

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. September 2020 (17.09.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/182918 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 6/30 (2020.01) A61K 6/62 (2020.01)
A61K 6/887 (2020.01) A61K 6/64 (2020.01)
A61K 6/61 (2020.01) A61K 6/79 (2020.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/056567

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. März 2020 (11.03.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 106 119.9
11. März 2019 (11.03.2019) DE

(71) Anmelder: **KETTENBACH GMBH & CO. KG**
[DE/DE]; Im Heerfeld 7, 35713 Eschenburg (DE).

(72) Erfinder: **BUBLEWITZ, Alexander**; Waldstrasse 27,
35745 Herborn (DE). **WELLER, Tobias**; Grüner Weg
18, 35398 Gießen (DE). **SUCHOMSKI, Christian**; Fried-
rich-Walther-Straße 8, 35102 Lohra-Kirchvers (DE).

(74) Anwalt: **KEIL & SCHAAFHAUSEN PATENTAN-
WÄLTE PARTGMBB**; Friedrichstraße 2-6, 60323 Frank-
furt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

(54) Title: PRIMER AND KIT CONSISTING OF THE PRIMER AND DENTAL MATERIAL

(54) Bezeichnung: PRIMER UND KIT AUS PRIMER UND DENTALMATERIAL

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous dental one-component primer composition and to a kit including said primer composition and a composite. The primer composition according to the invention is a self-etching and self-priming composition. The composition comprises a polymerizable (meth)acrylate- or (meth) acrylamide monomer with (i) at least one acidic group such as a phosphoric acid group and (ii) at least one hydrophilic group such as a terminal hydroxy group or two polymerizable (meth)acrylate- or (meth)acrylamide monomers one of which (i) has at least one acidic group and the other (ii) has at least one hydrophilic group. Furthermore, at least one of the polymerizable (meth)acrylate- or (meth)acrylamide monomers has (i) a polyfunctionality of 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 or 10 and/or (ii) a further polymerizable (meth)acrylate- or (meth)acrylamide monomer (iii) with a polyfunctionality of 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 or 10 is contained in the composition. This polyfunctionality relates to the polymerizability of the entity. In particular, there are at least three, preferably terminal, (meth)acrylate, (meth)acrylamide and/or allyl groups. The primer composition is furthermore characterized by the absence of a photoinitiator, a polymerization catalyst and an organic solvent.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine wässrige Dental-Einkomponenten- PrimerZusammensetzung sowie ein Kit mit dieser Primerzusammensetzung und einem Komposit. Die erfindungsgemäße Primerzusammensetzung ist selbstätzend und selbstgrundierend. Sie weist ein polymerisierbares (Meth)acrylat- oder (Meth) acrylamidmonomer mit (i) wenigstens einer sauren Gruppe wie etwa eine Phosphorsäuregruppe und mit (ii) wenigstens einer hydrophilen Gruppe wie etwa eine endständige Hydroxygruppe oder zwei polymerisierbare (Meth)acrylat-oder (Meth)acrylamidmonomere von denen eines (i) wenigstens eine saure Gruppe und eines (ii) wenigstens eine hydrophile Gruppe auf. Zudem weist wenigstens eines der polymerisierbares (Meth)acrylat- oder Methylacrylamid monomere (i) eine 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- oder 10- fache Polyfunktionalität auf und/oder (ii) oder es ist ein weiteres polymerisierbares (Meth)acrylat- oder Methylacrylamidmonomer (iii) mit einer 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- oder 10-fachen Polyfunktionalität enthalten. Diese Polyfunktionalität liegt in der Fähigkeit zur Polymerisierbarkeit. Insbesondere liegen wenigstens drei, vorzugsweise endständige, (Meth)acrylat-, (Meth)acrylamid- und/oder Allylgruppen vor. Gekennzeichnet ist diese Primerzusammensetzung überdies durch die Abwesenheit eines Photoinitiators, eines Polymerisationskatalysators sowie eines organischen Lösungsmittels.

WO 2020/182918 A1

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Primer und Kit aus Primer und Dentalmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Primer zum Binden von Dental-Restaurierungsmitteln an Dentin und/oder Zahnschmelz, welche ein polymerisierbares (Meth)acrylat- oder (Meth)acrylamidmonomer (i) wenigstens einer sauren Gruppe wie etwa eine Phosphorsäuregruppe und mit (ii) wenigstens einer hydrophilen Gruppe wie etwa eine endständige Hydroxygruppe oder zwei polymerisierbare (Meth)acrylat- oder (Meth)acrylamidmonomere von denen eines (i) wenigstens eine saure Gruppe und eines (ii) wenigstens eine hydrophile Gruppe aufweist, wobei eines der polymerisierbares (Meth)acrylat- oder (Meth)acrylamidmonomere (i) und/oder (ii) oder ein weiteres enthaltenes polymerisierbares (Meth)acrylat- oder (Meth)acrylamidmonomer (iii) eine 3,4,5,6,7,8,9,10-Polyfunktionalität, insbesondere in Form von vorzugsweise endständigen, (Meth)acrylat-, (Meth)acrylamid- und/oder Allylgruppen, aufweist, und welche aber weder einen Photoinitiator noch eine Vanadium-Verbindung als Polymerisationskatalysator, insbesondere in Form einer metallorganischen Vanadium-Verbindungen, z.B. Vanadyl(V)-Derivate oder aromatische Amine oder ein organisches Lösungsmittel enthält.

Bei der therapeutischen Behandlung zur Wiederherstellung von zerstörter natürlicher Zahnschubstanz werden häufig polymerisierbare Dentalmaterialien verwendet. Entscheidend für die Qualität des Ergebnisses des restaurierten Zahns ist, dass den ästhetischen Anforderungen ebenso wie den funktionalen Erfordernissen entsprochen wird. In ästhetischer Hinsicht müssen daher diese Dentalmaterialien optisch von natürlicher Zahnschubstanz nicht zu unterscheiden sein. Darüber hinaus müssen sie aber auch eine ausreichende Härte aufweisen und die verwendeten Aufbaumaterialien müssen derart an den natürlichen Zahnteilen befestigt sein, dass die aufgetragenen Dentalmaterialien den hohen Kräften standhalten, welchen sie beim Kauen ausgesetzt sind.

Die zum Aufbau fehlender Zahnschubstanz verwendeten polymerisierbaren Dentalmaterialien werden in der Regel als Stumpfaufbaumaterialien bezeichnet. Vorzugsweise verwendet man in diesen hydrophobe Methacrylat-Monomere. Bei der praktischen Anwendung in der Zahnarztpraxis hat es sich als günstig herausgestellt, wenn diese Stumpfaufbaumaterialien in pastöser Form vorliegen, so dass der Zahnarzt im Mund des Patienten aufbauen und modellieren kann. Eine solche Modellage wird üblicher Weise in mehreren Schichten aufgetragen und nach dem Auftragen Schicht für Schicht ausgehärtet, also polymerisiert. Dieses Vorgehen ist jedoch aufgrund der mehrfachen Aushärteschritte sehr zeitintensiv.

Neben dem Aufbau von fehlenden Zahnstrukturen werden polymerisierbare Dentalmaterialien auch bei sogenannten polymerisierbaren Kompositzementen eingesetzt. Diese Zemente werden zur Befestigung von Zahnkronen und anderen Zahnersatzmaterialien verwendet.

Schließlich werden auch polymerisierbare Dentalmaterialien als sogenannte Bulk-Fill-Komposite verwendet. Hier werden Zahnkavitäten, also entstehende Hohlräume nach Entfernen von Karies, mit dem Material gefüllt.

Wie bereits beschrieben ist eine der vielfältigen Anforderungen an das polymerisierbare Dentalmaterial, dass eine feste Verbindung zwischen aufgetragenem Material und natürlicher Zahnschubstanz hergestellt werden muss, die unter den erheblichen mechanischen Anforderungen eine jahrelange Stabilität sicherstellen. Durch die Verwendung von Adhäsiven (Dentalhaftmitteln) kann eine solche Haftung erreicht werden, wobei die Adhäsive auf der Zahnschubstanz zu einer besseren Benetzung und damit auch zu einer besseren Haftung des aufgetragenen Materials führen. Üblicherweise werden dazu drei verschiedene Wirkmechanismen benötigt. In der ersten Generation wiesen solche Adhäsive daher drei Komponenten auf, welche unterschiedliche Wirkmechanismen zeitlich nacheinander in drei Schritten initiierten.

In einem ersten Schritt wird mittels der ersten Komponente eine Ätzung der natürlichen Zahnschmelz vorgenommen, wodurch die Oberfläche der natürlichen Zahnschmelz insbesondere auch der Zahnschmelz aufgeraut wird. Für die innen liegende Zahnschmelz, insbesondere das Dentin, bedeutet dies, dass durch die Ätzung ein Herauslösen von Mineralien aus dem Kollagenverbund der natürlichen Zahnschmelz erreicht wird, so dass im Wesentlichen auf der Zahnoberfläche die Kollagenfasern verbleiben. Zu dem ersten Schritt wurde üblicherweise 35 Gew.-% Phosphorsäure verwendet, welche auf der natürlichen Zahnschmelz aufgetragen wird. Anschließend muss die Säure entfernt werden, indem mit Wasser abgespült wird und anschließend mit Luft getrocknet wird.

In einem zweiten Schritt muss dann die Haftung zwischen aufgetragenem Dentalmaterial und natürlicher Zahnschmelz sichergestellt werden. Dazu wird die geätzte Zahnoberfläche mit einem sogenannten Primer beschichtet. Dieser enthält in der Regel hydrophile Monomere, welche den freigelegten Kollagen-Faser-Verbund durchdringen können. Üblicherweise muss der Primer ausgehärtet werden.

In einem dritten Schritt muss dann sichergestellt werden, dass zwischen Primer und polymerisierbarem Dentalmaterial eine ausreichende Haftung vorliegt. Dies ist insofern problematisch, da wie beschrieben der Primer hydrophile Monomere, das Dentalmaterial aber hydrophobe Monomere aufweist. Daher muss zunächst eine weitere Beschichtung, ein sogenanntes Bonding aufgetragen werden, um eine ausreichende Haftung zwischen polymerisierbarem Dentalmaterial und natürlicher Zahnschmelz zu erreichen.

Nachteilig an dem beschriebenen Verfahren ist insbesondere die lange Behandlungszeit aufgrund der drei separaten Schritte. Zudem müssen die unterschiedlichen Substanzen in unterschiedlichen Verpackungen bevorratet werden und die Kontaminations- und Verwechslungsgefahr sind erhöht.

Es wurden in der Vergangenheit bereits Produkte entwickelt, welche einen oder mehrere der oben genannten Schritte in einer Substanz bzw. einem Substanzgemisch vereint, so dass zumindest ein Schritt entfällt. In einer typischen Variante wird zunächst die Ätzung durchgeführt und dann ein Produkt aufgebracht, welches sowohl hydrophile als auch hydrophobe Monomere umfasst und daher die Funktion von Primer und Bonding in sich vereint.

In einer anderen Variante kann die Ätzung mit dem Primer kombiniert werden, was üblicherweise in der Gestalt geschieht, dass die hydrophilen Monomere des Primers Phosphorsäuregruppen aufweisen, welche die natürliche Zahnschmelze anätzen. Anschließend wird separat die für das Bonding benötigte Substanz aufgetragen.

Eine Weiterentwicklung der oben beschriebenen Adhäsive stellen die sogenannten All-in-one-Adhäsive, auch "Onestep-Adhäsive" oder Einschritthaftvermittler genannt, dar. Diese umfassen alle drei oben beschriebenen Schritte in einem einzigen Schritt, so dass eine einzige Substanz die Funktionen von Ätzmittel, Primer und Bonding in sich vereint. Dies führt zu einer erheblichen Zeitersparnis für den behandelnden Zahnarzt und den Patienten. Dieser Vorteil wird jedoch mit dem Nachteil erkaufte, dass die Phosphorsäuregruppen enthaltenden Monomere nicht nur die natürliche Zahnschmelze anätzen, sondern anschließend auch mit dem aufzutragenden polymerisierbaren Dentalmaterial reagieren, so dass die Aushärtung von Stumpfaufbaumaterial, Zement oder Bulk-Fill-Komposit gestört sein kann. Hierbei werden Amin-Co-Initiatoren protoniert und dadurch inaktiviert.

Dies ist insbesondere deshalb wichtig, weil das Aushärten der polymerisierbaren Dentalmaterialien auch für sich ein komplexer Vorgang ist: Zum einen müssen die aufzutragenden polymerisierbaren Dentalmaterialien bereits bei moderaten Temperaturen aushärten können, da die Anwendung im Mundraum des Patienten erfolgt. In der Regel werden daher Redoxinitiatoren verwendet, welche bei Temperaturen von um die 37 °C die Aushärtung beschleunigen. Typischerweise

kommt ein Redoxinitiatorsystem zur Anwendung, welches eine Perverbindung zusammen mit einem Co-Initiator umfasst. Dabei legt die Perverbindung als sogenannte Katalysatorpaste in einer ersten Paste und der Co-Initiator in der sogenannten Basispaste in einer zweiten Paste vor. Im Anwendungsfall werden Dentalverbindung und Co-Initiator durch Vermischen der Pasten zusammengebracht, so dass eine Redoxreaktion stattfindet, welche die zur Polymerisation der im Dentalmaterial enthaltenden organischen Monomere benötigten Radikale liefert. Üblicherweise werden die Pasten getrennt voneinander aufbewahrt, um eine hohe Lagerstabilität zu gewährleisten.

Ein Beispiel für solche Dentalmaterialien mit einem Initiatorsystem aus anorganischen Peroxiden, beispielsweise Natrium oder Kaliumperoxidsulfat in Kombination mit einem Alkali- oder Erdalkali-Toluolsulfonat oder einem Alkali- oder Erdalkalisulfid findet sich in der WO 2014/033280 A1.

Alternativ können auch lichthärtende Dentalmaterialien verwendet werden, welche einen Photoinitiator aufweisen. Dabei ist nachteilig, dass der behandelnde Zahnarzt diese Materialien in dünnen Schichten auftragen muss, da das eingestrahlte Licht nicht in tiefere Schichten des Dentalmaterials eindringen kann. Indem einzelne Schichten aufmodelliert und zwischenzeitlich immer wieder mit Licht ausgehärtet werden, verlängert sich die Behandlungszeit deutlich.

Werden All-in-one-Adhäsive und die beschriebenen polymerisierbaren Dentalmaterialien mit Redoxinitiator für die Behandlung eingesetzt, kommt es in regelmäßigen Fällen zu einer nicht ausreichenden Polymerisation an der Grenzschicht von Adhäsiven und Dentalmaterial. Dies liegt insbesondere an dem bereits beschriebenen Effekt, wonach die im All-in-one-Adhäsiv enthaltenen Phosphorsäuregruppen die als Co-Initiator verwendeten Amine protonieren, wodurch diese in einer Ammoniumverbindung überführt werden. Dadurch wird die eigentlich gewünschte Redoxreaktion der ursprünglichen Amine mit den Perverbindungen zur

Initiierung der Polymerisationsreaktion verhindert und es kommt an der Grenzschicht von Adhäsiv und polymerisierbarem Dentalmaterial zu einer nicht ausreichenden Aushärtung. Zusammenfassend führen daher All-in-one-Adhäsive üblicherweise zu einer verringerten Haftung des Dentalmaterials auf dem Adhäsiv.

5

Um die Haftwirkung zwischen Zahnschmelze und polymerisierbarem Dentalmaterial mit Redoxinitiator durch ein All-in-one-Adhäsiv zu verbessern, beschreibt die EP 2 409 997 A1 eine Zusammensetzung, welche in die Zahnschmelze eindringt und die in der Zahnschmelze enthaltene Feuchtigkeit nutzt, um eine beschleunigte Aushärtung des Dentalmaterials zu erreichen. Die beschriebene Zusammensetzung weist ein Monomergemisch, ein anorganisches Peroxid, ein Reduktionsmittel und andere Polymerisationsbeschleuniger auf. Der Polymerisationsbeschleuniger wird von der Feuchtigkeit auf der Oberfläche der Zahnschmelze aufgelöst, wodurch die Polymerisationsaushärtung an der Haftgrenzfläche und innerhalb der aushärtbaren Zusammensetzung verbessert wird. Beispiele für einen solchen Beschleuniger sind Sulfite aber auch Ammoniumsalze wie das Tetramethylammoniumsalz und das Tetraethylammoniumsalz der Benzolsulfonsäure. Üblicherweise liegt der Polymerisationsbeschleuniger in der Basispaste vor.

