



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: A 61 K

6/00

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) **PATENTSCHRIFT** A5

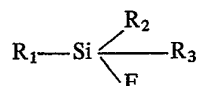
(11)

**625 120**

|                                    |                       |                 |                                             |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------------------------|
| (21) Gesuchsnummer:                | 3557/75               | (73) Inhaber:   | Etablissement Dentaire Ivoclar, Schaan (LI) |
| (22) Anmeldungsdatum:              | 20.03.1975            |                 |                                             |
| (30) Priorität(en):                | 11.04.1974 DE 2417940 | (72) Erfinder:  | Peter Wollwaage, Mauren (LI)                |
| (24) Patent erteilt:               | 15.09.1981            |                 |                                             |
| (45) Patentschrift veröffentlicht: | 15.09.1981            | (74) Vertreter: | Hartmut Keller, Bern                        |

**(54) Fluorverbindungen enthaltende Werkstoffe für Dentalzwecke.**

(57) Monomere, oligomere und/oder polymere Substanzen oder Substanzgemische enthalten mindestens ein wasserunlösliches Fluorsilan der Formel



R<sub>1</sub> stellt einen aliphatischen, alicyclischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest mit 5 - 12 C-Atomen dar, welcher letzterer über ein C-Atom an das Si-Atom gebunden ist oder einen höchstens 12 C-Atome aufweisenden Rest, der gegebenenfalls durch niedere Alkylgruppen oder eine Vinylgruppe am Kern substituiertes Benzyl oder Styryl oder Cyclohexylalkyl ist, wobei im Cyclohexylalkylrest der Alkylrest 2 - 5 C-Atome enthält und der Cyclohexylrest durch eine oder zwei Hydroxylgruppen und/oder niedere Alkoxygruppen oder durch ein Epoxidsauerstoffatom substituiert ist.

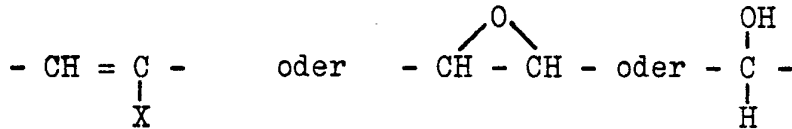
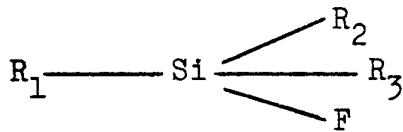
R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> bedeuten je entweder

- Fluor oder
- eine Hydroxyl- oder Alkoxygruppe oder
- einen R<sub>1</sub> entsprechenden Rest.

Die Substanzen werden für Dentalzwecke, z.B. für Prothesen, Kunststoffzähne, Kronen- und Brückenmaterialien usw. verwendet. Sie haben die für Dentalzwecke erforderlichen guten physikalischen Eigenschaften, wie Abriebfestigkeit usw., und üben durch stetige Abspaltung von Fluorionen eine dauernde kariostatische Wirkung auf den Zahnschmelz aus.

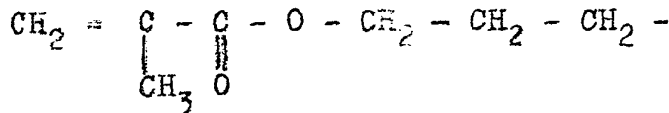
## PATENTANSPRÜCHE

1. Werkstoffe für Dentalzwecke auf der Basis von monomeren, oligomeren und/oder polymeren Substanzen oder Substanzgemischen in Kombination mit Fluorverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Fluorverbindung mindestens ein wasserunlösliches Fluorsilan der Formel



worin X Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt, enthält.

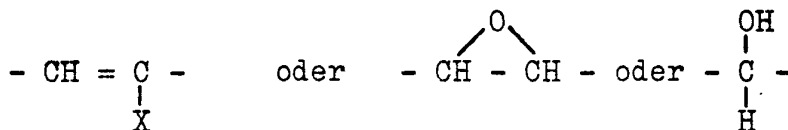
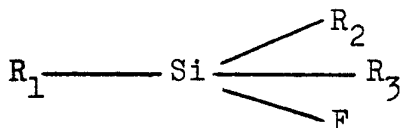
3. Werkstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>1</sub> im Fluorsilan einen gegebenenfalls durch niedere Alkylgruppen oder eine Vinylgruppe am Kern substituierten Phenylrest oder einen durch Acryl- oder Methacryl-



darstellt.

5. Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ihr Fluorsilan-Gehalt 1,0 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% beträgt.

6. Werkstoffe für Dentalzwecke auf der Basis von monomeren und/oder polymeren Substanzen oder Substanzgemischen in Kombination mit Fluorverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Fluorverbindung mindestens ein wasserunlösliches Fluorsilan der Formel

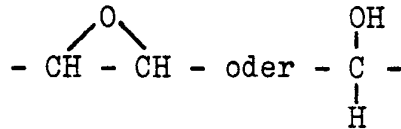


worin X Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt, enthält.

8. Werkstoffe nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>1</sub> im Fluorsilan einen β-Cyclohexyl-äthylrest darstellt, worin der Cyclohexylrest in den Stellungen 3 und 4 durch zwei Hydroxylgruppen, eine Hydroxylgruppe und eine niedere Alk-

enthalten, worin R<sub>1</sub> einen aliphatischen, alicyclischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, welcher letzterer über ein C-Atom an das Si-Atom gebunden ist, und R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>, die gleich oder voneinander verschieden sein können,

Fluor, eine Hydroxylgruppe oder Alkoxygruppen, worin die Alkylgruppen 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten, oder einen Rest wie unter R<sub>1</sub> definiert, darstellen.  
2. Werkstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R<sub>1</sub> im Fluorsilan mindestens eine der Gruppen



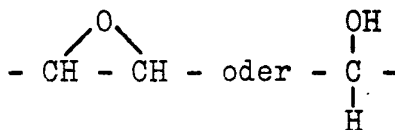
säure veresterten Hydroxyalkylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt.

4. Werkstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>1</sub> im Fluorsilan die Gruppe

enthalten, worin R<sub>1</sub> einen höchstens 12 C-Atome aufweisenden Rest darstellt, der gegebenenfalls durch niedere Alkylgruppen oder eine Vinylgruppe am Kern substituiertes Benzyl oder Styryl oder Cyclohexylalkyl ist, wobei im Cyclohexylalkylrest der Alkylrest 2 bis 5 Kohlenstoffatome enthält und der Cyclohexylrest durch eine oder zwei Hydroxylgruppen und/oder niedere Alkoxygruppen oder durch ein Epoxydsauerstoffatom substituiert ist, und R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub>, die gleich oder voneinander verschieden sein können,

Fluor, eine Hydroxylgruppe oder Alkoxygruppen, worin die Alkylgruppen 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten, oder einen Rest wie unter R<sub>1</sub> definiert, darstellen.

7. Werkstoffe nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R<sub>1</sub> im Fluorsilan mindestens eine der Gruppen



oxygruppe oder durch ein Epoxydsauerstoffatom substituiert ist.

9. Werkstoffe nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ihr Fluorsilan-Gehalt 1,0 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% beträgt.

Die Zahnkaries gehört heute zu den häufigsten Erkrankungen, insbesondere bei den Industrienationen. Sie hängt bekanntermaßen ursächlich mit dem hohen Zuckerverbrauch bzw. Verbrauch von zuckerhaltigen Nahrungsmitteln zusammen.

Durch die intensive Forschung in neuerer Zeit ist die Entstehung der Karies weitgehend geklärt. Die Bildung demineralisierter Zonen in Schmelz und Dentin, den Zahnhartgeweben,

hängt eng zusammen mit der Entstehung und der Anwesenheit der leimartigen, zähhaftenden Zahnbeläge, den Plaques. Diese entstehen durch Einwirkung von Mikroorganismen, hauptsächlich auf Saccharose, Bildung von Glucose und Wiederaufbau zu Dextranen. Die Plaque bildet einen idealen Nährboden für Streptokokken, die Glukose zu aliphatischen Säuren wie Milchsäure, Essigsäure usw. abbauen.

Durch den Säureangriff werden die Zahnhartsubstanzen

demineralisiert, so dass Defekte entstehen, die nur durch Ausbohren des kariösen Dentins und Füllen der Kavität mit geeigneten Materialien, z.B. Amalgam, Zahnzemente u. a., behoben werden können.

