für die feuchtigkeitszurückhaltende Wirkung, ein wasserlöslicher Verdicker in einem solchen Anteil enthalten sein, dass verschiedene Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zementzusammensetzung nicht beeinflusst werden.

[0230] Dieser wasserlösliche Verdicker ist nicht besonders beschränkt, sondern jeder aus der anorganischen Reihe und organischen Reihe kann verwendet werden. Beispiele schließen Kaliumcarboxymethylcellulose, Natriumcarboxymethylcellulose, Stärke, Natriumstärkeglycolat, Natriumstärkephosphatester, Methylcellulose, Polynatriumacrylat, Alginsäure, Natriumalginat, Alginsäurepropylenglycolester, Casein, Natriumcaseinat, Polyethylenglycol, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Gluten, Johannisbrotkernmehl und Gelatine ein. Von diesen sind, da die Viskositätserhöhende Wirkung hoch ist, sogar bei geringer Menge, und der Preis gering ist, Kaliumcarboxymethylcellulose und Natriumcarboxymethylcellulose bevorzugt.

[0231] Diese wasserlöslichen Verdicker können allein verwendet werden oder indem zwei oder mehr Arten vermischt werden. Der Gehalt an diesen wasserlöslichen Verdickern, die in einer auf Wasser basierenden Paste enthalten sind, die die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bildet, liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,001 bis 1 Gewichtsteil pro 100 Gewichtsteile auf Wasser basierender Paste. Damit verschiedene Eigenschaften der Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung nicht negativ beeinflusst werden, liegt der Gehalt bevorzugt in einem Bereich von 0,001 bis 0,1 Gewichtsteil.

[0232] Wenn die Zugabe von nur einem hydrophilen polymerisierbaren Monomer, das in der auf Wasser basierenden Paste enthalten ist, die verschlechterte Vermischbarkeit (Mischart) beeinflusst, wenn eine auf Wasser basierende Paste und eine auf Harz basierende Paste vermischt werden, kann weiterhin ein Tensid in der auf Harz basierenden Paste und/oder der auf Wasser basierenden Paste enthalten sein in einem solchen Anteil, dass verschiedene Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nicht beeinflusst werden.

[0233] Das Tensid, das in der erfindungsgemäßen Zementzusammensetzung verwendet werden kann, kann ein ionisches Tensid oder nichtionisches Tensid sein.

[0234] Beispiele für das anionische Tensid als ionisches Tensid schließen aliphatische Carbonsäuremetallsalze, wie Natriumstearat, sulfatierte aliphatische Carbonsäuremetallsalze, wie Natriumdioctylsulfosuccinat, und Metallsalze höherer Alkoholsulfatester, wie Natriumstearylsulfat ein. Zusätzliche Beispiele für das kationische Tensid schließen ein Addukt eines höheren Alkylamins und von Ethylenoxid, Amine, die aus Niedrigaminen erzeugt wurden, und Alkyltrimethylammoniumsalze, wie Lauryltrimethylammoniumchlorid ein und weitere Beispiele für amphotere Tenside schließen Metallsalze höherer Alkylaminopropionsäuren, wie Natriumstearylaminopropionat und Betaine, wie Lauryldimethylbetain ein.

[0235] Beispiele für das nichtionische Tensid schließen Polyethylenglycolarten und Polypropylenglycolarten ein, in denen Ethylenoxid oder Propylenoxid höheren Alkoholen, Alkylphenolen, Fettsäuren, höheren Fettaminen oder aliphatischen Amidien zugefügt wurde, und mehrwertige Alkohole, wobei für mehrwertige Alkohole Diethanolamine und Saccharide repräsentativ sind.

[0236] Die vorher erwähnten Tenside sind nicht beschränkt, sondern können ohne jede Beschränkung verwendet werden. Diese Tenside können allein oder in Kombination von wenigen Arten verwendet werden.

[0237] Der Gehalt des Tensids, das in einer auf Harz basierenden Paste und/oder auf Wasser basierenden Paste enthalten ist, die die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bilden, liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,001 bis 5,0 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile jeder Paste in einer auf Harz basierenden Paste und/oder einer auf Wasser basierenden Paste, in der das Tensid enthalten ist.

[0238] Eine auf Harz basierende Paste oder eine auf Wasser basierende Paste, die die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bilden, kann zusätzlich Komponenten enthalten, wie Ultraviolett-absorbierende Mittel, wie 2-Hydroxy-4-methylbenzophenon, einen Polymerisationsinhibitor, wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether und 2,5-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, ein Verfärbung verhinderndes Mittel, ein antibakterielles Mittel, ein Farbpigment und andere bereits bekannte Additive, falls notwendig.

[0239] Die erfindungsgemäße Zementzusammensetzung selbst hat Haftfähigkeit für die Zahnschmelze und, wenn diese Haftfähigkeit verbessert ist oder wenn es an einem anderen Material, als der Zahnschmelze haften soll, wie Keramik, Edelmetall und Verbundharz, kann die Zusammensetzung verwendet werden, indem sie in geeigneter Weise mit anderen Behandlungsmitteln oder Bindemitteln, wie Ätzmittel, Grundiermittel, Verbindungsmittel, selbstätzendem Grundiermittel, keramischem Grundiermittel, metallischem Grundiermittel und Edelmetallgrundiermittel kombiniert wird.

[0240] Da die erfindungsgemäße Zementzusammensetzung aus einer auf Harz basierenden Paste und einer auf Wasser basierenden Paste aufgebaut ist, ist die Verpackung für die erfindungsgemäße Zementzusammensetzung eine Verpackungsform, die in zwei Teile geteilt ist. Die erfindungsgemäße Zementzusammensetzung kann jedoch eine Verpackungsform haben, die in drei oder mehr Teile aufgeteilt ist ohne Beschränkung, abhängig von der Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Zementzusammensetzung, dem Verhältnis der in die Zementzusammensetzung der vorliegenden Erfindung einzuarbeitenden Komponenten, der Art, Verwendungsmethode und dem Verwendungszweck eines Polymerisationskatalysators.

[0241] Das Gewichtsverhältnis beim Vermischen der auf Harz basierenden Paste und der auf Wasser basierenden Paste, die die erfindungsgemäße Zementzusammensetzung bilden, kann beliebig eingestellt werden abhängig von dem Nutzen und Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Zementzusammensetzung und um eine Säure-Base-Reaktion und eine Polymerisationsreaktion in einem besseren Gleichgewicht zu erzeugen, ist es bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von auf Harz basierender Paste zu wässriger Paste beim Vermischen in einem Bereich von 0,5:2,0–1,5:0,5 liegt.

Ausführungsbeispiel

[0242] Die vorliegende Erfindung wird spezifisch unten durch Herstellungsbeispiele, Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert, aber die Erfindung ist nicht darauf beschränkt.

Herstellungsbeispiel 1: Herstellung des Polymers (B-1) aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren

[0243] Eine Mischung von 50 g Acrylsäure, 2,5 g Ammoniumpersulfat und 80 g Wasser wurde tropfenweise über einen Zugabetrichter bei 90°C unter Stickstoffatmosphäre in einen 1-l-Kolben gegeben, der 100 g Isopropylalkohol enthielt, und die Polymerisation war nach 5 Stunden abgeschlossen. Ein gewichtsmittleres Mole-

kulargewicht dieses Acrylsäurepolymers wurde mit GPC-Hochleistungsflüssigchromatographie (GPC-900 hergestellt von JASCO Corporation; Säule GF-510HQ, hergestellt von SHOWA DENKO K.K.) analysiert und als Ergebnis wurde ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 45.000 gefunden. Nachdem der Isopropylalkohol, der in dieser Acrylsäurepolymerlösung enthalten war, durch Wasser ersetzt worden war, um eine 10%ige wässrige Acrylsäurepolymerlösung herzustellen, wurde diese sprühgetrocknet, um ein Acrylsäurepolymerpulver zu erhalten. Dieses Acrylsäurepolymerpulver wurde im Vakuum getrocknet, in einem Mörser vermahlen und unter Verwendung eines JIS-Standardsiebs (125 mesh und 250 mesh) gesiebt und das Pulver, das durch ein 125-mesh-Sieb, nicht aber durch ein 250-mesh-Sieb ging, wurde als Polymer (B-1) aus einem säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomer genommen.

Herstellungsbeispiel 2: Herstellung von Polymer (B-2) aus säuregruppenhaltigem polymerisierbaren Monomer

[0244] Eine Mischung von 25 g Acrylsäure, 25 g 3-Buten-1,2,3-tricarbonsäure, 2,5 g Ammoniumpersulfat und 80 g Wasser wurde tropfenweise bei 90°C unter Stickstoffatmosphäre in einen 1-l-Kolben gegeben, der 100 g Isopropylalkohol enthielt und die Polymerisation war nach 5 Stunden abgeschlossen. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht dieses Acrylsäure-3-buten-1,2,3-tricarbonsäure-Copolymers wurde mit GPC-Hochleistungsflüssigchromatographie (GPC-900 hergestellt von JASCO Corporation; Säule GF-510HQ, hergestellt von SHOWA DENKO K.K.) analysiert und als Ergebnis wurde ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 53.000 gefunden. Isopropylalkohol, der in dieser Acrylsäure-3-buten-1,2,3-tricarbonsäure-Copolymerlösung enthalten war, wurde durch Wasser ersetzt, um eine 10%ige wässrige Acrylsäure-3-buten-1,2,3-tricarbonsäure-Copolymerlösung herzustellen, und diese wurde sprühgetrocknet, um ein Acrylsäure-3-buten-1,2,3-tricarbonsäure-Copolymerpulver zu erhalten. Dieses Acrylsäure-3-buten-1,2,3-tricarbonsäure-Copolymerpulver wurde im Vakuum getrocknet, in einem Mörser vermahlen und unter Verwendung eines JIS-Standardsiebs (125 mesh und 250 mesh) gesiebt und das Pulver, das durch das 125-mesh-Sieb hindurchging, nicht aber durch das 250-mesh-Sieb, wurde als Polymer (B-2) aus einem säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomer genommen.

Herstellungsbeispiel 3: Herstellung des säurereaktiven Füllstoffs (E-1)

[0245] Jedes Rohmaterial wurde ausreichend gemischt in einem Anteil von 29 Gew.-% Siliciumdioxid, 5 Gew.-% Aluminiumoxid, 17 Gew.-% Aluminiumphosphat, 20 Gew.-% Aluminiumfluorid und 29 Gew.-% Strontiumcarbonat, die Mischung wurde in einem Elema-Ofen bei einer hohen Temperatur von 1350°C geschmolzen und die Schmelze wurde gekühlt, um ein Glas zu erhalten. Das Glas wurde unter Verwendung einer Kugelmühle und einer Mediumrührmühle vermahlen und ein säurereaktiver Füllstoff wurde erhalten (E-1).

[0246] Dieser säurereaktive Füllstoff (E-1) wurde einer Teilchengrößenmessung (Micro Track HRA hergestellt von NIKKISO CO., LTD.) und Fluoreszenzröntgenanalyse (ZSX100e hergestellt von Rigaku Industrial Corporation) unterzogen. Als Ergebnis war der durchschnittliche Teilchendurchmesser des säurereaktiven Füllstoffs (E-1) 2,5 µm und es wurde festgestellt, dass Strontium und Aluminium in dem säurereaktiven Füllstoff (E-1) als säurereaktive Elemente enthalten waren.

Herstellungsbeispiel 4: Herstellung eines säurereaktiven Füllstoffs (E-2)

[0247] Jedes Rohmaterial wurde ausreichend gemischt in einem Verhältnis von 23 Gew.-% Siliciumdioxid, 8 Gew.-% Aluminiumoxid, 13 Gew.-% Aluminiumphosphat, 14 Gew.-% Aluminiumfluorid und 42 Gew.-% Strontiumcarbonat, die Mischung wurde in einem Elema-Ofen bei einer hohen Temperatur von 1350°C geschmolzen und die Schmelze wurde gekühlt, um ein Glas zu erhalten. Das Glas wurde unter Verwendung einer Kugelmühle und einer Mediumrührmühle vermahlen und ein säurereaktiver Füllstoff wurde erhalten (E-2).

[0248] Dieser säurereaktive Füllstoff (E-2) wurde einer Teilchengrößenmessung (Micro Track HRA hergestellt von NIKKISO CO., LTD.) und Fluoreszenzröntgenanalyse (ZSX100e hergestellt von Rigaku Industrial Corporation) unterzogen. Als Ergebnis wurde ein mittlerer Teilchendurchmesser des säurereaktiven Füllstoffs (E-2) von 2,3 µm festgestellt und es wurde festgestellt, dass Strontium und Aluminium in dem säurereaktiven Füllstoff (E-2) als säurereaktive Elemente enthalten waren.

Herstellungsbeispiel 5: Herstellung einer auf Harz basierenden Paste oder auf Wasser basierenden Paste, die die Zementzusammensetzung bilden

[0249] Gemäß der in Tabelle 1 oder Tabelle 2 gezeigten Formulierung wurden eine auf Harz basierende Paste (RP01-15) bzw. eine auf Wasser basierende Paste (WP01-08) hergestellt und diese wurden in den Beispielen

und Vergleichsbeispielen verwendet.