10

15

20

25

Die EP 1 780 223 B1 beschreibt ein Adhäsiv für den Dentalbereich, wobei als zusätzlicher Co-Initiator ein Polymerisationsbeschleuniger, nämlich ein wasserlösliches Sulfit, zugegeben wird. Das Sulfit wird in dem polymerisierbaren Monomer dispergiert und an der Grenzfläche zu der natürlichen Zahnschmelze durch Feuchtigkeit im Zahn aufgelöst. Aufgrund der zusätzlichen Reduktionswirkung des Sulfits kommt es zu einer beschleunigten Aushärtung des polymerisierbaren Dentalmaterials an der Grenzfläche von Adhäsiv zu polymerisierbarem Dentalmaterial.

30

Die EP 2 554 154 A1 beschreibt ein Adhäsiv und eine härtbare Zusammensetzung in Form eines Stumpfaufbaumaterials mit einer hohen Haftung und Beständigkeit. Das Adhäsiv umfasst dabei eine Monomermischung, Wasser und ein

aminbasierendes, schwefelfreies Reduktionsmittel. Das Stumpfaufbaumaterial umfasst ebenfalls eine Monomermischung, ein wasserlösliches, schwefelhaltiges Reduktionsmittel, ein organisches Peroxid und ein aminbasierendes, schwefelfreies Reduktionsmittel.

5

Die DE 10 2015 103 427 beschreibt schließlich eine Zusammensetzung, die sicherstellen soll, dass sowohl innerhalb des polymerisierbaren Dentalmaterials als auch an der Grenzfläche zu Adhäsiven, insbesondere All-in-one-Adhäsiven, eine ausreichende Aushärtung vorliegt.

10

Nichtsdestotrotz verbleibt bei all diesen Verwendungen von einem Adhäsiv, auch einem All-in-one-Adhäsiv und dem polymerisierbarem Dentalmaterial die Problematik, dass nach Aufbringen des Adhäsives dieses ausgehärtet werden muss. Dies bedeutet nicht nur für den Patienten noch immer eine verhältnismäßig lange Behandlungszeit, sondern auch für den anwendenden Zahnarzt ein aufwändiges präparatives Verfahren.

15

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Primer bereitzustellen, auf dem direkt das polymerisierbare Dentalmaterial aufgebracht werden kann. Insbesondere ist es Aufgabe, ein Kit aus Primer und polymerisierbarem Dentalmaterial bereitzustellen, welches exakt aufeinander abgestimmt ist und so eine vereinfachte Verarbeitung bei gleichzeitig sehr guten Haftbedingungen gewährleistet.

20

Diese Aufgabe wird durch einen Primer mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

25

Eine solche wässrige Primerzusammensetzung ist selbstätzend und selbstgrundierend. Sie weist ein polymerisierbares (Meth)acrylat- oder (Meth)acrylamidmonomer mit (i) wenigstens einer sauren Gruppe wie etwa eine Phosphorsäure-

30

gruppe und mit (ii) wenigstens einer hydrophilen Gruppe wie etwa eine endständige Hydroxygruppe oder zwei polymerisierbare (Meth)acrylat- oder (Meth)acrylamidmonomere von denen eines (i) wenigstens eine saure Gruppe und eines (ii) wenigstens eine hydrophile Gruppe auf. Zudem weist wenigstens eines der polymerisierbaren (Meth)acrylat- oder Methylacrylamidmonomere (i) eine Polyfunktionalität, vorzugsweise eine wenigstens dreifachen Polyfunktionalität, besonders bevorzugt einer 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- oder 10-fachen Polyfunktionalität auf und/oder (ii) es ist ein weiteres polymerisierbares (Meth)acrylat- oder Methylacrylamidmonomer (iii) mit einer Polyfunktionalität. Vorzugsweise handelt es sich bei dieser Polyfunktionalität um eine wenigstens dreifache Polyfunktionalität, besonders bevorzugt einer 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- oder 10-fachen Polyfunktionalität. Diese Polyfunktionalität liegt in der Fähigkeit zur Polymerisierbarkeit. Insbesondere liegen wenigstens drei, vorzugsweise endständige, (Meth)acrylat-, (Meth)acrylamid- und/oder Allylgruppen vor. Gekennzeichnet ist diese Primerzusammensetzung überdies durch die Abwesenheit folgender Substanzen: Photoinitiatoren, Vanadium-Verbindungen als Polymerisationskatalysatoren, insbesondere in Form von metallorganischen Vanadium-Verbindungen, z.B. Vanadyl(V)-Derivate, aromatischer Amine, sowie von Sulfinaten und Sulfonaten, insbesondere aromatischen Sulfonaten wie etwa Natrium-4-toluolsulfonat. Zudem ist die erfindungsgemäße Primerzusammensetzung gekennzeichnet von der Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels.

Der Begriff Polyfunktionalität im Sinne der Erfindung bezieht sich auf die Fähigkeit zur Polymerisierung und somit zur Vernetzungsdichte. Ein Monomer mit einer 3-Polyfunktionalität weist beispielsweise drei polymerisierbare Gruppen auf.

Diese Komposit-Zusammensetzung besitzt die Fähigkeit, dass Reduktionsmittel (Natriumsulfit), welches eine Polymerisationsreaktion starten kann, indem es nach dem Auftragen in die beanspruchte Primerzusammensetzung eindiffundiert. Die Polymerisation wird daher nicht mehr durch einen Katalysator und/oder einen Initiator gestartet, welcher in der Zusammensetzung selbst enthalten ist, sondern

ist vielmehr stofftransportbasierend, insbesondere diffusionsbasierend. Es ist folglich dem Zahnarzt möglich, auch ohne die Gefahr eines vorzeitigen Aushärtens, den Zahn für die Aufbringung des Dentalmaterials vorzubereiten, anschließend das Dentalmaterial aufzubringen und in einem einzigen Schritt eine Aushärtung des gesamten Systems zu erreichen.

Zusätzlich kann durch den Zusatz eines Polymerisationskatalysators (Kupfer- und/oder Eisen-Verbindung) in der Primer-Zusammensetzung und/oder eines anorganischen, wasserlöslichen Oxidationsmittels (z.B. Natriumpersulfat) in der Komposit-Zusammensetzung die Aushärtung beschleunigt und der Haftverbund an der Grenzfläche zwischen Primer und Komposit sowie Primer und Zahnschubstanz verbessert werden.

Es hat sich zudem als günstig herausgestellt, Eisen- und/oder Kupferverbindungen hinzuzufügen. Bevorzugt liegt Eisen dabei in der Oxidationsstufe +II oder +III und Kupfer in der Oxidationsstufe +I oder +II vor.

Bei den Eisenverbindungen kann es sich um anorganische Eisen-Verbindungen wie insbesondere Eisenhalogenide, Eisensulfate, Eisennitrate, Eisenperchlorate, Eisenphosphate, Eisenpyrophosphate, Eisentetrafluoroborate und/oder Eisen-thiocyanate handeln. Auch metallorganische Eisen-Verbindungen wie insbesondere Eisenacetylacetonate, Eisencarboxylate wie z.B. Eisen-2-ethylhexanoate, Eisenacetate, Eisenoxalate, Eisenethyldiamintetraacetate, Eisencitrate, Eisenphthalcyanine, Eisengluconate, Eisenascorbate, Eisenlactate, Eisenfumarate, Eisentartrate, Eisenmethacrylate und/oder Eisenalkoxide sind möglich.

In gleicher Weise können anorganische Kupfer-Verbindungen wie insbesondere Kupferhalogenide, Kupfersulfate, Kupfernitratre, Kupferperchlorate, Kupferphosphate, Kupferpyrophosphate, Kupfertetrafluoroborate und/oder Kupferthiocyanate zur Anwendung kommen. Dies gilt auch für metallorganische Kupfer-Verbindungen wie insbesondere Kupferacetylacetonate, Kupfercarboxylate wie z.B.

Kupfer-2-ethylhexanoate, Kupferacetate, Kupferoxalate, Kupferethylendiamintetraacetate, Kupfercitrate, Kupferphthalcyanine, Kupfergluconate, Kupferascorbate, Kupferlactate, Kupferfumarate, Kupfertartrate, Kupfermethacrylate und/oder Kupferalkoxide.

5

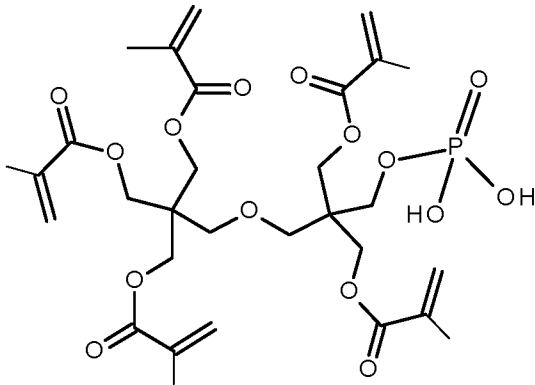
Überraschenderweise wird dabei auch festgestellt, dass für die beanspruchten Systeme sehr gute Haftwerte erreicht werden können, welche auch nach künstlich dargestellten Alterungsprozessen immer noch Bestand haben.

10 Insbesondere liegen die Haftwerte auch nach einem Thermocycling, insbesondere nach einem in Bezug auf die Ausführungsbeispiele näher beschriebenen Thermocycling noch oberhalb eines Wertes von > 10 MPa mit einer Varianz von 4 MPa. Besonders bevorzugt weist ein solches System einen Haftwert von > 12 MPa mit einer Varianz von 4 MPa auf. Ganz bevorzugt ist ein System, in dem der
15 Haftwert um nicht mehr als eine Varianz von 4 MPa abweicht.

Der Begriff (Meth)Acrylamidgruppe und der Begriff (Meth)Acrylatgruppe ist im Sinne der Erfindung so zu verstehen, dass sowohl Methacrylamidgruppen als auch Acrylamidgruppen bzw. Methacrylatgruppen und Acrylatgruppen darunter
20 zu verstehen sind.

Bezüglich der verwendeten Monomere ist es zum einen möglich ein einziges Monomer einzusetzen, welches sowohl eine Polyfunktionalität, insbesondere 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- oder 10-fach polymerisierbare (Meth)Acrylat- oder (Meth)Acrylamidgruppen enthält als auch eine saure, eventuell auch eine zusätzliche hydrophile Gruppe. Hierbei ist insbesondere auch zu unterscheiden, dass eine saure Gruppe gleichzeitig immer auch als hydrophile Gruppe verstanden werden kann. Bevorzugtes Beispiel dafür ist:

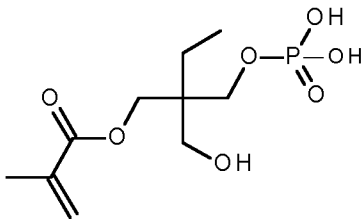
25



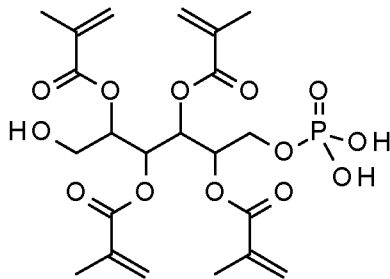
Dipentaerythritolpenta(meth)acrylatphosphat (PENTA)

Bei diesem Fall ist die saure Gruppe gleichzeitig als hydrophile Gruppe zu verstehen.

Beispiele für Monomere, die darüber hinaus auch noch eine zusätzliche hydrophile Gruppe aufweisen, sind 1-Mono(methacrylat)-1-phosphorsäure-1-hydroxytri-methylolethan oder -propan oder auch Sorbitol-tri(meth)acrylatmonophosphorsäuremonohydroxid.



[2-(hydroxymethyl)-2-(phosphonooxymethyl)butyl] 2-methylprop-2-enoate



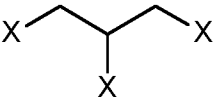
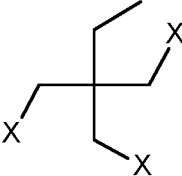
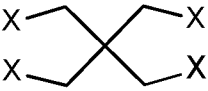
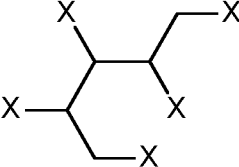
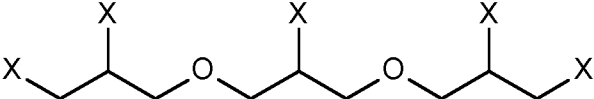
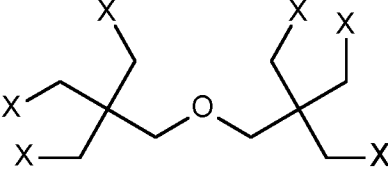
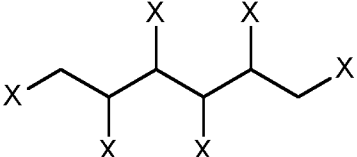
[1-(hydroxymethyl)-2,3,4-tris(2-methylprop-2-enoyloxy)-5-phosphonooxy-pentyl]
2-methylprop-2-enoate

- 5 Weiterhin ist es möglich, dass zwei Monomere vorliegen, wobei dasjenige Monomer, welche die Polyfunktionalität aufweist, außerdem eine saure oder eine hydrophile Gruppe aufweist, wohingegen das zweite Monomer dann jeweils wenigstens eine Funktionalität in Form einer sauren oder einer hydrophilen Gruppe aufweist.

10

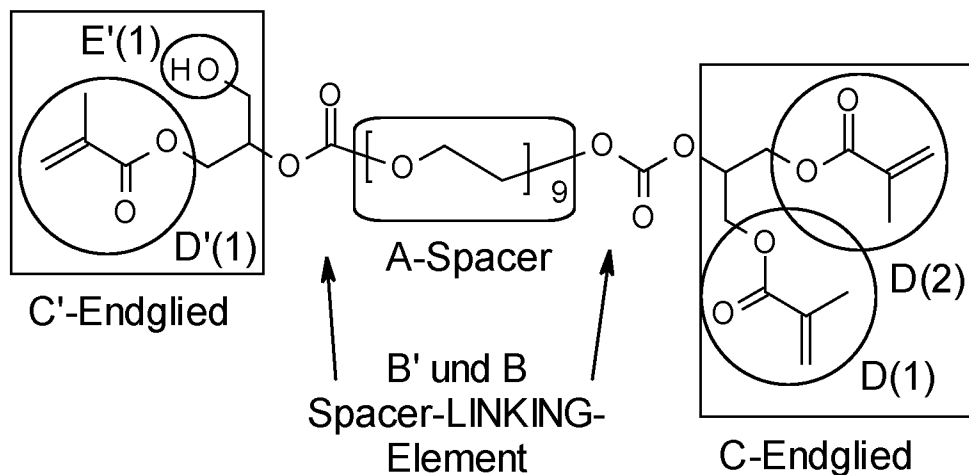
Schließlich ist es noch möglich, dass drei verschiedene Monomere zur Anwendung kommen, nämlich eines mit der entscheidenden Polyfunktionalität, eines mit einer sauren Gruppe und eines mit einer hydrophilen Gruppe.

- 15 Der prinzipielle Aufbau aller verwendeten Monomere folgt dabei der Überlegung, dass ein Grundgerüst, die sogenannte Spacergruppe vorgesehen ist. An dieser befinden sich dann die jeweiligen Gruppen. Die folgende Tabelle zeigt dabei die bevorzugten Gerüststrukturen und durch X die jeweiligen Positionen der funktionellen Gruppen. Dabei kann X für den gleichen Rest, aber auch für unterschiedliche Reste von R_1 bis R_n stehen.
- 20

Exemplarische Gerüst-Strukturen	Struktur
Glycerin	
Trimethylolpropan	
Pentaerythritol	
Xylitol	
Triglycerol	
Dipentaerythritol	
Sorbitol	

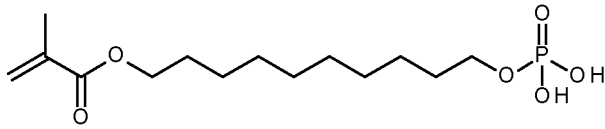
Weiterhin können cyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Cycloalkane, aliphatische Polyether, PEG, PPG, PTMEG, Paraformaldehyd und Alkane als Spacer fungieren.

- 5 Typischerweise erfolgt die Verbindung zwischen dem Gerüst, dem sogenannten Spacer und funktionellen Gruppen über eine verbindende Gruppe, dem sogenannten Linkingelement. Bei diesem kann es sich insbesondere um einen Carbonsäureester-, Urethan-, und/oder Amid-Gruppen handeln.
- 10 Ein polyfunktionelles Monomer mit beispielsweise einer Tri-Funktionalität sowie einer zusätzlichen hydrophilen Gruppe weist daher die folgende Struktur auf:

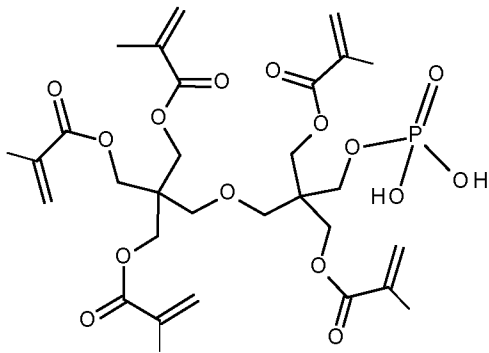


- 15 Als funktionelle Gruppen im Sinne der Polyfunktionalität sind insbesondere Styrol-, Methacryl-, Acryl-, Allyl-, Methacrylamid- und/oder Acrylamidgruppen in beliebiger Kombination zu verstehen. Diese Gruppen sind radikalisch polymersierbar.

Als saure Gruppe im Sinne der Erfindung sind besonders Carbonat-, Sulfat-, Sulfonat, Sulfinat-, Phosphat-, Phosphonat-, Phosphinatgruppen zu verstehen oder dass ein Monomer ausgewählt wird als wenigstens ein Monomer aus einer Gruppe enthaltend

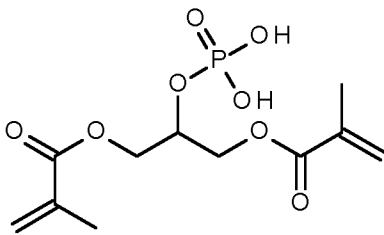


MDP (10-Methacryloyloxydecyl dihydrogenphosphat), oder auch MAC (Carbon-säure-substituiertes MDP),



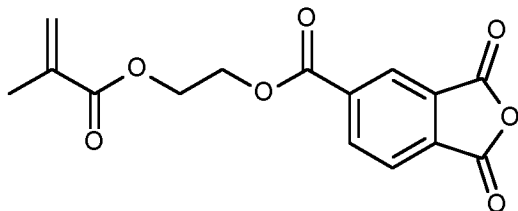
5

PENTA (Dipentaerythritol penta(meth)acrylatphosphat),

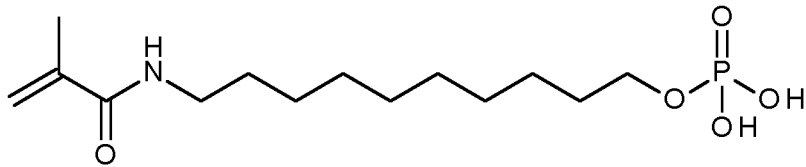


GDMAP (1,3-Glyceroldimethacrylatphosphat),

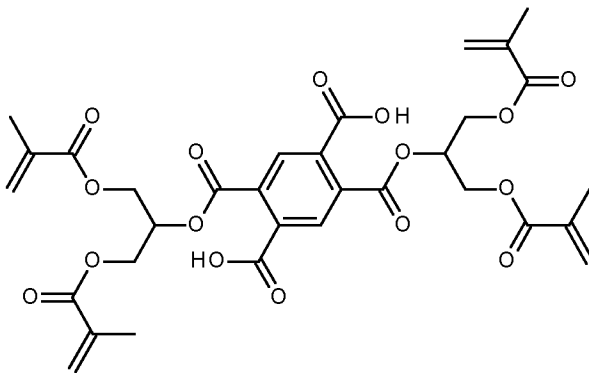
10



4-META (4-(2-methacryloxyethoxycarbonyl)phthalsäureanhydrid),



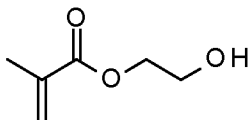
10-Methacrylamidodecyldihydrogenphosphat (A-MDP) und



PMGDM (Pyromellitsäure-bis-glycerindimethacrylat) ist. Diese stellen ein ausreichendes Anätzen der Zahnschubstanz sicher.

Als hydrophile Gruppe im Sinne der Erfindung sind wenigstens eine Hydroxyl-, eine Amino-, eine Amin-, eine Thiol-, ein Hydrochlorid oder eine Polyethergruppe zu verstehen. Mit Bezug auf die hydrophilen Gruppen hat es sich als besonders günstig herausgestellt, wenn die hydrophile Gruppe eine n-ständige Hydroxyl- oder eine n-ständige Amin- oder eine kettenständige Polyethergruppe ist, da so deren Funktionalität erhöht ist.

Besonders bevorzugt eingesetzt wird dabei



2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

Die beanspruchte Primer-Zusammensetzung ist bevorzugt eine Ein-Komponentenzusammensetzung, um das Handling für den Zahnarzt so einfach wie möglich zu halten.

- 5 Überdies liegt in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung der pH-Wert der Monomerenmischung bei $\leq 3,5$, bevorzugt $\leq 2,5$ und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 2,5. In jedem Fall liegt günstiger Weise aber nicht zwingend die untere Grenze bei $\geq 1,5$.
- 10 In einer erfindungsgemäßen Ausgestaltung liegt der Anteil eines polyfunktionellen Monomers zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 5 Gew.-%, wodurch eine besonders gute Polymerisierung sichergestellt ist.

- 15 In einer bevorzugten Ausgestaltung weist eine erfindungsgemäße Zusammensetzung einen Anteil von 15 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% MDP (GDMAP, 4-META, A-MDP, PMGDM), einen Anteil von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-% BHT, einen Anteil von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% 2-(Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA), Hydrochinonmonomethylether (MEHQ), Brenzcatechinderivate und/oder HALS (sterisch gehinderte Amine))) und einen Anteil von 25 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 27 bis 33 Gew.-% Wasser (vorzugsweise entionisiert) auf. Überdies wird ein Anteil von 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% des polyfunktionellen Monomers zugegeben, bei dem es sich besonders vorteilhafter Weise um Trimethylpropantrimethacrylat (Glycerolpropoxytriacyrlat), Pentaerythritoltrimethacrylat, Sorbitolpenta-
- 20 methacrylat GENOMER*® 4691, N,N Diallyl Methacrylamid, N,N-iso-Valeryliden-bis-methacrylamid handelt. Der Anteil an HEMA (N-2-Hydroxyethylmethacrylamid), N-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid entspricht der Differenz zu 100 Gew.-%.
- 25

Besonders wichtig in diesem Zusammenhang ist, dass das eingesetzte polyfunktionelle Monomer löslich in der enthaltenen Mischung ist. Insbesondere ist es löslich in einem Gemisch aus Wasser mit dem Monomer mit einer sauren Gruppe und/oder dem Monomer mit der hydrophilen Gruppe. Ganz besonders bevorzugt ist es löslich in einem Gemisch aus Wasser, MDP oder einem seiner Derivate und HEMA oder einem seiner Derivate, ganz besonders bevorzugt in den zuvor angegebenen Mengenverhältnissen.

Zusätzlich kann wenigstens eine anorganische oder organische Peroxidverbindung enthalten sein. Vorzugsweise ist die Per-Sauerstoff-Verbindung ein Peroxid, ein Peroxidester, ein Diacylperoxid, ein Dialkylperoxid, ein Peroxyketal, ein Peroxyketon, ein Hydroperoxid oder Wasserstoffperoxid.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die organische Per-Sauerstoff-Verbindung ein Diacylperoxid, insbesondere ein Benzoylperoxid, bevorzugt Dibenzoylperoxid. Weitere Beispiele geeigneter Peroxide umfassen m-Toluoyl Peroxid, 2,5-dimethyl-2,5-bis(benzoylperoxid)hexan, tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und tert-Butylperoxyisopropylcarbonat. Beispiele geeigneter Peroxidester umfassen tert-Butylperoxybenzoat und bis-tert-Butylperoxyisophthalat. Beispiele geeigneter Dialkylperoxide umfassen Dicumylperoxid, di-tert-Butylperoxid und Lauroylperoxid. Beispiele geeigneter Peroxyketale umfassen 1,1-bis(tert-Butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-bis(tert-Butylperoxy)cyclohexan und 1,1-bis(tert-Hexylperoxy)cyclohexan. Beispiele geeigneter Peroxyketone umfassen Methylethylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid und Methylacetoacetatperoxid. Beispiele geeigneter Hydroperoxide umfassen tert-Butylhydroperoxid, Cumenhydroperoxid und p-Diisopropylbenzolperoxid.

Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Primer einen oder mehrere Zusatzstoffe, vorzugsweise Puffersalze, Metallfänger, Tenside, Wirkstoffe, Geschmacks- und/oder Geruchsstoffe, Fluoridierungsmittel, Bleichsubstanzen, Desensibilisierungsmittel, Haftverbundvermittler, Farbstoffe, Farbpigmente, Indikatoren, weitere

Initiatoren oder Initiator Komponenten, Stabilisatoren, Polymerisationsinhibitoren, Thixotropiehilfsmittel sowie antibakterielle Substanzen oder Kombinationen von zwei oder mehreren davon.

- 5 Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, auch ein Kit bereitzustellen, bei dem ein erfindungsgemäßer Primer mit einem pastösen Zweikomponenten-Komposit zusammen verwendet wird und dadurch optimale Haftergebnisse erzielt werden können.
- 10 Ein solches Kit weist neben dem beschriebenen Primer ein polymerisierbares Dentalmaterial auf. Das polymerisierbare Dentalmaterial enthält wenigstens eine Katalysatorpaste (A) und wenigstens eine Basispaste (B). Die Katalysatorpaste umfasst wenigstens eine organische Persauerstoff-Verbindung und wenigstens einen Füllstoff. Die Basispaste enthält wenigstens ein radikalisch polymerisierba-
- 15 res organisches (Meth)acrylmonomer, wenigstens einen Füllstoff, einen Co-Initiator der radikalischen Polymerisation und wenigstens ein in der Basispaste (B) dispergiertes salzartiges, wasserlösliches und pulverförmiges Reduktionsmittel (im Folgenden auch: Reduktionsmittel). Weiterhin ist in der wenigstens einen Katalysatorpaste und/oder der wenigstens einen Basispaste wenigstens ein Phasentransferkatalysator vorgesehen, welcher ein Ammonium-, ein Phosphonium-
- 20 und/oder ein Sulfoniumsalz ist, das ein anorganisches oder organisches Anion enthält, vorzugsweise mit Ausnahme von Anionen der Sulfinsäuren oder der Sulfonsäuren.
- 25 Durch die erfindungsgemäße Verwendung eines Phasentransferkatalysators wird die Haftung an der Zahnschubstanz verbessert. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das salzartige, wasserlösliche und pulverförmige Reduktionsmittel an der Grenzfläche zum Primer aufgelöst wird und dann durch den Phasentransferkatalysator an der Grenzfläche zwischen Komposit und Primer eindiffundieren kann,
- 30 um auch dort eine Beschleunigung der Polymerisation durch Reaktion mit der

Per-Sauerstoff-Verbindung zu erreichen. Aufgrund der Aufteilung des polymerisierbaren Dentalmaterials in wenigstens eine Katalysatorpaste und wenigstens eine Basispaste wird eine hohe Lagerstabilität erreicht. Durch das Vermischen dieser einzelnen Komponenten wird das polymerisierbare Dentalmaterial erzeugt,
5 das unter Mundbedingungen (entsprechende Temperatur und Feuchtigkeit) rasch aushärtet.

Vorzugsweise ist der Anteil des Phasentransferkatalysators in der Katalysatorpaste und/ oder der Basispaste, bezogen auf die Gesamtmasse der Katalysatorpaste und/
10 oder der Basispaste, 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%. Der genannte Gewichtsanteil des Phasentransferkatalysators in der Katalysatorpaste und/ oder der Basispaste bezogen auf die Gesamtmasse der Katalysatorpaste und/ oder der Basispaste muss so niedrig gewählt werden, dass die Aushärtung des polymerisierbaren Dentalmaterials nicht derart schnell verläuft, dass eine
15 Verarbeitung des Dentalmaterials erschwert oder gar verhindert wird. Gleichzeitig muss der genannte Gewichtsanteil derart hoch gewählt werden, dass die Polymerisation des Dentalmaterials wie beabsichtigt innerhalb der Dentalmaterial-Masse beschleunigt wird.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Phasentransferkatalysator in der Katalysatorpaste enthalten. Dies hat sich in Hinblick auf die Lagerstabilität als besonders günstig herausgestellt, da eine potentielle Aktivierung des in der Basispaste vorhandenen Reduktionsmittels mit dem Phasentransferkatalysator und anschließende Reaktion des Reduktionsmittels mit Luftsauerstoff wie oben beschreiben verhindert werden kann.
20
25

Zur weiteren Stabilisierung können Trocknungsmittel zugesetzt werden. Beispiele hierfür umfassen: Silicagel, Zeolithe, Aluminiumoxid, Calciumoxid, Calciumsulfat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxid, Kupfersulfat und/oder Natriumhydroxid. Beispiele für Basen umfassen: Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Calciumoxid.
30

Als Reduktionsmittel wird erfindungsgemäß eine Substanz verstanden, die in Kombination mit der Per-Sauerstoffverbindung ein Redoxsystem bildet, das zur Initiierung einer radikalischen Polymerisation des polymerisierbaren (Meth)acrylmonomer geeignet ist. Weiterhin vermindert das Reduktionsmittel eine Reaktion einer radikalischen, wachsenden Polymerkette mit dem Diradikal-Sauerstoff, was zum Abbruch der Polymerisationsreaktion führen kann, indem das Reduktionsmittel nach dem Auflösen mit dem Sauerstoff reagiert.

Als wasserlöslich im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Substanz verstanden, welche eine Löslichkeit von mindestens 10 g/L, vorzugsweise mindestens 15 g/L, besonders bevorzugt mindestens 30 g/L, und ganz besonders bevorzugt mindestens 50 g/L in destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 25 °C aufweist.

Vorzugsweise ist das Reduktionsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Sulfite, insbesondere aus der Gruppe der Alkalimetallsulfite, Erdalkalimetallsulfite, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, Hydrogensulfite, Disulfite, Thiosulfite, Thionate und Dithionite. Besonders bevorzugt wird als Reduktionsmittel Natriumsulfit eingesetzt. Die genannten Reduktionsmittel haben sich als besonders geeignet für die vorliegende Erfindung herausgestellt, da diese eine geringe Löslichkeit in dem organischen Monomer aufweisen und in der Basispaste dispergiert vorliegen, aber besonders gut von dem erfindungsgemäß eingesetzten Phasentransferkatalysator in das organische Monomer eingetragen werden können.

Der Gewichtsanteil des Reduktionsmittels, bezogen auf die Gesamtmasse der wenigstens einen Basispaste, beträgt vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt (2 ± 1) Gew.-%.

In der wenigstens einen Basispaste ist ein Co-Initiator vorgesehen, welcher unabhängig vom Reduktionsmittel zu Initiierung einer Polymerisationsreaktion des organischen (Meth)acrylmonomer mit der Per-Sauerstoff-Verbindung geeignet ist.

5

Bevorzugt ist der Co-Initiator ausgewählt aus der Gruppe der primären, sekundären und/oder tertiären Amine, insbesondere der sekundären Amine und/oder der tertiären Amine. Beispiele geeigneter sekundärer Amine und/oder geeigneter tertiärer Amine umfassen o-Tolyldiethanolamin, m-Tolyldiethanolamin, p-Tolyldiethanolamin, N-Methylanilin, N,2-Dimethylanilin, N,3-Dimethylanilin, N,4-Dimethylanilin, Ethyl-2-methylaminobenzoat, Ethyl-3-methylaminobenzoat, Ethyl-4-methylaminobenzoat, Ethyl-2-dimethylaminobenzoat, Ethyl-3-dimethylaminobenzoat, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, Methyl-2-anisidin, Methyl-3-anisidin, Methyl-4-anisidin, N,N-Dimethyl-o-toluidin, N,N-Dimethyl-m-toluidin und/oder N,N-Dimethyl-p-toluidin.

10

15

Der Gewichtsanteil des eingesetzten Co-Initiators, bezogen auf die Gesamtmasse der wenigstens einen Basispaste, beträgt vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1,5 Gew.-%, jedenfalls aber auch mehr als $(0,1 \pm 0,05)$ Gew.-%, bevorzugt $(0,8 \pm 0,05)$ Gew.-%.

20

Vorzugsweise ist die Per-Sauerstoff-Verbindung ein Peroxid, ein Peroxidester, ein Diacylperoxid, ein Dialkylperoxid, ein Peroxyketal, ein Peroxyketon oder ein Hydroperoxid. Entscheidend für die eingesetzte Per-Sauerstoff-Verbindung ist, dass die Per-Sauerstoff-Verbindung in Kombination mit dem Reduktionsmittel und dem Co-Initiator ein Redoxsystem bildet, das zur Initiierung einer radikalischen Polymerisation des organischen (Meth)acrylmonomer geeignet ist. Mit anderen Worten müssen die Redoxpotentiale der Per-Sauerstoff-Verbindung und des Reduktionsmittels bzw. des Co-Initiators derart aufeinander abgestimmt sein,

25

30

dass es zu einer Redoxreaktion zwischen beiden kommt und, dass dabei Radikale gebildet werden, welche eine Polymerisation des (Meth)acrylmonomer starten.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform ist die organische Per-Sauerstoff-Verbindung ein Diacylperoxid, insbesondere ein Benzoylperoxid, bevorzugt Dibenzoylperoxid.

Weitere Beispiele geeigneter Peroxide umfassen m-Toluoyl-Peroxid, 2,5-dimethyl-2,5-bis(benzoylperoxid)hexan, tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und tert-Butylperoxyisopropylcarbonat. Beispiele geeigneter Peroxidester umfassen tert-Butylperoxybenzoat und bis-tert-Butylperoxyisophthalat. Beispiele geeigneter Di-
10 alkylperoxide umfassen Dicumylperoxid, di-tert-Butylperoxid und Lauroylperoxid. Beispiele geeigneter Peroxyketale umfassen 1,1-bis(tert-Butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-bis(tert-Butylperoxy)cyclohexan und 1,1-bis(tert-Hexylperoxy)cyclohexan. Beispiele geeigneter Peroxyketone umfassen Methylethylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid und Methylacetoacetatperoxid. Beispiele geeigneter Hydroperoxide umfassen tert-Butylhydroperoxid, Cumenhydroperoxid und p-Diisopropylbenzolperoxid.

20

Der Gewichtsanteil der Per-Sauerstoff-Verbindung, bezogen auf die Gesamtmasse der wenigstens einen Katalysatorpaste, beträgt vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt $(1,0 \pm 0,2)$ Gew.-%.

25

Die genannten Redoxinitiatorsysteme können auch mit mindestens einem weiteren Initiatorsystem ergänzt werden. So kann bspw. mindestens ein Photoinitiator oder mindestens ein thermisch aktivierbarer Radikalstarter, beispielsweise Azoverbindungen, in dem polymerisierbaren Dentalmaterial vorgesehen sein.

Diese zusätzlichen Initiatorsysteme können in der wenigstens einen Katalysatorpaste und/oder der wenigstens einen Basispaste vorgesehen sein. Dem Fachmann sind derartige Initiator-Klassen bekannt.

- 5 Ein vorzugsweise vorgesehener Photoinitiator ermöglicht dem Behandler jederzeit eine vorzeitige Aushärtung mit einer Polymerisationslampe. Üblicherweise werden zur Lichthärtung von Dentalmaterialien Photoinitiatorsysteme aus Campherchinon und einem aromatischen Amin eingesetzt. Eine solche Mischung erzeugt bei der Bestrahlung mit blauem Licht mit einer Wellenlänge im Bereich
10 von 470 nm Radikale, die in weniger als einer Minute das Material vollständig härten. Der Photoinitiator kann in der Katalysatorpaste und/oder der Basispaste vorliegen.

- 15 Als Photoinitiatoren eignen sich beispielsweise alpha-Diketone wie Campherchinon, insbesondere D,L-Campherchinon, in Verbindung mit sekundären und tertiären Aminen und ggfs. Mono- und Bisacylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und Bis-(2,6-dichlorbenzoyl)-4-n-propylphenylphosphinoxid und Benzaldehyd, Ivocerin, BAPO, TPO etc.

- 20 Der Gewichtsanteil des vorzugsweise eingesetzten Photoinitiators bezogen auf die Gesamtmasse der wenigstens einen Basispaste und/oder der wenigstens einen Katalysatorpaste beträgt vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt (0,09±0,04) Gew.-%.

- 25 Insbesondere für die Verwendung des polymerisierbaren Dentalmaterials als Stumpfaufbaumaterial und als polymerisierbarer Kompositzement ist es bevorzugt, wenn sowohl ein Redoxinitiatorsystem als auch ein Photoinitiator vorgesehen ist. Solche polymerisierbaren Dentalmaterialien werden auch als dualhärtend
30 bezeichnet.

Das (Meth)acrylmonomer wird in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ausgewählt aus der Gruppe der Acrylamide und/oder der Acrylate bzw. Methacrylate (zusammenfassend (Meth)acrylate genannt). Dabei können sowohl bi- oder höherfunktionelle Acrylsäure- und Methacrylsäureester oder monofunktionelle (Meth)acrylsäureester vorgesehen werden.

Zu den bevorzugt eingesetzten radikalisch polymerisierbaren organischen (Meth)acrylmonomeren zählen aromatische Gruppen enthaltende Acrylate oder Methacrylate, aliphatische Gruppen enthaltende Acrylate oder Methacrylate, Polyethergruppen enthaltende Acrylate oder Methacrylate, Polyestergruppen enthaltende Acrylate oder Methacrylate, Polyurethangruppen enthaltende Acrylate oder Methacrylate oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Monomere.

Beispiele geeigneter (Meth)acrylate umfassen Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Bis-GMA (ein Additionsprodukt aus Methacrylsäure und Bisphenol-A-diglycidylether), ethoxyliertes Bisphenol-A-di(meth)acrylat, UDMA (ein Isomerengemisch aus Di-2-methacryloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethylendicarbamat und Di-2-(meth)acryl-oxyethyl-2,3,3-trimethylhexamethylendicarbamat), Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA), Isobornylmethacrylat (IBMA), 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und/oder Glycerin-1,3-dimethacrylat (GDMA), sowie Ethyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat, 2-Methoxyethyl(meth)acrylat, 2-Ethoxyethyl(meth)acrylat, 2-Methoxy-ethyl(meth)acrylat, 2-Ethyl-hexyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-1,3-di(meth)acryloxy-propan, Neopentylglykol-di(meth)acrylat, 1,3-Butandiol-di(meth)acrylat, 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-di(meth)acrylat, 1,8-Oktandiol-di(meth)acrylat, 1,10-Decandiol-di(meth)acrylat, 1,12-Dodecandiol-di(meth)acrylat, 1,14-Tetra-decandiol-di(meth)acrylat, 1,16-Hexa-decandiol-di(meth)acrylat, Trimethylol-propantri(meth)acrylat, Trimethylol-ethan-tri(meth)acrylat, Pentaerythritol-tri(meth)acrylat, Dipentaerythritol-penta(meth)acrylat, Dipentaerythritol-hexa(meth)acrylat, Trimethylolmethan-

tri(meth)acrylat, Pentaerythritol-tetra(meth)acrylat, Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat, Mono- oder Polyethylen-glykol-di(meth)acrylat, z.B. Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykol-di(meth)acrylat und Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Mono- oder Polypropylen-glykol-di(meth)acrylat, und Mono- oder Polybutylenglykol-di(meth)acrylat, insbesondere Mono- oder Polytetramethylenglykoldi(meth)acrylat, wobei bei den Polyalkylenglykolderivaten sowohl solche mit verzweigter als auch mit linearer Struktur umfasst sind.

Zudem sind (Meth)acryle mit Urethan-Bindung(en) als Beispiele für Mischungskomponenten für die genannten (Meth)acryle miteingeschlossen. Geeignete Beispiele umfassen Di-2-(meth)acryloxyethyl-2,2',4-trimethylhexa-methylendicarbamat, Di-2-(meth)acryl-oxyethyl-2,4,4'-trimethylhexamethylen-dicarbamat und 1,3,5-tris[1,3-bis{(meth)-acryloyloxy}-2-propoxycarbonylamino-hexan]-1,3,5-(1H,3H,5H)triazin-2,4,6-trion. Daneben wird exemplarisch ein (Meth)acrylat eines Urethanoligomers genannt, das sich von 2,2'-Di(4-hydroxy-cyclohexyl)propan, 2-Oxepanon, Hexamethylendiisocyanat und 2-Hydroxy-ethyl(meth)acrylat ableitet, und ein (Meth)acrylat eines Urethanoligomers, das sich von 1,3-Butandiol, Hexamethylendiisocyanat und 2-Hydroxy-ethyl(meth)-acrylat ableitet. Diese (Meth)acrylate können alleine oder als eine Mischung von zwei oder mehr in Kombination in dem polymerisierbaren Dentalmaterial verwendet werden.

Der Phasentransferkatalysator ist ausgewählt aus der Gruppe der Ammoniumsalze, der Phosphoniumsalze und/oder der Sulfoniumsalze mit anorganischen oder organischen Anionen, wobei Anionen der Sulfinsäuren und Anionen der Sulfonsäuren ausgeschlossen sind. Die Salze können sowohl wasserhaltig als auch wasserfrei eingesetzt werden.

Geeignete Beispiele für heterocyclische Ammoniumsalze umfassen N-(Allyloxycarbonyloxy)succinim, 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-thiazolium-Chlorid, 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-Chlorid, 1-Butyl-2,3-dimehtylimidazolium-Hexafluorophosphat, 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-Tetrafluoroborat,

1,3-Didecyl-2-methylimidazolium-Chlorid, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium-Ethylsulfat, 3-Ethyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium-Bromid, Hexacylpyridinium-Bromid, Hexadecylpyridinium-Chlorid, 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethylthiazolium-Iodid, 1-Methylimidazolium Hydrogensulfat, Methyl-viologen-Dichlorid und
5 1,2,3-Trimethylimidazolium Salze.

Auch kommerziell erhältliche Phasentransferkatalysatoren können mit der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Geeignete Beispiele umfassen Aliquat® 336, ein quarternäres Ammoniumsalz, wobei R₁ Methyl ist und R₂, R₃ und R₄ Octyl und/oder Decyl ist, wobei vor allem Octyl vorkommt, oder Arquad® 2HT-75.

Beispiele für bevorzugte Anionen sind Anionen ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, der Hydroxide, Anionen von anorganischen Säuren, Anionen von organischen Säuren, ausgenommen Anionen von Sulfinsäuren und Anionen von
15 Sulfonsäuren, Pseudohalogenanionen oder Halogenkomplexe von Aluminat, Silikat, Phosphat oder Arsenat.

Besonders bevorzugte Anionen sind Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Dihydrogenphosphat, Phosphat, Phosphonat, Borat,
20 Chlorat, Perchlorat, Nitrit, Nitrat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Tetrafluoroborat, Tetrachloroaluminat, Hexafluorosilikat, Hexachlorophosphat, Hexafluoroarsenat, Formiat, Acetat, Butyrat, Fumarat, Maleat, Glutarat, Lactat, Malat, Malonat, Oxalat, Pyruvat oder Tartrat.

Als besonders günstig haben sich die folgenden Anionen herausgestellt: Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Chlorid und Tetrafluoroborat.

Als Füllstoffe für die Katalysator- und die Basispaste können anorganische oder organische Materialien verwendet werden. Bei den Füllstoffen kann es sich um
30 verstärkende Füllstoffe oder um nicht-verstärkende Füllstoffe oder um Gemische davon handeln.

Als verstärkende Füllstoffe eignen sich insbesondere hochdisperse, aktive Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von wenigstens 50 m²/g. Besonders geeignet sind solche mit einer Einzelpartikelgröße im Nanometerbereich, welche als Aggregate und/oder Agglomerate vorliegen können. Bevorzugte verstärkende Füllstoffe sind Substanzen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumhydroxid, Zinkoxid, Titandioxid, Zirkoniumoxid, Siliciumdioxid sowie gefällter und/oder pyrogener Kieselsäure. Selbstverständlich können die zuvor genannten Verbindungen einzeln oder in beliebiger Kombination miteinander eingesetzt werden, und zwar auch sowohl in hydrophiler als auch in hydrophobierter Form.

Ferner bevorzugt liegt der wenigstens eine verstärkende Füllstoff in Form von Nanopartikeln, als faser- oder blättchenförmiger Füllstoff, beispielsweise als mineralischer, faserförmiger Füllstoff, oder als synthetischer, faserförmiger Füllstoff vor.

Der Anteil an verstärkendem Füllstoff im erfindungsgemäßen Dentalmaterial beträgt üblicherweise 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Dentalmaterial.

Als nichtverstärkende Füllstoffe eignen sich prinzipiell dieselben Substanzen wie für die verstärkende Füllstoffe, wobei die nichtverstärkenden jedoch zwingend eine BET-Oberfläche von weniger als 50 m²/g (Schriftenreihe Pigmente Degussa Kieselsäuren, Nummer 12, Seite 5 sowie Nummer 13, Seite 3) aufweisen. Bevorzugte nichtverstärkende Füllstoffe sind Substanzen, die ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Erdalkalimetalloxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallfluoriden, Erdalkalimetallcarbonaten, Calciumapatit (Ca₅[(F, Cl, OH, ½CO₃) | (PO₄)₃], insbesondere Calciumhydroxylapatit (Ca₅[(OH) | (PO₄)₃], Titandioxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumhydroxid, Siliciumdioxid, gefällter Kieselsäure, Calciumcarbonat und Dentalgläser (Barium, Strontium, Aluminium, Fluorid). Im spezi-

ellen werden bei Bisphenol-A-freien und aromatenfreien Monomierzusammensetzung im Komposit nichtverstärkende Füllstoffe mit einem Brechungsindex kleiner 1,55 bevorzugt.

- 5 Insbesondere bei Bulk-Fill-Komposite sind Korngrößen kleiner gleich 1,5 μm bevorzugt.

- 10 Selbstverständlich können die zuvor genannten Verbindungen einzeln oder in beliebiger Kombination miteinander eingesetzt werden, und zwar auch sowohl in hydrophiler als auch in hydrophobierter Form.

- 15 Vorzugsweise weisen die eingesetzten nichtverstärkenden Füllstoffe eine mittlere Korngröße von größer als 0,1 μm (Ullmann Encyclopädie der Technischen Chemie, Band 21, Seite 523) auf.

- Der Anteil an nichtverstärkendem Füllstoff im erfindungsgemäßen Dentalmaterial beträgt üblicherweise 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Dentalmaterial.

- 20 Der Gesamtanteil an verstärkenden und nichtverstärkenden Füllstoffen im erfindungsgemäßen Dentalmaterial beträgt üblicherweise 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 75 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Dentalmaterial.

- 25 Weiterhin können auch größere Mengen an ausgewählten röntgenopaken Füllstoffen in der wenigstens einen Basispaste und/oder der wenigstens einen Katalysatorpaste vorhanden sein. Dabei handelt es sich vorzugsweise um unregelmäßig geformtes oder sphärisches YbF_3 - oder YF_3 -Pulver mit einer mittleren Korngröße der Primärpartikel von 40 nm bis 1,5 μm und besonders bevorzugt um Kern-Schale-Kombinationsprodukte aus YF_3 - oder YbF_3 -Kern und SiO_2 -Schale,
- 30

wobei ganz besonders bevorzugt die SiO₂-Schalenoberfläche silanisiert ist. Insbesondere weist ein solches Kern-Schale-Kombinationsprodukt einen Brechungsindex von 1,48 bis 1,54, eine mit einem Laserbeugungspartikelgrößenmessgerät SALD-2001 (Schimadzu) gemessene mittlere Korngröße der agglomerierten Partikel zwischen 0,5 und 5 µm und eine spezifische BET-Oberfläche, gemessen mit einem Tristar 3000 Gerät von Micromeritics von 2 m²/g bis 5 m²/g auf. Dabei liegt der Brechungsindex des Kern-Schale-Kombinationsproduktes aus YbF₃-Kern und SiO₂-Schale zwischen 1,52 und 1,54.

Vorzugsweise enthält die wenigstens eine Basiskomponente und/oder die wenigstens eine Katalysatorkomponente einen oder mehrere Zusatzstoffe, vorzugsweise Puffersalze, Wasserfänger, Metallfänger, Metallkomplexbildner, weitere Pastenbildner, Tenside, Wirkstoffe, optische Abtastung ermöglichende Substanzen, Geschmacks- und/oder Geruchsstoffe, Diagnostik ermöglichende Substanzen, Zahnschmelz-ätzende und/oder adhäsiv wirkende Substanzen wie z.B. MDP oder A-MDP, Fluoridierungsmittel, Bleichsubstanzen, Desensibilisierungsmittel, Haftvermittler, Farbstoffe, Farbpigmente, Indikatoren, weitere Initiatoren oder Initiatorbestandteile, Stabilisatoren, Polymerisationsinhibitoren, Thixotropiehilfsmittel sowie antibakterielle Substanzen oder Kombinationen von zwei oder mehreren davon.

Der Gewichtsanteil der Zusatzstoffe bezogen auf die Gesamtmasse der wenigstens einer Basiskomponente und/oder der wenigstens einer Katalysatorkomponente beträgt in der Regel 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der jeweiligen Komponente, vorzugsweise 0,0001 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,001 bis 10 Gew.-%.

Eine vorteilhafte Verwendung des erfindungsgemäßen polymerisierbaren Dentalmaterials ist die Herstellung eines Stumpfaufbaumaterials, eines polymerisierbaren Kompositzements und/oder eines Bulk-Fill-Komposits.

Ausdrücklich umfasst das beschriebene Kit auch Kits, die neben den beschriebenen Komponenten auch dentale Haftvermittlerzusammensetzungen, insbesondere Einkomponenten-Zusammensetzungen, zur Vorbehandlung der Restaurationsoberfläche (z.B. Glaskeramik, Oxidkeramik, Metall) enthalten. Vorzugsweise bestehen diese weiteren Primer aus (i) einem oder mehreren Alkoxysilan-Monomeren (z. B. MPS) und/oder (ii) einem oder mehreren sauren Monomeren (z. B. Phosphorsäureester- oder Carbonsäureester-Monomer (z. B. MDP und 4-META)) und/oder (iii) einem oder mehreren schwefelhaltigen Monomeren (z.B. 6-(4-Vinylbenzyl-n-propyl)amino-1,3,5-triazin-2,4-dithiol (kurz VBATDT)) und/oder einem oder mehreren Stabilisatoren wie BHT, und/oder MEHQ und (v) einem organischen Lösungsmittel.

Möglich sind daher auch Zusammensetzungen als dentales Haftmaterial, als dentaler Komposittharz, als Dentalzement oder ähnliches, welche ein radikalisch polymerisierbares Monomer ohne saure Gruppe, eine organische Hydroperoxidverbindung, vorzugsweise mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen mit mindestens einer an einen tertiären Kohlenstoff gebundenen Hydroperoxidgruppe, einem Thioharnstoffsystem sowie Füllstoffe enthält. Zudem ist eine saure Komponente enthalten, welche in etwa in einem Gewichtsanteil zugefügt wird, der der Summe der Massen des Monomers, der Hydroperoxids und des Thioharnstoffsystems entspricht. Die Katalysatorpaste A umfasst dabei das organische Hydroperoxid und das radikalisch polymerisierbares Monomer, welches bevorzugt Methacrylat ist, sowie Füllstoffe. Die Basispaste B umfasst den Thioharnstoff und ebenfalls das selbst oder ein anderes radikalisch polymerisierbares Monomer, welches bevorzugt Methacrylat ist, sowie Füllstoffe.

Beispiele für das radikalisch polymerisierbare Monomer ohne saure Gruppe sind ein aromatisches radikalisch polymerisierbares Monomer (ohne saure Gruppe und ein aliphatisches radikalisch polymerisierbares Monomer ohne saure Gruppe.

Ein radikalisch polymerisierbare Monomer ohne saure Gruppe kann monofunktionell, bifunktionell oder trifunktionell oder höher sein. Beispiele für das monofunktionelle, aromatische, radikalisch polymerisierbare Monomer ohne saure Gruppe sind Benzyl(meth)acrylat, Phenoxyethyl(meth)acrylat, Phenoxydiethylenglykol(meth)acrylat, Phenoxy-Polyethylenglykol(meth)acrylat, 2-Hydroxy-3-phenoxypropyl(meth)acrylat, 2-(Meth)acryloyloxyethyl-2-hydroxyethyl-phthalsäure, Neopentylglykol-(meth)acrylsäure-Benzoesäure Beispiele sind Ester. Das bifunktionelle, aromatische, radikalisch polymerisierbare Monomer, das keine saure Gruppe aufweist, hat eine Hydroxylgruppe im Molekül und eine Hydroxylgruppe im Molekül.

10

Die bevorzugte Menge des Monomers, besonders eines hydrophilen Monomers, in Katalysator- und Basispaste liegt zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%.

15 Die Hydroperoxidverbindung mit vorzugsweise 5 oder mehr Kohlenstoffatomen und mindestens einer an den tertiären Kohlenstoff gebundenen Hydroperoxidgruppe ist eine Komponente, die als Oxidationsmittel für den Redoxpolymerisationsinitiator dient.

20 Beispiele für die in dieser Erfindung verwendete Hydroperoxidverbindung mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen, die mindestens eine an einen tertiären Kohlenstoff gebundene Hydroperoxidgruppe aufweist, sind Cumolhydroperoxid, t-Amylhydroperoxid, 1,1,3,3-Tetramethylbutylhydroperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di-(hydroperoxy)hexan, p-Diisopropylbenzolmonohydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Pinanhydroperoxid.

25 Diese können allein oder in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden. Unter ihnen ist es vorzuziehen, Cumolhydroperoxid, Cumenhydroperoxid und/oder 1,1,3,3-Tetramethylbutylhydroperoxid zu verwenden.

Die Mischungsmenge der Hydroperoxidverbindung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 30 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% der Gesamtmasse.

Pyridylthioharnstoff oder sein Derivat ist eine Komponente, die bevorzugt als derjenige Thioharnstoff eingesetzt wird, der als Reduktionsmittel für den Redox-Polymerisationsinitiator dient. Der Pyridylthioharnstoff oder sein Derivat ist nicht besonders begrenzt, solange der Thioharnstoff eine Pyridylgruppe als Substituent hat und eine Verbindung der folgenden Formel verwendet wird. Besonders bevorzugt ist (2-Pyridyl)thioharnstoff.

Die Menge des Pyridylthioharnstoffs oder seines Derivats in der Gesamtmasse beträgt vorzugsweise 0,003 bis 5 Gew.-%, bevorzugter 0,008 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse.

Als Füllstoffe kommen auch hier die bereits beschriebenen Füllstoffe zum Einsatz.

Es ist denkbar, zusätzlich eine saure Verbindung zuzugeben, die die Hydroperoxidverbindung aktiviert. Wenn die Hydroperoxidverbindung allerdings zu stark aktiviert wird, werden die Lagerstabilität und die Betriebsdauer des Haftkits beeinträchtigt. Daher ist in der vorliegenden Erfindung die Mischungsmenge begrenzt. Beispiele für die saure Verbindung sind die Phosphorsäuregruppe, Phosphorsäuremonoestergruppe, Pyrophosphorsäuregruppe, Thiophosphorsäuregruppe, Phosphonsäuregruppe, Phosphonsäuremonoestergruppe, Carbonsäuregruppe, Säureanhydridgruppe, Sulfonsäuregruppe, Schwefel. Beispiele dafür sind organische Verbindungen mit einer Säuregruppe, wie z.B. einer Säuregruppe, und anorganische Säuren, wie z.B. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Zudem ist es möglich, hier Vanadium und/oder Kupferverbindungen zuzufügen. Diese Polymerisationskatalysatoren liegen bevorzugt in der Basispaste B vor. Beispiele für die Vanadiumverbindung sind Vanadiumacetylacetonat, Vanadylacetylacetonat, Vanadylstearat, Vanadiumnaphthenat, Vanadiumbenzoylacetonat, Vanadyloxalat, Bis(maltolat)oxovanadium (IV), Oxobis (1-Phenyl-1),3-Butandionat) Vanadium (IV), Vanadium (V) Oxytriisopropoxid, Ammoniummetavanadat (V), Natri-

ummetavanadat (V), Vanadiumpentoxid (V), Ditetraoxid Beispiele dafür sind Vanadium (IV) und Vanadylsulfat (IV). Eine Löslichkeit der konkreten Verbindung ist Voraussetzung. Eine Kombination der verschiedenen Vanadiumverbindungen untereinander ist möglich.

5

Die Kupferverbindung ist vorzugsweise eine Verbindung, die in einem radikalisch polymerisierbaren Monomer löslich ist. Spezifische Beispiele hierfür sind Kupferacetat, Kupferisobutyrat, Kupfergluconat, Kupfercitrat, Kupferphthalat, Kupfertart-
10 rat, Kupferoleat, Kupferoctylat, Kupferoctenoat, Kupfernaphtthenat, Methacrylat
Säurekupfer, 4-Cyclohexylbutyrat-Kupfer; β -Diketonkupfer: Acetylaceton-Kupfer, Trifluoracetylaceton-Kupfer, Hexafluoracetylaceton-Kupfer, 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat-Kupfer, Benzoylaceton-Kupfer; β -Ketoester-Kupfer als Kupferacetoacetat; Kupferalkoxid als Kupfermethoxid, Kupferethoxid, Kupferisopropoxid, Kupfer 2-(2-Butoxyethoxy)ethoxid, Kupfer 2-(2-Methoxyethoxyethoxy)ethoxid;
15 Dithiocarbaminsäure als Kupfer, Kupferdimethyldithiocarbamat; Salze von Kupfer und anorganischen Säuren.

Zudem ist der Einsatz von Phasentransferkatalysatoren mögliche, wie sie bereits beschrieben wurden.

20

In beiden beschriebenen Kitsystemen hat sich zudem der Einsatz eines zusätzlichen Oxidationsmittels als günstig herausgestellt. Besonders bevorzugt sind dabei Persulfate wie Alkalipersulfate, z.B. Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Erdalkalipersulfate, wie z.B. Calciumpersulfat und Ammoniumpersulfat. Ebenfalls bevorzugt
25 sind Percarbonate wie Alkalipercarbonat, z. B. Natriumpercarbonat, Kaliumpercarbonat, oder Erdalkalipercarbonate oder Ammoniumpercarbonate. Ebenso sind Perborate wie Alkaliperborate, z. B. Natriumperborat, Erdalkaliperborate oder Ammoniumperborate oder auch Metallperoxide wie Alkaliperoxide, z.B. Lithiumperoxid, Natriumperoxid, Kaliumperoxid oder Erdalkaliperoxide.

30

Die Erfindung betrifft daher auch ein Baukastensystem (kit-of-parts) umfassend die oben beschriebenen Komponenten Primer (Einkomponenten-Primer) und Dentalmaterial (Ein- oder Zweikomponenten-Komposit) und eventuell weiteren Primern.

5

Bei jedem der Baukastensysteme oder kurz Kits bietet sich - unabhängig von den im Primer verwendeten Monomeren an - für die andere Komponente, den Bulk-Fill-Kompositen, langkettige Monomere zur Stress- und Schrumpfreduktion zu verwenden. Diese können sich aus einer längerkettigen Spacer-Gruppe (z.B. Alkyl-, Cycloalkyl- und/oder Arylether-Gruppe, Polybutadien, Polyethylenglycol, Polypropylenglycol, Polytetrahydrofuran) zusammensetzen, welche seiten- oder endständig verknüpft sind mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe, z.B. (Meth)acrylat, (Meth)acrylamid, Allyl, Styrol. Zusätzlich können zwischen Spacer-Gruppe und der/den polymerisierbaren Gruppe(n) weitere verknüpfende Gruppen wie beispielsweise Urethan-, Amid-, Kohlensäureester- oder Carbonsäureester-Gruppen enthalten sein. Des Weiteren kann durch den Einbau von einer oder mehreren Gerüststrukturen (die tabellarische Aufstellung möglicher Gerüststrukturen) an beliebiger Stelle zwischen Spacer, verknüpfender Gruppe und/oder polymerisierbarer Gruppe die Funktionalität weiter erhöht werden.

20

Als Photoinitiatoren eignen sich bei allen beschriebenen Kits bevorzugt alpha-Diketone und deren Derivate wie beispielsweise 9,10-Phenanthrenchinon, besonders D,L-Campherchinon, in Verbindung mit sekundären und tertiären Aminen und/oder Mono- und Bisacylphosphinoxide, wie Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (TPO) und Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (BAPO) sowie Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-n-propylphenylphosphinoxid. Des Weiteren eignen sich metallorganische Photoinitiatoren, z.B. Benzoylgermanium-Derivate wie Bis(4-methoxybenzoyl)diethylgermanium und Titanocene wie Bis[2,6-difluoro-3-(1-hydropyrrol-1-yl)phenyl]titanocen.

30

Die Erfindung betrifft auch ein gehärtetes Dentalmaterial, welches durch Vermischen der erfindungsgemäßen Katalysatorpaste (A) und Basispaste (B) vorzugsweise im Verhältnis 1: 20 bis 1: 1 und durch Polymerisation des polymerisierbaren Dentalmaterials erhalten wird.

5

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung eines polymerisierbaren Dentalmaterials enthaltend mindestens eine oben beschriebene Katalysatorpaste (A) und mindestens eine oben beschriebene Basispaste (B) zur Herstellung eines Stumpfaufbaumaterials, eines polymerisierbaren Kompositzements und/oder eines Bulk-Fill Komposits für die Herstellung von Stumpfaufbauten, Befestigungen und/oder Zahnfüllungen.

10

Die Erfindung betrifft auch gehärtetes Denatalmaterial, bei dem nur Ein-Komponentensysteme sowohl für Primer als auch für Komposit zur Anwendung kommen zur Herstellung eines Stumpfaufbaumaterials, eines polymerisierbaren Kompositzements und/oder eines Bulk-Fill Komposits für die Herstellung von Stumpfaufbauten, Befestigungen und/oder Zahnfüllungen.

15

Weiterbildungen, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich auch aus der nachfolgenden Beschreibung der Zeichnung und der Ausführungsbeispiele. Dabei bilden alle beschriebenen und/oder bildlich dargestellten Merkmale für sich oder in beliebiger Kombination den Gegenstand der Erfindung unabhängig von ihrer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

20

25

Erstellung der Primerzusammensetzungen

Die verwendeten Rohstoffe BHT, DMAEMA (DMAPMA), saures Adhäsivmonomer (MDP, GDMAP usw.), monofunktionelles Monomer (HEMA, A-HEMA) sowie abhängig von der jeweiligen Rezeptur kein oder ein multifunktionelles Monomer wur-

30

den gemäß den Rezepturen in den jeweiligen Beispielen in eine Mischdose eingewogen (PP 30 Becher, transparent, Fa. Hauschild, Deutschland) und für 1 min bei 3500 U/min homogen durchmischt (Speedmixer DAC 150 FVZ, Fa. Hauschild, Deutschland). Anschließend wurde die jeweils in den Beispielen spezifizierte Menge entionisiertes Wasser hinzugegeben und erneut für 1 min bei 3500 U/min im Speedmixer homogenisiert.

Das polyfunktionelle Monomer wurde dabei jeweils mit dem identischen molaren Verhältnis, in anderen Worten in der gleichen Stoffmenge, eingesetzt.

Probenpräparation

Zur Prüfung der Verbundfestigkeit wurden durchgebrochene permanente Molare von Menschen verwendet, so dass oberflächennahes Dentin, d. h. Dentin möglichst nahe am Schmelz, zur Anwendung kommt, damit die Schwankungen möglichst geringgehalten werden. Die Zähne wurden in 0,5 % wässriger Chloramin-T-Lösung im Kühlschrank bei 2 bis 8 °C aufbewahrt und vor Präparation der Zahnoberfläche gründlich mit fließendem Wasser abgespült.

Zur Probenvorbereitung werden die Zähne in einem geeigneten Material eingebettet (VariKwick Flüssigkeit (LOT: 2013004123)) und die Oberflächenpräparation durch Beschleifen in einer automatischen Schleifmaschine mit rotierenden Schleifscheiben und automatischer Wasserzufuhr durchgeführt. Dazu wird gemäß ISO 6344-1 Siliciumcarbid-Schleifpapier der Körnung P400 verwendet, um eine genügend große Verbundfläche zu präparieren. Nach dem Beschleifen werden die eingebetteten Zähne gründlich mit Wasser abgespült, um alle Fremdstoffe wie z. B. verbliebene Schleifkörner zu entfernen. Die präparierten Oberflächen müssen danach innerhalb von 4 h für die Prüfung verwendet werden.

Für die Prüfung wird der Zahn 10 s unter fließendem Wasser abgespült. Danach wird Wasser mit Filtrierpapier oder durch einen leichten/kurzzeitig aufgebracht

Strahl aus öl- und wasserfreier Druckluft unmittelbar vor Aufbringung des Adhäsivs entfernt. Das Adhäsiv wird auf die gesamte präparierte Zahnfläche gleichmäßig aufgebracht und für 20 s einmassiert. Anschließend wird der Zahn in eine Verbundschraubzwinde eingefügt, die eine weiße Einsteckform für den Kompositzylinder mit einem Lochdurchmesser von $(2,38 \pm 0,03)$ mm enthält. Die Füllmulde der Form wird über einer für den Verbund geeigneten Stelle auf dem Zahn mittig angeordnet, wobei sichergestellt wird, dass die Verbundstelle nur aus dem vorgesehenen Dentin besteht. Im Anschluss wird die Form bis auf die Zahnoberfläche abgesenkt.

Als Komposit wird in allen Fällen ein gemäß dem Beispiel 3 der DE 10 2015 103 427 A1 hergestelltes Komposit (jeweils Zusammensetzung 2) verwendet.

Dessen Basispaste weist folgende Zusammensetzung auf:

Tabelle 1: Basispastenzusammensetzung

Inhaltsstoff	Menge [Gew.-%]			
	11	2	3	4
Di-2-methacryloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethylendicarbamat	24,75	20,909	20,909	17,25
1,12-Dodecandiol dimethacrylat	6,25	8,505	1,00	-
Triethylenglycoldimethacrylat	-	-	-	3,45
Glycerindimethacrylat	-	-	10,00	10,35
Trimethylolpropantrimethacrylat	2,00	2,50	-	-
Exothane 9	-	1,101	1,101	3,45
HDK H2000	4,50	4,505	4,505	4,505
YbF ₃ (100 nm)	20,00	20,00	20,00	20,00
Cristobalitmehl (6 µm mit Methacrylsilan)	39,10	39,471	39,471	37,58
Dentalglas GM27884	-	-	-	-

p-Tolyldiethanolamin	0,90	0,516	0,516	0,909
(2-Pyridyl)thioharnstoff	-	-	-	-
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat	0,20	0,20	0,20	0,20
D,L-Campherchinon.	0,09	0,09	0,09	0,09
Natriumsulfit (5 µm)	2,00	2,00	2,00	2,00
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	0,01	0,023	0,023	0,03
2-Hydroxy-4-methoxy-benzo-phenon	0,20	0,20	0,20	0,20
Summe:	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Katalysatorenpaste dieses Komposits weist folgende Zusammensetzung auf:

5

Tabelle 1: Katalysatorpastenzusammensetzung

Inhaltsstoff	Menge [Gew.-%]					
	1	2	2B	3	3B	4
Di-2-methacryloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethylenedicarbamat	24,75	20,90	20,90	20,90	20,90	16,50
1,12-Dodecandiol dimethacrylat	6,25	8,50	8,50	1,00	1,00-	-
Triethylenglycoldimethacrylat	-	-	-	-	-	3,30
Glycerindimethacrylat	-	-	-	10,00		9,90
Exothane 9	-	1,10	1,10	1,10	1,10	3,30
Trimethylolpropantrimethacrylat	2,00	2,50	2,50-	-	-	-
HDK H2000	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
YbF ₃ (100 nm)	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Cristobalitmehl (6 µm mit Methacrylsilan)	43,91	43,70	40,70	43,70		43,90
Dentalglas GM27884	-	-	-	-	-	-
Dibenzoylperoxid	0,80	1,00		1,00		0,80
Cumenhydroperoxid	-	-	-	-	-	-
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	0,09	0,10		0,10		0,10

Tetrabutylammoniumbisulfat	0,20	0,20		0,20		0,20
Natriumpersulfat	-	-	3,00	3,00	-	-
Summe:	100,0	100,00	100,00	100,0	100,0	100,0
	0			0	0	0

Es wird dabei in die Form ein- und so auf die Verbundfläche aufgebracht und im Trockenschrank bei 37 °C für 6 – 7 min gehärtet. Eine Lichthärtung mit einer gezielten Verwendung einer externen Lichtquelle wird nicht vorgenommen.

5

Die Aufbewahrung der Verbundprobekörper über 24 (± 2) h erfolgt in Wasser bei 37 (± 2) °C. Die Verbundfestigkeit der Probekörper wird unmittelbar nach ihrer Entnahme aus dem Wasser geprüft.

10 Für jedes der Beispiele werden in beschriebener Weise 10 Zähne präpariert.

Thermocycling

15 Fünf der zehn Zähne wurden anschließend einem Thermowechselstress-Test unterzogen. Dazu wurden diese fünf Probekörper in einem Thermocyclinggerät (Thermocycler THE 1200, Fa. SD Mechatronik GmbH, Feldkirchen-Westerham, Deutschland) über 5000 Zyklen in einem Wechselbad zwischen 5 (± 1) °C kaltem und 55 (± 1) °C warmem Wasser thermomechanisch belastet. In jedem der beiden Bäder blieben dabei die Probekörper 30 s, dazwischen lag eine Abtropfzeit von 5
20 s.

Haftwertermittlung

25 Die ermittelten Haftwerte wurden mittels eines Abscherprüfverfahrens bestimmt, mit dem die Abscherverbundfestigkeit zwischen dem Dentalmaterial und der Zahnstruktur ermittelt werden kann. Dieses Verfahren ist für zahnärztliche Adhäsive in der Norm DIN EN ISO 29022 beschrieben.

Als Prüfgerät diene eine „Abschervorrichtung mit ausgesparter Klinge“ (Zwick Universalprüfmachine, Zwick, Ulm, Deutschland). Unmittelbar nach der Entnahme aus dem Wasser wird der Verbundprobekörper in die Probenhalterung aus
5 Metall eingespannt. Der Probekörper wird mit einer Querschertgeschwindigkeit von 1,0 mm/min bis zum Bruch belastet und die Höchstkraft (F) vor dem Bruch des Verbundes wird aufgezeichnet. Die Scherhaftfestigkeit (Scherspannung) wird mit folgender Gleichung berechnet:

10 $\sigma = F^2 \cdot A^{-1}$ mit

σ : Scherspannung in MPa (Megapascal)

F: gemessene Höchstkraft in N

A: Verbundfläche, angegeben in mm²

15

Durch den vorgegebenen Durchmesser des Kompositzylinders von 2,38 mm beträgt die Verbundfläche bei allen durchgeführten Messungen 4,45 mm².

20

Die Messung erfolgte für die fünf der 10 Zähne direkt nach der beschriebenen Aufbewahrung zur Ermittlung eines initialen Haftwerts. In gleicherweise wurden dann diejenigen fünf Zähne vermessen, die zuvor dem Thermocycling unterzogen wurden. Die einzelnen Scherhaftfestigkeitswerte sowie Mittelwert und Standardabweichung aller fünf Messungen wurden ermittelt und dokumentiert. Dabei zeigt sich eine Schwankung der Messgenauigkeit um etwa 4 MPa. Die nachfolgenden Werte in den Beispielen stellen jeweils die Mittelwerte über die betreffenden fünf Probekörper dar.

25

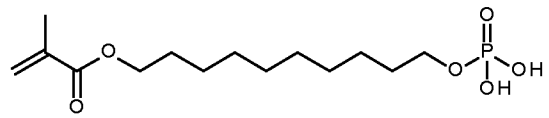
Beispiel 1

30

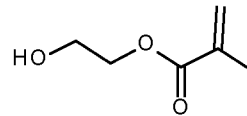
Es wird keine polyfunktionelle Verbindung eingesetzt. Beispiel 1 fällt daher nicht unter die erfindungsgemäße Idee.

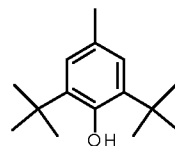
In der beschriebenen Weise werden

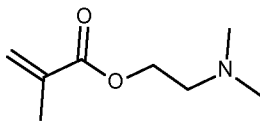
20 Gew.-% MDP mit folgender Struktur



49,7 Gew.-% HEMA mit folgender Struktur



- 5 0,1 Gew.-% Butylhydroxytoluol (BHT) mit folgender Struktur  und
0,2 Gew.-% 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat mit folgender Struktur

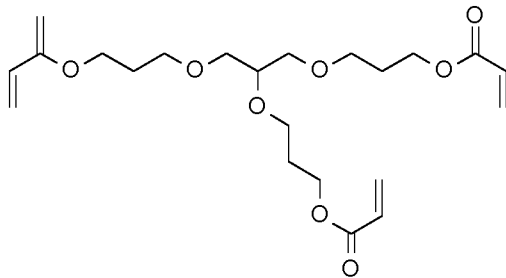


zuerst alleine und dann zusammen mit 30 Gew.-% Wasser vermischt.

- 10 Der durchschnittliche Haftwert betrug initial im Mittel 18,0 MPa, sank jedoch nach dem beschriebenen Thermocycling auf 8,0 MPa ab. Dieser absinkende Wert zeigt, dass der Haftverbund nicht für eine dauerhafte Anwendung im Patientenmund geeignet ist, da keine ausreichende Haftwirkung sichergestellt ist

15 Beispiel 2

Als polyfunktionelle Verbindung wird Glycerolpropoxylatriacrylat mit folgender Strukturformel eingesetzt:

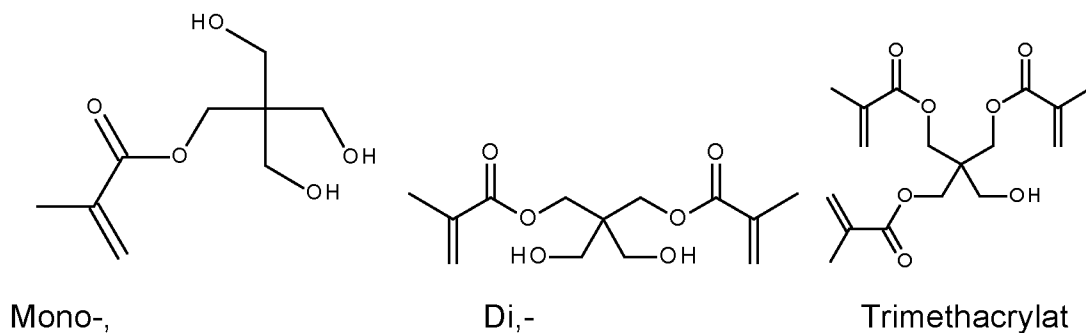


In der beschriebenen Weise werden 20 Gew.-% MDP, 47,2 Gew.-% HEMA, 0,1 Gew.-% BHT und 0,2 Gew.-% 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat sowie 2,5 Gew.-% Glycerylpropoxytriacyrylat als Triacyrylat zuerst alleine und dann zusammen mit 30 Gew.-% Wasser vermischt.

Der durchschnittliche Haftwert betrug initial im Mittel 10,4 MPa, stieg nach dem beschriebenen Thermocycling auf einen Wert von 12,2 MPa. Hier ist der Haftverbund nicht nur langfristig sichergestellt, sondern er verbessert sich noch über den nachgestellten Alterungszyklus.

Beispiel 3

Als polyfunktionelle Verbindung wird Pentaerythritoldimethylacrylat in einer Mischung aus ca. 25 Gew.-% Mono-, 50, Gew. Di- und 25 Gew.-% Tri-Methacrylat mit folgender Strukturformel eingesetzt:



In der beschriebenen Weise werden 20 Gew.-% MDP, 48,1 Gew.-% HEMA, 0,1 Gew.-% BHT und 0,2 Gew.-% 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat sowie 1,6 Gew.-% Pentaerythritoldimethacrylat als Dimethacrylat zuerst alleine und dann zusammen mit 30 Gew.-% Wasser vermischt.

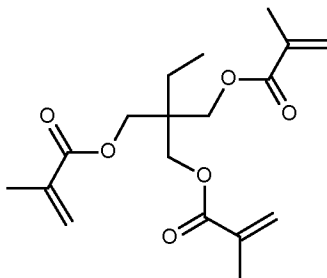
5

Der durchschnittliche Haftwert betrug initial im Mittel 12,8 MPa, stieg nach dem beschriebenen Thermocycling auf einen Wert von 14,4 MPa. Auch hier ist der Haftverbund nicht nur langfristig sichergestellt, sondern er verbessert sich noch über den nachgestellten Alterungszyklus.

10

Beispiel 4

Als polyfunktionelle Verbindung wird Trimethylpropantrimethacrylat mit folgender Strukturformel eingesetzt:



15

In der beschriebenen Weise werden 20 Gew.-% MDP, 47,7 Gew.-% HEMA, 0,1 Gew.-% BHT und 0,2 Gew.-% 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat sowie 2 Gew.-% Trimethylpropantrimethacrylat als Trimethacrylat zuerst alleine und dann zusammen mit 30 Gew.-% Wasser vermischt.

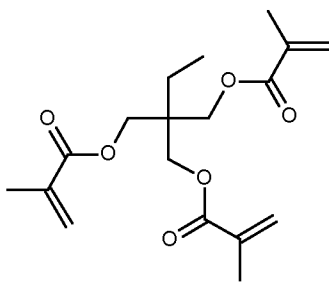
20

Der durchschnittliche Haftwert betrug initial im Mittel 20,1 MPa und fiel dann leicht nach dem beschriebenen Thermocycling auf einen Wert von 17,1 MPa ab. Diese Haftwerte sind deutlich besser als der üblicher Weise zur Anwendung kommende Grenzwert von 10 MPa, so dass auch diese Werte einen sehr guten Haftverbund zwischen Zahn und polymerisierbarem Dentalmaterial langfristig sicherstellt.

25

Beispiel 5

Als polyfunktionelle Verbindung wird Trimethylolpropantrimethacrylat mit folgender Strukturformel eingesetzt:

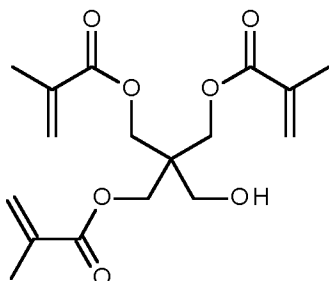


Abweichend von Beispiel 4 wird MDP durch GDMAP ersetzt, so dass in der beschriebenen Weise 19,1 Gew.-% GDMAP, 48,6 Gew.-% HEMA, 0,1 Gew.-% BHT und 0,2 Gew.-% 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat sowie 2 % Trimethylpropantrimethacrylat als Trimethacrylat zuerst alleine und dann zusammen mit 30 Gew.-% Wasser vermischt werden.

Der durchschnittliche Haftwert betrug initial im Mittel 12,7 MPa und stieg nach dem Thermocycling auf einen Wert von 15,7 MPa.

Beispiel 6

Als polyfunktionelles Monomer wird Pentaerythritoltrimethacrylat mit folgender Strukturformel eingesetzt:

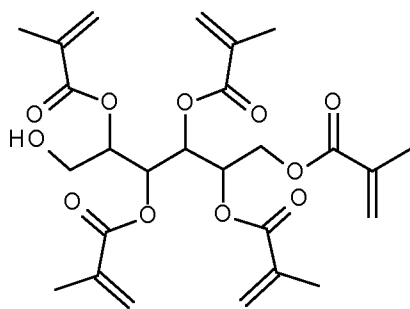


In der beschriebenen Weise werden 20 Gew.-% MDP, 47,7 Gew.-% HEMA, 0,1 Gew.-% BHT und 0,2 Gew.-% 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat sowie 2 Gew.-% Pentaerythritoltrimethacrylat als Trimethacrylat zuerst alleine und dann
5 zusammen mit 30 Gew.-% Wasser vermischt.

Der durchschnittliche Haftwert betrug initial im Mittel 22,3 MPa und fiel dann nach dem beschriebenen Thermocycling auf einen Wert von 16,9 MPa ab. Diese Haftwerte sind mit deutlich besser als der üblicher Weise zur Anwendung kommende
10 Grenzwert von 10 MPa, so dass auch diese Werte einen sehr guten Haftverbund zwischen Zahn und polymerisierbarem Dentalmaterial langfristig sicherstellt.

Beispiel 7

- 15 Als polyfunktionelle Verbindung wird Sorbitolpentamethacrylat mit folgender Strukturformel eingesetzt:



- 20 In der beschriebenen Weise werden 20 Gew.-% MDP, 46,6 Gew.-% HEMA, 0,1 Gew.-% BHT und 0,2 Gew.-% 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat sowie 3,1 Gew.-% Sorbitolpentamethacrylat als Pentamethacrylat zuerst alleine und dann zusammen mit 30 Gew.-% Wasser vermischt.

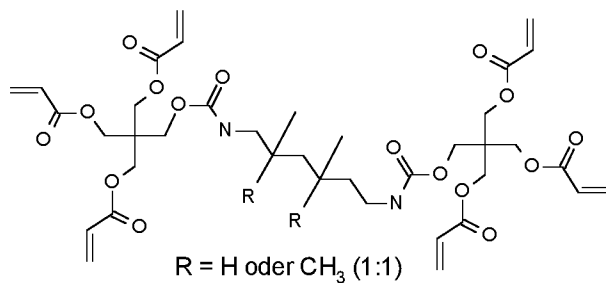
Der durchschnittliche Haftwert betrug initial im Mittel 16,9 MPa und stieg dann nach dem beschriebenen Thermocycling auf einen Wert von 17,3 MPa. Diese Haftwerte liegen beide weit oberhalb des Grenzwertes von 10 MPa, so dass auch dieses System eine sehr gute Haftwirkung sicherstellt.

5

Beispiel 8

Als polyfunktionelle Verbindung wird aliphatisches Urethanhexaacrylat (GENOMER* 4691® Rahn AG) mit folgender vermuteter Strukturformel eingesetzt:

10



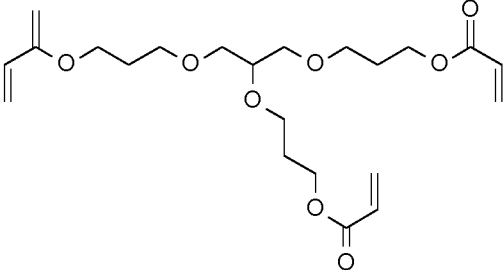
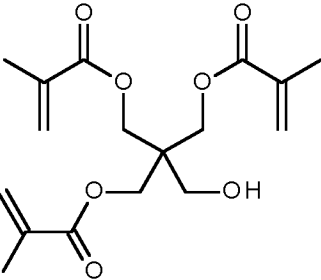
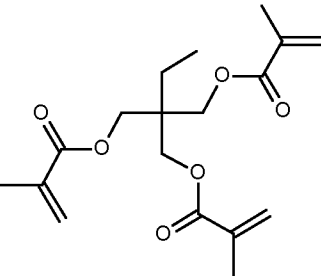
In der beschriebenen Weise werden 20 Gew.-% MDP, 45,9 Gew.-% HEMA, 0,1 Gew.-% BHT und 0,2 Gew.-% 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat sowie 3,8 Gew.-% aliphatisches Urethanhexaacrylat als Hexaacrylat zuerst alleine und dann zusammen mit 30 Gew.-% Wasser vermischt.

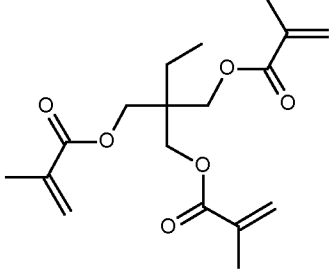
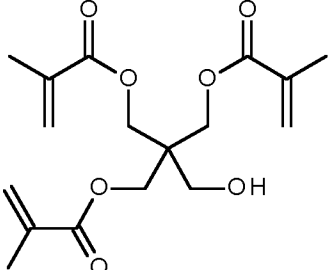
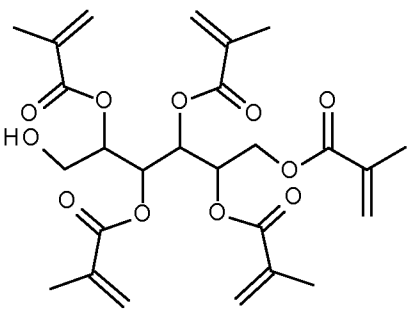
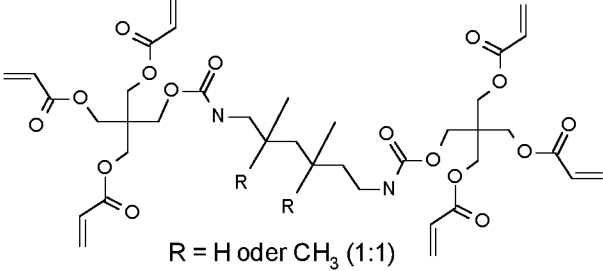
15

Der durchschnittliche Haftwert betrug initial im Mittel 14,9 MPa und nach dem beschriebenen Thermocycling 18,3 MPa. Erneut wird hier also eine sehr gute dauerhafte Haftung sichergestellt.

20

Tabelle 3 zeigt einen Überblick über die unterschiedlichen Haftwerte für unterschiedliche polyfunktionelle Verbindungen:

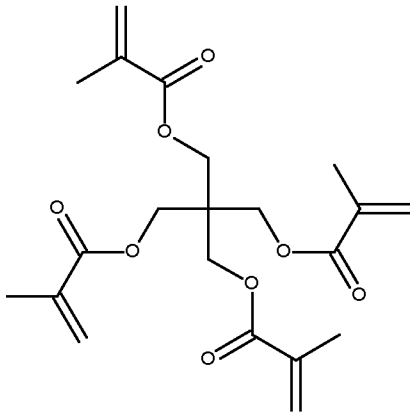
Bei- spielnr	Po- lyfunkt. Verbin- dung	Strukturformel	Haft- wir- kun- g ini- tial in MPa	Haft- wir- kun- g nach TC in MPa
1	-	-	18,0	8,0
2	Glyce- rolp- ropo- xylattri- acrylat		10,4	12,2
3	Pen- taeryth- ritoltri- methyl- acrylat		12,8	14,4
4	Trime- thylpro- pantri- methac- rylat		20,1	17,1

5	Trime- thylolp- ropantri- methac- rylat		12,7	15,7
6	Pen- taeryth- ritoltri- methac- ryla		22,3	16,9
7	Sorbitol- penta- methac- rylat		16,9	17,3
8	aliphati- sches Urethan hexaac- rylat		14,9	18,3

*mit GDMAP statt MDP

Beispiel 9

- 5 Als polyfunktionelle Verbindung wird ein tetrafunktionelles alkoxyliertes Pentaerythritoltetramethacrylat mit folgender vermuteter Strukturformel eingesetzt:

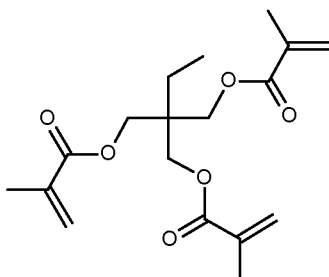


In der beschriebenen Weise werden 20 Gew.-% MDP, 46,1 Gew.-% HEMA, 0,1 Gew.-% BHT und 0,2 Gew.-% 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat sowie 3,6 Gew.-% tetrafunktionelles alkoxyliertes Pentaerythritoltetramethacrylat als Tetramethacrylat zuerst alleine und dann zusammen mit 30 Gew.-% Wasser vermischt.

Der durchschnittliche Haftwert betrug initial im Mittel 11,0 MPa und nach dem beschriebenen Thermocycling 12,3 MPa. Hier ist der Haftverbund nicht nur langfristig sichergestellt, sondern er verbessert sich noch über den nachgestellten Alterungszyklus.

Beispiel 10

Als polyfunktionelle Verbindung wird analog zu Beispiel 4 Trimethylolpropantrimethacrylat mit folgender vermuteter Strukturformel eingesetzt:



Diese Versuchsserie soll den Einfluss des Anteils des phosphorsauren 10-Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphats (MDP) bzw. des Beschleunigers 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat (DMAEMA) auf die Haftwirkung des resultierenden Komposits zeigen. Der Anteil an 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) auf 100% wurde entsprechend angepasst. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Überblick über Haftwirkung bei unterschiedlichen Mengen an MDP und HEMA

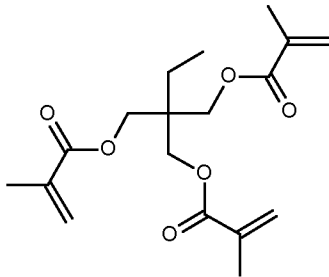
MDP in Gew.-%	HEMA in Gew.-%	DMAEMA in Gew.-%	Haftwirkung initial in MPa	Haftwirkung nach TC in MPa
20,0	47,9	0,0	15,7	15,6
10,0	57,7	0,2	15,4	8,0
20,0**	47,7	0,2	20,1	17,1
30,0	37,7	0,2	18,5	18,2
40,0	27,7	0,2	17,1	16,1

**Referenzbeispiel

Es zeigt sich, dass die Anwesenheit von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat die Haftwirkung positiv sowohl initial als auch nach dem Thermocycling beeinflusst. Der besten Ergebnisse werden bei einem 10-Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphats von etwa 20-30 % erzielt.

Beispiel 11

Als polyfunktionelle Verbindung wird analog zu Beispiel 4 Trimethylolpropantrimethacrylat mit folgender vermuteter Strukturformel eingesetzt:



In der beschriebenen Weise werden 20 Gew.-% MDP, 47,7 Gew.-% HEMA, 0,1 Gew.-% BHT und 0,2 Gew.-% 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat sowie 2 Gew.-% Trimethylpropantrimethacrylat als Trimethacrylat zuerst alleine und dann zusammen mit 30 Gew.-% Wasser vermischt.

Der Primer wurde dann mit den zuvor beschriebenen Basis/Katalysatorenpasten 1-4 getestet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Einfluss auf unterschiedlichen Systeme von Basis und Katalysatorpasten

Primer	Basis/Katalysator Paste	Haftwirkung initial in MPa	Haftwirkung nach TC in MPa
4	1	11,4	12,3
4	2**	20,1	17,1
4	3	23,6	19,3
4	4	23,0	28,3

** Referenzbeispiel

Es zeigt sich, dass der durchschnittliche initiale Haftwert bei den stark hydrophilen Kompositen 3 und 4 im Gegensatz zu dem verhältnismäßig hydrophoben Basis/Katalysatorenpasten 1 deutlich erhöht ist.

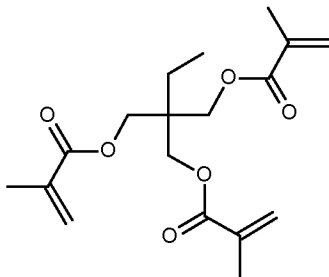
Der durchschnittliche Haftwert betrug initial im Mittel 14,9 MPa und nach dem beschriebenen Thermocycling (TC) 18,3 MPa. Erneut wird hier also eine sehr

gute dauerhafte Haftung sichergestellt. Der Einfluss der Hydrophilie ist insbesondere nach dem beschriebenen Thermocycling deutlich zu erkennen.

Beispiel 12

5

Als polyfunktionelle Verbindung wird analog zu Beispiel 4 Trimethylolpropantrimethacrylat mit folgender vermuteter Strukturformel eingesetzt:



10

Diese Versuchsserie soll den Einfluss der Beschleuniger Kupfer(II)acetylacetonat und Eisen(III)-EDTA in Gegenwart von Natriumpersulfat auf die Haftwirkung des resultierenden Komposits zeigen. Der Anteil an 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) auf 100% wurde entsprechend angepasst.

15

Kupfer-haltiger Primer (Cu): In der beschriebenen Weise werden 20 Gew.-% MDP, 47,2 Gew.-% HEMA, 0,1 Gew.-% BHT, 0,2 Gew.-% 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat und 2 Gew.-% Trimethylpropantrimethacrylat als Trimethacrylat sowie 0.5 Gew.-% Kupfer(II)acetylacetonate zuerst alleine und dann zusammen mit 30 Gew.-% Wasser vermischt.

20

Eisen-haltiger Primer (Fe): In der beschriebenen Weise werden 20 Gew.-% MDP, 47,0 Gew.-% HEMA, 0,1 Gew.-% BHT, 0,2 Gew.-% 2-(Dimethylamino)-ethylmethacrylat und 2 Gew.-% Trimethylpropantrimethacrylat als Trimethacrylat sowie 0.7 Gew.-% Eisen(III)-EDTA zuerst alleine und dann zusammen mit 30 Gew.-% Wasser vermischt.

25

Die Primer wurde dann mit den zuvor beschriebenen Basispasten 2B und 3B sowie den korrespondierenden Katalysatorenpasten 2 und 3 getestet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 5 zusammengefasst.

5

Tabelle 5: Einfluss auf unterschiedlichen Systeme von Basis und Katalysatorpasten

Primer	Basispaste	Katalysatorpaste	Haftwirkung initial in MPa	Haftwirkung nach TC in MPa
Cu	2B	2	18,3	16,0
4*	2	2	20,1	17,1
Cu	3B	3	24,1	25,3
Fe	3B	3	26,6	21,6
4*	3	3	23,6	19,3

10

Es zeigt sich, dass die Anwesenheit von Kupfer(II)acetylacetonat und Natriumpersulfat zu einem niedrigeren durchschnittlichen initialen Haftwert bei den verhältnismäßig hydrophoben Basis/Katalysatorenpasten 2B/2 verglichen zur Referenz Basis/Katalysatorenpaste 2/2 führt.

15

Ein Trend zu höheren durchschnittlichen initialen Haftwerten als auch verbesserten Haftwerten nach Thermocycling ist hingegen bei der Verwendung des Kupferhaltigen bzw. Eisenhaltigen Primers in Gegenwart von Natriumpersulfat mit den deutlich hydrophileren Basis/Katalysatorpasten 3B/3 verglichen zu den Referenzwerten zu beobachten. Insbesondere die Kombination Cu-Primer/3B/3 zeigt eine Zunahme des durchschnittlichen Haftwerts von 24,1 MPa zu 25,3 MPa nach Thermocycling und damit eine hohe Beständigkeit auch bei simulierter Alterung.

20

Patentansprüche

1. Wässrige Dental-Primer-Zusammensetzung, umfassend ein polymerisierbares (Meth)acrylat- oder (Meth)acrylamidmonomer mit (i) wenigstens einer sauren Gruppe und mit (ii) wenigstens einer hydrophilen Gruppe oder zwei polymerisierbare (Meth)acrylat- oder (Meth)acrylamidmonomere von denen eines (i) wenigstens eine saure Gruppe und eines (ii) wenigstens eine hydrophile Gruppe aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass eines der polymerisierbaren (Meth)acrylat- oder (Meth)acrylamidmonomere (i) und/oder (ii) oder ein weiteres enthaltenes polymerisierbares (Meth)acrylat- oder (Meth)acrylamidmonomer (iii) eine 3,4,5,6,7,8,9,10-Polyfunktionalität aufweist, und gekennzeichnet durch die Abwesenheit eines Photoinitiators, eines Polymerisationskatalysators und eines organischen Lösungsmittels.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich eine Kupfer- und/oder Eisenverbindung enthaltend ist.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine saure Gruppe eine Carbonat-, Sulfat-, Phosphat-, Phosphonat, Phosphinat, oder das Monomer mit der sauren Gruppe MDP, PENTA, GDMAP, MAC, 4-META, A-MDP, PMGDM ist oder (Poly-)Vinylcarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, β -Carboxyethylacrylat sowie deren Copolymere und Kombinationen davon, enthalten sein.
4. Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophile Gruppe eine Hydroxyl-, eine Amin- oder eine Polyethergruppe ist.

5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophile Gruppe eine endständige oder seitenständige Hydroxyl- oder eine endständige oder seitenständige Aminogruppe oder eine kettenständige Polyethergruppe ist.
- 5
6. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylat- oder (Meth)acrylamidmonomer (iii) mit der 3,4,5,6,7,8,9,10-Polyfunktionalität entsprechend des jeweiligen Vielfachen entsprechend viele funktionelle Gruppen in Form von
- 10 (Meth)acrylat-, (Meth)acrylamid-, Styrol- und/oder Allylgruppen enthält.
7. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das polyfunktionelle Monomer ein Grundgerüst mit einer Struktur ausgewählt aus der Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythriol, Xylitol, Triglycerol, Dipentaerythritol, Sorbitol, Kohlenwasserstoffe, Cycloalkane, aliphatische Polyether, PEG, PPG, PTMEG, Paraformaldehyd und unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe umfassenden Gruppe aufweist.
- 15
8. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch die Abwesenheit von Vanadium-Verbindungen, insbesondere Vanadiumacetylacetonat und Vanadylacetylacetonat, aromatischen Aminen, Sulfonaten und/oder aromatischen Sulfonaten, Sulfinaten und/oder aromatischen Sulfinaten.
- 20
9. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dental-Primer-Zusammensetzung eine Ein-Komponenten-Zusammensetzung ist.
- 25

10. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Zusammensetzung einen Wert $\leq 3,5$, bevorzugt $\leq 2,5$, besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 2,5 und in jedem Fall $\geq 1,0$ aufweist.
- 5
11. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des polyfunktionellen Monomers zwischen 0,1 und 10 Gew.-% liegt.
- 10
12. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass MDP in einem Anteil von 15 bis 35 Gew.-%, HEMA mit einem Anteil von 35 bis 60 Gew.-% und Wasser mit einem Anteil von 20 bis 50 Gew.-% enthalten ist.
- 15
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das polyfunktionelle Monomer in der Zusammensetzung gelöst vorliegt.
14. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 0,005 bis 1 Gew.-% BHT und/oder Hydrochinonmonomethylether (MEHQ), Brenzcatechinderivate und/oder HALS (sterisch gehinderte Amine) und/oder 0,05 bis 5 Gew.-% an 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat, enthalten ist/sind.
- 20
15. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich wenigstens eine anorganische oder organische Peroxidverbindung enthalten ist.
- 25
16. Dentales adhäsives Material-Kit, umfassend eine flüssige Dental-Primer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 und ein

pastöses, polymerisierbares Zweikomponenten-Dentalmaterial, enthaltend eine Katalysatorpaste (A) und eine Basispaste (B), wobei die Katalysatorpaste (A) wenigstens eine organische Per-Sauerstoffverbindung, wenigstens ein radikalisch polymerisierbares organisches (Meth)acrylatmonomer und wenigstens einen Füllstoff enthält, und wobei die Basispaste (B) wenigstens ein radikalisch polymerisierbares organisches (Meth)acrylatmonomer, ein Amin als Co-Initiator der radikalischen Polymerisation, wenigstens einen Füllstoff und wenigstens ein darin dispergiertes salzartiges, wasserlösliches und pulverförmiges Reduktionsmittel enthält.

17. Dentales adhäsives Material-Kit, umfassend eine flüssige Dental-Primer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 und ein pastöses, polymerisierbares Zweikomponenten-Dentalmaterial, enthaltend eine Katalysatorpaste (A) und eine Basispaste (B), wobei die Katalysatorpaste (A) wenigstens eine organische Per-Sauerstoffverbindung, wenigstens ein radikalisch polymerisierbares organisches (Meth)acrylatmonomer und wenigstens einen Füllstoff enthält, und wobei die Basispaste (B) wenigstens ein radikalisch polymerisierbares organisches (Meth)acrylatmonomer, ein Amin als Co-Initiator der radikalischen Polymerisation, wenigstens einen Füllstoff und wenigstens ein darin dispergiertes salzartiges, wasserlösliches und pulverförmiges Reduktionsmittel enthält, wobei die Katalysatorpaste (A) und/oder die Basispaste (B) wenigstens einen Phasentransferkatalysator enthält, der ausgewählt wird aus der Gruppe der Ammonium-, Phosphonium- und/oder Sulfoniumsalze, die ein anorganisches oder organisches Anion enthalten, mit der Maßgabe, dass der Phasentransferkatalysator im Fall von organischen Anionen nur solche mit 1-4 Kohlenstoffatomen aufweist und dass Anionen der Sulfinsäuren und Sulfonsäuren ausgenommen sind.

- 5 18. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Phasentransferkatalysator nur in der Katalysatorpaste (A) vorliegt und/oder dass der Anteil des wenigstens einen Phasentransferkatalysators, bezogen auf die Gesamtmasse der Katalysatorpaste (A) und/oder der Basispaste (B), 0,01 bis 5 Gew.-% beträgt.
- 10 19. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine salzartige, wasserlösliche und pulverförmige Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe der Sulfite, insbesondere aus der Gruppe der Alkalimetallsulfite und ganz besonders Natriumsulfit und/oder das salzartige, wasserlösliche und pulverförmige Oxidationsmittel bevorzugt ein Alkalipersulfat, besonders bevorzugt Natriumpersulfat, ein Alkalipercarbonat und/oder ein Alkaliperborat ist, und/oder dass der Co-Initiator der radikalischen Polymerisation ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin, bevorzugt ein sekundäres oder tertiäres Amin und besonders bevorzugt ein tertiäres Amin ist.
- 15 20. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass dieses dualhärtend ist, und dass zusätzlich wenigstens ein Photoinitiator in der Katalysatorpaste (A) und/oder in der Basispaste (B) vorgesehen ist.
- 20 21. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylatmonomer in der Katalysatorpaste (A) und/oder in der Basispaste (B) zwischen 10 und 80
- 25

Gew.-%, bevorzugt 15 bis 65 Gew.-% vorgesehen ist. Bevorzugt ist zudem ein Anteil von hydrophilen (Meth)acrylatmonomeren zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 15 Gew.-%.

- 5 22. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine radikalisch polymerisierbare organische (Meth)acrylatmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe der Di- oder höheren Acrylate, Di- oder höheren Acrylamide, Di- oder höheren Methacrylate und/oder der Di- oder höheren Methacrylamide oder dass das wenigstens eine radikalisch polymerisierbare organische (Meth)acrylatmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe der aromatische Gruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate, aliphatische Gruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate, Polyethergruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate, Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden aliphatischen oder aromatischen (Meth)acrylatmonomere, Polyestergruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate, Polyurethangruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Monomere, wobei es sich dabei bevorzugt um Monomere handelt, die mindestens zwei Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen aufweisen oder dass das wenigstens eine radikalisch polymerisierbare organische (Meth)acrylatmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe der Monomere Bisphenol-A-diacrylat, Bisphenol-A-di-methacrylat, Bisphenolglycidylacrylat, Bisphenolglycidylmethacrylat (Bis-GMA), ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-di-methacrylat, 1,6-Bis(acryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethyl-hexan, 1,6-Bis(methacryloxy-2-ethoxy-carbonylamino)-2,4,4-trimethyl-hexan (UDMA), Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA), 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), 3-Hydroxypropylmethacrylat, Glycerin-1,3-acrylat, Glycerin-

- 5 1,3-dimethacrylat (GDMA), 1,2-Ethandiyldis(2-hydroxy-3,1-propan-
diyl)-bis(2-methylacrylat), 1,12-Dodecandiol-diäthylacrylat, 1,12-Dodecandiol-
dimethacrylat, Triäthylenglykoldiäthylacrylat, Triäthylenglykoldimethac-
rylat, Tetraäthylendiäthylacrylat, Tetraäthylenglykoldimethacrylat oder Kom-
binationen von zwei oder mehreren dieser Monomere oder dass die ra-
dikalisch polymerisierbaren organischen (Meth)acrylatmonomere frei
von Struktureinheiten mit aromatischen Resten sind, insbesondere
keine Struktureinheiten enthalten, die von Bisphenol A abgeleitet sind.
- 10 23. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 16 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, dass die organische Per-Sauerstoffverbin-
dung ausgewählt wird aus der Gruppe der organischen Peroxide und
insbesondere ein Diäthylperoxid oder ein halogeniertes Derivat davon
ist.
- 15 24. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 16 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, dass das Anion des Phasentransferkatalysa-
tors ausgewählt wird aus der Gruppe der Halogenide, der Hydroxide,
der Anionen von anorganischen Säuren, der Pseudohalogenanionen o-
der der Halogenkomplexe von Aluminat, Silikat oder Phosphat, oder der
20 Anionen von organischen Säuren mit 1-4 Kohlenstoffatomen, aus-
genommen Anionen von Sulfinensäuren und der Sulfonsäuren.
- 25 25. Dentales adhäsives Material-Kit, umfassend eine flüssige Dental-Pri-
mer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 und ein
pastöses, polymerisierbares Zweikomponenten-Dentalmaterial, enthal-
tend eine Katalysatorpaste (A) und eine Basispaste (B), wobei die Ka-
talyse (A) wenigstens ein organisches Hydroperoxid und we-
nigstens ein radikalisch polymerisierbares organisches (Meth)acrylat-

monomer und wenigstens einen Füllstoff enthält, und wobei die Basispaste (B) wenigstens ein radikalisch polymerisierbares organisches (Meth)acrylatmonomer, einen Thioharnstoff als Co-Initiator der radikalischen Polymerisation und wenigstens einen Füllstoff enthält.

5

26. Dentales adhäsives Material-Kit nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Hydroperoxid Cumenhydroperoxid und/oder Cumolhydroperoxid und/oder der Thioharnstoff (2-Pyridyl) thioharnstoff und/oder Acetylthioharnstoff ist.

10

27. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylatmonomer in der Katalysatorpaste (A) und/oder in der Basispaste (B), zwischen 10 und 80 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 65 Gew.-% vorgesehen ist. Bevorzugt ist zudem ein Anteil von hydrophilen (Meth)acrylatmonomeren zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 15 Gew.-%.

15

28. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine radikalisch polymerisierbare organische (Meth)acrylatmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe der Di- oder höheren Acrylate, Di- oder höheren Acrylamide, Di- oder höheren Methyacrylate und/oder der Di- oder höheren Methacrylamide oder dass das wenigstens eine radikalisch polymerisierbare organische (Meth)acrylatmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe der aromatische Gruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate, aliphatische Gruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate, Polyethergruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate, Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden aliphatischen oder aromatischen (Meth)acrylatmonomere, Polyestergruppen enthaltenden Acrylate oder

20

25

Methacrylate, Polyurethangruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Monomere, wobei es sich dabei bevorzugt um Monomere handelt, die mindestens zwei Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen aufweisen oder dass das wenigstens eine radikalisch polymerisierbare organische (Meth)acrylatmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe der Monomere Bisphenol-A-diacrylat, Bisphenol-A-di-methacrylat, Bisphenolglycidylacrylat, Bisphenolglycidylmethacrylat (Bis-GMA), ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-di-methacrylat, 1,6-Bis(acryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethyl-hexan, 1,6-Bis(methacryloxy-2-ethoxy-carbonylamino)-2,4,4-trimethyl-hexan (UDMA), Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA), 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxy-proplacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), 3-Hydroxypropylmethacrylat, Glycerin-1,3-acrylat, Glycerin-1,3-dimethacrylat (GDMA), 1,2-Ethandiyldis(oxy-2-hydroxy-3,1-propan-diyl)-bis(2-methylacrylat), 1,12-Dodecandiol-diacrylat, 1,12-Dodecandiol-dimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylendiacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Monomere oder dass die radikalisch polymerisierbaren organischen (Meth)acrylatmonomere frei von Struktureinheiten mit aromatischen Resten sind, insbesondere keine Struktureinheiten enthalten, die von Bisphenol A abgeleitet sind.

29. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 25 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass eine Vanadium- und/oder Kupferverbindung vorgesehen ist.

30. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 25 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine salzartige, wasserlösliche und pulverförmige Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der

Gruppe der Sulfite, insbesondere aus der Gruppe der Alkalimetallsulfite und ganz besonders Natriumsulfit und/oder das salzartige, wasserlösliche und pulverförmige Oxidationsmittel bevorzugt ein Alkalipersulfat, besonders bevorzugt Natriumpersulfat, ein Alkalipercarbonat und/oder ein Alkaliperborat ist,

5

31. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 25 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorpaste (A) und/oder die Basispaste (B) wenigstens einen Phasentransferkatalysator enthält, der ausgewählt wird aus der Gruppe der Ammonium-, Phosphonium- und/oder Sulfoniumsalze, die ein anorganisches oder organisches Anion enthalten, mit der Maßgabe, dass der Phasentransferkatalysator im Fall von organischen Anionen nur solche mit 1-4 Kohlenstoffatomen aufweist und dass Anionen der Sulfinsäuren und Sulfonsäuren ausgenommen sind.

10

15

32. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 25 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass dieses dualhärtend ist und daher zusätzlich wenigstens ein Photoinitiator in der Katalysatorpaste (A) und/oder in der Basispaste (B) vorgesehen ist.

20

33. Dentales adhäsives Material-Kit, umfassend eine Einkomponenten-Primer-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 und eine pastöse Einkomponenten-Komposit-Zusammensetzung enthaltend wenigstens ein radikalisch polymerisierbares organisches (Meth)acrylatmonomer, wenigstens einen Füllstoff und wenigstens einen Photoinitiator.

25

34. Dentales adhäsives Material-Kit nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine radikalisch polymerisierbare organische (Meth)acrylatmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe der Di- oder höheren Acrylate, Di- oder höheren Acrylamide, Di- oder höheren Methacrylate und/oder der Di- oder höheren Methacrylamide oder dass das wenigstens eine radikalisch polymerisierbare organische (Meth)acrylatmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe der aromatische Gruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate, aliphatische Gruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate, Polyethergruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate, Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden aliphatischen oder aromatischen (Meth)acrylatmonomere, Polyestergruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate, Polyurethangruppen enthaltenden Acrylate oder Methacrylate oder Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Monomere, wobei es sich dabei bevorzugt um Monomere handelt, die mindestens zwei Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen aufweisen oder dass das wenigstens eine radikalisch polymerisierbare organische (Meth)acrylatmonomer ausgewählt ist aus der Gruppe der Monomeren Bisphenol-A-diacrylat, Bisphenol-A-di-methacrylat, Bisphenolglycidylacrylat, Bisphenolglycidylmethacrylat (Bis-GMA), ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-di-methacrylat, 1,6-Bis(acryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethyl-hexan, 1,6-Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethyl-hexan (UDMA), Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA), 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxy-propylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), 3-Hydroxypropylmethacrylat, Glycerin-1,3-acrylat, Glycerin-1,3-dimethacrylat (GDMA), 1,2-Ethandiyldis(oxy-2-hydroxy-3,1-propandiyldi)-bis(2-methylacrylat), 1,12-Dodecandiol-diacrylat, 1,12-Dodecandiol-dimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylendiacyrat, Tetraethylenglykoldimethacrylat oder Kombinationen von zwei

oder mehreren dieser Monomere oder dass die radikalisch polymerisierbaren organischen (Meth)acrylatmonomere frei von Struktureinheiten mit aromatischen Resten sind, insbesondere keine Struktureinheiten enthalten, die von Bisphenol A abgeleitet sind.

5

35. Dentales adhäsives Material-Kit nach einem der Ansprüche 33 oder 34, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phasentransferkatalysator und ein Reduktionsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Sulfite, insbesondere aus der Gruppe der Alkalimetallsulfite und ganz besonders Natriumsulfit und/oder ein Oxidationsmittel, bevorzugt Natriumpersulfat enthalten ist.

10

36. Verwendung des Kits nach einem der Ansprüche 16 bis 35 zur Herstellung und Verkleben eines Stumpfaufbaumaterials, eines polymerisierbaren Kompositzements und/oder eines Bulk-Fill-Komposits für die Herstellung von Stumpfaufbauten, Befestigungen und/oder Zahnfüllungen an wenigstens einem Zahn.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/056567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>A61K 6/30</i> (2020.01)i; <i>A61K 6/887</i> (2020.01)i; <i>A61K 6/61</i> (2020.01)i; <i>A61K 6/62</i> (2020.01)i; <i>A61K 6/64</i> (2020.01)i; <i>A61K 6/79</i> (2020.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X Y</td> <td>US 4966934 A (HUANG CHIN-TEH [US] ET AL) 30 October 1990 (1990-10-30) abstract column 1, line 15 - line 19 column 4, line 1 - line 53 column 17, line 49 - line 51 table VIII</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-16,19-23,25-34,36 17,18,24,35</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">Y A</td> <td>DE 102015103427 A1 (KETTENBACH GMBH & CO KG [DE]) 15 September 2016 (2016-09-15) cited in the application abstract paragraphs [0001], [0031] - [0033] Embodiments</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">17,18,24,35 1-16,19-23,25-34,36</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	US 4966934 A (HUANG CHIN-TEH [US] ET AL) 30 October 1990 (1990-10-30) abstract column 1, line 15 - line 19 column 4, line 1 - line 53 column 17, line 49 - line 51 table VIII	1-16,19-23,25-34,36 17,18,24,35	Y A	DE 102015103427 A1 (KETTENBACH GMBH & CO KG [DE]) 15 September 2016 (2016-09-15) cited in the application abstract paragraphs [0001], [0031] - [0033] Embodiments	17,18,24,35 1-16,19-23,25-34,36
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X Y	US 4966934 A (HUANG CHIN-TEH [US] ET AL) 30 October 1990 (1990-10-30) abstract column 1, line 15 - line 19 column 4, line 1 - line 53 column 17, line 49 - line 51 table VIII	1-16,19-23,25-34,36 17,18,24,35									
Y A	DE 102015103427 A1 (KETTENBACH GMBH & CO KG [DE]) 15 September 2016 (2016-09-15) cited in the application abstract paragraphs [0001], [0031] - [0033] Embodiments	17,18,24,35 1-16,19-23,25-34,36									
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.											
<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family							
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family										
Date of the actual completion of the international search 04 June 2020		Date of mailing of the international search report 16 June 2020									
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Grave, Christian Telephone No.									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/056567

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	4966934	A	30 October 1990	NONE			
DE	102015103427	A1	15 September 2016	BR	112017017862	A2	10 April 2018
				DE	102015103427	A1	15 September 2016
				EP	3267963	A1	17 January 2018
				JP	6592385	B2	16 October 2019
				JP	2016166201	A	15 September 2016
				US	2016262987	A1	15 September 2016
				WO	2016142296	A1	15 September 2016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	A61K6/30 A61K6/79	A61K6/887 A61K6/61 A61K6/62 A61K6/64
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 966 934 A (HUANG CHIN-TEH [US] ET AL) 30. Oktober 1990 (1990-10-30)	1-16, 19-23, 25-34,36
Y	Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 19 Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 53 Spalte 17, Zeile 49 - Zeile 51 Tabelle VIII	17,18, 24,35
Y	----- DE 10 2015 103427 A1 (KETTENBACH GMBH & CO KG [DE]) 15. September 2016 (2016-09-15) in der Anmeldung erwähnt	17,18, 24,35
A	Zusammenfassung Absätze [0001], [0031] - [0033] Ausführungsbeispiele -----	1-16, 19-23, 25-34,36
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 4. Juni 2020		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 16/06/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Grave, Christian

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/056567

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4966934	A	30-10-1990	KEINE

DE 102015103427	A1	15-09-2016	BR 112017017862 A2
			DE 102015103427 A1
			EP 3267963 A1
			JP 6592385 B2
			JP 2016166201 A
			US 2016262987 A1
			WO 2016142296 A1
			10-04-2018
			15-09-2016
			17-01-2018
			16-10-2019
			15-09-2016
			15-09-2016
			15-09-2016