Die Häufigkeit von Kariesdefekten hängt ausserdem stark von der Mundhygiene ab. Die Forschungen ergaben, dass weiterhin der Fluorgehalt des Zahnschmelzes eine wesentliche Rolle spielt und dass durch den Einbau von Fluorionen in das Gitter des Hydroxylapatits unter Bildung von Fluorapatit eine sogenannte Schmelzhärtung möglich und damit eine bessere Resistenz gegen den Angriff von Säuren gegeben ist.

Auf diese Weise ist eine Reduktion der Kariesanfälligkeit möglich. Man hat ihr Rechnung getragen durch Fluoridierung von Trinkwasser, Verwendung von Fluorverbindungen in Zahnpasten, Mundwässern u. dgl. Von zahlreichen vorgeschlagenen Fluorverbindungen werden bevorzugt Alkalifluoride, Zinnfluoride, Natrium-Fluormonophosphat sowie organische Fluorverbindungen, insbesondere Aminfluoride.

Neben der allgemeinen Karies spielt die Grübchen- und Fissurenkaries auf den Kauflächen der Molaren eine wichtige Rolle. Hier hat man versucht, prophylaktisch zu wirken durch Verwendung von fluorhaltigen Lacken oder auch durch Versiegelung der Fissuren.

Die verwendeten Fluoride sind wasserlöslich und werden in gelöster Form (Zahnpasta, Mundwasser, Lacke) auf den Zahnschmelz aufgebracht. Der Nachteil dieser wasserlöslichen Fluorverbindungen ist, dass sie von der Speichelflüssigkeit der Mundhöhle relativ schnell verdünnt und weitgehend wieder weggespült werden, so dass der Einbau der Fluorionen in den Zahnschmelz immer wieder unterbrochen wird.

Man hat bereits versucht, die frische Fluoridschicht mit einem haftesten Lack abzudecken, der so lange auf der Zahnoberfläche bleibt, bis das Fluor stabil in die Gitterstruktur des Zahnschmelzes eingebaut worden ist. Weiterhin hat man versucht, wasserlösliche Fluoride in Kunststoffe (Prothesen, künstliche Zähne, Kronen- und Brückenmaterialien, Füllungs- und Versiegelungsmaterialien) einzubauen, um so ein Reservoir von Fluorionen zur Verfügung zu haben, welches die natürlichen Zähne über einen längeren Zeitraum mit der notwendigen Dosis an Fluor versorgt.

Bei dieser Anwendungsform zeigen aber die wasserlöslichen Fluoride grosse Nachteile. Baut man sie in Kunststoffe ein, so verlieren diese sehr schnell ihre guten Festigkeitseigenschaften, d.h. sie werden von der Speichelflüssigkeit aufgeweicht und die Biege- und Druckfestigkeitswerte sinken schnell. Das gleiche gilt für Lacke, die schon kurz nach ihrer Applikation angegriffen, zerstört und weggespült werden. Ausserdem ist die Verteilung der salzartigen Fluoride in dem hydrophoben Kunststoff bzw. Lack unregelmässig, da sie nicht gelöst, sondern nur dispergiert sind. Dadurch erfolgt die Ab-

gabe der Fluorionen nur an vielen kleinen Punkten der Zahnoberfläche und nicht an einer homogenen Schicht. Es wurde auch nachgewiesen, dass die Fluorionen nur aus stark wasser-durchlässigen und damit instabilen Kunststoffen oder Lackfilmen an die darunter liegende Schmelzoberfläche abgegeben werden, während dagegen wasserundurchlässige Kunststoffe, die naturgemäss viel besser auf dem Zahnschmelz haften, die Wirkung der in sie eingebauten Fluoride gänzlich verhindern.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, Fluorverbindungen enthaltende Werkstoffe für Dentalzwecke zur Verfügung zu stellen, in denen die Fluorverbindungen homogen verteilt sind und durch stetige Abspaltung von Fluorionen eine dauernde kariostatische Wirkung auf den Zahnschmelz ausüben.

Ferner sollen die Dentalwerkstoffe für Prothesen, Kunststoffzähne, Kronen und Brücken, für Füllungs- und Versiegelungsmaterialien und Zahnlacke, durch den Gehalt der Fluorverbindungen ihre guten physikalischen Eigenschaften, wie überlegene Abriebfestigkeit, geringe Wasseraufnahme, kleine Volumenänderung und grosse Transparenz, nicht verlieren.

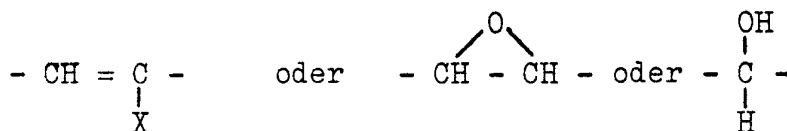
Gegenstand der Erfindung sind Werkstoffe für Dentalzwecke auf der Basis von monomeren, oligomeren und/oder polymeren Substanzen oder Substanzgemischen in Kombination mit Fluorverbindungen, die gemäss dem Anspruch 1 bzw. 6 gekennzeichnet sind.

Der Rest  $R_1$  in den Fluorsilanen stellt eine organophile Gruppe dar, durch die in erster Linie die Verträglichkeit mit den monomeren, oligomeren und/oder polymeren Substanzen und damit eine homogene Verteilung der Fluorsilane in den Werkstoffen bedingt wird.

Als Werkstoffe für Dentalzwecke in polymerer Form kommen beispielsweise Prothesen-, Kronen- und Brückenmaterialien sowie Materialien für Kunststoffzähne in Frage. Die polymeren Substanzen können in Lösungsmitteln gelöst vorliegen z.B. für Versiegelungsmaterialien und Zahnlacke. Als Lösungsmittel für die polymere Substanz kann auch eine monomere oder oligomere polymerisierbare Substanz verwendet werden, wobei man beispielsweise Zahnlacke erhält, wenn die monomere oder oligomere Substanz im Überschuss vorliegt, während man z.B. pastenförmige Füllungsmaterialien oder Ausgangsmaterialien für Zähne, Kronen, Brücken oder Zahnprothesen erhält, wenn die polymere Substanz in einem höheren Anteil vorliegt. Als Versiegelungsmaterialien und Zahnlacke können die monomeren und/oder oligomeren Substanzen auch ohne Zusatz einer polymeren Substanz, gegebenenfalls unter Zusatz eines Lösungsmittels, verwendet werden.

Monomere, oligomere und/oder polymere Dentalwerkstoffe sind an sich bekannt.

Vorzugsweise enthält der Rest  $R_1$  im Fluorsilan mindestens eine der Gruppen



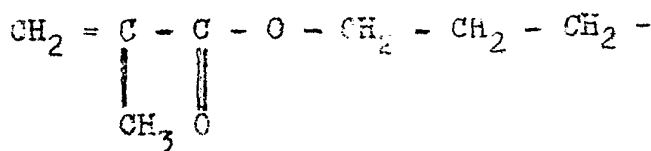
worin X Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt.

Mit Hilfe dieser Gruppen können die Fluorsilane bei der Verwendung der Dentalwerkstoffe auf chemischem Weg in das gewünschte Produkt eingebaut werden, z.B. können sie als Comonomere mit den monomeren und/oder oligomeren Substanzen oder als Pfropfmonomere mit den polymeren Substanzen eingesetzt werden, so dass homogene Mischpolymerisate bzw. Pfropfmischpolymerisate erhalten werden.

Insbesondere kann  $R_1$  im Fluorsilan einen gegebenenfalls durch niedere Alkylgruppen oder eine Vinylgruppe am Kern

substituierten Phenyl- oder Benzylrest, einen Styrylrest, einen durch Acryl- oder Methacrylsäure veresterten Hydroxyalkylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Cyclohexylalkylrest, worin der Alkylrest 2 bis 5 Kohlenstoffatome enthält und der Cyclohexylrest durch eine oder zwei Hydroxylgruppen und/oder niedere Alkoxygruppen oder durch ein Epoxydsauerstoffatom substituiert ist, darstellen.

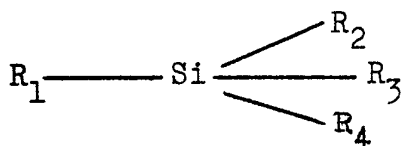
Besonders bevorzugte Dentalwerkstoffe sind solche, in denen  $R_1$  im Fluorsilan die Gruppe



oder einen  $\beta$ -Cyclohexyl-äthylrest darstellt, worin der Cyclohexylrest in den Stellungen 3 und 4 durch zwei Hydroxylgruppen, eine Hydroxylgruppe und eine niedere Alkoxygruppe oder durch ein Epoxydsauerstoffatom substituiert ist.

Der Fluorsilan-Gehalt der Werkstoffe gemäss der Erfindung beträgt im allgemeinen etwa 1 bis 20, vorzugsweise etwa 2 bis 10 Gew.-%.

Die Fluorsilane können dadurch hergestellt werden, dass man in einem Silan der Formel



worin  $\text{R}_1$  die vorstehend angegebene Bedeutung hat und  $\text{R}_2$  bis  $\text{R}_4$ , die gleich oder voneinander verschieden sein können, Hydroxylgruppen oder Alkoxygruppen (worin die Alkylgruppen 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten) darstellen, mindestens einen der Reste  $\text{R}_2$  bis  $\text{R}_4$  durch Umsetzung mit Fluorwasserstoffsäure gegen Fluor austauscht.

Die Herstellung der Fluorsilane kann z.B. durch Umsetzung von Methacryloxypropyltrimethoxysilan mit Fluorwasserstoffsäure erfolgen. Das Silan wird zweckmässig mit einem Alkohol verdünnt und in einem gegenüber Fluorwasserstoffsäure beständigen Reaktionsgefäss, das zweckmässig aus Kunststoff besteht, unter Rühren mit der Fluorwasserstoffsäure umgesetzt. Hierbei tritt eine exotherme Reaktion ein. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird noch eine gewisse Zeit weitergerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand getrocknet. Bei Verwendung des vorstehend angegebenen Ausgangsmaterials erhält man Oxypropylmethacryl-difluorhydroxysilan als dünnflüssigen Rückstand.

Die Fluorsilane obiger Formel sind im Gegensatz zu den sonst gebräuchlichen Fluorverbindungen zur Kariesbekämpfung in Wasser unlöslich. Dagegen lösen sie sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Trichloräthylen, Alkohol und monomerem Methacrylat.

Fluorhaltige Kunststoffe können z.B. dadurch erhalten werden, dass ein erfindungsgemässer Werkstoff, enthaltend Fluorsilane gelöst in monomerem Methacrylat, nach dem bekannten Teigverfahren mit peroxydhaltigem Polymethacrylat in eine plastische Masse übergeführt wird, welche in einer Gipsform nach der Heisspresstechnik zu einem Prüfkörper bei erhöhten Temperaturen, z.B. um etwa 100 °C, polymerisiert.

Ein auf diese Weise erhaltener Prüfkörper zeigt auch nach mehrmonatiger Lagerung in Wasser eine gute Biege-, Zug- und Druckfestigkeit. Im Vergleich dazu zeigen Prüfkörper mit Zusätzen von wasserlöslichen Natriumfluoriden bei der Festigkeitsprüfung nach der Lagerung in Wasser weit schlechtere Ergebnisse; ausserdem zeigen die Prüfkörper eine starke Weissfärbung.

Die mit den erfindungsgemässen Werkstoffen erhaltenen Prüfkörper zeigen neben ihren guten mechanischen Festigkeitseigenschaften auch gute Ergebnisse bei der Abgabe von Fluor. Der aus ihnen durch Hydrolyse langsam entstehende Fluorwasserstoff diffundiert sehr leicht durch den wasserundurchlässigen Kunststoff und kann so an den Zahnschmelz ununterbrochen die zur Festigung benötigten Fluoridionen abge-

ben. Die Fluorsilane obiger Formel sind deshalb als Zusätze zu Prothesenmaterialien, Kronen- und Brückenmaterialien und Materialien für Kunststoffzähne sehr gut geeignet.

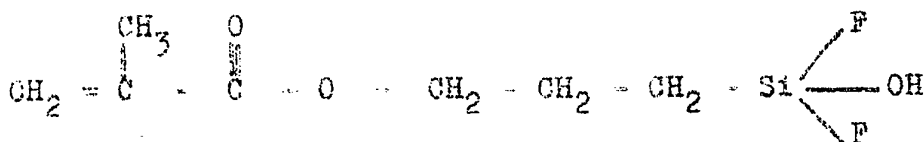
Auf ähnliche Weise können fluorhaltige Dentallacke, bestehend aus einer flüssigen Komponente A und einer festen Komponente B, hergestellt werden. Üblicherweise besteht ein Lack für Fissurenversiegelung aus 80 bis 40% einer flüssigen Phase, die z.B. aus monomeren Methacrylat, den difunktionellen Estern der Acryl- bzw. Methacrylsäure mit Äthylenglykol und einem Initiator, z.B. Dimethyl-p-toluidin, zusammengesetzt ist, während die feste Phase 20 bis 60% Polymethacrylat und einen für die Kaltpolymerisation üblichen Katalysator, z.B. Benzoylperoxyd, enthält. Ersetzt man die bekannten organischen bzw. anorganischen wasserlöslichen Fluorverbindungen, wie Natriumfluorid usw., durch die wasserunlöslichen Fluorsilane obiger Formel, z.B. durch Oxypropylmethacryl-difluorhydroxysilan, so erhält man ein erfindungsgemässes Material zur Versiegelung von Fissuren, welches auf den Zähnen fest haftet, sich als unempfindlich gegen Auflösungserscheinungen durch den Speichel der Mundhöhle erweist, den Anforderungen bezüglich guter Abrasionsfestigkeit entspricht und ausserdem noch den für die Kariesbekämpfung gewünschten Effekt zeigt, Fluorionen über längere Zeit gleichmässig an den Zahnschmelz abzugeben. Diese über längere Zeit gleichmässige Abgabe von Fluor verhindert die Demineralisierung und ermöglicht die Remineralisierung des Zahnschmelzes, wodurch die Fluorsilane obiger Formel sehr gut als Mittel zur prophylaktischen Behandlung von Karies geeignet sind.

Die erfindungsgemässen, Fluorsilane enthaltenden Werkstoffe eignen sich für Füllungsmaterialien. Diese werden heute meist als Zweikomponentensystem hergestellt. Bevorzugt wird eine Grundpaste aus 15 bis 20% eines organischen Bindemittels, z.B. das aus der US-PS 3 060 112 bekannte langkettige Oligomer auf der Basis von Bisphenol-A und Glycidylmethacrylat (nachstehend als Bis-GMA bezeichnet), 10 bis 5% eines üblichen difunktionellen Vernetzers, z.B. Triäthylenglykol-dimethacrylat, 5 bis 2% freie Methacrylsäure zur Erzielung einer grösseren Reaktionsgeschwindigkeit, 10 bis 3% eines Fluorsilans und 60 bis 70% feinteiliges Siliciumdioxid. Die Pastenkomponente A enthält einen Peroxid-Katalysator, z.B. Benzoylperoxyd, und die Pastenkomponente B als Initiator ein tertiäres Amin, z.B. Dimethyl-p-toluidin. Man erhält so ein ausgezeichnetes Füllungsmaterial, das durch den Zusatz des Fluorsilans seine guten mechanischen Eigenschaften behält und an seine Umgebung Fluoridionen in geeigneter Anzahl kontinuierlich abgibt. Man erzielt dabei jenen kariostatischen Effekt, der erwiesenermassen die Bildung von Karies entscheidend verringert.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

#### Beispiel 1

100 g handelsübliches Methacryloxypropyltrimethoxysilan werden in einem Polypropylengefäss mit Isopropanol 1:1 verdünnt, und in diese Lösung werden langsam 50 g 40%ige Fluorwasserstoffsäure eingeführt. Die Reaktion ist exotherm. Nach Abkühlung der Mischung wird in einem Drehverdampfer (Rotavapor) bei 60 °C eingedampft. Die dabei entstandene dünnflüssige, polymerisierbare Fluorsilanverbindung Oxypropylmethacryl-difluorhydroxysilan hat folgende Formel:



Diese Substanz ist wasserunlöslich, jedoch löslich in organischen Lösungsmitteln und ausserdem leicht polymerisierbar.

10 10 g der oben erhaltenen Fluorsilanverbindung werden einer Mischung aus 35 g monomerem Methymethacrylat und 65 g peroxydhaltigem Polymethymethacrylat zugesetzt. Die erfindungsgemässe Mischung wird nach dem Teigverfahren in einer Kuvette nach der Heisspresstechnik für Prothesenmaterialien bei 100 °C polymerisiert. In gleicher Weise wird eine Monomer-Polymermischung polymerisiert, der vorher 5 % feinpulverisiertes Natriumfluorid zugesetzt worden sind. Ferner wird eine Mischung ohne Zusatz polymerisiert.

Die erhaltenen Kunststoffe werden zu Prüfkörpern zersägt, an denen die üblichen mechanischen Festigkeitsprüfungen vor und nach Wasserlagerung gemacht werden. Die Prüfkörper, welche Natriumfluorid enthalten, sind weiss-opak, während diejenigen mit Fluorsilan das gleiche Aussehen und die gleiche Transparenz wie das Polymerisat ohne Zusatz zeigen.

In der folgenden Tabelle werden die Prüfkörper verglichen:

|                           | Gewichtszunahme nach 7 Tagen in Wasser | Durchbiegung bei 35/50 N nach 7 Tagen in Wasser | Durchbiegung bei 35/50 N nach 4 Wochen in Wasser |
|---------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Kunststoff ohne Zusatz    | 1,5%                                   | 2,3/4,2                                         | 2,0/4,1                                          |
| Kunststoff mit NaF        | 0,9%                                   | 2,1/3,4                                         | 2,0/3,3                                          |
| Kunststoff mit Fluorsilan | 2,0%                                   | 2,0/2,0                                         | 2,0/3,0                                          |

Bei der Gewichtszunahme nach 7-tägiger Wasserlagerung unterscheidet sich der Kunststoff ohne Zusatz nur wenig von dem mit Fluorsilan. Der Kunststoff mit Natriumfluorid zeigt deshalb so niedrige Werte, weil ein Grossteil des wasserlöslichen NaF-Salzes bereits aus dem Polymerisat herausgelöst ist; somit ist ein direkter Vergleich nicht möglich.

Biegeprüfungsversuche werden nach dem DIN-Entwurf 13 907 vom Juli 1973 durchgeführt. Je ein 50 mm langer, 10 mm breiter und 2,5 mm dicker Prüfkörper wird hergestellt aus Kunststoff ohne Zusatz, Kunststoff mit NaF und Kunststoff mit dem erfindungsgemäss verwendeten Fluorsilan. Die Prüfkörper werden nach 7 Tagen und nach 4 Wochen Wasserlagerung mit 35N bzw. 50N belastet und die Durchbiegung wird in mm gemessen. Der Kunststoff mit Fluorsilan zeigt dabei bessere Werte, vor allem bei einer Belastung von 50N, d.h. die bei Prothesenmaterialien gewünschte hohe Biegefestigkeit wird durch den Zusatz von Fluorsilan nicht beeinträchtigt.

Ferner zeigt nach 12stündiger Lagerung in kochendem Wasser das Polymerisat mit NaF eine rauhe und narbige Oberfläche, während das Polymerisat mit Fluorsilan glatt bleibt.

Zur Prüfung auf Abgabe von Fluorionen wird ein kleiner Block aus Methymethacrylat polymerisiert, in dem ein natürlicher Zahn eingebettet ist. Man schleift den Block vorsichtig soweit ab, bis sich der Zahnschmelz des natürlichen Zahnes an der Oberfläche befindet. Der Schmelz wird mit einem Gummipolierer poliert. Die eine Hälfte des Zahnschmelzes isoliert man mit einem geeigneten Lack. Auf die Oberfläche des Kunststoffblockes und damit auch auf den Schmelz presst man

ein Stück Fluorsilan enthaltendes Polymerisat und lagert das ganze in Wasser von 27 °C über 24 Stunden. Nach der Wasserlagerung wird die Fluorsilan enthaltende Abdeckung entfernt, und die mit Lack isolierte Hälfte des Zahnes gereinigt. Manätzt die Oberfläche des Zahnschmelzes 30 Sekunden lang mit 5%iger Zitronensäure. Die geätzten Zahnoberflächen werden unter dem Mikroskop beurteilt. Die nichtfluoridierte Hälfte des Zahnschmelzes ist stark angeätzt (im Hellfeld des Mikroskopes erscheint sie schwarz), während die mit Fluorsilan fluoridierte Hälfte hellglänzend und völlig glatt bleibt.

#### Beispiel 2

Der erfindungsgemässe Werkstoff für einen Fissurenversiegelungslack besteht aus einer Komponente A und einer Komponente B, wobei man als Komponente A ein mit 1 % Benzoylperoxyd angereichertes Polymethymethacrylat verwendet. Die Komponente B besteht aus 34 % Bis-GMA, 2 % freier Methacrylsäure, 60 % Triäthylenglykol-dimethacrylat als Verdünnungsmittel, 0,8 % Dimethyl-p-toluidin als Initiator und 3,2 % Oxypropylmethacryldifluorhydroxy-Silan.

Mischt man 20 % der Komponente A mit 80 % der Komponente B, so erhält man eine dünnflüssige Lösung, die mit einem Pinsel auf die sorgfältig gereinigten und getrockneten Zähne aufgetragen werden kann. Die Verbindung härtet schnell aus und bildet einen lackartigen Schutzfilm hoher Transparenz und Abrasionsfestigkeit, der unter dauernder Abgabe von Fluorionen den Zahnschmelz festigt und somit seine kariesprophylaktische Eigenschaft bestätigt.

#### Beispiel 3

Ein geeigneter Werkstoff für ein Füllungsmaterial besteht aus 18 % Bis-GMA, 7 % Triäthylenglykol-dimethacrylat, 2 % freie Methacrylsäure, 3 % Oxypropylmethacryldifluorhydroxysilan und 70 % feinteiligem Siliciumdioxid in Form einer Paste.

Wenn man die Paste in zwei gleiche Hälften A und B teilt und der Paste A 1 % Benzoylperoxyd und der Paste B 1,5 % Dimethyl-p-toluidin hinzufügt, gleiche Teile der Komponente A und der Komponente B mischt, so erhält man ein Zahnrestaurationmaterial, welches hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften befriedigende Merkmale aufweist, aber durch seine kariesverhindernde Wirkung durch stetige Fluorabgabe über einen längeren Zeitraum über dem Niveau der derzeit handelsüblichen Füllungsmaterialien liegt.

#### Beispiel 4

25 g  $\beta$ -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-äthyltrimethoxysilan und 50 g Isopropylalkohol werden in einem Polypropylengefäss mit einem mechanischen Rührer mit 6 g etwa 70%iger Fluorwasserstoffsäure langsam versetzt. Der Zulauf der Fluorwasserstoffsäure wird so niedrig gehalten, dass die Temperatur nicht über 40 °C steigt. Nach dem Zusatz der Fluorwasserstoffsäure wird noch eine Stunde lang weitergerührt und die Lösung auf einem Wasserbad eingedampft. Die so erhaltene Fluorsilanverbindung enthält theoretisch 39,2 % Fluor. Die Nachprüfung des theoretischen Wertes erfolgt nach der Methode, wie sie in «Analyst, Dez. 1968, Vol. 93, Seiten 827-831» beschrieben ist. Der nach dieser Methode gefundene Wert ergibt 38,5 % Fluor.

4,8 g der so erhaltenen dünnflüssigen Fluorsilanverbindung und 96 g eines handelsüblichen Zahnlackes (Plusprotector) werden vermischt und die Mischung als fluorhaltiger Zahnlack verwendet. In einem klinischen Test wurde der Lack in vivo

auf Molaren aufgetragen, die für die Regulierung der Zahnstellung extrahiert werden mussten. Vor der Applikation des Lackes wurde ein Zahn zur Kontrolle extrahiert. Nach 11 bzw. 14 Tagen wurden auch die mit Fluorlack behandelten Zähne

gezogen und mit dem Kontrollzahn ohne Fluorbehandlung verglichen. Die Ergebnisse, die die deutliche fluorierende Wirkung des Lackes zeigen, sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

5

| Zahn         | Patient | Fluorlack<br>im Mund | Fluorkonzentration in ppm im Zahnschmelz in verschiedener Tiefe |          |          |          |          |          |          |
|--------------|---------|----------------------|-----------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|              |         |                      | 5 $\mu$                                                         | 10 $\mu$ | 15 $\mu$ | 27 $\mu$ | 30 $\mu$ | 40 $\mu$ | 60 $\mu$ |
| lackiert     | A       | 14 Tage              | 1650                                                            | —        | 520      | 150      | —        | 100      | —        |
| Kontrollzahn |         | —                    | 850                                                             | —        | 300      | 100      | —        | 100      | —        |
| lackiert     | B       | 11 Tage              | 1620                                                            | 500      | 320      | —        | 300      | —        | 100      |
| Kontrollzahn |         | —                    | 450                                                             | 250      | 160      | —        | 200      | —        | 100      |