[0250] Die Abkürzungen für die zur Herstellung der auf Harz basierenden Paste oder auf Wasser basierenden Paste verwendeten Materialien sind wie folgt:

Bis-GMA:	2,2-Bis-(4-(3-methacryloyloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl)propan
D-2.6E:	2,2-Bis-(4-methacryloyloxyethoxyphenyl)propan
UDMA:	Di(methacryloyloxy)-2,2,4-trimethylhexamethylenurethan
TEGDMA:	Triethylenglycoldimethacrylat
2-HENA:	2-Hydroxyethylmethacrylat
PG:	Polyethylenglycoldimethacrylat (die Anzahl der Oxyethylengruppen ist 14)
BPO:	Benzoylperoxid
BCa:	Calciumtrimethylbarbiturat
p-TsNa:	Natrium-p-toluolsulfonat
CQ:	Campherchinon
6-MHPA:	(6-Methacryloxy)hexylphosphonoacetat
4-META:	4-Methacryloyloxyethyltrimellitanhydrid
DEPT:	N,N-Di-(β -hydroxyethyl)-p-toluidin
Yv-Si:	mit 10% Silan behandeltes gesintertes Siliciumdioxid
R-972:	Aerosil R-972

[0251] Von den hergestellten auf Harz basierenden Pasten ist RP01-12 in dem Zustand, in dem organische Komponenten, die (b) ein Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren enthalten, unlöslich sind. RP13 und 14 sind in dem Zustand, in dem organische Komponenten, die (b) ein Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren enthalten, ineinander löslich sind. Bei RP15 ist (b) ein Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren, das eine wesentliche Komponente ist, nicht in den organischen Komponenten enthalten.

[0252] Bei den hergestellten auf Wasser basierenden Pasten ist andererseits WP01-07 in dem Zustand, in dem wässrige Komponenten löslich sind, aber in WP08 ist (d) Wasser, das eine wesentliche Komponente ist, nicht in den wässrigen Komponenten enthalten.

Tabelle 1: Formulierung der auf Harz basierenden Paste, die die Zementzusammensetzung bildet

Zusammensetzung Nr. d. auf Harz basierenden Paste		RP01	RP02	RP03	RP04	RP05	RP06	RP07	RP08	RP09	RP10	RP11	RP12	RP13	RP14	RP15	
Organ. Komp.	Komp. (a)		24,0										22,8		10,0		
	Hydrophobes polymerisierbares Monomer			28,0		25,9											
		UDMA	28,0		25,9		28,0			28,0		28,0					28,0
		TEGDMA	12,0	16,0	12,0	11,1	12,0			12,0		12,0		15,2			12,0
	Hydrophobes polymerisierbares Monomer	2-HEMA												2,0	50,0	40,0	
	Komp. (b)	B-1	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0			25,0		25,0		25,0	25,0	20,0	
	Polymer aus säuregruppenhaltigem polymerisierbaren Monomer	B-2						25,0									
	Komp. (g)	6-MHPA				3,0											
	Säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer	4-META					3,0										
	Mischzustand		un-lösl.	lösl.	lösl.	--											
Komponente (e) Säurereaktiver Füllstoff	E-1	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0	25,0	25,0	59,0	
	E-2																
Komponente (f) Polymerisationskatalysator	BPO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1	0,1	
	BCa	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3		0,3	0,3	0,3		0,3	0,3	0,3	0,3	
	p-TsNa								0,3								
	CQ									0,3							
Sekundärer Füllstoff	Yv-Si																
	R-972	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	

unlösl.: unlöslich; lösl.: löslich

Tabelle 2: Formulierung der auf Wasser basierenden Paste, die die Zementzusammensetzung bildet

Zusammensetzung Nr. d. auf Wasser basierenden Paste		WP01	WP02	WP03	WP04	WP05	WP06	WP07	WP08
Wässr. Komp.	Komp. (c) Hydrophiles polymerisierbares Monomer	12,0	6,0 6,0	12,0	12,0	25,0	12,0	12,0	40,0
	Verb. (d) Wasser	30,0	30,0	30,0	30,0	10,0	30,0	30,0	30,0
Mischzustand		lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	lösl.	--
Komponente (e) Säurereaktiver Füllstoff		50,0	50,0	50,0	50,0	18,0		50,0	52,0
Komponente (f) Polymerisationskatalysator		0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1	0,1
Sekundärer Füllstoff						39,0	50,0		
		8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0

lösl.: löslich; unlösl.: unlöslich

Beispiele 1 bis 12:

[0253] Die in Tabelle 1 gezeigten auf Harz basierenden Pasten (RP01 bis 09 und 12) und die in Tabelle 2 gezeigten auf Wasser basierenden Pasten (WP01 bis 04) wurden in einem Mischgewichtsverhältnis von 1,0 g (RP):1,3 g (WP) in der in Tabelle 3 gezeigten Kombination gemischt, um die Zementzusammensetzungen 1 bis 12 herzustellen. Wie in Tabelle 3 gezeigt, sind Anteile und Verhältnis der konstitutionellen Komponenten, die an der Säure-Base-Reaktion in diesen Zementzusammensetzungen 1 bis 12 beteiligt sind, in einem optimalen Bereich.

[0254] Da die Zementzusammensetzung 12 einen Fotopolymerisationskatalysator in der Zusammensetzung enthält, ist dies ein Beispiel, bei dem die Zusammensetzung eine Fotopolymerisationsreaktion als Härtungsmechanismus zusätzlich zu einem Härtungsmechanismus (eine Säure-Base-Reaktion und eine chemische Polymerisationsreaktion), den die Zementzusammensetzungen 1 bis 11 besitzen, hat.

Tabelle 3: Formulierungen von Glasionerzementen der vorliegenden Erfindung mit zwei Pasten

	Zementzusammensetzung	Auf Harz basierende Paste	Auf Wasser basierende Paste	Gewichtsverhältnis RP/WP (g/g)	Komponenten, die an der Säure-Base-Reaktion beteiligt sind	
					Gehalt in d. Zementzusammensetzung (Gew.-%)	Verhältnis (e):(b):(d)
Bsp. 1	1	RP01	WP01	1,0/1,3	71	1,0:0,25:0,39
Bsp. 2	2	RP02	WP01	1,0/1,3	71	1,0:0,25:0,39
Bsp. 3	3	RP03	WP01	1,0/1,3	71	1,0:0,25:0,39
Bsp. 4	4	RP04	WP01	1,0/1,3	71	1,0:0,25:0,39
Bsp. 5	5	RP05	WP01	1,0/1,3	71	1,0:0,25:0,39
Bsp. 6	6	RP03	WP02	1,0/1,3	71	1,0:0,25:0,39
Bsp. 7	7	RP03	WP03	1,0/1,3	71	1,0:0,25:0,39
Bsp. 8	8	RP06	WP01	1,0/1,3	71	1,0:0,25:0,39
Bsp. 9	9	RP07	WP04	1,0/1,3	71	1,0:0,25:0,39
Bsp. 10	10	RP08	WP01	1,0/1,3	71	1,0:0,25:0,39
Bsp. 11	11	RP12	WP01	1,0/1,3	71	1,0:0,25:0,39
Bsp. 12	12	RP09	WP01	1,0/1,3	71	1,0:0,25:0,39

Vergleichsbeispiele 1 bis 6

[0255] Die in Tabelle 1 gezeigten auf Harz basierenden Pasten (RP01, 10, 11 und 13 bis 15) und die in Tabelle 2 gezeigten auf Wasser basierenden Pasten (WP01, 04 und 06 bis 08) wurden in einem Misch-Gewichtsverhältnis von 1,0 g (RP); 1,3 g (WP) in der in Tabelle 4 gezeigten Kombination gemischt, um die Zementzusammensetzungen 13 bis 18 herzustellen.

[0256] Die Zementzusammensetzung 13 ist ein Beispiel, bei dem die auf Harz basierende Paste RP15 kein (b) Polymer von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren enthält.

[0257] Die Zementzusammensetzung 14 ist ein Beispiel, bei dem die auf Harz basierende Paste RP10 und die auf Wasser basierende Paste WP06 verwendet werden, die keinen (e) säurereaktiven Füllstoff enthalten.

[0258] Die Zementzusammensetzung 15 ist ein Beispiel, bei dem die auf Wasser basierende Paste WP06 verwendet wird, die kein (d) Wasser enthält.

[0259] Die Zementzusammensetzung 16 ist ein Beispiel, bei dem die auf Harz basierende Paste RP11 und die auf Wasser basierende Paste WP04 verwendet werden, die keinen (f) Polymerisationskatalysator enthalten.

[0260] Die Zementzusammensetzung 17 ist ein Beispiel, bei dem, da die auf Harz basierende Paste RP13 ein hydrophiles polymerisierbares Monomer statt eines hydrophoben polymerisierbaren Monomers als organische Komponente enthält, (b) ein Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren als organische Komponente löslich ist. Die Zementzusammensetzung 18 ist ein Beispiel, bei dem, da die auf Harz basierende Paste RP14 ein hydrophiles polymerisierbares Monomer zusätzlich zu dem hydrophoben polymerisierbaren Monomer als organische Komponente enthält, (b) ein Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren als organische Komponente löslich ist.

Tabelle 4: Formulierungen von Glasionerzement in Vergleichsbeispielen und Referenzbeispielen mit zwei Pasten

	Zementzusammensetzung	Auf Harz basierende Paste	Auf Wasser basierende Paste	Gewichtsverhältnis RP/WP (g/g)	Komponenten, die an der Säure-Base-Reaktion beteiligt sind	
					Gehalt in d. Zementzusammensetzung (Gew.-%)	Verhältnis (e):(b):(d)
Vgl.bsp. 1	13	RP15	WP01	1,0/1,3	71	1,00:0:0,31
Vgl.bsp. 2	14	RP10	WP06	1,0/1,3	28	0,00:∞:∞
Vgl.bsp. 3	15	RP01	WP08	1,0/1,3	55	1,00:0,25:0,00
Vgl.bsp. 4	16	RP11	WP04	1,0/1,3	71	1,00:0,25:0,39
Vgl.bsp. 5	17	RP13	WP07	1,0/1,3	67	1,00:0,28:0,43
Vgl.bsp. 6	18	RP14	WP07	1,0/1,3	69	1,00:0,20:0,39
Ref.bsp. 1	HY-Bond Glasionerzement CX		P (Pulver):L (Flüssigkeit) = 2,0/1,0 (P:040344, L:040314)			
Ref.bsp. 2	Fuji Luting S		0209182 (Volumenverhältnis 1,4/1,0)			
Ref.bsp. 3	Panavia F 2,0		Paste (A Paste: 0054AA, B Paste: 0009AA) Äquivalent Volumenverhältnis ED Primer II (A Flüssigkeit: 00120B, B Flüssigkeit: 00026B)			

Referenzbeispiel 1:

[0261] Derzeit im Handel erhältlicher HY-Bond Glasionomermazement CX, der von Shofu Inc. hergestellt wurde, wurde in einem Mischgewichtsverhältnis von 2,0 (Pulver):1,0 (Flüssigkeit) vermischt. Obwohl das Vermischen auf einmal durchgeführt wurde, staubte das Pulver und ein Mischen war unmöglich und daher wurde das Mischverfahren durchgeführt durch übliches aufgeteiltes Mischen.

Referenzbeispiel 2:

[0262] Zwei Pasten aus derzeit im Handel erhältlichem Fuji Luting S Zement (LOT.0209182), hergestellt von GC CORPORATION, wurden über einen beigefügten Spender (Mischvolumenverhältnis 1,4/1,0) entnommen.

Referenzbeispiel 3:

[0263] Derzeit im Handel erhältliches Panavia F2.0 (A Paste: LOT.0054AA, B Paste: LOT.0009AA), hergestellt von Kuraray Medical, wurde in einem äquivalenten Mischvolumenverhältnis vermischt.

Beispiel 13: Test der Leistung der Zementzusammensetzung

[0264] Die jeweiligen in den Beispielen 1 bis 12, Vergleichsbeispielen 1 bis 6 und Referenzbeispielen 1 bis 3 hergestellten Zementzusammensetzungen wurden bezüglich der Handhabung, Oberflächeneigenschaft, Wasserempfindlichkeit, Biegefestigkeit und Haftung an Zahnschicht getestet. Details für jeden Test sind unten erläutert.

(1) Handhabungstest

Testzweck:

[0265] Handhabungsgefühl, Mischzeit und Eigenschaften des gemischten Materials beim Vermischen Paste/Paste oder Pulver/Flüssigkeit, die die Zementzusammensetzung bilden, werden ausgewertet.

Testmethode:

[0266] Eine vorbestimmte Menge an Paste/Paste oder Pulver/Flüssigkeit werden auf einen Pappträger gegeben, vermischt und das Gefühl beim Vermischen, die Zeit, die notwendig ist zur Erzeugung eines sichtbar gleichmäßigen Materials (Mischzeit) und die Eigenschaften (Viskosität, Tropfen, Fadenbildung) des gemischten Materials werden ausgewertet.

(2) Test, um die Oberflächeneigenschaften zu bestätigen

Testzweck:

[0267] Die Gegenwart oder Abwesenheit einer unpolymersierten Schicht auf der Oberfläche einer gehärteten Zementzusammensetzung werden ausgewertet.

Testmethode:

[0268] Eine vorbestimmte Menge Paste/Paste oder Pulver/Flüssigkeit werden auf einen Pappträger gegeben und vermischt, bis sich ein gleichförmig gemischtes Material bildet (Zementzusammensetzung). Nach Abschluss des Vermischens wird das gemischte Material (Zementzusammensetzung) in eine Form aus rostfreiem Stahl gefüllt (Durchmesser 10 × Höhe 5 mm), die auf einer Glasplatte steht.

[0269] Danach wird die obere Fläche mit einem Spatel glatt gestrichen. 15 Minuten nach Abschluss des Vermischens wird die Gegenwart oder Abwesenheit einer unpolymersierten Schicht auf der Oberfläche der gehärteten Zementzusammensetzung bestätigt durch Beobachtung mit dem unbewaffneten Auge (Glanz basierend auf der Harzzusammensetzung) und Fühlen beim Anfassen (klebriges Gefühl basierend auf der Harzkomponente).

[0270] Im Fall einer Zementzusammensetzung, die einen Fotopolymerisationskatalysator enthält, wird das gemischte Material in eine Form aus rostfreiem Stahl gefüllt, eine obere Fläche davon unter Verwendung eines

Spatels eingeebnet und sofort danach Licht unter Verwendung eines Fotopolymerisationsbestrahlungsgeräts für sichtbares Licht (Grip Light II: hergestellt von Shofu Inc.) mit einem wirksamen Wellenlängenbereich von 400 bis 500 nm eingestrahlt und die Gegenwart oder Abwesenheit einer unpolymersierten Schicht auf der Oberfläche der gehärteten Zementzusammensetzung in gleicher Weise bestätigt.

Auswertungskriterien:

[0271] Die Auswertung wird durchgeführt nach den folgenden Auswertungskriterien.

[0272] Die Gegenwart einer unpolymersierten Schicht: falls Glanz basierend auf der Harzkomponente visuell erkannt wird oder ein klebriges Gefühl basierend auf der Harzkomponente erkannt wird durch das Gefühl beim Anlangen der Oberfläche einer gehärteten Zementzusammensetzung.

[0273] Die Abwesenheit einer unpolymersierten Schicht: falls weder ein Glanzgefühl noch ein klebriges Gefühl basierend auf der Harzzusammensetzung festgestellt werden.

(3) Wasserempfindlichkeitstest

Testzweck:

[0274] Die Wasserempfindlichkeit während des Härtingsverfahrens in einer Zementzusammensetzung wird ausgewertet.

Testmethode:

[0275] Eine vorbestimmte Menge Paste/Paste oder Pulver/Flüssigkeit wird auf einen Pappträger gegeben und vermischt, bis sich ein gleichmäßig gemischtes Material bildet (Zementzusammensetzung). Nach Abschluss des Vermischens wird die Zementzusammensetzung zu einer kugelförmigen Masse auf dem Pappträger geformt.

[0276] Eine Minute nach Abschluss des Vermischens wird die massige Zementzusammensetzung in Wasser in einer Probenflasche, die auf 37°C gehalten wird, eingetaucht und bei 37°C stehen gelassen. Die Härtingsreaktion startet sofort nach dem Start des Vermischens, die Härtingsrate hängt von der Zementzusammensetzung ab und eine Minute nach Abschluss des Vermischens war die Härtung der Zementzusammensetzung noch nicht abgeschlossen. Das bedeutet, dass durch Eintauchen in Wasser während des Härtens der Einfluss von Wasser auf die Härtingsreaktion bestätigt wird.

[0277] Im Fall einer Zementzusammensetzung, die einen Fotopolymerisationskatalysator enthält, wird direkt nach dem Formen des gemischten Materials zu einer kugelförmigen Masse Licht unter Verwendung einer Fotopolymerisationsstrahlungsrichtung (Grip Light II: hergestellt von Shofu Inc.) 20 Sekunden bestrahlt, wobei die Zementzusammensetzung, die zu einer Masse gehärtet worden ist, in Wasser eingetaucht wird und bei 37°C stehen gelassen wird.

[0278] Bei jeder Zementzusammensetzung wird 15 Minuten nach dem Eintauchen die Probenflasche leicht geschüttelt. Danach wird der Zustand der massigen gehärteten Zementzusammensetzung und des Wassers visuell beobachtet.

Auswertungskriterien:

[0279] Die Auswertung wird durchgeführt nach den folgenden Auswertungskriterien.

[0280] Gegenwart von Wasserempfindlichkeit: falls eine klare Desintegrierung der gehärteten Zementzusammensetzung oder bemerkenswerte Trübung des Wassers erkennbar ist.

[0281] Abwesenheit der Wasserempfindlichkeit: falls weder Desintegrierung der gehärteten Zementzusammensetzung noch bemerkenswerte Trübung des Wassers erkennbar ist.

(4) Biegefestigkeitstest

Testzweck:

[0282] Die Biegefestigkeit einer gehärteten Zementzusammensetzung wird ausgewertet.

Testmethode:

(Falls die Zementzusammensetzung keinen Fotopolymerisationskatalysator enthält)

[0283] Eine vorbestimmte Menge Paste/Paste oder Pulver/Flüssigkeit wird auf einen Pappträger gegeben und gemischt, bis ein gleichmäßig gemischtes Material (Zementzusammensetzung) hergestellt ist. Nach Abschluss des Mischens wird das gemischte Material (Zementzusammensetzung) in eine vorgesehene Form (25 × 2 × 2 mm: rechteckiges Parallelepipid) für den Biegefestigkeitstest gefüllt und wird mit einem Druckgeber gepresst. Eine Minute nach Abschluss des Vermischens wird das Material in der Atmosphäre bei einer Temperatur von 37°C und einer Luftfeuchtigkeit von 100% 1 Stunde lang im gepressten Zustand stehen gelassen, um das gemischte Material zu härten (Zementzusammensetzung).

(Falls die Zementzusammensetzung einen Fotopolymerisationskatalysator enthält).

[0284] Eine vorbestimmte Menge Paste/Paste oder Pulver/Flüssigkeit wird auf einen Pappträger gegeben und gemischt, bis ein gleichmäßig gemischtes Material erhalten wird (Zementzusammensetzung). Nach Abschluss des Mischens wird das gemischte Material (Zementzusammensetzung) in eine für den Biegefestigkeitstest vorgesehene Form (25 × 2 × 2 mm: rechteckiges Parallelepipid) gefüllt, ein Deckglas von oben darüber gelegt und dieses gepresst unter Verwendung einer Glasplatte. Eine Minute nach Abschluss des Vermischens werden 5 Stellen 30 Sekunden lang mit Licht bestrahlt unter Verwendung einer Fotopolymerisationsbestrahlungsvorrichtung (Grip Light II: hergestellt von Shofu Inc.) über dem Deckglas und es wird in der Atmosphäre bei einer Temperatur von 37°C und einer Feuchtigkeit von 100% in diesem Zustand stehen gelassen, um das gemischte Material zu härten (Zementzusammensetzung).

(Allgemein)

[0285] Nachdem das gehärtete Material 1 Stunde lang stehen gelassen worden ist, wird es aus der Form entnommen und als Testprobe verwendet. Die Testprobe wird in destilliertes Wasser mit 37°C 24 Stunden lang eingetaucht und die Biegefestigkeit gemessen unter Verwendung einer Instron-Universaltestvorrichtung (Instron 5567, hergestellt von Instron) unter den Bedingungen eines Abstands zwischen den Trägern von 20 mm und einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 1 mm/min. 10 Testproben werden gemessen und die Festigkeit wird als Durchschnitt ausgewertet.

(5) Adhäsion an Zahnschmelz

Testzweck:

[0286] Die Adhäsion oder Haftung einer Zementzusammensetzung an der Zahnschmelz wird ausgewertet.

Testmethode:

[0287] Ein bleibender Schneidezahn aus dem Unterkiefer eines Rinds, der nach dem Schlachten extrahiert worden war und 24 Stunden lang gefroren aufbewahrt worden war, wird aufgetaut und die Wurzel entfernt und eine Krone wird geschnitten, um ein Rinderzahnstück zu präparieren. Das Rinderzahnstück wird in ein Epoxiharz eingebettet. Zahnschmelz oder Dentin des eingebetteten Rinderzahns werden mit einem wasserresistenten Sandpapier Nr. 600 unter Wasserstrahl freigelegt und mit Wasser gewaschen und getrocknet, um ein Rinderzahnteststück zu präparieren.

[0288] Eine vorbestimmte Menge Paste/Paste oder Pulver/Flüssigkeit werden auf einen Pappträger gegeben und vermischt, bis ein gleichmäßig gemischtes Material (Zementzusammensetzung) erhalten worden ist. Das gemischte Material (Zementzusammensetzung) wird auf einer haftenden Oberfläche eines rostfreien Stabs aufgetragen, dieser gegen Zahnschmelz oder Dentin auf einer Oberfläche des Rinderzahnteststücks gedrückt und unter konstanter Belastung gepresst und überschüssiges Material wird entfernt, um ein Adhäsionsteststück herzustellen.

[0289] Bei einer Zementzusammensetzung, die einen Fotopolymerisationskatalysator enthält, wird ein rostfreier Stab unter konstanter Belastung gepresst, zwei Stellen auf einer diagonalen Linie werden 10 Sekunden lang mit Licht von der Seite eines anhaftenden Teils unter Verwendung einer Fotopolymerisationsbestrahlungsvorrichtung (Grip Light II: hergestellt von Shofu Inc.) bestrahlt und überschüssiges Material wird entfernt, um ein Adhäsionsteststück herzustellen.

[0290] Das Adhäsionsteststück wird in einer Atmosphäre bei einer Temperatur von 37°C und einer Feuchtigkeit von 100% 1 Stunde lang im gepressten Zustand stehen gelassen, um zu härten. Nach 1 Stunde wird das Adhäsionsteststück in destilliertes Wasser mit 37°C 24 Stunden lang eingetaucht und die Zugadhäsionsfestigkeit wird mit einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 1 mm/min unter Verwendung einer Instron-Universaltestvorrichtung (Instron 5567, hergestellt von Instron) gemessen. 6 Testproben werden gemessen und der Durchschnitt ausgewertet.

[0291] Ergebnisse eines Handhabungstests, eines Oberflächeneigenschaftsbestätigungstests, Wasserempfindlichkeitstests, Biegefestigkeitstests und eines Tests zur Haftung an der Zahnschmelze, die unter Verwendung der Zementzusammensetzungen 1 bis 12, die in den Beispielen 1 bis 12 erhalten wurden, durchgeführt wurden, sind in Tabelle 5 gezeigt.

[0292] Da eine Zementzusammensetzung 12, die in Beispiel 12 erhalten wurde, auch einen Fotopolymerisationskatalysator enthält, wurden bei dieser Zementzusammensetzung der Oberflächeneigenschaftsbestätigungstest, Wasserempfindlichkeitstest, Biegefestigkeitstest und Test zur Haftung an der Zahnschmelze durchgeführt gemäß jeder Testmethode für eine Zusammensetzung, die einen Fotopolymerisationskatalysator enthält und eine Zusammensetzung, die keinen Fotopolymerisationskatalysator enthält.

Tabelle 5: Testergebnisse für Glasionomerzement mit zwei Pasten gemäß der vorliegenden Erfindung

	Zementkomponente	Handhabung		Eigenschaft d. unpolymersierten Oberflächenschicht	Wasserempfindlichkeit	Biegefestigkeit (MPa)	Haftung an Zahnschmelz (MPa)		Bemerkungen
		Gefühl beim Vermischen	Mischzeit (s)				Eigenschaft d. Mischung	Zahnschmelz	
Bsp. 1	1	o	10	Gut	Nein	38	4,2	2,7	
Bsp. 2	2	o	10	Gut	Nein	33	2,8	1,7	
Bsp. 3	3	o	10	Gut	Nein	40	5,3	1,5	
Bsp. 4	4	o	10	Gut	Nein	44	6,3	2,4	
Bsp. 5	5	o	10	Gut	Nein	43	5,5	2,0	
Bsp. 6	6	o	10	Gut	Nein	37	2,9	2,4	
Bsp. 7	7	o	10	Gut	Nein	35	2,6	1,8	
Bsp. 8	8	o	5	Gut	Nein	23	2,5	1,4	
Bsp. 9	9	o	10	Gut	Nein	37	4,8	2,0	
Bsp. 10	10	o	10	Gut	Nein	39	4,8	1,7	
Bsp. 11	11	o	10	Gut	Nein	36	3,0	2,0	
Bsp. 12	12	o	10	Gut	Nein	33	2,9	1,8	Keine Bestrahlung m. Licht
					Nein	37	3,7	2,4	Bestrahlung m. Licht

[0293] Die Ergebnisse eines Handhabungstests, eines Oberflächeneigenschaftsbestätigungstests, Wasserempfindlichkeitstests, Biegefestigkeitstests und eines Tests zur Haftung an der Zahnschmelze, die unter Verwendung der Zementzusammensetzungen 13 bis 18 durchgeführt wurden, die in den Vergleichsbeispielen 1 bis 6 erhalten wurden, sind in Tabelle 6 gezeigt.

[0294] Die Ergebnisse für einen Handhabungstest, Oberflächeneigenschaftsbestätigungstest, Wasserempfindlichkeitstest, Biegefestigkeitstest und Test zur Haftung an der Zahnschmelze, die unter Verwendung der in den Referenzbeispielen 1 bis 3 erhaltenen Zementzusammensetzungen durchgeführt wurden, sind in Tabelle 6 gezeigt.

[0295] Ein Test zur Haftung an der Zahnschmelze für eine Zementzusammensetzung, die in Referenzbeispiel 3 erhalten wurde, wurde gemäß einer Testmethode für eine Zementzusammensetzung, die einen Fotopolymerisationskatalysator enthält, durchgeführt, nachdem ein beigefügter ED-Primer II (A Flüssigkeit: LOT.00120B, B Flüssigkeit: LOT.00026B) nach der Anleitung des Herstellers vorbehandelt worden war.

Tabelle 6: Testergebnisse für Glasionomerzement mit zwei Pasten in Vergleichsbeispielen und Referenzbeispielen

	Zementkomponente	Handhabung		Eigenschaft d. unpolymersierten Oberflächenschicht	Wasserempfindlichkeit	Biegefestigkeit (MPa)	Haftung an Zahnschmelz (MPa)		Bemerkungen
		Gefühl beim Vermischen	Mischzeit (s)				Eigenschaft d. Mischung	Zahnschmelz	
Vgl.bsp. 1	13	o	10	Gut	Ja	10	0,4	ND	
Vgl.bsp. 2	14	o	10	Gut	Ja	22	1,7	0,2	
Vgl.bsp. 3	15	x	15	Schlecht	Ja	31	0,6	ND	
Vgl.bsp. 4	16	o	10	Gut	Ja	28	4,4	1,8	
Vgl.bsp. 5	17	x	15	Gut	Ja	5	7,3	2,3	
Vgl.bsp. 6	18	x	15	Gut	Ja	12	6,5	1,8	
Ref.bsp. 1	HY-Bond Glasionomerzement CX	x	30	Schlecht	Nein	20	2,3	1,5	
Ref.bsp. 2	Fuji Luting S	o	10	Gut	Ja	25	2,1	0,4	
Ref.bsp. 3	Panavia F2.0	o	10	Gut	Ja	115	20,0	7,0	

ND (keine Daten): Messung war unmöglich wegen Abschrägen

[0296] Wie in Tabelle 5 gezeigt, wurde erkannt, dass die Zementzusammensetzungen 1 bis 11, die in den Beispielen 1 bis 11 erhalten wurden, ausgezeichnet sind im Hinblick auf die Handhabung, Biegefestigkeit, Wasserempfindlichkeit und Dentalhaftung an Dentin oder Zahnschmelz im Vergleich zu üblichen Glasionomerzementen (Referenzbeispiele 1 bis 3).

[0297] Bezüglich der Handhabung ist insbesondere ein geteiltes Vermischen, das durchgeführt wurde beim Vermischen von harzmodifiziertem Glasionomerzement, der vom Typ Pulver-Flüssigkeit ist, oder üblichem Glasionomerzement, nicht notwendig, ein Mischen auf einmal ist möglich und das Pulver staubt nicht aufgrund dessen, dass es eine Paste ist, und ein Verfahren zum Vermischen ist nicht notwendig und daher ist das Gefühl beim Vermischen extrem viel besser.

[0298] Die Zeit, die zur Herstellung eines gleichförmig gemischten Materials (Zementzusammensetzung) notwendig ist, ist außerdem sehr kurz, z.B. innerhalb 10 Sekunden im Vergleich zu üblichem Glasionomerzement, eine Eigenschaft des gemischten Materials (Zementzusammensetzung), die nicht von Verkleben, Tropfen und Fadenziehen begleitet wird und das gemischte Material hat einen solchen cremigen Zustand, dass die Arbeitsschritte nach dem Vermischen leicht sind und daher eine bessere Handhabung festgestellt wurde.

[0299] Die Gegenwart einer unpolymerisierten Schicht, die bei üblichen mit Harz modifiziertem Glasionomerzement (Pulver-Flüssigkeit-Paste-Paste) und Harzzementen (Vergleichsbeispiele 1 bis 6) beobachtet wurde, wurde nicht auf der Oberfläche eines gehärteten Materials dieser Zementzusammensetzungen gefunden und es wurde festgestellt, dass das gehärtete Material eine Oberflächenhärte hat, die der von üblichem Glasionomerzement entspricht.

[0300] Wie in Tabelle 5 gezeigt, wurde bei der Zementzusammensetzung 12, die in Beispiel 12 erhalten wurde, die gleiche Tendenz wie bei den Zementzusammensetzungen 1 bis 11 gefunden bei jedem Test, unabhängig von der Gegenwart oder Abwesenheit einer Lichtbestrahlung (die Gegenwart oder Abwesenheit eines Härtungsmechanismus aufgrund einer Fotopolymerisation) und die Wirkung der Bestrahlung mit Licht wurde bei jedem Test kaum festgestellt.

[0301] Wenn Licht jedoch nicht eingestrahlt wurde, musste man warten, bis das Härten der Zementzusammensetzung abgeschlossen war, aber wenn mit Licht bestrahlt wurde, war es nicht notwendig zu warten, bis das Härten der Zementzusammensetzung abgeschlossen war, wodurch das Härten sofort durch Lichtbestrahlung während eines Härtungsprozesses vervollständigt werden kann. Daher wurde festgestellt, dass die Zementzusammensetzung 12, die einen Fotopolymerisationskatalysator enthält, nützlich ist zur Verwendung an einer Stelle, wo ein Hohlraum nach Kariesbehandlung gefüllt wird oder wenn ein Versiegelungsmittel mit Licht bestrahlt wird.

[0302] Da die Zementzusammensetzung 13, die in Vergleichsbeispiel 1 erhalten wurde, kein (b) Polymer von säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren enthält, das eine konstitutionelle Komponente für eine Säure-Base-Reaktion ist, hat die Zusammensetzung, wie in Tabelle 6 gezeigt, wenig Dentalhaftung an Dentin oder Zahnschmelz und es wurde festgestellt, dass die Biegefestigkeit gering ist.

[0303] Außerdem wurde die Gegenwart einer unpolymerisierten Schicht auf einer Oberfläche der gehärteten Zementzusammensetzung 13 wie bei einem Harzzement festgestellt.

[0304] Da die Zementzusammensetzung 14, die in Vergleichsbeispiel 2 erhalten wurde, keinen (e) säurereaktiven Füllstoff enthält, der eine konstitutionelle Komponente für eine Säure-Base-Reaktion ist, wurde, wie in Beispiel 6 gezeigt, festgestellt, dass die Dentalhaftung an Dentin oder Zahnschmelz gering ist und die Biegefestigkeit auch gering ist.

[0305] Zusätzlich wurde auf der Oberfläche der gehärteten Zementzusammensetzung 14 die Gegenwart einer unpolymerisierten Schicht wie bei einem Harzzement festgestellt und weiterhin wurde Wasserempfindlichkeit festgestellt, die ein Nachteil des üblichen Glasionomerzements ist.

[0306] Da die Zementzusammensetzung 15, die in Vergleichsbeispiel 3 erhalten wurde, kein (d) Wasser enthält, das eine konstitutionelle Komponente für eine Säure-Base-Reaktion ist, wurde festgestellt, wie in Tabelle 6 gezeigt, dass die Handhabung schlechter war.

[0307] Die geringe Dentalhaftung an Dentin oder Zahnschmelz wurde außerdem festgestellt.

[0308] Weiterhin wurde auf der Oberfläche der gehärteten Zementzusammensetzung 15 die Gegenwart einer unpolymerisierten Schicht wie bei einem Harzzement festgestellt.

[0309] Da die Zementzusammensetzung 16, die in Vergleichsbeispiel 4 erhalten wurde, keinen (f) Polymerisationskatalysator enthält, der eine konstitutionelle Komponente für eine Polymerisationsreaktion ist, kann wie in Tabelle 6 gezeigt, (a) ein hydrophobes polymerisierbares Monomer und (c) ein hydrophiles polymerisierbares Monomer nicht polymerisiert werden.

[0310] Aus diesem Grund wurde die Gegenwart einer unpolymerisierten Schicht auf der Oberfläche der gehärteten Zementzusammensetzung 16 wie bei einem Harzzement festgestellt und weiterhin war das gehärtete Material wasserempfindlich, da die Gegenwart der Harzkomponente die Säure-Base-Reaktion hemmt, was die Härtung verzögert.

[0311] Obwohl bei der Zementzusammensetzung 17, die in Vergleichsbeispiel 5 erhalten wurde, zwei Pasten beim anfänglichen Vermischen eine schlechtere Vermischbarkeit haben und daher etwas Zeit erforderlich ist, bis ein gleichmäßig gemischtes Material hergestellt ist, gibt es insbesondere kein Problem, wie in Tabelle 6 gezeigt, bei Eigenschaften des gemischten Materials und die Zusammensetzung hat eine solche Eigenschaft, dass das Material leicht bearbeitet werden kann.

[0312] Auf der Oberfläche der gehärteten Zementzusammensetzung 17 wurde jedoch die Gegenwart einer unpolymerisierten Schicht festgestellt, wie bei einem Harzzement, und weiterhin Wasserempfindlichkeit, die ein Nachteil des üblichen Glasionomerzements ist.

[0313] Wie in Tabelle 6 gezeigt, wurde das gleiche Ergebnis wie bei der Zementzusammensetzung 17 bei der Zementzusammensetzung 18 festgestellt, die in Vergleichsbeispiel 6 erhalten wurde.

[0314] Wie in Tabelle 6 gezeigt, war bei HY-Bond Glasionomerzement CX das Gefühl beim Vermischen schlechter, da der Mischzustand eines Pulvers und einer Flüssigkeit während des Mischverfahrens unvollständig ist und eine lange Mischzeit (30 Sekunden) erforderlich war, um ein gleichmäßig gemischtes Material herzustellen (Zementzusammensetzung). Bei der Eigenschaft des gemischten Materials (Zementzusammensetzung) wurde weiterhin festgestellt, dass die Handhabung schlechter war, da sie von Kleben oder Tropfen begleitet war.

[0315] Die Oberflächenhärte bei diesem gemischten Material ist besser, aber es wurde Wasserempfindlichkeit festgestellt.

[0316] Es wurde weiterhin festgestellt, dass die Biegefestigkeit und Haftung an der Zahnschicht gering sind.

[0317] Wie in Tabelle 6 gezeigt, hatte Fuji Luting S eine bessere Handhabung und Wasserempfindlichkeit wurde nicht festgestellt, aber die Gegenwart einer unpolymerisierten Schicht wurde auf einer Oberfläche des gehärteten gemischten Materials festgestellt.

[0318] Zusätzlich waren Biegefestigkeit und Haftung an der Zahnschicht gering, fast gleich wie bei dem üblichen Glasionomerzement.

[0319] Wie in Tabelle 6 gezeigt, war bei Panavia F2.0 die Handhabung besser und eine Wasserempfindlichkeit wurde nicht festgestellt, aber die Gegenwart einer unpolymerisierten Schicht wurde auf der Oberfläche des gehärteten gemischten Materials festgestellt.

[0320] Außerdem zeigten Biegefestigkeit und Haftung an der Zahnschicht hohe Werte. Um jedoch eine hohe Haftung an der Zahnschicht zu erhalten, ist es notwendig, den vorgesehenen ED-Primer II zu verwenden.

Patentansprüche

1. Glasionomerzement mit zwei Pasten, der eine auf Harz basierende Paste und eine auf Wasser basierende Paste aufweist, der **dadurch gekennzeichnet** ist, dass:
die auf Harz basierende Paste (a) ein hydrophobes polymerisierbares Monomer und (b) ein Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren enthält, wobei (a) das hydrophobe polymerisierbare Monomer und (b) das Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren ineinander unlöslich sind

und

die auf Wasser basierende Paste (c) ein hydrophiles polymerisierbares Monomer und (d) Wasser enthält, wobei (c) das hydrophile polymerisierbare Monomer und (d) Wasser ineinander löslich sind, und wobei

(1) die auf Harz basierende Paste und/oder die auf Wasser basierende Paste (e) einen säurereaktiven Füllstoff und (f) einen Polymerisationskatalysator enthalten;

(2) die auf Harz basierende Paste (e) einen säurereaktiven Füllstoff und die auf Wasser basierende Paste (f) einen Polymerisationskatalysator oder

(3) die auf Harz basierende Paste (f) einen Polymerisationskatalysator und die auf Wasser basierende Paste (e) einen säurereaktiven Füllstoff enthält.

2. Glasionomerzement mit zwei Pasten gemäß Anspruch 1, wobei die Gesamtmenge von (e) dem säurereaktiven Füllstoff, (b) dem Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren und (d) Wasser in einem Bereich von 40 bis 90 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen des Glasionomerzements liegt und (e) der säurereaktive Füllstoff:(b) Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren:(d) Wasser in einem Bereich von 1:0,1–2,9:0,1–3,6 liegt.

3. Glasionomerzement mit zwei Pasten gemäß Anspruch 1, wobei die auf Harz basierende Paste (g) ein säuregruppenhaltiges polymerisierbares Monomer enthält.

4. Glasionomerzement mit zwei Pasten gemäß Anspruch 1, wobei (b) das Polymer aus säuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren ein Polymer aus α - β -ungesättigten carbonsäuregruppenhaltigen polymerisierbaren Monomeren ist.

5. Glasionomerzement mit zwei Pasten gemäß Anspruch 1, wobei (e) der säurereaktive Füllstoff ein fluorhaltiger röntgenpositiver säurereaktiver Glasfüllstoff ist, der Fluor und ein Element mit Röntgenstrahlenundurchlässigkeit enthält.

6. Glasionomerzement mit zwei Pasten gemäß Anspruch 1, wobei (f) der Polymerisationskatalysator ein Barbitursäurederivat oder ein Redoxkatalysator mit organischem Peroxid tertiär-Amin oder eine Kombination davon ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen