



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 696 28 455 T2 2004.05.06

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 873 107 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 696 28 455.3

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US96/16299

(96) Europäisches Aktenzeichen: 96 936 375.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 97/018792

(86) PCT-Anmeldetag: 10.10.1996

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 29.05.1997

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 28.10.1998

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 28.05.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 06.05.2004

(51) Int Cl.⁷: A61K 6/083

A61K 6/02, A61K 6/04

(30) Unionspriorität:

560332 17.11.1995 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,
US

(72) Erfinder:

MITRA, B., Sumita, Saint Paul, US; WANG, Bing,
Saint Paul, US

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(54) Bezeichnung: FLUORID FREISETZENDE ZUSAMMENSETZUNGEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft eine neue Dentalzusammensetzung oder einen neuen Dentalartikel, der hydrophil und mit der feuchten, oralen Umgebung verträglich ist. In einer anderen Ausführungsform ermöglichen die Zusammensetzung und der Artikel die Freisetzung von Fluoridionen in einer hohen Konzentration und auf eine verlängerte Art und Weise. Im Allgemeinen ist das Einbringen der Zusammensetzungen der Erfindung, gefolgt von einer in situ Härtung beabsichtigt, obwohl diese Zusammensetzungen auch zur Herstellung von vorpolymerisierten, für orale Anwendungen beabsichtigten Artikeln ganz geeignet sind.

Hintergrund

[0002] Viele Arten von Materialien wurden zur Wiederherstellung von Zähnen entwickelt. Obwohl während der letzten paar Jahrzehnte die Verwendung von Amalgam in der Zahnmedizin üblich war, wurden die zahnfarbigen Wiederherstellungsmaterialien beliebter. Diese Zusammensetzungen umfassen im Allgemeinen polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere und einen inerten Füllstoff. Die Harzsysteme bestehen im Allgemeinen aus Gemischen aus Bis-GMA, TEGDMA, Urethandimethacrylaten etc. Die so erhaltenen Wiederherstellungszusammensetzungen sind im Allgemeinen ziemlich hydrophob und mit Wasser nicht mischbar und erfordern daher die Beseitigung von Wasser von der Oberfläche der wiederherstellenden Zahnstruktur. Das klinische Verfahren verlangt nach einer strengen Feuchtigkeitsregulierung durch die Verwendung eines Gummidamms oder eines anderen geeigneten Verfahrens. Da durch den Speichelfluss und/oder die Exsudation von Dentinalflüssigkeit die Feuchtigkeit im Mund jedoch konstant ergänzt wird, macht ihre Regulierung das Wiederherstellungsverfahren für den Fachmann zu einer ziemlichen Herausforderung. Hydrophile Zusammensetzungen können andererseits aus der umliegenden Umgebung Wasser aufsaugen. Zementzusammensetzungen auf Wasserbasis, besonders die Glasionomerzemente, sind gegenüber Feuchtigkeit von außen tolerant. Somit wurden vorteilhafterweise die von Wilson et al. beschriebenen Zemente verwendet. Diese sind zweiteilige Pulver: Flüssigkeits-Systeme, die aus einer Lösung einer Polyalkensäure in Wasser und einem säuerreaktiven Glaspulver bestehen. Modifikationen dieser Zemente durch das Einbringen von härtbaren Einheiten, um in situ polymerisierbare Zemente zu erhalten, wurden beschrieben. Ein besonders attraktiver Vorteil dieser Zemente ist die verlängerte Freisetzung von großen Fluoridmengen aus den abgebundenen Zementen in die orale Umgebung. Man nimmt an, dass dies zu einem Schutz vor sekundärem Kariesbefall führt. Der Nachteil dieser Zemente ist jedoch, dass sie im Allgemeinen zweiteilige Pulver: Flüssigkeits-Systeme sind und ein Mischen vor der Verwendung erfordern. Ferner weisen die Glasionomerzementmaterialien, verglichen mit Verbundstoffen auf Harzbasis, im Allgemeinen viel geringere mechanische Eigenschaften auf. Daher ist ihre Verwendung auf Anwendungen beschränkt, die keiner Beanspruchung ausgesetzt sind. Um diesen Nachteil zu überwinden, wurden andere Systeme, wie in dem U.S.-Patent Nr. 5,151,453 beschrieben, erfunden. Die Menge der Fluoridfreisetzung aus diesen Materialien ist, verglichen mit den Glasionomerzementen, jedoch ziemlich gering.

Zusammenfassung der Erfindung

[0003] In der vorliegenden Erfindung wird eine Dentalzusammensetzung bereitgestellt, welche a) einen polymerisierbaren Bestandteil, b) ein Fluorid freisetzendes Material, c) einen oligomeren oder polymeren, hydrophilen Bestandteil, d) einen Polymerisationsinitiator und e) einen sauren Bestandteil umfasst. Diese Dentalzusammensetzung ist im Wesentlichen frei von zugesetztem Wasser und weist einen "Wasseraufnahmewert" von mindestens etwa 1,5 g Wasser pro 100 g Zusammensetzung in 2 Wochen auf.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0004] Die Erfindung überwindet die Nachteile der geringen Fluoridfreisetzung von Dentalmaterialien auf nicht-wässriger Basis und stellt dennoch gehärtete Systeme hoher mechanischer Festigkeit bereit.

[0005] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "im Wesentlichen frei von zugesetztem Wasser", dass die Zusammensetzung kein Wasser enthält, das absichtlich als nichtkomplexierte oder koordinierte Einheit zugegeben wird. Es ist selbstverständlich, dass viele Materialien, wie Metalle oder Gläser, Wasser enthalten, das aus der Atmosphäre aufgenommen wird oder als Koordinationskomplex in seinem normalen Zustand vorliegt. Durch hygroskopische Materialien aufgenommenes Wasser oder als Hydrat vorliegendes Wasser ist in den hier beschriebenen Zusammensetzungen erlaubterweise vorhanden. Beliebiges Wasser, das in der Zusammensetzung vorhanden ist, sollte ohne Rücksicht auf die Quelle nicht in solchen Mengen vorliegen, dass das Wasser eine schädliche Wirkung auf die Langzeiteigenschaften der Zusammensetzung

hat. Wasser sollte zum Beispiel nicht in einer Menge vorhanden sein, welche die Reaktion des Fluorid freisetzenden Materials mit dem sauren Bestandteil erleichtert, so dass sich während der kommerziell erforderlichen Lagerzeit eine klumpige Beschaffenheit oder Körnigkeit des Materials entwickelt.

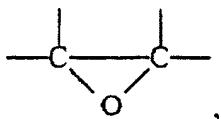
[0006] Die polymerisierbaren Bestandteile der vorliegenden Zusammensetzungen sind Verbindungen, die eine polymerisierbare Gruppe enthaltende Monomere, Oligomere oder Polymere sein können. Diese polymerisierbaren Gruppen können aus radikalisch polymerisierbaren Gruppen, kationisch polymerisierbaren Gruppen oder Gemischen davon ausgewählt werden. Die polymerisierbare Verbindung weist bevorzugt ein Molekulargewicht zwischen etwa 100 und 5000 auf und weist stärker bevorzugt ein Molekulargewicht zwischen etwa 200 und 1000 auf. Gemische aus polymerisierbaren Materialien mit sowohl höherem als auch niedrigrem Molekulargewicht sind ebenfalls zur Bereitstellung spezieller Vorteile bei den Gebrauchseigenschaften und den physikalischen Eigenschaften des Materials nach der Endhärtung beabsichtigt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist mindestens ein Teil des polymerisierbaren Materials eine verhältnismäßig niedrigere Viskosität als andere Bestandteile der Zusammensetzung auf, so dass es in dem gesamten ungehärteten Material eine die Viskosität erniedrigende Wirkung ausübt. Mindestens ein Teil des polymerisierbaren Materials weist bevorzugt eine Viskosität von weniger 2000 cp, stärker bevorzugt weniger als 500 cp und am stärksten bevorzugt weniger als 300 cp auf.

[0007] Bevorzugte Materialien, welche den polymerisierbaren Bestandteil bereitstellen, sind die Ester der Acryl- oder Methacrylsäure. Beispiele dieser Verbindungen sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, Isopropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat ("HEMA"), Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, das Diglycidylmethacrylat von Bisphenol A ("BisGMA"), Glycerinmono- und -diacrylat, Glycerinmono- und -dimethacrylat, Ethylenglycoldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldiacrylat (wobei die Zahl der Ethylenoxidwiederholungseinheiten von 2 bis 30 variiert), Polyethylenglycoldimethacrylat [wobei die Zahl der Ethylenoxidwiederholungseinheiten von 2 bis 30 variiert, besonders Triethylenglycoldimethacrylat ("TEGDMA")], Neopentylglycoldiacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Mono-, Di-, Tri- und Tetraacrylate und -methacrylate von Pentaerythrit und Dipentaerythrit, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Di-2-methacryloyloxethylhexamethylendicarbamat, Di-2-methacryloyloxyethyltrimethylhexanethylendicarbamat, Di-2-methacryloyloxyethyltrimethylbenzoldicarbamat, Methylenbis-2-methacryloxyethyl-4-cyclohexylcarbamat, Di-2-methacryloxyethyltrimethylcyclohexandicarbamat, Methylenbis-2-methacryloxyethyl-4-cyclohexylcarbamat, Di-1-methyl-2-methacryloxyethyltrimethylhexamethylendicarbamat, Di-1-methyl-2-methacryloxyethylbenzoldicarbamat, Di-1-methyl-2-methacryloxyethyl-dimethylcyclohexandicarbamat, Methylenbis-1-methyl-2-methacryloxyethyl-4-cyclohexylcarbamat, Di-1-chlor-methyl-2-methacryloxyethylhexamethylendicarbamat, Di-1-chlormethyl-2-methacryloxyethyltrimethylhexamethylendicarbamat, Di-1-chlormethyl-2-methacryloxyethylbenzoldicarbamat, Di-1-chlormethyl-2-methacryloxyethyltrimethylhexanethylendicarbamat, Methylenbis-2-methacryloxyethyl-4-cyclohexylcarbamat, Di-1-methyl-2-methacryloxyethylhexamethylendicarbamat, Di-1-methyl-2-methacryloxyethyltrimethylhexamethylendicarbamat, Di-1-methyl-2-methacryloxyethylbenzoldicarbamat, Di-1-methyl-2-methacryloxyethyl-dimethylcyclohexandicarbamat, Methylenbis-1-methyl-2-methacryloxyethyl-4-cyclohexylcarbamat, Di-1-chlormethyl-2-methacryloxyethylhexamethylendicarbamat, Di-1-chlormethyl-2-methacryloxyethyltrimethylhexamethylendicarbamat, Di-1-chlormethyl-2-methacryloxyethylbenzoldicarbamat, Di-1-chlormethyl-2-methacryloxyethyltrimethylhexanethylendicarbamat, Methylenbis-1-chlormethyl-2-methacryloxyethyl-4-cyclohexylcarbamat, 2,2'-Bis-(4-methacryloxyphenyl)propan, 2,2'-Bis-(4-acryloxyphenyl)propan, 2,2'-Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloxyphenyl)]propan, 2,2'-Bis-[4-(2-hydroxy-3-acryloxyphenyl)]propan, 2,2'-Bis-(4-methacryloxyethoxyphenyl)propan, 2,2'-Bis-(4-acryloxyethoxyphenyl)propan, 2,2'-Bis-(4-methacryloxypropoxyphenyl)propan, 2,2'-Bis-(4-acryloxypropoxyphenyl)propan, 2,2'-Bis-(4-methacryloxydiethoxyphenyl)propan, 2,2'-Bis-(4-acryloxydiethoxyphenyl)propan, 2,2'-Bis-[3-(4-phenoxy)-2-hydroxypropan-1-methacrylat]propan, 2,2'-Bis-[3-(4-phenoxy)-2-hydroxypropan-1-acrylat]propan und dergleichen.

[0008] Andere bevorzugte polymerisierbare Bestandteile können substituierte Acrylamide und Methacrylamide sein. Beispiele sind Acrylamid, Methylenbisacrylamid, Methylenbismethacrylamid, Diacetonacrylamid, Diacetomethacrylamid, N-Alkylacrylamide und N-Alkylmethacrylamide, wobei der Alkylrest eine Niederkohlenwasserstoffeinheit mit 1–6 Kohlenstoffatomen ist. Andere geeignete Beispiele polymerisierbarer Bestandteile sind Isopropenyloxazolin, Vinylazalacton, Vinylpyrrolidon, Styrol, Divinylbenzol, Urethanacrylate oder -methacrylate, Epoxyacrylate oder -methacrylate und Polyolacrylate oder -methacrylate.

[0009] In einer anderen Ausführungsform kann der polymerisierbare Bestandteil ein kationisch gehärtetes Material, wie Epoxymaterialien, Oxetane, Oxolane, cyclische Acetale, Lactame, Lactone und Vinylether oder spirocyclische Verbindungen, die O-Atome in den Ringen enthalten sein.

[0010] Die kationisch polymerisierbaren Epoxyharze, die in den Zusammensetzungen der Erfindung nützlich sind, umfassen organische Verbindungen mit einem Oxiranring

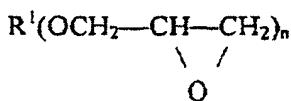


d. h. sie sind durch Ringöffnung polymerisierbar. Derartige Materialien, die allgemein als Epoxide bezeichnet werden, schließen monomere Epoxyverbindungen und Epoxide des polymeren Typs ein und können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein. Diese Materialien weisen im Allgemeinen durchschnittlich mindestens 1 polymerisierbare Epoxygruppe pro Molekül und bevorzugt mindestens etwa 1,5 polymerisierbare Epoxygruppen pro Molekül auf. Die polymeren Epoxide schließen lineare Polymere mit endständigen Epoxygruppen (z. B. einen Diglycidylether eines Polyoxyalkylenglycols), Polymere mit Oxiraneinheiten im Gerüst (z. B. Polybutadienpolyepoxid) und Polymere mit Epoxyseitengruppen (z. B. ein Glycidylmethacrylatpolymer oder -copolymer) ein. Die Epoxide können reine Verbindungen oder Gemische sein, die ein, zwei oder mehr Epoxygruppen pro Molekül enthalten. Die "mittlere" Zahl an Epoxygruppen pro Molekül wird durch Division der Gesamtzahl an Epoxygruppen in dem epoxyhaltigen Material durch die Gesamtzahl an vorhandenen Epoxymolekülen bestimmt.

[0011] Diese epoxyhaltigen Materialien können von monomeren Materialien mit niedrigem Molekulargewicht bis zu Polymeren mit hohem Molekulargewicht variieren und können in der Art ihres Grundgerüsts und ihrer Substituentengruppen stark variieren. Das Grundgerüst kann z. B. von einem beliebigen Typ sein und Substituentengruppen daran können jede beliebige Gruppe sein, welche die kationische Härtung bei Raumtemperatur nicht wesentlich stört. Beispiele erlaubter Substituentengruppen schließen Halogenatome, Estergruppen, Ethergruppen, Sulfonatgruppen, Siloxangruppen, Nitrogruppen, Phosphatgruppen und dergleichen ein. Das Molekulargewicht der epoxyhaltigen Materialien kann von etwa 58 bis etwa 100000 oder mehr variieren.

[0012] Verwendbare epoxyhaltige Materialien schließen diejenigen, die Cyclohexenoxidgruppen enthalten, wie die Epoxycyclohexancarboxylate, ein, für die 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 3,4-Epoxy-2-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-2-methylcyclohexancarboxylat und Bis-(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat typische Beispiele sind. Hinsichtlich einer detaillierteren Liste von verwendbaren Epoxiden dieser Art wird auf das U.S.-Patent Nr. 3,117,099 Bezug genommen, das hier durch Bezugnahme aufgenommen ist.

[0013] Weitere epoxyhaltige Materialien, die bei der Durchführung dieser Erfindung besonders nützlich sind, schließen Glycidylethermonomere der Formel



ein, wobei R^1 ein Alkyl- oder Arylrest ist, und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist. Beispiele sind Glycidylether mehrwertiger Phenole, die durch Umsetzen eines mehrwertigen Phenols mit einem Überschuss an Chlorhydrin, wie Epichlorhydrin, erhalten werden (z. B. der Diglycidylether von 2,2-Bis-(2,3-epoxypropoxyphenol)propan). Weitere Beispiele von Epoxiden dieses Typs, die bei der Durchführung dieser Erfindung verwendet werden können, sind in dem U.S.-Patent Nr. 3,018,262, das hier durch Bezugnahme aufgenommen ist, und in "Handbook of Epoxy Resins" von Lee und Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967), beschrieben.

[0014] Es gibt eine Menge von im Handel erhältlichen Epoxyharzen, die in dieser Erfindung verwendet werden können. Im besonderen schließen Epoxide, die leicht erhältlich sind, Octadecylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid, Vinylcyclohexenoxid, Glycidol, Glycidylmethacrylat, Diglycidylether von Bisphenol A (z. B. die unter den Handelsbezeichnungen "Epon 828", "Epon 825", "Epon 1004" und "Epon 1010" von Shell Chemical Co. und "DER-331", "DER-332" und "DER-334" von Dow Chemical Co. erhältlichen), Vinylcyclohexendioxid (z. B. "ERL-4206" von Union Carbide Corp.), 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexencarboxylat (z. B. "ERL-4221" oder "UVR 6110" oder "UVR 6105" von Union Carbide Corp.), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexencarboxylat (z. B. "ERL-4201" von Union Carbide Corp.), Bis-(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat (z. B. "ERL-4289" von Union Carbide Corp.), Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)ether (z. B. "ERL-0400" von Union Carbide Corp.), ein aliphatisches Epoxid, das mit Polypropylenglycol modifiziert wurde (z. B. "ERL-4050" und "ERL-4052" von Union Carbide Corp.), Dipentendioxid (z. B. "ERL-4269" von Union Carbide Corp.), epoxidiertes Polybutadien (z. B. "Oxiron 2001" von FMC Corp.), ein Siliconharz, das Epoxyfunktionalität enthält, flammenhemmende Epoxyharze (z. B. "DER-580", ein Epoxyharz vom bromierten Bisphenoltyp, das von Dow Chemical Co. erhältlich ist), 1,4-Butandioldiglycidylether von Phenolformaldehyd-Novolak (z. B. "DEN-431" und "DEN-438" von Dow Chemical Co.) und Resorcindiglycidylether (z. B. "Kopoxite" von Koppers Company, Inc.), Bis-(3,4-epoxycyclohexyl)adipat (z. B. "ERL-4299" oder "UVR-6128" von Union Carbide Corp.), 2-(3,4-Epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexanmetadioxan (z. B. "ERL-4234" von Union Carbide Corp.), Vinylcyclohexenmonoxid (von Union Carbide Corp.), 1,2-Epoxyhexadecan (z. B. "UVR-6216" von Union Carbide Corp.), Alkylglycidylether, wie Alkyl-C₈-C₁₀-glycidylether (z. B. "HELOXY Mo-

difier 7" von Shell Chemical Co.), Alkyl-C₁₂-C₁₄-glycidylether (z. B. "HELOXY Modifier 8" von Shell Chemical Co.), Butylglycidylether (z. B. "HELOXY Modifier 61" von Shell Chemical Co.), Cresylglycidylether (z. B. "HELOXY Modifier 62" von Shell Chemical Co.), p-tert-Butylphenylglycidylether (z. B. "HELOXY Modifier 65" von Shell Chemical Co.), polyfunktionelle Glycidylether, wie Diglycidylether von 1,4-Butandiol (z. B. "HELOXY Modifier 67" von Shell Chemical Co.), Diglycidylether von Neopentylglycol (z. B. "HELOXY Modifier 68" von Shell Chemical Co.), Diglycidylether von Cyclohexandimethanol (z. B. "HELOXY Modifier 107" von Shell Chemical Co.), Trimethylolethantriglycidylether (z. B. "HELOXY Modifier 44" von Shell Chemical Co.), Trimethylolpropantriglycidylether (z. B. "HELOXY Modifier 48" von Shell Chemical Co.), Polyglycidylether eines aliphatischen Polyols (z. B. "HELOXY Modifier 84" von Shell Chemical Co.), Polyglycoldiepoxyd (z. B. "HELOXY Modifier 32" von Shell Chemical Co.), Epoxide des Bisphenols F (z. B. "EPN-1138" oder "GY-281" von Ciba-Geigy Corp.) und 9,9-Bis-[4-(2,3-epoxypropoxy)phenyl]fluoren (z. B. "Epon 1079" von Shell Chemical Co.) ein.

[0015] Noch andere Epoxyharze enthalten Copolymeren aus Acrylsäureestern oder Glycidol, wie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat, mit einer oder mehreren copolymerisierbaren Vinylverbindungen. Beispiele derartiger Copolymeren sind 1 : 1-Styrolglycidylmethacrylat, 1 : 1-Methylmethacrylat-Glycidylacrylat und ein (-)-Methylmethacrylat-Ethylacrylat-Glycidylmethacrylat (62,5 : 24 : 13,5).

[0016] Andere verwendbare Epoxyharze sind allgemein bekannt und enthalten solche Epoxide, wie Epichlorhydrine, z. B. Epichlorhydrin; Alkylenoxide, z. B. Propylenoxid, Styroloxid; Alkenyloxide, z. B. Butadienoxid; Glycidylester, z. B. Ethylglycidat.

[0017] Die Polymere des Epoxyharzes können gegebenenfalls andere Funktionalitäten, welche die kationische Härtung bei Raumtemperatur nicht wesentlich beeinträchtigen, enthalten.

[0018] Mischungen aus verschiedenen epoxyhaltigen Materialien sind in dieser Erfindung besonders beabsichtigt. Beispiele derartiger Mischungen schließen zwei oder mehr Molekulargewichtsverteilungen epoxyhaltiger Verbindungen, wie niedriges Molekulargewicht (unter 200), mittleres Molekulargewicht (etwa 200 bis 10000) und höheres Molekulargewicht (über etwa 10000), ein. In einer anderen Ausführungsform oder zusätzlich kann das Epoxyharz eine Mischung aus epoxyhaltigen Materialien unterschiedlicher chemischer Natur, wie aliphatischer und aromatischer, oder Funktionalität, wie polarer und nicht-polarer, enthalten. Andere kationisch polymerisierbare Polymere können zusätzlich eingebracht werden. Besonders bevorzugte epoxyhaltige Zusammensetzungen enthalten auch Materialien mit Hydroxyfunktionalität.

[0019] Gemische aus polymerisierbaren Materialien, einschließlich Hybridsysteme, die sowohl radikalisch polymerisierte Bestandteile als auch kationisch polymerisierte Bestandteile enthalten, sind ebenfalls beabsichtigt.

[0020] Das Fluorid freisetzende Material der vorliegenden Erfindung kann natürlich vorkommende oder synthetische Fluoridminerale, Fluoridglas, wie Fluoraluminosilicatglas, einfache und komplexe, anorganische Fluoridsalze, einfache und komplexe, organische Fluoridsalze oder Kombinationen davon sein. Gegebenenfalls können diese Fluoridquellen mit Mitteln zur Oberflächenbehandlung behandelt werden.

[0021] Beispiele des Fluorid freisetzenden Materials sind in dem U.S.-Pat. Nr. 4,3814,717 beschriebene Fluoraluminosilicatgläser, die gegebenenfalls, wie in dem U.S.-Pat. Nr. 5,332,429 beschrieben, behandelt werden können, deren Offenbarungen hier beide durch Bezugnahme aufgenommen sind.

[0022] Das Fluorid freisetzende Material kann gegebenenfalls ein Metallkomplex sein, welcher durch die Formel



wiedergegeben wird,

wobei M ein Element bedeutet, das eine kationische Spezies bilden kann und eine Valenz von 2 oder mehr aufweist,

G eine organische, chelatbildende Einheit ist, die mit dem Element M einen Komplex bilden kann,

Z Wasserstoff, Bor, Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Antimon, Arsen ist,

F ein Fluoratom ist,

g, m und n mindestens 1 sind.

[0023] Beispiele bevorzugter Elemente M sind die Metalle der Gruppe IIA, IIIA, IVA und die Übergangsmetallelemente und inneren Übergangsmetallelemente des Periodensystems. Spezielle Beispiele schließen Ca⁺², Mg⁺², Sr⁺², Zn⁺², Al⁺³, Zr⁺⁴, Sn⁺², Yb⁺³, Y⁺³, Sn⁺⁴ ein. Am stärksten bevorzugt ist M Zn⁺².

[0024] Die Gruppe G ist, wie vorstehend angemerkt, eine organische, chelatbildende Einheit. Diese chelatbildende Einheit kann eine polymerisierbare Gruppe enthalten oder nicht. Obwohl es nicht unbedingt erforderlich ist, kann es in einigen Fällen für die chelatbildende Einheit vorteilhaft sein, eine polymerisierbare Funktionalität zu enthalten, welche an die Reaktivität der polymerisierbaren Matrix, in die sie eingebracht ist, angepasst ist.

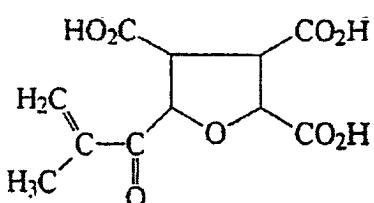
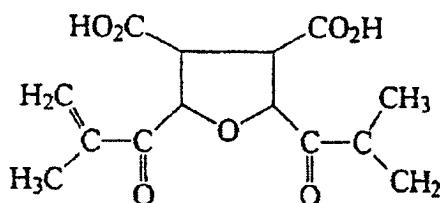
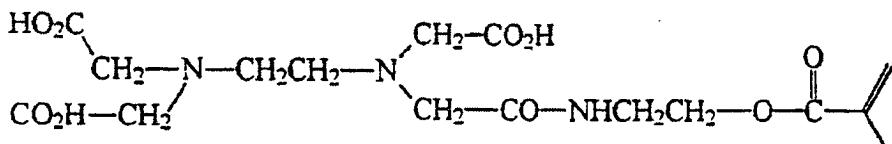
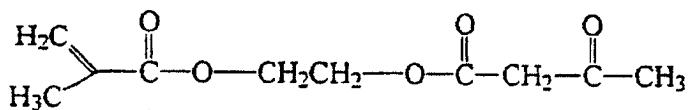
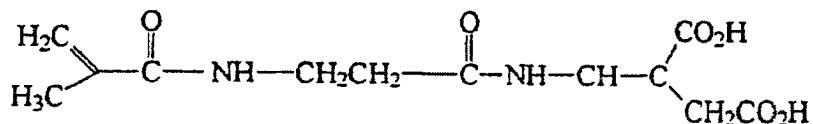
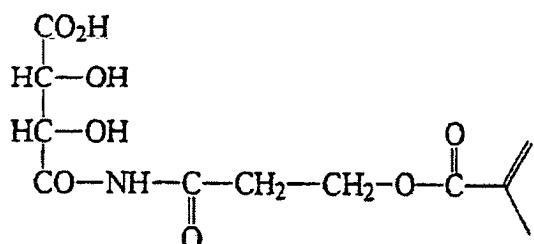
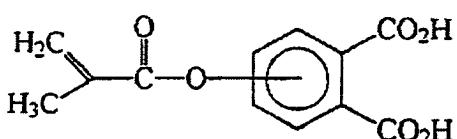
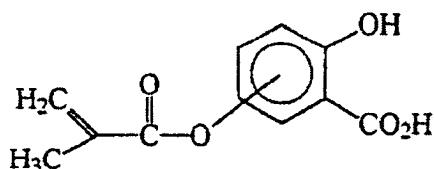
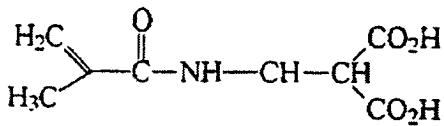
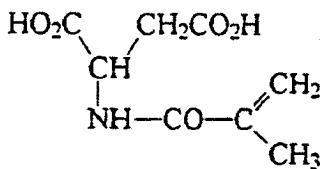
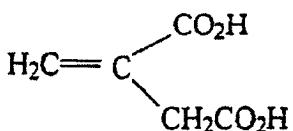
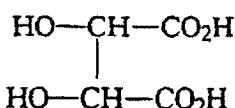
[0025] Ein breiter Bereich chelatbildender Einheiten kann in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Chelate, in denen das Metallion in einer Ringstruktur mit 4–8 Gliedern gebunden ist, sind bevorzugt, wobei die 5- bis 7-gliedrigen Ringchelate besonders bevorzugt sind. Die in der vorliegenden Erfindung verwendbaren Chelate sind mehrzähnig und sind bevorzugt zwei-, drei- oder vierzähnig. Chelate, die Hydroxy- oder Carbo-

xygruppen oder beide enthalten, sind insbesondere bevorzugt. Beispiele derartiger Chelatbildner sind Weinsäure, Citronensäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Salicylsäure, Hydroxybenzoësäuren, Hydroxyweinsäuren, Nitrilotriessigsäure, Mellithsäuren und Polyglycole. Chelate, die eine oder mehrere saure Gruppen enthalten, die sich von Phosphor, Bor oder Schwefel ableiten, können ebenfalls verwendet werden, mit der Maßgabe, dass das Molekulargewicht des Chelatbildners weniger als etwa 1000 beträgt. Beispiele besonders geeigneter Metallchelate schließen Komplexe von (β -Diketonen und β -Ketoestern ein.

[0026] Die polymerisierbaren Metallfluoridchelate enthalten bevorzugt eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen, welche zur Reaktivität der polymerisierbaren Matrix, in die sie eingebracht sind, passen. Zusätzlich zu den chelatbildenden Funktionalitäten, die vorstehend dargestellt wurden, können diese Komplexe ethylenisch ungesättigte Gruppen, Epoxygruppen, Ethylenimingruppen und dergleichen enthalten.

[0027] Bevorzugte Gruppen G schließen die Polyphosphate, wie Natriumtripolyphosphat und Hexametaphosphorsäure; Aminocarbonsäuren, wie Ethylendiamintetraessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Nitrilotriessigsäure, N-Dihydroxyethylglycin und Ethylenbis(hydroxyphenylglycin); 1,3-Diketone, wie Acetylaceton, Trifluoracetylacetone und Thenoyltrifluoracetone; Hydroxycarbonsäuren, wie Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Gluconsäure und 5-Sulfosalicylsäure; Polyamine, wie Ethylendiamin, Triethylentetramin und Triaminotriethylamin; Aminoalkohole, wie Triethanolamin und N-Hydroxyethylethylendiamin; aromatische, heterocyclische Basen, wie Dipyridyl und o-Phenanthrolin; Phenole, wie Salicylaldehyd, Disulfopyrocatechol und Chromotropsäure; Aminophenole, wie Oxin, 8-Hydroxychinolin und Oxinsulfonsäure; Oxime, wie Dimethylglyoxim und Salicyaldoxim, Hydroxamsäure und ihre Derivate; Schiffsche Basen, wie Disalicylaldehyd-I,2-propylendimin; Tetrapyrrole, wie Tetraphenylporphin und Phthalocyanin; Schwefelverbindungen, wie Toluoldithiol (Dithiol), Dimercaptopropanol, Thioglycolsäure, Kaliummethylxanthat, Natriumdiethyldithiocarbat, Dithizon, Diethyldithiophosphorsäure und Thioharnstoff; synthetische, makrocyclische Verbindungen, wie Dibenzo[18]krone-6(5), $(\text{CH}_3)_6[14]4,11\text{-Dien-N}_4$ (6) und (2.2.2-Kryptat) (7); polymere Verbindungen, wie Polyethylenimin, Polymetharyloylacetone und Poly-(p-vinylbenzyliminodiessigsäure); und Phosphonsäuren, wie Nitrilotrimethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und Hydroxyethylidendiphosphonsäure, ein.

[0028] Besonders bevorzugte Gruppen G sind Verbindungen der folgenden Formeln:



[0029] Das Fluorid ist entweder als Gegenion oder als Ligand mit dem komplexierten Metall assoziiert. Somit zeigt die vorstehende Bezeichnung (YF) an, dass das Fluorid mit der Gruppe Y als Komplex assoziiert ist, die wiederum mit dem Metall als Gegenion oder als Ligand assoziiert ist. Besonders bevorzugte Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen mindestens zwei Fluoridquellen. Die erste Quelle ist der vorstehend beschriebene fluoridhaltige Metallkomplex. Die zweite Quelle ist ein Fluorid freisetzendes Fluoraluminosilicatglas. Mit der Verwendung beider Materialien wird sowohl in der Anfangsperiode als auch während der Langzeitverwendung der Zusammensetzung eine ausgezeichnete Fluoridfreisetzung bereitgestellt.

[0030] Der hydrophile Bestandteil kann als Oligomer oder Polymer bereitgestellt werden. Er wird bevorzugt entweder als lineares Homopolymer oder Copolymer bereitgestellt, von denen jedes gegebenenfalls schwach

vernetzt sein kann. Der hydrophile Bestandteil ist bevorzugt in Konzentrationen von etwa 3 Gew.-% mit Wasser mischbar oder kann mindestens 2 g Wasser pro 100 g Polymer absorbieren. Der hydrophile Bestandteil kann gegebenenfalls ein hydrophiles Monomer sein, das eine Polymerisation in situ durchläuft, was zu einem hydrophilen, wasserabsorbierenden Polymer führt.

[0031] In vielen Fällen sind Verbindungen, die eine saure Funktionalität enthalten, hydrophiler Natur. Derartige Verbindungen können in der vorliegenden Erfindung nützlich sein, wenn sie die vorstehenden Hydrophilie-eigenschaften erfüllen. Es wurde jedoch festgestellt, dass von hydrophilen Bestandteilen, die bevorzugt in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, mindestens ein Teil ihrer hydrophilen Eigenschaften durch nicht-saure Funktionalitäten bereitgestellt wird. Somit enthalten hydrophile Verbindungen, die bevorzugt in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, saure Funktionalität und nicht-saure, hydrophile Funktionalität und am stärksten bevorzugt enthalten hydrophile Verbindungen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, keine sauren Funktionalitäten.

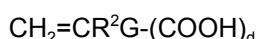
[0032] Beispiele hydrophiler Bestandteile schließen Monomere oder Polymere, wie Pyrrolidon, eine Einheit, die Hydroxygruppen und Polyethergruppen enthält, eine Einheit, die eine Sulfonatgruppe (SO_3^-) enthält, eine Einheit, die eine Sulfongruppe (SO_2^-) enthält, N-Oxysuccinimid, N-Vinylacetamid und Acrylamid ein.

[0033] Speziellere Beispiele bevorzugter hydrophiler Bestandteile sind nicht-ionische Polymere oder Copolymere, z. B. Polyalkylenoxide (Polyoxymethylen, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid), Polyether (Polyvinylmethylether), Polyethylenimincopolymeren, Polyacrylamide und Polymethacrylamide, Polyvinylalkohol, verseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinyloxazolidon, Polymere, die N-Oxysuccinimidogruppen enthalten, ionische oder ionisierbare Polymere und Copolymere, die Polyacrylsäure enthalten, Polymethacrylsäure in nicht-ionisierter, teilweise neutralisierter oder vollständig neutralisierter Form, Polyethylenimin und dessen Salze, Polyethylensulfonsäure und Polyarylsulfonsäuren in nicht-ionisierter, teilweise neutralisierter oder vollständig neutralisierter Form, Polyphosphor- und Phosphonsäuren in nicht-ionisierter, teilweise neutralisierter oder vollständig neutralisierter Form.

[0034] Im Allgemeinen kann eine beliebige Verbindung mit einer polaren Gruppe einer Zusammensetzung einen hydrophilen Aspekt verleihen. Bevorzugte hydrophile Verbindungen können durch Reaktion von Vinylmonomeren, wie Acrylaten, Methacrylaten, Crotonaten, Itaconaten und dergleichen, die polare Gruppen enthalten, die sauer oder basisch sind oder als Salz bereitgestellt werden, hergestellt werden. Diese Gruppen können auch ionisch oder neutral sein.

[0035] Beispiele polarer oder polarisierbarer Gruppen schließen neutrale Gruppen, wie Hydroxy-, Thio-, substituierte und unsubstituierte Amidogruppen, cyclische Ether (wie Oxane, Oxetane, Furane und Pyrane), basische Gruppen (wie Phosphine und Amine, einschließlich primärer, sekundärer und tertiärer Amine), saure Gruppen (wie Oxsäuren und Thioxoxsäuren von C, S, P oder B) und ionische Gruppen (wie quartäres Ammonium, Carbonsäuresalze, Sulfonsäuresalze und dergleichen) und die Vorstufen und geschützten Formen dieser Gruppen ein. Speziellere Beispiele derartiger Gruppen folgen.

[0036] Der hydrophile Bestandteil kann von mono- oder polyfunktionellen, Carboxygruppen enthaltenden Molekülen der allgemeinen Formel:



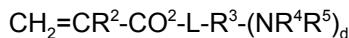
abgeleitet werden, wobei R^2 ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Ethyl-, Cyano-, Carboxy- oder Carboxymethylgruppe ist, d 1–5 ist, und G eine Bindung oder eine verbindende Gruppe aus einem Kohlenwasserstoffrest ist, der 1–12 Kohlenstoffatome der Valenz $d+1$ enthält und gegebenenfalls mit einem substituierten oder unsubstituierten Heteroatom (wie O, S, N oder P) substituiert und/oder dadurch unterbrochen ist. Diese Einheit kann gegebenenfalls in ihrer Salzform bereitgestellt werden. Die in dieser Klasse bevorzugten Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure und N-Acryloylglycin.

[0037] Der hydrophile Bestandteil kann zum Beispiel von mono- oder polyfunktionellen, Hydroxygruppen enthaltenden Molekülen der allgemeinen Formel:



abgeleitet werden, wobei R^2 ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Ethyl-, Cyano-, Carboxygruppe oder ein Carboxyalkylrest ist, L ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe NH ist, d 1–5 ist, und R^3 ein Kohlenwasserstoffrest der Valenz $d+1$ ist, der 1–12 Kohlenstoffatome enthält. Die in dieser Klasse bevorzugten Monomere sind Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat, Glycerinmono(meth)acrylat, Tris(hydroxymethyl)ethanmonoacrylat, Pentaerythritmono(meth)acrylat, N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid, Hydroxyethyl(meth)acrylamid und Hydroxypropyl(meth)acrylamid.

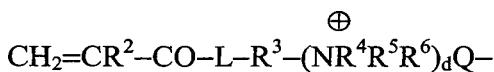
[0038] Der hydrophile Bestandteil kann in einer anderen Ausführungsform von mono- oder polyfunktionellen, Aminogruppen enthaltenden Molekülen der allgemeinen Formel:



abgeleitet werden, wobei R², L, R³ und d wie vorstehend definiert sind, und R⁴ und R⁵ Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1–12 Kohlenstoffatomen sind oder zusammen einen carbocyclischen oder heterocyclischen Rest bilden. Bevorzugte Monomere dieser Klasse sind Aminoethyl(meth)acrylat, Aminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, N-Isopropylaminopropyl(meth)acrylamid und 4-Methyl-1-acryloylpiperazin.

[0039] Der hydrophile Bestandteil kann auch von alkoxysubstituierten (Meth)acrylaten oder (Meth)acrylamiden, wie Methoxyethyl(meth)acrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl(meth)acrylat, Polyethylenglycolmono(meth)acrylat oder Polypropylenglycolmono(meth)acrylat, abgeleitet werden.

[0040] Hydrophile Bestandteile können von substituierten oder unsubstituierten Ammoniummonomeren der allgemeinen Formel:



abgeleitet werden, wobei R², R³, R⁴, R⁵, L und d wie vorstehend definiert sind, und wobei R⁶ ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen ist, und Q- ein organisches oder anorganisches Anion ist. Bevorzugte Beispiele derartiger Monomere sind 2-N,N,N-Trimethylammoniummethyl(meth)acrylat, 2-N,N,N-Triethylammoniummethyl(meth)acrylat, 3-N,N,N-Trimethylammoniumpropyl(meth)acrylat, N-(2-N',N',N'-Trimethylammonium)ethyl(meth)acrylamid, N(Dimethylhydroxyethylammonium)propyl(meth)acrylamid etc., wobei das Gegenion Fluorid, Chlorid, Bromid, Acetat, Propionat, Laurat, Palmitat, Stearat etc. sein kann. Das Monomer kann auch das N,N-Dimethyldiallyl ammoniumsalz eines organischen oder anorganischen Gegenions sein.

[0041] Ammoniumgruppen enthaltende Polymere können auch unter Verwendung eines beliebigen der Aminogruppen enthaltenden Monomeres, die vorstehend beschrieben wurden, als hydrophiler Bestandteil und Ansäuern des so erhaltenen Polymers mit einer organischen oder anorganischen Säure auf einen pH-Wert, bei dem die Aminoseitengruppen im Wesentlichen protoniert sind, hergestellt werden. Polymere, die vollständig substituierte Ammoniumgruppen enthalten, können durch Alkylieren der vorstehend beschriebenen Aminopolymere mit Alkylierungsgruppen hergestellt werden, wobei das Verfahren als Menschutkin-Reaktion in dem Fachgebiet allgemein bekannt ist.

[0042] Der hydrophile Bestandteil der Erfindung kann auch von Sulfonsäuregruppen enthaltenden Monomeren, wie Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure und dergleichen, abgeleitet werden. In einer anderen Ausführungsform kann der hydrophile Bestandteil von Monomeren, die Gruppen der phosphorigen Säure oder Borsäure enthalten, abgeleitet werden. Diese Monomere können in Form der protonierten Säure als Monomere verwendet werden, und die erhaltenen entsprechenden Polymere können mit einer organischen oder anorganischen Base neutralisiert werden, wobei sich die Salzform der Polymere ergibt.

[0043] Die Zusammensetzungen der Erfindung enthalten einen oder mehrere geeignete Polymerisationsinitiatoren, so dass die Zusammensetzung bei der Verwendung polymerisiert werden kann. Der Initiator wird so ausgewählt, dass er die Polymerisation des polymerisierbaren Materials initiieren kann. Das heißt, wenn das polymerisierbare Material ein radikalisch polymerisierbares Material ist, ist der Initiator ein radikalischer Polymerisationsinitiator. Desgleichen ist der Initiator ein kationischer Polymerisationsinitiator, wenn das polymerisierbare Material ein kationisch polymerisierbares Material ist.

[0044] Zusammensetzungen der Erfindung, die radikalisch polymerisiert werden, enthalten bevorzugt einen oder mehrere geeignete Photopolymerisationsinitiatoren, die als Quelle freier Radikale wirken, wenn sie aktiviert werden. Derartige Initiatoren können allein oder in Kombination mit einem oder mehreren Beschleunigern und/oder Sensibilisatoren verwendet werden.

[0045] Der Photoinitiator sollte die radikalische Vernetzung der ethylenisch ungesättigten Einheit bei Belichtung mit einer geeigneten Wellenlänge und Intensität fördern können. Er ist auch bevorzugt ausreichend lagerstabil und frei von einer unerwünschten Färbung, um seine Lagerung und Verwendung unter typischen dentalen Bedingungen zu ermöglichen. Photoinitiatoren des sichtbaren Lichts sind bevorzugt. Der Photoinitiator kann häufig allein verwendet werden, er wird jedoch typischerweise in Kombination mit einer geeigneten Donorverbindung oder einem geeigneten Beschleuniger (zum Beispiel Aminen, Peroxiden, Phosphorverbindungen, Ketonen und α-Diketonverbindungen) verwendet.

[0046] Bevorzugte Initiatoren, die durch sichtbares Licht angeregt werden, schließen Campherchinon (das typischerweise mit einem geeigneten Wasserstoffdonor, wie einem Amin, kombiniert wird), einfache Diaryliodoniumsalze oder Diaryliodoniummetallkomplexsalze, mit einer chromophoren Gruppe substituierte Halogenmethil-s-triazine und Halogenmethyloxadiazole ein. Besonders bevorzugte Photoinitiatoren, die durch sichtbares Licht angeregt werden, schließen Kombinationen aus einem α-Diketon, z. B. Campherchinon, und einem Diaryliodoniumsalz, z. B. Diphenyliodoniumchlorid, -bromid, -iodid oder -hexafluorophosphat, mit oder ohne zusätz-

liche Wasserstoffdonoren (wie Natriumbenzolsulfinat, Amine und Aminalkohole) ein.

[0047] Bevorzugte Polymerisationsinitiatoren, die durch ultraviolettes Licht angeregt werden, schließen Ketone, wie Benzyl, Benzoin, Acyloine und Acyloinether, ein. Bevorzugte im Handel erhältliche Polymerisationsinitiatoren, die durch ultraviolettes Licht angeregt werden, schließen 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon ("IR-GACURE 651") und Benzoinmethylether (2-Methoxy-2-phenylacetophenon), beide von Ciba-Geigy Corp., ein.

[0048] Der Photoinitiator sollte in einer Menge vorliegen, die zur Bereitstellung der gewünschten Photopolymerisationsgeschwindigkeit ausreicht. Diese Menge hängt teilweise von der Lichtquelle, der Dicke der Schicht, die der Strahlungsenergie ausgesetzt werden soll, und dem Extinktionskoeffizienten des Photoinitiators ab. Typischerweise liegen die Photoinitiatorbestandteile in einem Gesamtgewicht von etwa 0,01 bis etwa 5% und stärker bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vor.

[0049] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in einer anderen Ausführungsform eine Initiierungsart der Polymerisationsreaktion beinhalten, bei der eine Vernetzungsreaktion ohne die Notwendigkeit, das System mit sichtbarem Licht zu belichten, initiiert wird. Eine bevorzugte alternative An zur Initiierung der Polymerisationsreaktion ist das Einbringen eines Oxidationsmittels und eines Reduktionsmittels als Redoxkatalysatorsystem, um eine Härtung der Dentalzusammensetzung durch eine Redoxreaktion zu ermöglichen. Verschiedene Redoxsysteme sind in dem U.S.-Patent Nr. 5,154,762 beschrieben, dessen Offenbarung hier ausdrücklich durch Bezugnahme aufgenommen ist.

[0050] Das Oxidationsmittel sollte mit dem Reduktionsmittel reagieren oder anderweitig mit ihm zusammenwirken, um Radikale zu erzeugen, welche die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Einheit initiieren können. Das Oxidationsmittel und das Reduktionsmittel sind bevorzugt ausreichend lagerstabil und frei von einer unerwünschten Färbung, um ihre Lagerung und Verwendung unter typischen dentalen Bedingungen zu ermöglichen. Das Oxidationsmittel und das Reduktionsmittel sollten auch bevorzugt ausreichend löslich sein und in einer Menge vorliegen, die ausreicht, um eine angemessene Geschwindigkeit der Radikaleaktion zu ermöglichen. Dies kann durch Kombination der ethylenisch ungesättigten Einheit, des Oxidationsmittels und des Reduktionsmittels und die Beobachtung, ob eine gehärtete Masse erhalten wird oder nicht, beurteilt werden.

[0051] Geeignete Oxidationsmittel schließen Persulfate, wie Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Alkylammoniumpersulfate, Benzoylperoxid, Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, tert-Butylhydroperoxid, tert-Amylhydroperoxid und 2,5-Dihydroperoxy-2,5-dimethylhexan, Salze von Cobalt (III) und Eisen (III), Hydroxylamin, Perborsäure und ihre Salze, Salze eines Permanganatanions und Kombinationen davon ein. Wasserstoffperoxid kann ebenfalls verwendet werden, obwohl es in einigen Fällen den Photoinitiator, falls einer vorliegt, beeinträchtigen kann. Das Oxidationsmittel kann gegebenenfalls in einer eingekapselten Form, wie in dem U.S.-Patent Nr. 5,154,762 beschrieben, bereitgestellt werden.

[0052] Bevorzugte Reduktionsmittel schließen Amine (und bevorzugt aromatische Amine), Ascorbinsäure, mit Metall komplexierte Ascorbinsäure, Cobalt(II)-chlorid, Eisen(II)-chlorid, Eisen(II)-sulfat, Hydrazin, Hydroxylamin, Oxalsäure, Thioharnstoff und Salze eines Dithionit-, Thiosulfat-, Benzolsulfinat- oder Sulfitanions ein.

[0053] Wenn Redoxinitiatorsysteme anstelle von Photoinitiatorsystemen verwendet werden, muss darauf geachtet werden, dass das Reduktionsmittel nicht mit dem Oxidationsmittel reagiert, bevor die Polymerisation gewünscht ist. Im allgemeinen erfordert die Verwendung eines Redoxsystems die Bereitstellung des Materials in einem zweiteiligen Format. Einteilige Dentalzusammensetzungen unter Verwendung eines Photoinitiatorsystems sind bevorzugt.

[0054] Für Zusammensetzungen, die durch einen kationischen Mechanismus polymerisiert werden, schließen geeignete Initiatoren Salze ein, die Kationen, wie die Diaryliodonium-, Triarylsulfonium- und Aryldiazoniumsalze, erzeugen können. Die Verwendung von elektronischen Donoren oder Peroxiden in derartigen Systemen ist ebenfalls zur Erhöhung der Härtungsgeschwindigkeit und Tiefe der Härtung nützlich. Die gleichzeitige photochemische Initiierung kationischer und radikalischer Gruppen kann zum Beispiel durch Oniumsalze oder metallorganische Verbindungen in Kombination mit oder ohne Oxidationsmittel erreicht werden. Metallorganische Verbindungen können aus Verbindungen ausgewählt werden, die bei der Photolyse eine Spaltung der Sigmabindung erfahren. Die Sigmabindung ist in der Regel eine Metall-Metall-Bindung. Beispiele geeigneter metallorganischer Verbindungen schließen $[\text{CoFe}(\text{Co})_2]$, $\text{Mn}(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Kombination mit Iodionsalzen und Peroxiden ein.

[0055] Der saure Bestandteil der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung wird durch Verbindungen bereitgestellt, die Monomere, Oligomere oder Polymere mit einem Molekulargewicht von weniger als 10000 sind und mindestens eine saure Gruppe enthalten. Die saure Gruppe wird bevorzugt aus Oxsäuren oder Thiooxysäuren von B, C, N, S oder P ausgewählt. Stärker bevorzugt ist der saure Bestandteil eine Verbindung, die eine Säure von C oder P ist. Falls gewünscht, kann eine Vorstufe der Säure, wie ein Säureanhydrid, z. B. 4-Methacryloxyethyltrimellitanhydrid (4-META), oder ein Ester anstelle der Säure selbst verwendet werden, z. B. um die gewünschte Säure in situ zu erzeugen. Geeignete Säuren schließen Carbonsäuren, Sulfonsäuren und Phenole ein, wobei Carbonsäuren, Alkylsulfonsäuren, Arylsulfonsäuren und Phosphonsäuren bevorzugt sind.

[0056] Geeignete organische Säuren schließen Essigsäure, α -Chlorpropionsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-

propansulfonsäure, Acrylsäure, Benzolsulfonsäure, Benzosäure, Bromessigsäure, 10-Campherchinonsulfonsäure, 10-Camphersulfonsäure, Chloressigsäure, Citraconsäure, Citronensäure, Dibromessigsäure, Dichloressigsäure, Di-HEMA-Ester von 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, 2,4-Dinitrophenol, Ameisensäure, Fumarsäure, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure, Maleinsäure, Methacrylsäure, 2-Naphthalinsulfosäure, Salpetersäure, Oxalsäure, p-Nitrophenol, Phenol, Phosphorsäure, Ester von Phosphorsäuren (wie 2,2'-Bis(a-methacryloxy-b-hydroxypropoxyphenyl)propandiphosphonat (Bis-GMAdiphosphonat), Dibutylphosphit, Di-2-ethylhexylphosphat, Di-2-ethylhexylphosphit, Hydroxyethylmethacrylatmonophosphat, Glycerindimethacrylatphosphat, Glycerin-2-phosphat, Glycerinphosphorsäure, Methacryloxyethylphosphat, Pentaerythritriacylatmonophosphat, Pentaerythrittrimethacrylatmonophosphat, Dipentaerythritpentaacrylatmonophosphat und Dipentaerythritpentamethacrylatmonophosphat), Pivalinsäure, Propionsäure, Schwefelsäure, Toluulsulfosäure, Tribromessigsäure, Trichloressigsäure, Trifluoressigsäure, Trifluormethansulfosäure und Trihydroxybenzosäure ein. Gemische aus derartigen Säuren können, falls gewünscht, verwendet werden. Bevorzugte Säuren können mit einem reaktiven Glas einen Komplex bilden.

[0057] Die Gemische können gegebenenfalls auch andere Verbindungen enthalten, die, obwohl sie Säuregruppen, ihre Salze oder Gruppen ihrer reaktiven Derivate enthalten, keine polymerisierbaren Gruppen enthalten. In diesem Fall sind mehrbasige Säuren, wie Wein-, Citronen-, Mellith-, Polycarbon-, Polyphosphor-, Polyphosphon- oder Polysulfosäure, zusammen mit Chelatbildnern, wie Ethyldiamintetraessigsäure, und besonders ihre Salze bevorzugt.

[0058] Besonders bevorzugte Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind die, in denen mindestens ein Teil des polymerisierbaren Bestandteils und mindestens ein Teil des sauren Bestandteils der Zusammensetzung durch dieselbe chemische Verbindung bereitgestellt werden. Beispiele derartiger Verbindungen sind Monomere, Oligomere oder Polymere mit einem Molekulargewicht von weniger als 10000, die mindestens eine saure Gruppe und mindestens eine polymerisierbare Gruppe enthalten. Diese Verbindungen weisen bevorzugt ein Molekulargewicht zwischen etwa 300 und 5000 und stärker bevorzugt zwischen etwa 300 und 1000 auf. Die saure Gruppe können Oxsäuren oder Thiooxysäuren von B, C, N, S oder P sein. Sie ist bevorzugt eine Säure von C oder P.

[0059] Diese bevorzugten Verbindungen sind durch die Struktur $(P)_p\text{-(Q)}_q\text{-(R)}_r$ definiert, wobei

P = Grundgerüst mit saurer Funktionalität,

Q = Grundgerüst mit einer härtbaren Gruppe, z. B. Acrylat, Methacrylat, Epoxy etc.,

R = Grundgerüst einer nicht-reaktiven Modifiziereinheit,

p ≥ 1, q > 1 und r = 0 oder mehr.

[0060] Besonders bevorzugte Säuregruppen sind Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphorsäuren, Phosphonsäuren und Borsäuren, die Salze der vorstehenden Säuren oder Vorstufen der vorstehenden Säuren, die bei den Bedingungen, auf die man während eines Verfahrens zur Dentalwiederherstellung trifft, leicht in diese Säuren umgewandelt werden. Beispiele derartiger Verbindungen sind mit Acryloyl- oder Methacryloylgruppen substituierte Polycarbonsäuren, Phosphorsäureester von Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat, Acrylate und Methacrylate von Pentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat und Glycerindimethacrylat.

[0061] Beispiele derartiger bevorzugter Verbindungen schließen die aliphatischen Carboxyverbindungen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Glutaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Tiglicinsäure, 2-Chloracrylsäure, 3-Chloracrylsäure, 2-Bromacrylsäure, 1-Methacryloylmalonsäure, 1-Acryloyläpfelsäure, N-Methacryloyl- und N-Acryloylderivate von Aminosäuren und Säuren, wie Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, ein, die mit einer ethylenischen Funktionalität weiter funktionalisiert worden waren. Citronensäure kann zum Beispiel durch Substituieren mit einer Acryloyl- oder Methacryloylfunktionalität ethylenisch funktionalisiert werden. Diese polymerisierbaren Gruppen können direkt an die säurehaltige Verbindung gebunden werden oder können gegebenenfalls durch eine verbindende Gruppe gebunden werden. Bevorzugte verbindende Gruppen schließen substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Aryl-, Aryloxyalkyl-, Alkoxyaryl-, Aralkyl- oder Alkarylreste ein. Besonders bevorzugte verbindende Gruppen umfassen eine Esterfunktionalität, und ganz besonders bevorzugte verbindende Gruppen umfassen eine Amidfunktionalität.

[0062] Andere bevorzugte Verbindungen sind die aromatischen Carboxyverbindungen, wie Benzosäure und Acryloyl- oder Methacryloylderivate von Salicylsäure, Trimellithsäure, Phthalsäure und dergleichen.

[0063] Reaktive Füllstoffe können in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingeschlossen sein, welche die Eigenschaft der Fluoridfreisetzung aufweisen können oder nicht. Derartige Füllstoffe schließen die ein, die üblicherweise mit Ionomeren verwendet werden, um Ionomerzemente zu bilden. Beispiele geeigneter reaktiver Füllstoffe schließen Metallocide, wie Zinkoxid und Magnesiumoxid, und Ionen-auslaugbare Gläser, z. B. wie in den U.S.-Pat. Nr. 3,655,605, 3,814,717, 4,143,018, 4,209,434, 4,360,605 und 4,376,835 beschrieben, ein. Derartige reaktive Füllstoffe können eingebracht werden, um die Gebrauchseigenschaften zu modifizieren oder die Abbindeeigenschaften der Endzusammensetzung zu beeinflussen.

[0064] Der reaktive Füllstoff ist bevorzugt ein fein verteilter reaktiver Füllstoff. Der Füllstoff sollte ausreichend fein verteilt sein, so dass er mit den anderen Bestandteilen einfach gemischt und im Mund verwendet werden kann. Für den Füllstoff bevorzugte mittlere Teilchendurchmesser betragen etwa 0,2 bis etwa 15 µm und stärker bevorzugt etwa 1 bis 10 µm, wie zum Beispiel mit einem Sedimentationsanalysengerät gemessen.

[0065] Bevorzugte reaktive Füllstoffe sind sährereaktiv. Geeignete sährereaktive Füllstoffe schließen Metalloxide, Metallsalze und Gläser ein. Bevorzugte Metalloxide schließen Bariumoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid und Zinkoxid ein. Bevorzugte Metallsalze schließen Salze von mehrwertigen Kationen, zum Beispiel Aluminiumacetat, Aluminiumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Zinkchlorid, Aluminiumnitrat, Bariumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumnitrat, Strontiumnitrat und Calciumfluorborat, ein. Bevorzugte Gläser schließen Boratgläser, Phosphatgläser und Fluoraluminosilicatgläser ein. Füllstoffe, die, wie vorstehend beschrieben, reaktiv sind, stellen ausgezeichnete Gebrauchseigenschaften und ausgezeichnete Eigenschaften der Endzusammensetzung bereit, da sie bei der Reaktion dem Material eine Gelstruktur oder eine teilweise Gelstruktur verleihen.

[0066] Von den reaktiven Füllstoffen sind die am meisten bevorzugt, die Fluorid freisetzen. Fluorid freisetzende Gläser stellen zusätzlich zur Bereitstellung der guten Gebrauchseigenschaften und guten Eigenschaften der Endzusammensetzung, wie vorstehend diskutiert, den Vorteil einer Langzeitfreisetzung von Fluorid bei der Verwendung, zum Beispiel in der Mundhöhle, bereit.

[0067] Fluoraluminosilicatgläser sind besonders bevorzugt. Geeignete reaktive Füllstoffe sind auch von verschiedenen kommerziellen Quellen erhältlich, die Fachleuten bekannt sind. Geeignete Füllstoffe können zum Beispiel aus mehreren im Handel erhältlichen Glasionomerzementen, wie die Ionomerzemente "GC Fuji LC" und "Kern XR", erhalten werden. Gemische aus Füllstoffen können, falls gewünscht, verwendet werden.

[0068] Falls gewünscht, kann der reaktive Füllstoff einer Oberflächenbehandlung unterzogen werden. Geeignete Oberflächenbehandlungen schließen Waschen mit Säure, Behandlung mit Phosphaten, Behandlung mit Chelatbildnern, wie Weinsäure, und Behandlung mit einem Silan- oder Silanolkupplungsmittel ein. Besonders bevorzugte reaktive Füllstoffe sind mit Silanol behandelte Füllstoffe aus Fluoraluminosilicatglas, wie in dem U.S.-Patent Nummer 5,332,429 beschrieben, dessen Offenbarung hier ausdrücklich durch Bezugnahme aufgenommen ist.

[0069] Nicht reaktive Füllstoffe können aus einem oder mehreren beliebigen Materialien ausgewählt werden, die zum Einbringen in für medizinische Anwendungen verwendete Zusammensetzungen geeignet sind, wie Füllstoffe, die gegenwärtig in Zusammensetzungen zur Dentalwiederherstellung und dergleichen verwendet werden. Der Füllstoff ist fein verteilt und weist bevorzugt einen maximalen Teilchendurchmesser von weniger als etwa 50 µm und einen mittleren Teilchendurchmesser von weniger als etwa 10 µm auf. Der Füllstoff kann eine unimodale oder polymodale (z. B. bimodale) Teilchengrößenverteilung aufweisen. Der Füllstoff kann ein anorganisches Material sein. Er kann auch ein vernetztes organisches Material sein, das in dem polymerisierbaren Harz unlöslich ist und gegebenenfalls mit einem anorganischen Füllstoff gefüllt ist. Der Füllstoff sollte in jedem Fall nicht-toxisch und zur Verwendung im Mund geeignet sein. Der Füllstoff kann undurchlässig für Röntgenstrahlen, durchlässig für Röntgenstrahlen oder nicht-un durchlässig für Röntgenstrahlen sein.

[0070] Beispiele geeigneter, nicht-reaktiver, anorganischer Füllstoffe sind natürlich vorkommende oder synthetische Materialien, wie Quarz, Nitride (z. B. Siliciumnitrid), Gläser, die sich zum Beispiel von Ce, Sb, Sn, Zr, Sr, Ba und Al ableiten, kolloidales Silica, Feldspat, Borosilikatglass, Kaolin, Talk, Titandioxid und Zinkglas; Füllstoffe mit niedriger Mohsscher Härte, wie die in dem U.S.-Patent Nr. 4,695,251 beschriebenen; und Submikron-Silicateilchen (z. B. pyogene Silicamaterialien, wie die von Degussa verkaufte "Aerosil"-Reihe der Silicamaterialien "OX 50", "130", "150" und "200", und das von Cabot Corp. verkaufte Silica "Cab-O-Sil M5"). Beispiele geeigneter, nicht-reaktiver, organischer Füllstoffteilchen schließen gefüllte oder nicht-gefüllte, pulverisierte Polycarbonate, Polyepoxide und dergleichen ein. Bevorzugte nicht-reaktive Füllstoffteilchen sind Quarz, Submikron-Silica und nicht-glasartige Mikroteilchen des Typs, der in dem U.S.-Patent Nr. 4,503,169 beschrieben ist. Gemische dieser nicht-reaktiven Füllstoffe sind ebenfalls beabsichtigt sowie aus organischen und anorganischen Materialien hergestellte Kombinationsfüllstoffe.

[0071] Die Oberfläche der Füllstoffteilchen wird bevorzugt mit einem Kupplungsmittel behandelt, um die Bindung zwischen dem Füllstoff und dem polymerisierbaren Harz zu erhöhen. Die Verwendung geeigneter Kupplungsmittel schließt γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ-Mercaptopropyltriethoxysilan, γ-Aminopropyltrimethoxysilan und dergleichen ein.

[0072] Falls gewünscht, können die Zusammensetzungen der Erfindung Hilfsstoffe, wie Lösungsmittel, Pigmente, Inhibitoren, Beschleuniger, Viskositätsmodifikatoren, oberflächenaktive Mittel, Rheologiemodifikatoren, farbgebende Stoffe, Medikamente und andere Bestandteile, die für Fachleute selbstverständlich sind, enthalten. Gegebenenfalls können die Zusammensetzungen Stabilisatoren enthalten. Das Einbringen von Stabilisatoren dient zur weiteren Verbesserung der Farbstabilität der Paste: Paste-Zusammensetzungen. Geeignete Stabilisatoren schließen Oxalsäure, Natriummetahydrogensulfit, Metaphosphorsäure, Natriumhydrogensulfit, Natriumthiosulfat und Kombinationen davon ein. Oxalsäure und Natriummetahydrogensulfit sind bevorzugte Stabilisatoren.

[0073] In der vorliegenden Erfindung verwendbare Colösungsmittel schließen organische Lösungsmittel mit niedrigem Molekulargewicht ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Das hier verwendete Wort "Colösungsmittel" bezieht sich auf ein Material, das die Auflösung der Materialien in der Zusammensetzung unterstützt, um eine homogene Zusammensetzung zu bilden. Beispiele geeigneter Colösungsmittel schließen Ethanol, Propanol und Glycerin ein.

[0074] Die Zusammensetzungen dieser Erfindung können in verschiedenen Anwendungen in den dentalen oder medizinischen Gebieten, in denen ein Material erwünscht ist, das an der den Zahn umgebenden Struktur oder der Knochenstruktur gut haftet, verwendet werden. Diese Zusammensetzungen können beispielsweise als Mittel zur Dentalwiederherstellung, Auskleidungen, Grundstoffe, Zemente, Dichtungsmaterialien und als dentale oder kieferorthopädische Klebstoffe verwendet werden.

[0075] Die vorliegenden Zusammensetzungen werden bevorzugt anfänglich als einteilige Pastenzusammensetzung bereitgestellt. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist eine Paste als ein Material definiert, in dem das unelastische Modul weniger als das elastische Modul des Materials beträgt. Die Paste weist bevorzugt eine Viskosität zwischen etwa 1×10^2 und 1×10^{11} cps auf. Stärker bevorzugt weist die Paste eine Viskosität zwischen etwa 1×10^7 und 1×10^9 cps auf. Die Viskosität wird unter Verwendung eines Rheometers mit einer Schergeschwindigkeit zwischen 0,01 und 0,1 sec⁻¹ bei etwa 25°C gemessen. Eine bevorzugte Testvorschrift besteht in der Verwendung eines Rheometers mit reguliertem Druck CS50 von Bohlin (Metric Group, Inc., Bohlin Instruments Division, Cranbury, NJ) mit parallelen Platten mit 20 mm und einem Abstand von 2 mm. Der Druck wird von 1 Pa bis zu einem Druck erhöht, der ausreicht, um eine Schergeschwindigkeit von ungefähr 0,1 sec⁻¹ zu erreichen.

[0076] Die vorliegende Erfindung wird angesichts der folgenden Beispiele, die nur zur Veranschaulichung dienen und den Umfang der Erfindung nicht einschränken sollen, weiter verstanden. Wenn es nicht anders angegeben ist, sind alle Teile und Prozente auf das Gewicht bezogen.

Wasseraufnahmetest

[0077] Die Wasseraufnahme wurde durch Formen jeder Zusammensetzung zu Scheiben mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1 mm gemessen. Beide Seiten jeder Scheibe wurden mit einer Folie aus Polyethylenterephthalat ("PET") bedeckt und unter Verwendung von zwei gegenüberliegend angeordneten Einheiten zur Härtung mit sichtbarem Licht Visilux™ 2 von 3M™ mit einem Abstand zwischen dem Ausgangsende der Lichtführung und der Probe von etwa 1 cm 30 Sekunden auf jeder Seite mit Licht gehärtet. Die Folie wurde dann entfernt, und man ließ die belichteten Proben 1 Stunde bei 37°C/95% relativer Feuchte ("RH") härteten. Jede Scheibe wurde gewogen und in ein Glasgefäß gelegt, in das 25 ml entionisiertes Wasser gegeben wurden. Die Probe wurde eine bestimmte Zeitdauer bei 37°C gehalten.

[0078] An einem bestimmten Zeitpunkt wurde die Probe aus dem Gefäß entfernt, das oberflächliche Wasser wurde unter Verwendung eines Gesichtstuches oder Watte entfernt, und die Probe wurde sofort gewogen. Das Gewicht wurde aufgezeichnet, und die Probe wurde in das Wasser in dem Probengefäß zurückgegeben. In festgelegten periodischen Zeitabständen wurde das vorstehende Verfahren wiederholt und das Probengewicht aufgezeichnet. Nach einem bestimmten Zeitabstand wurde die Wasseraufnahme von 3 Proben jeder Zusammensetzung gemessen, und der Mittelwert wurde in Gramm pro 100 Gramm der gehärteten Zusammensetzung angegeben.

[0079] Die vorliegende Erfindung wird angesichts der folgenden Beispiele, die nur zur Veranschaulichung dienen und den Umfang der Erfindung nicht einschränken sollen, weiter verstanden. Wenn es nicht anders angegeben ist, sind alle Teile und Prozente auf das Gewicht bezogen, und alle Molekulargewichte sind das Ge- wichtsmittel der Molekulargewichte.

HERSTELLUNGSBEISPIEL 1

Behandeltes Fluoraluminosilikatglas

[0080] Die nachstehend in TABELLE 1 dargestellten Bestandteile wurden gemischt, in einem Lichtbogenofen bei etwa 1350–1450°C geschmolzen, in einem dünnen Strahl aus dem Ofen gegossen und unter Verwendung gekühlter Walzen gelöscht, wobei ein amorphes, einphasiges Fluoraluminosilikatglas bereitgestellt wurde.

TABELLE 1

Bestandteil	Teile
SiO ₂	37
AlF ₃	23
SrCO ₃	20
Al ₂ O ₃	10
Na ₃ AlF ₆	6
P ₂ O ₅	4

[0081] Das Glas wurde mit einer Kugelmühle gemahlen, wobei ein pulverisierter Glassatz mit einer Oberfläche von 2,5–3,2 m²/g bereitgestellt wurde, die unter Verwendung des Verfahrens von Brunauer, Emmet und Teller (BET) gemessen wurde.

[0082] Eine Silanolösung wurde durch Mischen von 2,4 Teilen γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilan ("A-174", Union Carbide Corp.), 12,6 Teilen Methanol, 36,5 Teilen Wasser und 0,33 Teilen Essigsäure hergestellt. Das Gemisch wurde 60 Minuten bei Umgebungstemperatur magnetisch gerührt, zu 60,8 Teilen des Glaspulvers gegeben und 30 Minuten bei Umgebungstemperatur aufgeschlämmt. Die Auschlämung wurde auf eine mit Kunststoff ausgekleidete Horde gegossen und 10 Stunden bei 80°C getrocknet. Das mit Silanol behandelte, getrocknete Pulver wurde durch ein Sieb mit einer Siebgröße von 60 µm gesiebt.

HERSTELLUNGSBEISPIEL 2

Behandeltes OX-50

[0083] 3,7 g A-174 wurden unter Rühren zu 50 g entionisiertem Wasser gegeben, das durch tropfenweise Zufügung von Trifluoressigsäure auf einen pH-Wert von 3–3,3 angesäuert wurde. Das so erhaltene Gemisch wurde 1 Stunde bei etwa 25°C gerührt, nach dieser Zeit wurden 95 g OX-50 zu dem Gemisch gegeben, und es wurde 4 Stunden weiter gerührt. Die Aufschlämung wurde auf eine mit Kunststoff ausgekleidete Horde gegossen und 36 Stunden bei 35°C getrocknet. Das mit Silanol behandelte, getrocknete Pulver wurde durch ein Sieb mit einer Siebgröße von 74 µm gesiebt.

HERSTELLUNGSBEISPIEL 3

Behandelter Zirconiumdioxid: Silica-Füllstoff

[0084] 25,5 Teile Silicasol ("LUDOX" LS, E. I. duPont de Nemours & Co.) wurden durch die schnelle Zugabe von 0,255 Teilen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. In einem getrennten Gefäß wurden 12,9 Teile mit Ionenaustauscher behandeltes Zirconylacetat (Magnesium Elektron Inc.) mit 20 Teilen entionisiertem Wasser verdünnt, und die so erhaltene Lösung wurde mit 0,255 Teilen konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Das Silicasol wurde unter Rühren in die Zirconylacetatlösung gepumpt und eine Stunde gemischt, während das Gemisch unter Rühren durch "CUNO"-Filter mit 5 µm und 1 µm (Commercial Intertech Corp.) filtriert wurde. Das filtrierte Gemisch wurde unter Rühren durch ein "HYTREX"-Filter mit 1 µm (Osmonics Inc.), gefolgt von einem "BALSTRON"-Filter mit 0,22 µm (Balston Inc.) weiter filtriert. Das Filtrat wurde bis zu einer Höhe von etwa 25 mm auf Horden gegossen und etwa 24 Stunden bei 65°C in einem Umluftofen getrocknet. Das so erhaltene getrocknete Material wurde aus dem Ofen entfernt und in einem auf 600°C vorgeheizten Drehrohrofen (Harper Furnace Corporation) einer Taumelbewegung unterzogen, wobei 21 Teile kalzinierte Mikroteilchen bereitgestellt wurden. Die kalzinierten Mikroteilchen wurden in einer Taumelkugelmühle zerkleinert, bis alle Mikroteilchen einen Teilchendurchmesser von weniger als 10 µm aufwiesen. Portionen von 0,3 Teilen der gemahlenen Mikroteilchen wurden in Keramikbrennkapseln gegeben und in einem elektrischen Brennofen (Harper Furnace Corporation) 1 Stunde bei 825°C an der Luft gebrannt. Man ließ die gebrannten Mikroteilchen an der Luft abkühlen. Die abgekühlten Mikroteilchen wurden in hydrolysiertem Silan A-174 in einem Verhältnis von 11,1 Teilen Silan zu 100 Teilen Mikroteilchen aufgeschlämmt, in einem Umluftofen getrocknet und durch ein Sieb mit einer Siebgröße von 74 µm gesiebt.

BEISPIEL 1

Herstellung des polymerisierbaren Bestandteils "A1"

[0085] 400 g Citronensäure wurden in 2 l Tetrahydrofuran ("THF") in einem Reaktionsgefäß, das mit einem mechanischen Rührer, Kühler, Zugabettreiber und Lufteinleitungsrohr ausgestattet war, gelöst. 0,52 g butyliertes Hydroxytoluol ("BHT"), 0,5 g Triphenylantimon ("TPS") und 0,98 g Dibutylzinnindilaurat ("DBTDL") wurden zu der so erhaltenen homogenen Lösung gegeben. Trockene Luft wurde durch das Einleitungsrohr in das Reaktionsgemisch eingeleitet. 161,5 g (1,04 mol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat ("IEM") wurden durch den Zugabettreiber tropfenweise zugegeben, so dass die Reaktionstemperatur bei etwa 40°C gehalten wurde. Die Reaktion wurde durch Infrarotspektroskopie ("IR") verfolgt. Nach der Zugabe des gesamten IEM und nachdem das IR-Spektrum keine Gegenwart von Isocyanatgruppen mehr zeigte, wurde das Lösungsmittel unter Vakuum aus dem Reaktionsgemisch entfernt, und die so erhaltene viskose Flüssigkeit wurde getrocknet. Magnetische Kernresonanzspektroskopie ("NMR") bestätigte die Gegenwart von hinzugefügten Methacrylfunktionalitäten und die Beibehaltung von Carboxygruppen.

BEISPIEL 2

Herstellung des polymerisierbaren Bestandteils "A2"

[0086] 8,64 g Polyacrylsäure (Molekulargewicht 2000) und 75 ml THF wurden in einen Reaktionskolben, der mit einem Rührer, Kühler, Zugabettreiber und Lufteinleitungsrohr ausgestattet war, gegeben. Nach 2- bis 3-stündigem Röhren bei einer Badtemperatur von 50-70°C wurde eine trübe Lösung erhalten. Die Temperatur des Bades wurde bei 40–50°C gehalten, und eine Lösung, die 0,093 g BHT, 0,093 g TPS und 0,64 g DBTDL in 5 ml trockenem THF enthielt, wurde zu dem Reaktionsgemisch gegeben. 9,3 g IEM wurden während einer Dauer von 1 Stunde tropfenweise durch den Zugabettreiber zugegeben. Man ließ das Gemisch röhren, bis das IR-Spektrum ein vollständiges Verschwinden der Isocyanatbande zeigte, und nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch in Petrolether gegossen. Ein weißes, festes Polymer fiel aus und wurde durch Filtration isoliert, gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

BEISPIEL 3

Herstellung von Metallfluorkomplexen

[0087] Die Metallfluorkomplexe DI-DXI wurden unabhängig voneinander durch Lösen der Menge des mit der Carbonsäure einen Komplex bildenden Stoffes, der in TABELLE 2 dargestellt ist, in Wasser hergestellt. Für die Komplexe Nr. DI-DIX wurde Zinkfluoridpulver etwa eine halbe Stunde mit der jeweiligen wässrigen Lösung aufgeschlämmt, und nach dieser Zeit wurde die Aufschlämmung auf eine flache Horde gegossen und über Nacht bei 55°C getrocknet. Jeder Komplex wurde dann durch ein Sieb mit einer Siebgröße von 100 µm gesiebt, wobei ein rieselfähiges Pulver bereitgestellt wurde.

[0088] Die Komplexe Nr. DX und DXI wurden, wie für die Zinkkomplexe ausführlich beschrieben, hergestellt, außer dass das Zinkfluorid durch 20 g Aluminiumtrifluorid beziehungsweise 20 g Zirconiumtetrafluorid ersetzt wurde, und die so erhaltenen Komplexe durch ein Sieb mit einer Siebgröße von 74 µm gesiebt wurden. Der Komplex Nr. DXII wurde durch Mischen des Zinkfluorids mit einem Gemisch aus Acetoacetoxyethylmethacrylat ("AAEM", Eastman Chemicals, TN), 10 g Ethanol und 5 g entionisiertem Wasser hergestellt. Man ließ das so erhaltene Gemisch 12 Stunden bei Umgebungstemperatur röhren. Der Feststoff wurde dann durch Filtration aufgenommen und 12 Stunden bei 45°C unter Vakuum getrocknet. Der getrocknete Feststoff wurde mit einem Mörser und Pistill zerrieben, wobei sich ein feines Pulver des Komplexes Nr. DXII ergab.

TABELLE 2

Komplex Nr.	Komplexbildner Typ	Menge (g)	Wasser (g)	ZnF ₂ (g)
D I	Weinsäure	20	20	20
D II	Weinsäure	20	20	80
D III	Weinsäure	30	20	20
D IV	Weinsäure	20	20	30
D V	N-Methacryloylglutamsäure	20	20	20
D VI	Itaconsäure	20	300	80
D VII	Itaconsäure	20	300	40
D VIII	Itaconsäure	25	350	25
D IX	Itaconsäure	30	380	20
D X	Weinsäure	20	20	---
D XI	Weinsäure	20	20	---
D XII	AAEM	20	---	10

BEISPIEL 4

Herstellung des hydrophilen Bestandteils "C1"

[0089] Ein Glasreaktionskolben, der mit einem Magnetrührer, zwei Zugabettrechtern, die mit peristaltischen Pumpen verbunden waren, einem Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler ausgestattet war, wurde mit 300 ml trockenem THF beschickt. Ein Zugabettrechter wurde mit einer Lösung aus 18,24 g (0,16 mol) Ethylmethacrylat, 28,8 g (0,4 mol) Acrylsäure, 26,98 g (0,24 mol) N-Vinylpyrrolidon ("NVP") und THF bis zu einem Volumen von 200 ml beschickt. Der zweite Zugabettrechter wurde mit einer Lösung von 0,82 g Azobisisobutyronitril ("AIBN") in 60 ml THF beschickt. Beide Lösungen wurden 15 Minuten mit trockenem Stickstoff gespült. Das Reaktionsgefäß wurde auf 60°C erhitzt, und die Ansätze aus beiden Zugabettrechtern wurden durch die peristaltischen Pumpen im Verlauf von 6 Stunden zugegeben. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei 60°C gerührt. 300 ml trockenes Dimethylformamid ("DMF") wurden dann in das Reaktionsgefäß gegeben, und die Temperatur wurde auf 40°C erniedrigt. 0,094 g BHT, 0,094 g TPS und 0,644 g DBTDL wurden zu dem Reaktionsgemisch gegeben, und der Stickstoff in dem Einleitungsrohr wurde auf trockene Luft umgestellt. Eine Lösung von 18,6 g (0,12 mol) IEM in 45 ml THF wurde während 2 Stunden tropfenweise zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch dann eine weitere Stunde bei 40°C röhren. Die Lösungsmittel wurden unter Vakuum teilweise entfernt, um das Volumen auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens zu verringern, und die so erhaltene Lösung wurde in Ethylacetat gegossen. Das gefällte Polymer wurde durch Filtration aufgenommen, gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

BEISPIEL 5

Herstellung des hydrophilen Bestandteils "C2"

[0090] Ein Glasreaktionskolben, der mit einem Magnetrührer, zwei Zugabettrechtern, die mit peristaltischen Pumpen verbunden waren, einem Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler ausgestattet war, wurde mit 500 ml trockenem THF beschickt. Ein Zugabettrechter wurde mit einer Lösung aus 34,25 g (0,3 mol) Ethylmethacrylat, 50,4 g (0,7 mol) Acrylsäure und THF bis zu einem Volumen von 200 ml beschickt. Der zweite Zugabettrechter wurde mit einer Lösung von 0,82 g AIBN in 60 ml THF beschickt. Die Lösungen wurden 15 Minuten mit trockenem Stickstoff gespült. Das Reaktionsgefäß wurde auf 60°C erhitzt, und die Ansätze aus beiden Zugabettrechtern wurden durch die peristaltischen Pumpen im Verlauf von 6 Stunden zugegeben. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei 60°C gerührt. Dann wurde die Reaktionstemperatur auf 35°C erniedrigt. 0,165 g BHT, 0,165 g TPS und 1,13 g DBTDL wurden zu dem Reaktionsgemisch gegeben, und der Stickstoff in dem Einleitungsrohr wurde auf trockene Luft umgestellt. Eine Lösung von 32,55 g (0,21 mol) IEM in 200 ml THF wurde während 2 Stunden tropfenweise zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch dann eine weitere Stunde bei 35–40°C röhren. Die Lösungsmittel wurden unter Vakuum teilweise entfernt, um das Volumen auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens zu verringern, und die so erhaltene Lösung wurde in Ethylacetat gegossen. Das gefällte Polymer wurde durch Fil-

tration aufgenommen, gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

BEISPIEL 6

Herstellung des hydrophilen Bestandteils "C3"

[0091] Ein Glasreaktionskolben, der mit einem Magnetrührer, zwei Zugabettichern, die mit peristaltischen Pumpen verbunden waren, einem Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler ausgestattet war, wurde mit 500 ml trockenem THF beschickt. Ein Zugabetticher wurde mit einer Lösung aus 17,12 g (0,15 mol) Ethylmethacrylat, 50,4 g (0,7 mol) Acrylsäure, 12,9 g (0,15 mol) Methacrylsäure und THF bis zu einem Volumen von 200 ml beschickt. Der zweite Zugabetticher wurde mit einer Lösung von 0,82 g AIBN in 60 ml THF beschickt. Beide Lösungen wurden 15 Minuten mit trockenem Stickstoff gespült. Das Reaktionsgefäß wurde auf 60°C erhitzt, und die Ansätze aus den Zugabettichern wurden durch die peristaltischen Pumpen im Verlauf von 6 Stunden zugegeben. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei 60°C gerührt. Dann wurde die Reaktionstemperatur auf 35°C erniedrigt. 0,165 g BHT, 0,165 g TPS und 1,13 g DBTDL wurden zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Der Stickstoff in dem Einleitungsrohr wurde auf trockene Luft umgestellt. Eine Lösung von 32,55 g (0,21 mol) IEM in 200 ml THF wurde während 2 Stunden tropfenweise zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Man ließ das Gemisch dann eine weitere Stunde bei 35-40°C röhren. Die Lösungsmittel wurden unter Vakuum teilweise entfernt, um das Volumen auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens zu verringern, und die so erhaltene Lösung wurde in Ethylacetat gegossen. Das gefällte Polymer wurde durch Filtration aufgenommen, gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

BEISPIEL 7

Herstellung des hydrophilen Bestandteils "C4"

[0092] Ein Glasreaktionskolben, der mit einem Magnetrührer, zwei Zugabettichern, die mit peristaltischen Pumpen verbunden waren, einem Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler ausgestattet war, wurde mit 210 ml trockenem THF beschickt. Ein Zugabetticher wurde mit einer Lösung aus 50,4 g (0,7 mol) Acrylsäure, 33,3 g (0,3 mol) NVP und THF bis zu einem Volumen von 250 ml beschickt. Der zweite Zugabetticher wurde mit einer Lösung von 0,82 g AIBN in 60 ml THF beschickt. Beide Lösungen wurden 15 Minuten mit trockenem Stickstoff gespült. Das Reaktionsgefäß wurde auf 60°C erhitzt, und die Ansätze aus beiden Zugabettichern wurden durch die peristaltischen Pumpen im Verlauf von 4 Stunden zugegeben. Nachdem die Zugabe beendet war, wurden 22 ml trockenes DMF zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 60°C gerührt. Die Reaktionstemperatur wurde dann auf 35°C erniedrigt. 0,15 g BHT, 0,15 g TPS und 1,03 g DBTDL wurden zu dem Reaktionsgemisch gegeben, und der Stickstoff in dem Einleitungsrohr wurde auf trockene Luft umgestellt. Eine Lösung von 32,55 g (0,21 mol) IEM in 200 ml THF wurde während 2 Stunden tropfenweise zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch dann weitere 24 Stunden bei 35-40°C röhren. Die Lösungsmittel wurden unter Vakuum teilweise entfernt, um das Volumen auf etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens zu verringern, und die so erhaltene Lösung wurde in Ethylacetat gegossen. Das gefällte Polymer wurde durch Filtration aufgenommen, gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

BEISPIEL 8

[0093] Durch Mischen der in TABELLE 3 gezeigten Bestandteile wurden Pasten hergestellt. Die angegebenen Mengen des polymerisierbaren Bestandteils A1 von BEISPIEL 1, von Glycerindimethacrylat ("GDMA"; Rohm Tech., Inc., Malden, MA) und 1,1 g oder kein Poly-(N-vinylpyrrolidon) ("PVP"; International Specialty Products, Wayne, NJ) wurden mit 0,095 g Campherchinon ("CPQ") und 0,37 g Ethyl-(4-dimethylamino)benzoat ("EDMAB") innig gemischt. Ein Teil des so erhaltenen Gemisches wurde mit den angegebenen Mengen des Glases von HERSTELLUNGSBEISPIEL 1 ("HB1") + 2% OX-50 von HERSTELLUNGSBEISPIEL 2 ("HB2") und 4 g oder keinem Komplex DI aus TABELLE 2 vereinigt. Die Pasten wurden entweder mit der Hand gemischt oder unter Verwendung eines Doppelplanetenmischers mechanisch gemischt.

TABELLE 3

Lauf Nr.	Bestandteil A1 von Bsp. 1 (g)	GDMA (g)	PVP (g)	Glas von HB1 + 2 % OX-50 von HB2 (g)	Komplex DI von Bsp. 3 (g)
1	7,0	13,9	1,1	74,0	4
2	7,0	13,9	1,1	78,0	0
3	7,3	14,7	0	74,0	4
4	7,3	14,7	0	78,0	0

[0094] Die Wasseraufnahme jeder Zusammensetzung in TABELLE 3 sowie die des mit Licht gehärteten Compomers Dyract™ ("Dyract"; Dentsply International Inc.) wurden am 7. Tag und 14. Tag unter Verwendung des in dem Wasseraufnahmetest beschriebenen Verfahrens gemessen. Die Ergebnisse sind in TABELLE 4 dargestellt.

[0095] Die inkrementelle Fluoridfreisetzung jeder Zusammensetzung wurde nach 3 Tagen gemessen und mit der von Dyract verglichen. Aus jeder Zusammensetzung wurden Scheiben hergestellt und, wie für den Wasseraufnahmetest beschrieben, gehärtet. Jede Scheibe wurde in ein Gefäß, das 25 ml entionisiertes Wasser mit 37°C enthielt, gegeben.

[0096] Eine Fluorid selektive Elektrode Modell 96-09-00 von Orion (von Orion Research Inc., Cambridge, MA) wurde zur quantitativen Bestimmung der Menge an Fluoridionen, die aus der Probe in das Wasser freigesetzt wurden, verwendet. Die Elektrode wurde unter Verwendung der Fluoridaktivitätsstandards #940907 und #040908, einer Fluoridstandardflüssigkeit mit 100 Teilen pro Million ("ppm") beziehungsweise 10 ppm (beide von Orion Research Inc.), kalibriert.

[0097] Zur Messung der in das Wasser freigesetzten Fluoridionen wurden 10 ml der Probenlösung an einem bestimmten Tag in ein Becherglas mit 60 ml überführt, und 10 ml TISAB-Lösung (Puffer zur Einstellung der Gesamtionenstärke; Orion Research Inc., Cambridge, MA) wurden in das Becherglas gegeben. Der Inhalt wurde 10 Sekunden gemischt. Die kalibrierte, Fluorid selektive Elektrode wurde in die Lösung eingesetzt, und die ppm an F⁻ wurden aufgezeichnet und in Mikrogramm an F⁻ pro cm² der gehärteten Scheibe umgerechnet. Die restliche Flüssigkeit wurde dann aus dem Probengefäß entfernt und durch eine Menge von 25 ml frischem, entionisiertem Wasser ersetzt. Das Probengefäß wurde für einen bestimmten Zeitraum in Tagen in einen Ofen mit 37°C überführt, und nach dieser Zeit wurde das Probengefäß aus dem Ofen entfernt, und die während dieses Zeitraums freigesetzten ppm an F⁻ wurden, wie vorstehend beschrieben, gemessen. Die Mikrogramm an F⁻ pro cm² der gehärteten Scheibe wurden erneut berechnet, und diese Werte wurden als Funktion der Lagerzeit in Wasser angegeben. Die Werte der Fluoridfreisetzung für 3 Proben von jeder Zusammensetzung wurden gemessen, und der Mittelwert wurde aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in TABELLE 4 dargestellt.

TABELLE 4

Lauf Nr.	Wasseraufnahme in g/100 g der gehärteten Zusammensetzung, gemessen am Tag		$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ an nach 3 Tagen freigesetztem F ⁻
	7	14	
1	1,7	1,9	43,38
2	1,9	2,1	26,03
3	1,5	1,8	34,70
4	1,6	1,9	19,52
Dyract	1,1	1,2	2,2

[0098] Die Werte in TABELLE 4 zeigen, dass die Zusammensetzungen der Läufe Nr. 1–4 der Erfindung im Allgemeinen deutlich mehr Wasser aufnahmen als ein kommerzielles, Fluorid freisetzendes Material aus einer Paste, Dyract, und entsprechend viel größere Fluoridmengen freisetzen. Ferner zeigen die Werte der inkrementellen Fluoridfreisetzung, dass, obwohl ein Fluoraluminosilikatglas in einer hydrophilen Harzmatrix, verglichen mit Dyract, eine erhöhte Fluoridfreisetzung zeigte, die Zugabe eines Metall-Fluor-Komplexes zu den Zusammensetzungen der Läufe Nr. 1 und 3 die Fluoridfreisetzung wesentlich erhöhte.

BEISPIEL 9

[0099] Durch Mischen der in TABELLE 5 gezeigten Bestandteile wurden Pasten hergestellt. Die angegebene

nen Mengen des polymerisierbaren Bestandteils A1 von BEISPIEL 1, von GDMA und des Bestandteils C wurden mit CPQ in einer Konzentration von 0,42 Teilen pro Hundert und EDMAB in einer Konzentration von 1,65 Teilen pro Hundert innig gemischt. Ein Teil des so erhaltenen Gemisches wurde mit den angegebenen Mengen des Glases von HB 1 + 2% OX-50 von HB2 und des Komplexes von BEISPIEL 3, wie in TABELLE 5 dargestellt, vereinigt. Die Pasten wurden entweder mit der Hand gemischt oder unter Verwendung eines Doppelplaneten-mischers mechanisch gemischt.

[0100] Zur Bestimmung der Druckfestigkeit ("CS") und der entgegengesetzten Zugfestigkeit ("DTS") wurde die Zusammensetzung jeder Lauf-Nr. in ein mit Siliconkautschukstopfen verschlossenes Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm gefüllt und 15 Minuten bei etwa 0,28 MPa axial komprimiert und dann 80 Sekunden mit Licht gehärtet, indem sie zwei gegenüber angeordneten Visilux-Einheiten ausgesetzt wurde. Jede Probe wurde dann unter Verwendung einer Dentacolor-XS-Einheit (Kulzer) 30 Sekunden bestrahlt. Die gehärteten Proben wurden auf einer Diamantsäge zerschnitten, wobei zylindrische Stopfen mit einer Länge von 8 mm zur Messung der CS und mit einer Länge von 2 mm zur Messung der DTS gebildet wurden. Die Stopfen wurden 24 Stunden bei 37°C in destilliertem Wasser gelagert. Die CS- und DTS-Werte für jede Zusammensetzung wurden gemäß der Spezifikation Nr. 9 der ADA ("American Dental Association") beziehungsweise der Spezifikation Nr. 27 der ADA gemessen.

TABELLE 5

Lauf Nr.	Bestandteil A1 Bsp. 1 (g)	GDMA (g)	Bestandteil C Bsp. Menge (g)	Glas von HB1 + 2 % OX-50 von HB2 (g)	Komplex von Bsp. 3 Nr. Menge (g)	CS (MPa)	DTS (MPa)
1	7,15	14,30	4	0,55	76	DI 2	346 44,8
2	7,00	13,90	5	1,1	76	DI 2	367 54,8
3	7,15	14,30	5	0,55	76	DI 2	376 50,1
4	7,15	14,30	6	0,55	76	DI 2	378 55,5
5	7,00	13,90	6	1,10	76	DV 2	288 37,6
6	7,00	13,90	PVP*	1,10	76	DI 2	368 57,7
7	7,00	13,90	PVP	1,10	74	DI 4	341 42,2
8	7,00	13,90	PVP	1,10	72	DI 6	348 43,6
9	7,00	13,90	PVP	1,10	76	DV 2	338 47,6
10	7,00	13,90	PVP	1,10	72	DV 6	336 34,5
11	7,00	13,90	PVP	1,10	72	DI 6	341 52,3
12	7,00	13,90	5	1,10	76	DI 2	373 50,2
13	7,00	14,0	7	0,52	78	DI 4	290 48,3

* Poly-(N-vinylpyrrolidon); International Specialty Products, Wayne, NJ.

[0101] Die CS und DTS der Pastenzusammensetzungen der Läufe Nr. 1–13 wiesen bessere mechanische Eigenschaften als zwei kommerzielle Fluorid freisetzende Materialien, das Glasionomerwiederherstellungsmittel zum Kernaufbau Vitremer™ von 3M™ ("Vitremer", 3M) mit einer CS von 214 MPa und Dyract mit einer CS von 262 MPa, auf.

[0102] Die Wasseraufnahme der Zusammensetzungen der Läufe Nr. 2, 4 und 6 in TABELLE 5 sowie die von Dyract wurden unter Verwendung des Verfahrens, das in dem Wasseraufnahmetest beschrieben wurde, am 5., 12. und 28. Tag gemessen. Die Ergebnisse sind in TABELLE 6 dargestellt.

[0103] Die inkrementelle Fluoridfreisetzung der Zusammensetzungen der Läufe Nr. 1, 2, 6, 9 und 10 sowie die von Dyract und Vitremer wurden unter Verwendung des Verfahrens, das in BEISPIEL 8 beschrieben wurde, am 4., 8., 14., 21. und 27. Tag gemessen. Die Ergebnisse sind in TABELLE 6 dargestellt.

TABELLE 6

Lauf Nr.	Wasseraufnahme in g/100 g der gehärteten Zusammensetzung, gemessen am Tag			inkrementelle F ⁻ -Freisetzung in µg/cm ² , gemessen am Tag					
	5	12	28	4	8	14	21	27	
1	---	---	---	28,3	17,6	30,4	25,3	20,8	
2	1,6	2,03	2,47	17,1	14,2	20,5	20,8	19,3	
4	1,69	2,09	2,56	---	---	---	---	---	
6	1,6	2,17	2,54	19,1	16,5	23,4	18,7	19,5	
9	---	---	---	18,2	15,3	21,2	22,8	20,4	
10	---	---	---	52,1	31,8	48,1	49,1	35,6	
Dyract	0,65	1,05	1,26	8,1	10,7	13,4	13,1	16,9	
Vitremer	---	---	---	53,3	17,6	36,4	27,5	22,1	

[0104] Die Werte in TABELLE 6 zeigen, dass die Zusammensetzungen der Erfindung eine höhere Wasseraufnahme und höhere Fluoridfreisetzung, verglichen mit einem kommerziellen, Fluorid freisetzenden Material aus einer Paste, Dyract, zeigten. Die Geschwindigkeit der Fluoridfreisetzung war mit einem Pulver: Flüssigkeit-Glasionomer auf Wasserbasis, Vitremer, vergleichbar.

BEISPIEL 10

[0105] Durch Mischen von 7,0 g des polymerisierbaren Bestandteils A1 von BEISPIEL 1, 13,9 g GDMA, 1,1 g PVP, 0,095 g CPQ und 0,37 g EDMAB wurden drei Harzgemische hergestellt, wobei ein homogenes Gemisch bereitgestellt wurde. Unter Zugabe von 74 g einer Mischung aus dem Glas von HB 1, 2% OX-50 von HB2 und 4,0 g des bezeichneten Komplexes aus TABELLE 2 zu jedem Gemisch wurden dann Pasten gemischt. Alle drei so erhaltenen Pasten waren bei Raumtemperatur stabil, während unter Verwendung von unbehandeltem Zinkfluorid hergestellte Kontrollpasten beim Stehenlassen eine wesentliche Eindickung zeigten und nach 24 Stunden bröckelig wurden.

[0106] Unter Verwendung des in BEISPIEL 8 beschriebenen Verfahrens wurde die inkrementelle Fluoridfreisetzung der Zusammensetzungen der Läufe Nr. 1–3 gemessen und mit der von Dyract und Vitremer verglichen. Die Ergebnisse sind in TABELLE 7 dargestellt.

TABELLE 7

LaufNr.	Komplex aus Tabelle 2	inkrementelle F ⁻ -Freisetzung in µg/cm ² , gemessen am Tag								
		1	2	3	4	5	6	7	14	21
1	DII	79,53	28,20	32,53	18,08	17,35	14,46	8,68	35,43	20,24
2	DI	79,53	20,24	21,69	13,01	9,40	10,12	7,23	27,83	17,21
3	DVII	79,53	36,15	26,75	20,24	16,63	15,91	10,85	44,54	22,27
Dyract	---	7,95	1,95	2,02	1,37	2,46	1,45	1,45	4,55	3,54
Vitremer	---	65,07	16,63	13,01	10,12	8,68	6,51	5,06	27,83	16,70

[0107] Die Ergebnisse der inkrementellen Fluoridfreisetzung in TABELLE 7 zeigen, dass die Pastenzusammensetzungen der Endung, die eine hydrophile Matrix enthalten, eine viel höhere Fluoridfreisetzung als ein kommerzielles Fluorid freisetzendes Material aus einer Paste, Dyract, zeigten. Die Menge des freigesetzten Fluorids war mit einem Pulver: Flüssigkeit-Glasionomer auf Wasserbasis, Vitremer, vergleichbar.

BEISPIEL 11

[0108] Durch Mischen von 7,35 g des polymerisierbaren Bestandteils A1 von BEISPIEL 1, 14,65 g GDMA, 0,095 g CPQ und 0,37 g EDMAB wurden vier Harzgemische hergestellt, wobei ein homogenes Gemisch bereitgestellt wurde. Unter Zugabe des Füllstofftyps und der Füllstoffmenge und von 2,0 g des Komplexes DI aus TABELLE 2 oder keines zu jedem Gemisch, wie in TABELLE 8 dargestellt, wurden dann Pasten gemischt.

[0109] Die kumulative Fluoridfreisetzung wurde an Scheiben der Zusammensetzung gemessen, die, wie für den Wasseraufnahmetest beschrieben, hergestellt und gehärtet wurden. Jede Scheibe wurde in ein Gefäß mit Phosphatpuffer gelegt, der durch Mischen von 0,7 g KH₂PO₄ und 0,71 g Na₂HPO₄ in 1 Liter entionisiertem Wasser hergestellt wurde, wobei eine 0,01 M Lösung mit einem pH-Wert von 6,8–7,0 bei 37°C bereitgestellt wurde.

DE 696 28 455 T2 2004.05.06

[0110] Eine kalibrierte, Fluorid selektive Elektrode, wie für die inkrementelle Fluoridfreisetzung in BEISPIEL 8 beschrieben, wurde an den in TABELLE 8 bezeichneten Tagen in die Pufferlösung, welche die Scheibe enthielt, eingesetzt, und die ppm an F⁻ wurden aufgezeichnet. Die Mikrogramm an F⁻ pro cm² der gehärteten Scheibe wurden dann berechnet, und diese Werte wurden als Funktion der Lagerzeit in dem Puffer angegeben. Die Werte der Fluoridfreisetzung für 3 Proben von jeder Zusammensetzung wurden gemessen, und der Mittelwert wurde in TABELLE 8 angegeben. Die Zusammensetzung des Laufes Nr. 4 zeigte keine messbare Fluoridfreisetzung.

TABELLE 8

Lauf Nr.	Typ	Füllstoff Menge (g)	Komplex DI Bsp. 3 (g)	kumulative F ⁻ -Freisetzung in µg/cm ² , gemessen am Tag		
				0	7	24
1	Glas von HB1 + 2 % OX-50 von HB2	78	0	1	30	45
2	Glas von HB1 + 2 % OX-50 von HB2	76	2	2	45	95
3	HERSTELLUNGSBEISPIEL 3	76	2	1	20	35
4	HERSTELLUNGSBEISPIEL 3	78	0	---	---	---

[0111] Die Werte in TABELLE 8 zeigen, dass das Einbringen eines Fluorkomplexes die Fluoridfreisetzung der Zusammensetzungen der Läufe Nr. 2 und 3 erhöhte. Diese Wirkung wurde sogar gezeigt, wenn kein anderer sährereaktiver Füllstoff in das System eingebracht wurde. Somit enthielt sowohl der Lauf Nr. 3 als auch 4 einen nicht-sährereaktiven Füllstoff, jedoch zeigte nur der Lauf Nr. 3, der ein Fluorkomplexsalz enthielt, eine annehmbare Fluoridfreisetzung.

BEISPIEL 12

[0112] Durch Mischen von 219 g des polymerisierbaren Bestandteils A1 von BEISPIEL 1, 400 g GDMA, 30 g PVP, 11 g EDMAB und 2,8 g CPQ wurde eine Stammflüssigkeit hergestellt. Unter Verwendung von 12,6 g der Stammflüssigkeit, 43,8 g des Glases von HB 1, 1,2 g OX-50 von HB2 und 2,4 g des Komplexes von BEISPIEL 3, der in TABELLE 9 identifiziert wurde, wurden dann sechs Pasten formuliert. Die CS und DTS der Zusammensetzungen wurden gemäß dem in BEISPIEL 9 ausführlich beschriebenen Verfahren gemessen.

TABELLE 9

Lauf Nr.	Komplex von Bsp. 3	CS (MPa)	DTS (MPa)
1	DI	324	53,8
2	DIII	324	51,7
3	DIV	331	51,0
4	DVII	310	53,1
5	DVIII	303	48,3
6	DIX	317	55,2

[0113] Die Werte in TABELLE 9 zeigen, dass Zusammensetzungen aus einer Paste, die eine Matrix aus einem hydrophilen Harz und Zinkfluorkomplexe enthielten, gehärtete Proben bereitstellten, die ausgezeichnete mechanische Eigenschaften zeigten.

BEISPIEL 13

[0114] Unter Verwendung von 12,4 g der Stammflüssigkeit von BEISPIEL 12, 43,8 des Glases von HB1, 1,2 g OX-50 von HB2 und 2,4 g des Aluminiumfluorkomplexes oder des Zirconiumfluorkomplexes von BEISPIEL 3 wurden zwei Pasten formuliert. Eine dritte Paste wurde, wie für die ersten zwei Pasten beschrieben, formuliert, außer dass 12,6 g der Stammflüssigkeit von BEISPIEL 12 verwendet wurden, und der Fluorkomplex DXII war. Die CS und DTS wurden gemäß dem in BEISPIEL 9 beschriebenen Verfahren gemessen, und die inkrementelle Fluoridfreisetzung wurde gemäß dem in BEISPIEL 8 ausführlich beschriebenen Verfahren gemessen.

TABELLE 10

Lauf Nr.	Komplex von Bsp. 3	CS (MPa)	DTS (MPa)	inkrementelle F ⁻ -Freisetzung in µg/cm ² , gemessen am Tag 1	7
1	DX	304	52,2	24,5	4,8
2	DXI	312	51,7	44,8	14,2
3	DXII	345	50,3	88,9	13,1

[0115] Die Werte in TABELLE 10 zeigen zusätzliche Beispiele von Pasten, die eine hydrophile Matrix und verschiedene Metall-Fluor-Komplexe enthalten. Diese Pasten zeigten ausgezeichnete mechanische Eigenschaften sowie eine sehr hohe Fluoridfreisetzung.

BEISPIEL 14

[0116] Durch Lösen von 40 GDMA, 3 g PVP, 1,1 g Benzoylperoxid und 0,088 g BHT wurde eine Stammlösung hergestellt. 8,4 g der Stammlösung wurden dann mit 4,2 g des polymerisierbaren Bestandteils A1 von BEISPIEL 1 vereinigt. Die so erhaltene homogene Flüssigkeit wurde mit 43,8 g des Glases von HB1, 1,2 g OX-50 von HB2 und 2,4 g des Komplexes D1 von BEISPIEL 3 vereinigt, wobei eine Paste "A" bereitgestellt wurde.

[0117] Durch Vereinigen von 43,8 g des Glases von HB1, 1,2 g OX-50 von HB2 und 2,4 g des Komplexes D1 von BEISPIEL 3 mit 12,6 g der Bestandteile, die nachstehend in TABELLE 11 dargestellt sind, wurden drei Formulierungen der Paste "B" hergestellt.

TABELLE 11

Paste B, flüssige Bestandteile	Paste B1 (g)	Paste B2 (g)	Paste B3 (g)
CD-541 ¹	47,5	---	---
PEG ₆₀₀ DMA ²	---	23,7	---
UDMA ³	---	23,7	35
PVP	2,5	2,5	2,5
HEMA ⁴	10	10	12,5
DMAPE ⁵	1,5	1,5	1,5

¹ Sartomer, Exton, PA

² Polyethylenglycol-600-dimethacrylat (Sartomer)

³ Urethandimethacrylat (Rohm Tech, Inc., Malden, MA)

⁴ 2-Hydroxyethylmethacrylat

⁵ 4-(Dimethylamino)phenethanol

[0118] Durch Vereinigen von vier Teilen der Paste A mit einem Teil der Paste B1, B2 beziehungsweise B3 wurden Zusammensetzungen hergestellt. Die Abbindezeit wurde gemäß der ISO-Spezifikation 9917 gemessen, und die CS und DTS wurden gemäß dem in BEISPIEL 9 beschriebenen Verfahren gemessen.

TABELLE 12

Lauf Nr.	Paste B	Abbindezeit (min:sec)	CS (MPa)	DTS (MPa)
1	B1	4:00	310	44,8
2	B2	3:30	303	37,9
3	B3	2:30	255	27,6

[0119] Die Werte in TABELLE 12 veranschaulichen Zusammensetzungen aus zwei Pasten, die eine Matrix aus einem hydrophilen Harz und einen Fluorkomplex enthalten, die beim Mischen härteten, wobei sich Materialien ergaben, die gute physikalische Eigenschaften und Abbindezeiten, die klinisch annnehmbar waren, zeigten.

Patentansprüche

1. Dentalzusammensetzung, welche

- a) einen polymerisierbaren Bestandteil,
- b) ein Fluorid freisetzendes Material,
- c) einen oligomeren oder polymeren hydrophilen Bestandteil,
- d) einen Polymerisationsinitiator,
- e) einen saueren Bestandteil

umfasst, wobei die Dentalzusammensetzung im Wesentlichen frei von zugesetztem Wasser ist und die Zusammensetzung einen Wasseraufnahmewert von mindestens etwa 1,5 g Wasser pro 100 g Zusammensetzung in 2 Wochen aufweist, bestimmt durch den Wasseraufnahmetest gemäß der Beschreibung.

2. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der polymerisierbare Bestandteil und der hydrophile Bestandteil in einer einzigen Verbindung bereitgestellt werden.

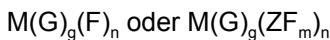
3. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der polymerisierbare Bestandteil und der saure Bestandteil in einer einzigen Verbindung bereitgestellt werden.

4. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der hydrophile Bestandteil und der saure Bestandteil in einer einzigen Verbindung bereitgestellt werden.

5. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der polymerisierbare Bestandteil ein radikalisch polymerisierbares Material ist.

6. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der polymerisierbare Bestandteil ein Molekulargewicht zwischen etwa 100 und 5000 aufweist.

7. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Fluorid freisetzende Material einen Metallkomplex umfasst, welcher durch die Formel



wiedergegeben wird,

wobei M ein Element bedeutet, das eine kationische Spezies bilden kann und eine Valenz von 2 oder mehr aufweist,

G eine organische chelatbildende Einheit, die mit dem Element M einen Komplex bilden kann,

Z Wasserstoff, Bor, Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Antimon, Arsen ist,

F ein Fluoratom ist,

g, m und n mindestens 1 sind.

8. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 7, wobei M ausgewählt ist aus Ca^{+2} , Mg^{+2} , SR^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} , Zr^{+4} , Sn^{+2} , Yb^{+3} , Y^{+3} und Sn^{+4} .

9. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 7, wobei M Zn^{+2} ist.

10. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der hydrophile Bestandteil aus Monomeren oder Polymeren ausgewählt ist, die Funktionalitäten umfassen, welche ausgewählt sind aus Pyrrolidon-, Sulfonat(SO_3^-)-, Sulfon(SO_2^-)-, N-Oxysuccinimid-, N-Vinylacetamid- und Acrylamidfunktionalitäten.

11. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der hydrophile Bestandteil ausgewählt ist aus Polyalkylenoxiden, Polyethern, Polyethyleniminen, Polyacrylamiden, Polymethacrylamiden, Polyvinylalkohol, verseiftem Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylloxazolidon, Polymeren mit N-Oxysuccinimidoresten, ionischen oder ionisierbaren Polymeren und Copolymeren, die Polyacrylsäure enthalten, Polymethacrylsäure in nicht-ionisierten, teilweise neutralisierten oder vollständig neutralisierten Formen, Polyethylenimin und dessen Salze, Polyethylensulfonsäure und Polyarylsulfonsäuren in nicht-ionisierter, teilweise neutralisierter oder vollständig neutralisierter Form und Polyphosphor- und -phosphonsäuren in nicht-ionisierter, teilweise neutralisierter oder vollständig neutralisierter Form.

12. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der hydrophile Bestandteil ausgewählt ist aus Polyoxymethylen, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid und Polyvinylmethylether.

13. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der saure Bestandteil ausgewählt ist aus Monomeren, Oligomeren oder Polymeren mit einem Molekulargewicht von weniger als 10 000, welche mindestens eine aus Oxysäuren oder Thioxysäuren von B, C, N, S, P ausgewählte saure Gruppe enthalten.

14. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 13, wobei der saure Bestandteil eine Verbindung ist, die eine Säure von C oder P ist.

15. Dentalzusammensetzung-gemäß Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung

a) einen polymerisierbaren Bestandteil, welcher eine durch die Struktur $(P)_p-(Q_q)-(R)_r$ - definierte saure Funktionalität enthält,

wobei P = Grundgerüst mit saurerer Funktionalität,

Q = Grundgerüst mit einer polymerisierbaren Funktionalität

R = Grundgerüst einer nicht reaktiven Modifiziereinheit,

p ≥ 1, q > 1 und r = 0 oder mehr;

b) ein Fluorid freisetzendes Material,

c) einen hydrophilen Bestandteil,

d) einen Polymerisationsinitiator,

umfasst, wobei die Dentalzusammensetzung im Wesentlichen frei von zugesetztem Wasser ist und die Zusammensetzung einen Wasseraufnahmewert von mindestens etwa 1,5 g Wasser pro 100 g Zusammensetzung in 2 Wochen aufweist.

16. Dentalzusammensetzung gemäß Anspruch 1, welche zusätzlich einen reaktiven Füllstoff umfasst.

17. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 1, welche zusätzlich einen nicht reaktiven Füllstoff umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen