



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 669 518 A5

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: A 61 K 6/00  
C 09 J 5/02

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

## ⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer:	1391/85	⑦③ Inhaber:	American Dental Association Health Foundation, Chicago/IL (US)
②② Anmeldungsdatum:	16.07.1984	⑦② Erfinder:	Bowen, Rafael L., Gaithersburg/MD (US)
③⑩ Priorität(en):	25.07.1983 US 516956	⑦④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich
②④ Patent erteilt:	31.03.1989	⑧⑥ Internationale Anmeldung: PCT/US 84/01109 (En)	
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	31.03.1989	⑧⑦ Internationale Veröffentlichung: WO 85/00514 (En) 14.02.1985	

### ⑤④ Ausrüstung, enthaltend Komponenten zur Durchführung eines Verfahrens zur Haftverbesserung und deren Verwendung.

⑤⑦ Eine Ausrüstung, die mindestens eine Komponente enthält, die zur Herstellung einer Behandlungslösung geeignet ist oder welche die entsprechende Behandlungslösung selbst enthält. Die Komponente ist ein saures Salz, welches ein mehrwertiges Kation, welches seine Wertigkeit durch Einzelschritte ändern kann und ein Anion enthält, welches mindestens eine Carboxylgruppe enthält. Die Behandlungslösung, beziehungsweise die aus dieser Komponente hergestellte Behandlungslösung, wird in einem Behandlungsverfahren oder in der ersten Stufe eines mehrstufigen Behandlungsverfahrens zur Behandlung von Oberflächen eines Substrates eingesetzt, um an dieser Oberfläche eine Verbesserung der Haftung von solchen Materialien zu erreichen, welche zur Polymerisation oder Härtung nach dem Mechanismus der freien Radikale befähigt sind. Die Oberfläche des Substrates muss Metallionen enthalten oder in der Lage sein, Metallionen zu binden und die zu behandelnden Oberflächen sind vorzugsweise entsprechende industrielle Oberflächen oder Dentin oder Zahnschmelz, der im Zuge einer Zahnrestauration diesem Behandlungsverfahren unterworfen wird, um die Bildung von entsprechend polymerisierbaren oder härtbaren harzartigen Komponenten an dieser Oberfläche zu verbessern.

Die Verwendung der Ausrüstung zur Vorbereitung entsprechender Oberflächen von industriellen Substraten in einem Verfahren zur Haftungsverbesserung wird erläutert.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Ausrüstung, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Komponente enthält, die zur Herstellung einer Lösung verwendbar ist, welche in einem Behandlungsverfahren oder in der ersten Stufe eines mehrstufigen Behandlungsverfahrens zur Behandlung der Oberfläche eines Substrates, welche Metallionen enthält oder in der Lage ist, Metallionen zu binden, einsetzbar ist, wobei dieses Behandlungsverfahren durchführbar ist, um an dieser Oberfläche des Substrates eine Verbesserung der Haftung von solchen Materialien zu erreichen, welche zur Polymerisation oder Härtung nach einem Mechanismus der freien Radikale befähigt sind, und wobei die zur Herstellung der Behandlungslösung dienende Komponente mindestens ein saures Salz ist, welches ein mehrwertiges Kation, welches seine Wertigkeit durch Einzelschritte ändern kann, und ein Anion enthält, welches mindestens eine Carboxylgruppe enthält.

2. Ausrüstung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Anion des in ihr enthaltenen sauren Salzes zwei oder mehr Carboxylgruppen enthält.

3. Ausrüstung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Anion des in ihr enthaltenen sauren Salzes einen ziemlich wasserunlöslichen Niederschlag mit Calcium bildet.

4. Ausrüstung nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation des in ihr enthaltenen sauren Salzes ein relativ unlösliches Phosphat bildet,

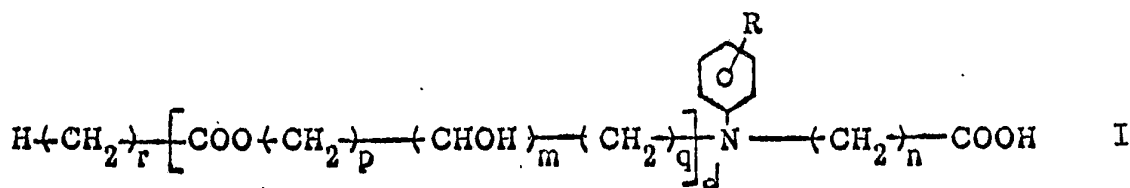
und dass dieses Kation vorzugsweise Eisen ist, wobei speziell bevorzugte saure Salze Eisen-III-oxalat und Eisen-III-citrat sind.

5. Ausrüstung nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Ausrüstung zur Durchführung eines zweistufigen Behandlungsverfahrens ist und

A) in einem ersten geschlossenen Abschnitt das saure Salz enthält, welches ein mehrwertiges Kation, welches seine Wertigkeit durch Einzelschritte ändern kann und ein Anion enthält, welches mindestens eine Carboxylgruppe enthält und

B) in einem zweiten geschlossenen Abschnitt mindestens eine weitere Komponente enthält, die zur Herstellung einer Lösung verwendbar ist, welche in der zweiten Stufe des Behandlungsverfahrens einsetzbar ist, und diese zweite Komponente eine oberflächenaktive Verbindung, die mindestens eine Carboxylgruppe und eine aromatische Aminogruppe aufweist oder mindestens eine oberflächenaktive Comonomerverbindung enthält, die mindestens eine Carboxylgruppe, tertiäre Aminogruppe oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, die zur Polymerisation mit freien Radikalen befähigt ist.

6. Ausrüstung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenaktive Verbindung die folgende Strukturformel I



aufweist, in welcher

d 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist,  
m 0 bis 6, vorzugsweise 0 ist,  
n 1 bis 10, vorzugsweise 1 oder 2 bedeutet,  
p 0 bis 12, vorzugsweise 0 ist,  
q 0 bis 2, vorzugsweise 0 ist,  
r 0 bis 10, vorzugsweise 0 oder 1 ist,  
m + p + q 0 bis 20, vorzugsweise 0 ist,

R die Gruppe  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_t-\text{H}$ ; worin f 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist, und t 0 bis 12, vorzugsweise 1 oder 2 ist oder eine geradkettige oder verzweigt-kettige aliphatische Gruppe sein kann, und/oder

R die Gruppe der Formel  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_t-\text{COOH}$ , ist,

worin t 0 bis 12, vorzugsweise 1 oder 2, ist und f 0 oder 1, vorzugsweise 0, ist und/oder

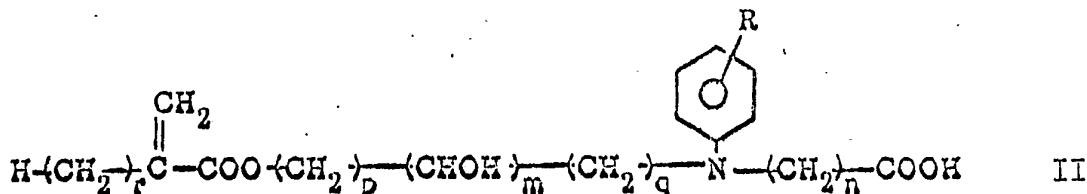
R die Gruppe  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_d-\text{O}-\text{H}$ , ist, worin d 1 bis 12, vorzugsweise 2, ist und f 0 oder 1, vorzugsweise 0, ist und/oder

R F, Cl, Br oder J bedeutet

und

die Anzahl der Gruppen R pro Molekül 0 bis 5, vorzugsweise 1 bedeutet und die Gruppen R in den Para-, Meta-, oder Ortho-Stellungen, bezogen auf das Stickstoffatom vorliegen, und sich vorzugsweise in der Para- und/oder Meta-Stellung befinden

oder die oberflächenaktive Comonomerenverbindung, die folgende Strukturformel II



aufweist, in welcher

m 0 bis 6, vorzugsweise 1 oder 2, ist,  
n 1 bis 10, vorzugsweise 1 oder 2, bedeutet,  
p 0 bis 12, vorzugsweise 1, ist,  
q 0 bis 2, vorzugsweise 1, ist,  
r 0 oder 1, vorzugsweise 1, bedeutet,  
m + p + q 2 bis 20, vorzugsweise 3 ist,

R die Gruppe  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_t-\text{H}$ ; worin f 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist, und t 0 bis 12, vorzugsweise 1 oder 2, ist oder

geradkettige oder verzweigt-kettige aliphatische Gruppen bedeuten kann und/oder

R die Gruppe  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_t-\text{COOH}$ , bedeuten kann, worin t 0 bis 12, vorzugsweise 1 oder 2, und f 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist, und/oder

R die Gruppe  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_d-\text{O}-\text{H}$ , bedeutet, worin d 1 bis 12, vorzugsweise 2, ist und f 0 oder 1, vorzugsweise 0, ist

und/oder

R F, Cl, Br oder J sein kann

und

die Anzahl der Gruppen R pro Molekül ist 0 bis 5, vorzugsweise 1, und diese Gruppen R in den Para-, Meta-, oder Ortho-Stellungen, bezogen auf den Stickstoff, vorzugsweise in der Parastellung und/oder Metastellung vorliegen.

7. Ausrüstung gemäss Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als oberflächenaktive Verbindung der Formel I mindestens eine der folgenden Verbindungen enthält:

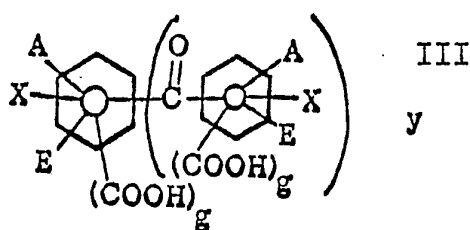
- a) N-Phenylglycin
- b) ein Addukt aus N(p-Tolyl)glycin und Glycidyl-methacrylat oder
- c) ein Produkt der Additionsreaktion von N-Phenyl-glycin und Glycidyl-methacrylat.

8. Ausrüstung nach einem der Patentansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Ausrüstung zur Durchführung eines dreistufigen Behandlungsverfahrens ist und

A) in einem ersten geschlossenen Abschnitt das saure Salz enthält, welches ein mehrwertiges Kation, welches seine Wertigkeit durch Einzelschritte ändern kann und ein Anion enthält, welches mindestens eine Carboxylgruppe enthält,

B) in einem zweiten geschlossenen Abschnitt mindestens eine weitere Komponente enthält, die zur Herstellung einer Lösung verwendbar ist, welche in der zweiten oder dritten Stufe des Behandlungsverfahrens einsetzbar ist, und diese zweite Komponente eine oberflächenaktive Verbindung, die mindestens eine Carboxylgruppe und eine aromatische Aminogruppe aufweist oder mindestens eine oberflächenaktive Comonomerverbindung enthält, die mindestens eine Carboxylgruppe, tertiäre Aminogruppe oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, die zur Polymerisation mit freien Radikalen befähigt ist und

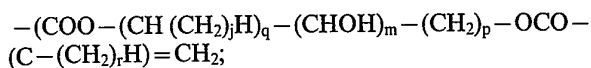
C) in einem dritten geschlossenen Abschnitt mindestens eine weitere Komponente enthält, die zur Herstellung einer Lösung verwendbar ist, welche in der zweiten oder dritten Stufe des Behandlungsverfahrens einsetzbar ist und diese dritte Komponente ein Kupplungsmittel der Formel III



enthält, in welcher

g 0 bis 7 ist,

E eine polymerisierbare Gruppe der Formel



bedeutet, worin

r 0 oder 1 ist,

p 0 bis 12 bedeutet,

m 0 bis 6 ist,

q 0 bis 2 bedeutet,

j 0 oder 1 ist und

p + m + q 2 bis 20 bedeutet und

die Anzahl der Gruppen E pro Molekül 1 bis 8 beträgt,

A eine Anhydridgruppe der Formel  $-\text{OCOCO}-$ , gebunden an vicinale Ringkohlenstoffatome, ist, wobei die Anzahl an Gruppen A pro Molekül 0 oder 1 beträgt,

X eine Halogenidgruppe ist und die Anzahl der Gruppen X pro Molekül 0 bis 8 beträgt und y 0 bis 1 ist.

9. Ausrüstung nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupplungsmittel der Formel III aus der Gruppe ausgewählt ist, welche

- a) das Produkt der Additionsreaktion von Pyromellitsäure-dianhydrid und 2-Hydroxy-äthyl-methacrylat,
- b) das Produkt der Additionsreaktion von 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuredianhydrid und 2-Hydroxy-äthyl-methacrylat und
- c) 4-Methacryloxyäthyltrimellitsäure-anhydrid und
- d) solche Verbindungen umfasst, welche mindestens eine

Gruppe oder einen Teil aufweisen, der fähig zu einer Polymerisation mit freien Radikalen ist und mindestens einen aromatischen Ring oder einen Teil, der elektronen-abziehende Substituenten enthält, die nicht die durch freie Radikale hervorgerufene Polymerisation behindern und wobei diese Verbindung vorzugsweise ferner eine oder mehrere freie Carboxylgruppen oder Anhydridgruppen enthält, die bei der Hydrolyse freie Carboxylgruppen bilden.

10. Ausrüstung gemäss Patentanspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der erste, der zweite und der dritte abgeschlossene Abschnitt undurchlässig für Ultraviolettlicht und sichtbares Licht ist und dass die Inhaltstoffe des ersten, zweiten und dritten geschlossenen Abschnittes vorzugsweise als Lösungen vorliegen.

11. Ausrüstung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Kombination enthält:

(A) einen ersten geschlossenen Abschnitt, der für ultraviolett Licht und sichtbares Licht undurchlässig ist und Eisen-III-oxalat enthält;

(B) einen zweiten geschlossenen Abschnitt, der für ultraviolett Licht und sichtbares Licht undurchlässig ist und eine Zusammensetzung enthält, die N-Phenylglycin enthält und

(C) einen dritten geschlossenen Abschnitt, der undurchlässig für Ultraviolettlicht und sichtbares Licht ist und der das Produkt der Additionsreaktion von Pyromellitsäuredianhydrid und 2-Hydroxyäthyl-methacrylat enthält.

12. Ausrüstung gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie zur Herstellung einer Lösung oder mehrerer Lösungen verwendbar ist, welche in einem Behandlungsverfahren oder in den einzelnen Stufen eines mehrstufigen Behandlungsverfahrens einsetzbar sind, wobei das Behandlungsverfahren zur Behandlung der Oberfläche eines Substrates aus Dentin oder Zahnschmelz oder eines industriellen Substrates, welche Metallionen enthält oder in der Lage ist, Metallionen zu binden, einsetzbar ist und wobei dieses Behandlungsverfahren vorgesehen ist um an der Oberfläche aus Dentin, Zahnschmelz oder dem industriellen Substrat eine Verbesserung der Haftung von solchen Materialien zu erreichen, welche zur Polymerisation oder Härtung nach einem Mechanismus der freien Radikale befähigt sind.

13. Verwendung der Ausrüstung gemäss Anspruch 12 zur Vorbereitung der Oberfläche von industriellen Substraten, welche Metallionen enthalten oder in der Lage sind, Metallionen zu binden, für eine Verbesserung der Haftung von Materialzusammensetzungen oder Harzen, die zu einer Polymerisation oder Härtung nach einem Mechanismus der freien Radikale befähigt sind, dadurch gekennzeichnet, dass man aus der Ausrüstung die Lösung oder die Lösungen entnimmt oder die Komponenten für die Herstellung der Lösung oder Lösungen entnimmt und die Oberfläche des industriellen Substrates zusammen mit der Lösung des sauren Salzes in Berührung bringt, welches ein mehrwertiges Kation, das seine Wertigkeit durch Einzelschritte ändern kann

und ein Anion enthält, welches mindestens eine Carboxylgruppe aufweist,

und anschliessend direkt die Materialien aufträgt, welche zur Polymerisation oder Härtung nach dem Mechanismus der freien Radikale befähigt sind oder

nach Behandlung der Oberfläche mit der Lösung des sauren Salzes eine Behandlung derselben mit einer Lösung mindestens einer oberflächenaktiven Verbindung, die mindestens eine Carboxylgruppe und eine aromatische Aminogruppe aufweist oder mit der Lösung mindestens einer oberflächenaktiven Comonomerverbindung, die mindestens eine Carboxylgruppe, tertiäre Aminogruppe oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, die zur Polymerisation mit freien Radikalen befähigt ist, aufträgt und anschliessend auf die Oberfläche die Materialien aufbringt, welche zur Polymerisation oder Härtung nach einem Mechanismus der freien Radikale befähigt sind oder

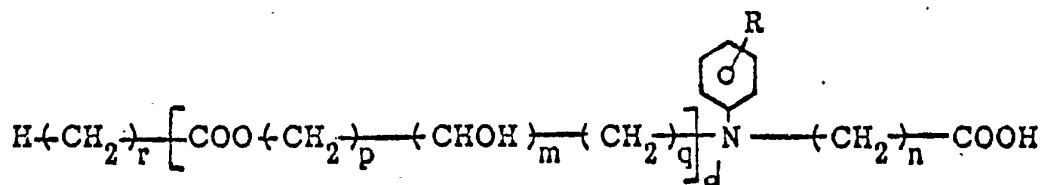
dass man nach der Behandlung mit der zweiten Lösung eine Behandlung mit einer dritten Lösung durchführt, die aus dem Kupplungsmittel des Abschnittes (C) der Ausrü-

stung hergestellt wurde und anschliessend auf diese Oberfläche die Materialien aufträgt, welche zur Polymerisation oder Härtung nach dem Mechanismus der freien Radikale befähigt sind.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zur Vorbereitung der Oberfläche die Schritte umfasst:

(a) das Inberührungbringen der Oberfläche des industriellen Substrates mit einer wässrigen Lösung mindestens eines sauren Salzes, welches ein mehrwertiges Kation, welches in der Lage ist, seine Wertigkeit durch Einzelschritte zu ändern und welches sich an Oberflächenstellen des industriellen Substrates binden kann, und mindestens ein Anion enthält, welches einen ziemlich wasserunlöslichen Niederschlag oder Niederschläge mit Kationen der Substratoberfläche bildet und welches mindestens eine Carbonsäuregruppe enthält;

(b) das Inberührungbringen der Oberfläche des industriellen Substrates, mit einer Lösung, die ein Lösungsmittel und eine oberflächenaktive Verbindung der Formel I



enthält, in welcher

d 0 oder 1 ist,

m 0 bis 6 ist,

n 1 bis 10 bedeutet,

p 0 bis 12 ist,

q 0 bis 2 ist,

r 0 bis 10 ist,

m + p + q 0 bis 20 ist,

R die Gruppe  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_t-\text{H}$ ; worin f 0 oder 1 ist, und t 0 bis 12 ist oder

R die Gruppe der Formel  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_t-\text{COOH}$ , ist, worin t 0 bis 12 und f 0 oder 1 ist

oder

R die Gruppe  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_d-\text{O}-\text{H}$ , ist, worin

d 1 bis 12 und f 0 oder 1 ist,

oder

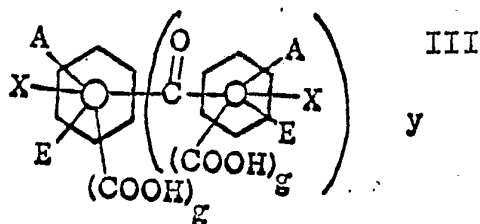
R F, Cl, Br oder J bedeutet

und

die Anzahl der Gruppen R pro Molekül 0 bis 5, vorzugsweise 1 bedeutet und die Gruppen R in den Para-, Meta-, oder Ortho-Stellungen, bezogen auf das Stickstoffatom vorliegen, und

sich vorzugsweise in den Para- und/oder Meta-Stellung befinden und

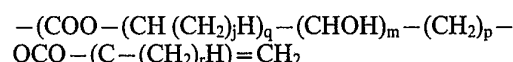
(c) das Inberührungbringen der Oberfläche des industriellen Substrates mit einer Lösung von mindestens einem Kupplungsmittel der Formel III



in welcher

g 0 bis 7 ist,

E eine polymerisierbare Gruppierung der Formel:



bedeutet, worin

r 0 oder 1 ist,

p 0 bis 12 bedeutet,

m 0 bis 6 ist,

q 0 bis 2 bedeutet,

j 0 oder 1 ist und

p + m + q 2 bis 20 bedeutet und

die Anzahl der Gruppen E pro Molekül 1 bis 8 beträgt,

A eine Anhydridgruppe der Formel  $-\text{OCOCO}-$ , gebunden an vicinale Ringkohlenstoffatome, ist, wobei die Anzahl an Gruppen A pro Molekül 0 oder 1 beträgt,

X eine Halogenidgruppe ist und die Anzahl der Gruppen

X pro Molekül 0 bis 8 beträgt und

y 0 bis 1 ist

## BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Ausrüstung, die mindestens eine Komponente enthält, welche zur Herstellung einer Lösung verwendbar ist, welche in einem Behandlungsverfahren oder in der ersten Stufe eines mehrstufigen Behandlungsverfahrens zur Behandlung der Oberfläche eines Substrates geeignet ist, welches Metallionen enthält oder in der Lage ist, Metallionen zu binden.

Durch dieses Behandlungsverfahren wird an der Oberfläche des Substrates eine Verbesserung der Haftung von solchen Materialien erreicht, welche zur Polymerisation oder Härtung nach einem Mechanismus der freien Radikale befähigt sind.

Als Beispiel für Metallionen enthaltende Substrate, beziehungsweise Substrate, die in der Lage sind, Metallionen zu binden, wobei an diesen Substraten durch das Behand-

lungsverfahren eine Haftverbesserung an deren behandelter Oberfläche erreicht wird, sind verschiedene industrielle Substrate, beispielsweise solche, deren behandelte Oberfläche aus Holz, Metall, Metalloxiden oder Metallhydroxiden besteht, wie zum Beispiel Gläser oder Keramikprodukte, sowie Elfenbein, proteinartige Substanzen, wie Horn und Leder. Substrate, die Sauerstoff-Stickstoff oder Schwefelliganden an ihrer Oberfläche aufweisen, sind in der Lage, metallische Kationen an dieser Oberfläche zu binden und dementsprechend für die Durchführung des Behandlungsverfahrens geeignet.

Speziell bevorzugt ist die erfindungsgemässe Ausrüstung geeignet, um die Herstellung einer Lösung zu ermöglichen, beziehungsweise eine Lösung zur Verfügung zu stellen, die in einem Behandlungsverfahren einsetzbar ist, um bei der Durchführung einer Zahnrestauration die Bindung von solchen Materialien an der Oberfläche des Dentines oder Zahnschmelzes zu verbessern, die nach einem Mechanismus der freien Radikale zur Polymerisation oder Härtung befähigt sind.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemässen Ausrüstung zur Vorbereitung der Oberfläche von industriellen Substraten, welche Metallionen enthalten oder in der Lage sind, Metallionen zu binden, für eine Verbesserung der Haftung von Materialzusammensetzungen oder Harzen, die zu einer Polymerisation oder Härtung nach dem Mechanismus der freien Radikale befähigt sind.

#### Stand der Technik

Während vieler Jahre wurden Fortschritte beim Studium von Methoden einer haftenden Bindung von Materialzusammensetzungen an harte Zahngewebe in kleinen Schritten erreicht. Bisherige Versuche bezüglich der haftenden Bindung von Materialzusammensetzungen an Dentin zeigten nützliche Einflüsse von Reinigungsmitteln, Beizmitteln und haftungsbegünstigenden Kupplungsmitteln; siehe beispielsweise Bowen, R. L., «Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues. XXII. The Effects of a Cleanser Mordant, and PolySAC on Adhesion Between a Composite Resin and Dentin», 59 J. Dent. Res. 809—814 (1980); Bowen, R. L., «Use of Polyfunctional Surface-Active Comonomer and Other Agents to Improve Adhesion Between a Resin or Composite Material and a Substrate», U.S. Patent No. 4 251 565, Feb. 1981; Bowen, R. L., «Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues. XIX. Solubility of Dental Smear Layer in Dilute Acid Buffers», 28 Int'l Dent. J. 97—104 (1978); Bowen, R. L., «Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues. VII. Metal Salts as Mordants for Coupling Agents», in Moskowitz, H.; Ward, G.; & Woolridge, E., (eds.); Dental Adhesive Materials 205—221; Verfahrensweisen aus dem Symposium, das vom 8. bis zum 9. November 1973 an der Hunter-Bellevue Schule für Kinderpflege, New York City, gehalten wurde, Prestige Graphic Services (1974).

Das Grundprinzip für die Verwendung eines oberflächenaktiven Comonomeren als Kupplungsmittel zur Verbesserung der Bindung wurde durch frühere Ergebnisse begründet. Bowen, R. L., «Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues. II. Bonding to Dentin Promoted by a Surface-Active Comonomer», 44 J. Dent. Res. 895—902 (1965); Bowen, R. L., «Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues. III. Bonding to Dentin Improved by Pretreatment and the Use of a Surface-Active Comonomer», 44 J. Dent. Res. 903—905 (1965); Bowen, R. L., «Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues. IV. Bonding to Dentin, Enamel, and Fluorapatite Improved by the Use of a Surface-Active Comonomer», 44 J. Dent. Res. 906—911 (1965); Bowen, R. L., «Adhesive Bonding of

Various Materials to Hard Tooth Tissues. V. The Effect of a Surface-Active Comonomer on Adhesion to Diverse Substrates», 44 J. Dent. Res. 1369—1373 (1965). Das Produkt der Additionsreaktion von N-Phenylglycin und Glycidylmethacrylat (NPG—GMA) und das Produkt der Additionsreaktion von N-Phenylglycin und p-Chlorphenylglycidyläther (NPG—CGE) werden jeweils als Trägermaterialien zur Verbesserung der haftenden Bindung bis zu einem begrenzten Ausmass in dem U.S. Patent Nr. 3 200 142 von Bowen, 10. August 1965, und dem britischen Patent Nr. 1 448 134 von Bowen, und dem USA Patent Nr. 3 785 832 vom 15. Januar 1974 geoffenbart.

Obwohl eine saure Ätztechnik wirksam war um die Bindung von zusammengesetzten und füllstoff-freien Harzen an den Schmelz der Zähne zu verbessern, hat kein Verfahren bestanden, um eine starke haftende Bindung zwischen zusammengesetzten und füllstoff-freien Harzen und Dentin zu erreichen. Viele Forscher hatten über mehr als 25 Jahre hindurch versucht, bedeutend erhöhte haftende Bindungen, sowohl an Dentin als auch an den Zahnschmelz und verschiedene andere Substrate zu erreichen, jedoch ohne entsprechenden Erfolg.

#### Darstellung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Ausrüstung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie mindestens eine Komponente enthält, die zur Herstellung einer Lösung verwendbar ist, welche in einem Behandlungsverfahren oder in der ersten Stufe eines mehrstufigen Behandlungsverfahrens zur Behandlung der Oberfläche eines Substrates, welche Metallionen enthält oder in der Lage ist, Metallionen zu binden, einsetzbar ist, wobei dieses Behandlungsverfahren durchführbar ist, um an dieser Oberfläche des Substrates eine Verbesserung der Haftung von solchen Materialien zu erreichen, welche zur Polymerisation oder Härtung nach einem Mechanismus der freien Radikale befähigt sind, und wobei die zur Herstellung der Behandlungslösung dienende Komponente mindestens ein saures Salz ist, welches ein mehrwertiges Kation, welches seine Wertigkeit durch Einzelschritte ändern kann, und ein Anion enthält, welches mindestens eine Carboxylgruppe enthält.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsart der Erfindung bildet das Anion des in der Ausrüstung enthaltenen sauren Salzes einen ziemlich wasserunlöslichen Niederschlag mit Calcium. Vorzugsweise bildet ferner das Kation des in der erfindungsgemässen Ausrüstung enthaltenen sauren Salzes ein relativ unlösliches Phosphat. Ein Beispiel für ein Kation eines derartigen sauren Salzes ist Eisen und speziell bevorzugte saure Salze, die in der erfindungsgemässen Ausrüstung enthalten sind, sind Eisen-III-oxalat und Eisen-III-citrat.

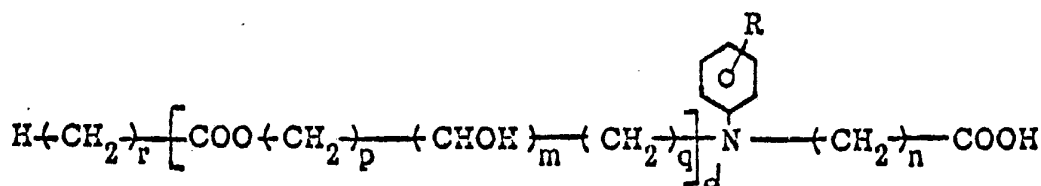
Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsart betrifft die vorliegende Erfindung eine Ausrüstung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie zur Durchführung eines zweistufigen Behandlungsverfahrens geeignet ist, und

A) in einem ersten geschlossenen Abschnitt das saure Salz enthält, welches ein mehrwertiges Kation, welches seine Wertigkeit durch Einzelschritte ändern kann und ein Anion enthält, welches mindestens eine Carboxylgruppe enthält und

B) in einem zweiten geschlossenen Abschnitt mindestens eine weitere Komponente enthält, die zur Herstellung einer Lösung verwendbar ist, welche in der zweiten Stufe des Behandlungsverfahrens einsetzbar ist, und diese zweite Komponente eine oberflächenaktive Verbindung, die mindestens eine Carboxylgruppe und eine aromatische Aminogruppe aufweist oder mindestens eine oberflächenaktive Comonomerverbindung enthält, die mindestens eine Carboxylgrup-

pe, tertiäre Aminogruppe oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, die zur Polymerisation mit freien Radikalen befähigt ist.

Vorzugsweise ist die im Abschnitt B enthaltene oberflächenaktive Verbindung eine solche, welche die folgende Strukturformel I



aufweist, in welcher

- d 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist,
- m 0 bis 6, vorzugsweise 0 ist,
- n 1 bis 10, vorzugsweise 1 oder 2 bedeutet,
- p 0 bis 12, vorzugsweise 0 ist,
- q 0 bis 2, vorzugsweise 0 ist,
- r 0 bis 10, vorzugsweise 0 oder 1 ist,
- m + p + q 0 bis 20, vorzugsweise 0 ist,

R die Gruppe  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_t-\text{H}$ , worin f 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist, und t 0 bis 12, vorzugsweise 1 oder 2 ist oder eine geradkettige oder verzweigt-kettige aliphatische Gruppe sein kann, oder

R die Gruppe der Formel  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_t-\text{COOH}$ , ist, worin t 0 bis 12, vorzugsweise 1 oder 2, ist und f 0 oder 1, vorzugsweise 0, ist

und/oder

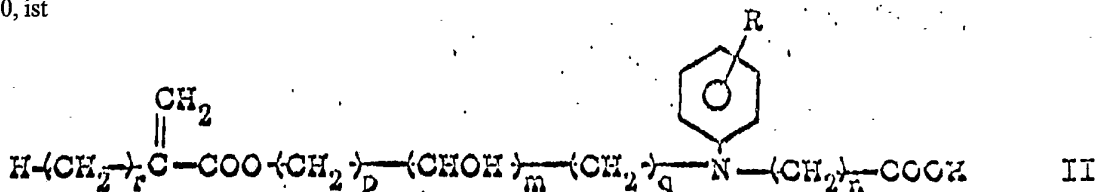
- R die Gruppe  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_d-\text{O}-\text{H}$ , ist, worin d 1 bis 12, vorzugsweise 2, ist und f 0 oder 1, vorzugsweise 0, ist und/oder

R F, Cl, Br oder J bedeutet

und

- die Anzahl der Gruppen R pro Molekül 0 bis 5, vorzugsweise 1, bedeutet und die Gruppen R in den Para-, Meta-, oder Ortho-Stellungen, bezogen auf das Stickstoffatom vorliegen, und sich vorzugsweise in der Para- und/oder Meta-Stellung befinden

- oder die oberflächenaktive Verbindung ist eine oberflächenaktive Comonomerverbindung, welche die folgende Strukturformel II



aufweist, in welcher

- m 0 bis 6, vorzugsweise 1 oder 2, ist,
- n 1 bis 10, vorzugsweise 1 oder 2, bedeutet,
- p 0 bis 12, vorzugsweise 1, ist,
- q 0 bis 2, vorzugsweise 1, ist,
- r 0 oder 1, vorzugsweise 1, bedeutet,
- m + p + q 2 bis 20, vorzugsweise 3 ist,

R die Gruppe  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_t-\text{H}$ , worin f 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist, und t 0 bis 12, vorzugsweise 1 oder 2, ist oder geradkettige oder verzweigt-kettige aliphatische Gruppen bedeuten kann

und/oder

R die Gruppe  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_t-\text{COOH}$ , bedeuten kann, worin t 0 bis 12, vorzugsweise 1 oder 2, und f 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist,

und/oder

R die Gruppe  $-(\text{O})_f-(\text{CH}_2)_d-\text{O}-\text{H}$ , bedeutet, worin d 1 bis 12, vorzugsweise 2, ist und f 0 oder 1, vorzugsweise 0, ist

und/oder

R F, Cl, Br oder J sein kann und

die Anzahl der Gruppen R pro Molekül ist 0 bis 5, vorzugsweise 1, und diese Gruppen R in den Para-, Meta- oder Ortho-Stellungen, bezogen auf den Stickstoff, vorzugsweise in der Parastellung und/oder Metastellung vorliegen.

Speziell bevorzugt enthält eine zur Durchführung eines zweistufigen Behandlungsverfahrens geeignete Vorrichtung als oberflächenaktive Verbindung der Formel I mindestens eine der folgenden Verbindungen:

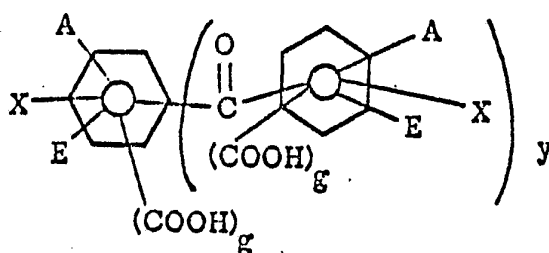
- a) N-Phenylglycin
- b) ein Addukt aus N(p-Tolyl)glycin und Glycidyl-methacrylat oder
- c) ein Produkt der Additionsreaktion von N-Phenylglycin und Glycidyl-methacrylat.

- Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsart der vorliegenden Erfindung ist die erfindungsgemässe Ausrüstung eine solche, die zur Durchführung eines dreistufigen Behandlungsverfahrens geeignet ist und die

- A) in einem ersten geschlossenen Abschnitt das saure Salz enthält, welches ein mehrwertiges Kation, welches seine Wertigkeit durch Einzelschritte ändern kann und ein Anion enthält, welches mindestens eine Carboxylgruppe enthält,

- B) in einem zweiten geschlossenen Abschnitt mindestens eine weitere Komponente enthält, die zur Herstellung einer Lösung verwendbar ist, welche in der zweiten oder dritten Stufe des Behandlungsverfahrens einsetzbar ist, und diese zweite Komponente eine oberflächenaktive Verbindung, die mindestens eine Carboxylgruppe und eine aromatische Aminogruppe aufweist oder mindestens eine oberflächenaktive Comonomerverbindung enthält, die mindestens eine Carboxylgruppe, tertiäre Aminogruppe oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, die zur Polymerisation mit freien Radikalen befähigt ist und

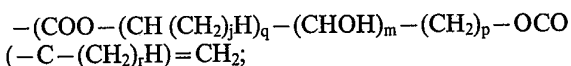
- C) in einem dritten geschlossenen Abschnitt mindestens eine weitere Komponente enthält, die zur Herstellung einer Lösung verwendbar ist, welche in der zweiten oder dritten Stufe des Behandlungsverfahrens einsetzbar ist und diese dritte Komponente ein Kupplungsmittel der Formel III



enthält, in welcher

g 0 bis 7 ist,

E eine polymerisierbare Gruppe der Formel



bedeutet, worin

r 0 oder 1 ist,

p 0 bis 12 bedeutet,

m 0 bis 6 ist,

q 0 bis 2 bedeutet,

j 0 oder 1 ist und

p+m+q 2 bis 20 bedeutet und

die Anzahl der Gruppen E pro Molekül 0 bis 8 beträgt,

A eine Anhydridgruppe der Formel  $-\text{OCOCO}-$ , gebunden an vicinale Ringkohlenstoffatome, ist, wobei die Anzahl an Gruppen A pro Molekül 0 oder 1 beträgt,

X eine Halogenidgruppe ist und die Anzahl der Gruppen X pro Molekül 0 bis 8 beträgt und

y 0 bis 1 ist.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsart enthält die Ausrüstung zur Durchführung des dreistufigen Behandlungsverfahrens als Kupplungsmittel der Formel III eine Verbindung, die aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist, welche

a) das Produkt der Additionsreaktion von Pyromellitsäure-dianhydrid und 2-Hydroxy-äthyl-methacrylat,

b) das Produkt der Additionsreaktion von 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuredianhydrid und 2-Hydroxy-äthyl-methacrylat und

c) 4-Methacryloxyäthyltrimellitsäure-anhydrid und

d) solche Verbindungen umfasst, welche mindestens eine Gruppe oder einen Teil aufweisen, der fähig zu einer Polymerisation mit freien Radikalen ist und mindestens einen aromatischen Ring oder einen Teil, der elektronen-abziehende Substituenten enthält, die nicht die durch freie Radikale hervorgerufene Polymerisation behindern und wobei diese Verbindung vorzugsweise ferner eine oder mehrere freie Carboxylgruppen oder Anhydridgruppen enthält, die bei der Hydrolyse freie Carboxylgruppen bilden.

Mit Hilfe der erfindungsgemässen Vorrichtungen können Lösungen hergestellt werden, die zur Oberflächenbehandlung bei einem Verfahren zur Verbesserung der Haftung von Materialien, welche zur Polymerisation oder Härtung nach einem Mechanismus der freien Radikale befähigt sind, beispielsweise entsprechenden Harzen des füllstoff-freien Typs, an Oberflächen von Substraten eingesetzt werden, welche Metallionen enthalten oder in der Lage sind, Metallionen zu bilden. Beispiele für Substrate, an denen die Haftung durch dieses Verfahren verbessert werden kann, sind Dentin, Zahnschmelz und industrielle Substrate oder andere Substratoberflächen, die Metallionen enthalten oder in der Lage sind, Metallionen zu bilden.

In der Folge werden bevorzugte Behandlungsverfahren beschrieben, zu deren Durchführung die erfindungsgemässen Ausrüstungen verwendet werden können.

Bei einem entsprechenden Behandlungsverfahren wird die Oberfläche von Dentin oder Zahnschmelz mit einer wässrigen Lösung mindestens eines sauren Salzes behandelt, welches ein mehrwertiges Kation, welches in der Lage ist, seine Wertigkeit durch Einzelschritte (Änderungen um eine Wertigkeitsstufe) zu ändern und welches sich an Oberflächenbereiche von Dentin oder Zahnschmelz binden kann und mindestens ein Anion enthält, welches mindestens eine Carboxalgruppe enthält. Vorzugsweise bildet dieses Anion einen relativ wasserunlöslichen Niederschlag mit Calcium

und speziell bevorzugt enthält es zwei oder mehr Carboxylgruppen.

Speziell bevorzugt sind die entsprechenden Behandlungsverfahren dreistufige Behandlungsverfahren und bei bevorzugten dreistufigen Behandlungsverfahren wird dann anschliessend an die Behandlung mit der Lösung des sauren Salzes die Oberfläche mit einem Lösungsmittel behandelt, das mindestens eine Verbindung enthält, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus

(1) N-Phenylglycin (NPG),

(2) dem Addukt aus N(p-Tolyl)glycin und Glycidyl-methacrylat («NTG-GMA») und

(3) dem Produkt der Additionsreaktion von N-Phenylglycin und Glycidyl-methacrylat («NPG-GMA») besteht.

Schliesslich wird eine Lösung aufgetragen, die mindestens eine Verbindung enthält, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus

(1) dem Produkt der Additionsreaktion von Pyromellitsäure-dianhydrid und 2-Hydroxyäthyl-methacrylate

(«PMDM»),

(2) dem Produkt der Additionsreaktion von 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäure-dianhydrid und 2-Hydroxyäthyl-methacrylate («BTDA-HEMA»), und

(3) 4-Methacryloxyäthyltrimellitsäureanhydrid («4-META»)

besteht. In alternativer Weise, jedoch weniger bevorzugt, kann das Inberührungbringen mit der PMDM, BTDA-HEMA und/oder 4-META Lösung vor dem Inberührungbringen mit der NPG, NTG-GMA und/oder NPG-GMA Lösung durchgeführt werden. Die Reihenfolge der Aufbringung dieser Materialien kann in anderer Weise variiert werden, und in manchen Fällen kann die Aufbringung bestimmter Materialien ausgelassen werden. Die Komponenten zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens können in geeigneter Weise in einer Ausrüstung oder in einem Erzeugnis zur Verfügung gestellt werden.

Bei einer speziell bevorzugten Ausführungsart der Erfindung wird eine wässrige Lösung von Eisen-III-oxalat mit der Oberfläche des Dentins oder Zahnschmelzes in Berührung gebracht und danach wird die Oberfläche gewaschen und getrocknet. Anschliessend an das Waschen und Trocknen der Oberfläche wird eine Lösung von NTG-GMA in Aceton mit der Oberfläche in Berührung gebracht. Ein allfälliger Überschuss an NTG-GMA wird durch die Auftragung von reinem Aceton entfernt, welches dann entfernt wird ehe es abdampft, und die Oberfläche wird getrocknet. Eine Acetonlösung von PMDM oder BTDA-HEMA wird dann aufgetragen. Schliesslich wird die Oberfläche des Dentins oder Zahnschmelzes getrocknet. Die Oberfläche ist dann für die Aufbringung einer Zusammensetzung oder eines Harzes zur Zahnrestoration bereit, wobei diese Materialien nach der Härtung an der Substratoberfläche haften werden.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsart der Erfindung wurde jüngst entdeckt, dass NPG anstelle des NTG-GMA bei dem oben beschriebenen Verfahren eingesetzt werden kann. Ein Vorteil des NPG ist, dass es käuflich in grossem Ausmass erhältlich ist. Es wird kommerziell bei der Herstellung von synthetischem Indigoblau verwendet, welches zur Färbung von grobem Drillich verwendet wird. Ein weiterer Vorteil von NPG ist derjenige, dass es nicht empfindlich gegenüber einer zu raschen Polymerisation während seiner Synthese und Lagerung, sowohl in freier Form als auch in Lösungen ist, weil es keine Monomereinheiten (Methacrylatgruppen) enthält.

In alternativer Weise wird das erfindungsgemässe Verfahren durchgeführt, indem man die Oberfläche des Dentins, des Zahnschmelzes oder eines anderen Substrates, das Metallionen enthält oder in der Lage ist, Metallionen zu bin-

den, mit einer Lösung behandelt, die mindestens ein Salz eines mehrwertigen Kations, welches vorzugsweise in der Lage ist, die Wertigkeit durch Einzelschritte zu ändern und welches sich an Stellen der Oberfläche des Substrates binden kann, und eines Anions enthält, welches mindestens eine Carboxylgruppe und vorzugsweise zwei oder mehr Carboxylgruppen enthält. Die erhaltene Substratoberfläche wird dann mit einem Material oder einem Lösungsmittel behandelt, das mindestens eine oberflächenaktive Verbindung enthält, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus

- (1) NTG – GMA,
- (2) NPG – GMA und

(3) anderen Verbindungen, von denen jede mindestens eine der folgenden Gruppen: Carboxyl und Amino aufweist, besteht. Die oberflächenaktive Verbindung kann ein oberflächenaktives Comonomere sein, welches einen Teil enthält, der zu einer Polymerisation mit freien Radikalen befähigt ist, sowie ferner die Carboxyl- und Aminogruppen. Schliesslich wird ein Material oder eine Lösung aufgetragen, die mindestens eine Verbindung enthält, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus

- (1) PMDM und/oder BTDA – HEMA,
- (2) 4-META und

(3) anderen Verbindungen besteht, welche mindestens eine Gruppe oder einen Teil aufweisen, der fähig zu einer Polymerisation mit freien Radikalen ist und mindestens einen aromatischen Ring oder einen Teil, der elektronen-abziehende Substituenten enthält, die nicht die durch freie Radikale hervorgerufene Polymerisation behindern und wobei diese Verbindung vorzugsweise ferner eine oder mehrere freie Carboxylgruppen oder Anhydridgruppen enthält, die bei der Hydrolyse freie Carboxylgruppen bilden.

#### Bester Weg zur Ausführung der Erfindung

Dieser Gesichtspunkt der Erfindung umfasst Materialien und Methoden zur Verbesserung der Haftung von Materialzusammensetzungen an Dentin und Zahnschmelz. Die Erfindung umfasst auch die erhaltenen Produkte. Die Ausdrücke «Materialzusammensetzung» und «Harzzusammensetzung» werden hier so gebraucht, dass sie sich auf Materialien beziehen, welche nach einem Mechanismus der freien Radikale polymerisieren oder härten können. Zu den typischen Beispielen gehören Methacrylate, Acrylate und Polyester.

Das am meisten bevorzugte erfindungsgemässe Verfahren zur Vorbereitung der Oberfläche von Dentin und Zahnschmelz für die Haftung von Materialzusammensetzungen besteht darin, dass man die Oberfläche des Dentins oder Zahnschmelzes mit einer wässrigen Lösung mindestens eines sauren Salzes zusammenbringt, welches ein mehrwertiges Kation enthält, welches seine Wertigkeit durch Einzelschritte ändern kann und ein Anion, welches vorzugsweise einen ziemlich wasserunlöslichen Niederschlag mit Calcium bildet und welches mindestens eine Carboxylgruppe und vorzugsweise zwei oder mehr Carboxylgruppen enthält. Dieses Verfahren weicht fundamental von zum Stande der Technik gehörenden zweistufigen Verfahren ab, bei denen

- (1) eine Reinigung zur Entfernung von schmierigen Oberflächenschichten auf dem Dentin oder dem Zahnschmelz und
- (2) eine «Beizung» zur Verbesserung der Bindungsstellen für die später aufgebrauchten Haftmittel durchgeführt wird.

Das Anion des sauren Salzes bildet einen unlöslichen Niederschlag mit Calcium und/oder es bleibt oder wird komplexiert mit dem Kation des sauren Salzes während der Wechselwirkung mit der Substratoberfläche. Das Kation wird auch an die Substratoberfläche oder einen Teil derselben gebunden. Bei bevorzugten sauren Salzarten, kann auch das Kation ein relativ unlösliches Phosphat bilden. Als Er-

gebnis kann eine restrukturierte Oberflächenschicht gebildet werden, die mikroporös, physikalisch fest und chemisch aufnehmend für die Haftmittel und Harzzusammensetzungen ist, wenn diese Reaktionsprodukte eingesetzt werden, um unter Kollagensträngen zu verfestigen, welche durch eine Auflösung des Apatites in der Oberfläche des Dentines freigelegt wurden. Wasserlösliche Rückstände werden vorzugsweise vermieden aufgrund der Theorie, dass wasserlösliche Substanzen bei haftenden Verbindungsarten nach dem Trinken mit Wasser, osmotisch aktiv werden könnten und Drucke entwickeln könnten, welche die Neigung besitzen, die gebundenen Materialien wegzuschieben. Siehe E. Plueddemann, «Interfaces in Polymer Matrix Composites» 200 (1974). Dementsprechend können Beizmittel, wie Eisen-III-Chlorid, obwohl sie die Festigkeit der Haftbindung erhöhen (siehe Bowen, R. L., «Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues. XXII. The Effects of a Cleanser, Mordant and PolySAC on Adhesion Between a Composite Resin and Dentin», 69 J. Dent. Res. 809 – 814 (1980); Jedrychowski, et al., «Influence of a Ferric Chloride Mordant Solution on Resin-Dentin Retention», 60 J. Dent. Res. 134 – 138 (1981)), lösliches Calciumchlorid hinterlassen, das einen schwächenden Einfluss auf die Bindungsstellen ausüben würde.

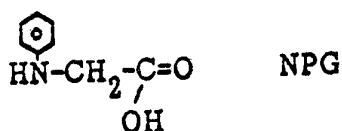
Das am meisten bevorzugte saure Salz, das ein mehrwertiges Kation enthält, welches die Wertigkeit durch Einzelschritte ändern kann und das ein Anion enthält, welches einen relativ unlöslichen Niederschlag mit Calcium bildet und welches Carboxylgruppen aufweist, ist Eisen-III-oxalat. Eisen-III-oxalat ist wasserlöslich, liefert einen niederen pH-Wert, enthält ein Kation, das relativ unlösliche Phosphate bei den physiologischen pH-Werten liefert und es kann reversibel die Wertigkeit von 3 bis 2 wechseln. Eisen-III-oxalat enthält auch ein Anion, das zwei Carboxylgruppen aufweist und das unlösliche Calciumverbindungen liefert. Eisen-III-oxalat ist nur leicht toxisch, wenn es nicht in Mengen eingenommen wird. Siehe Sacks, N. I., «Dangerous Properties of Industrial Materials» 715 (1957). Die am meisten bevorzugte Konzentration der wässrigen Eisen-III-oxalatlösung ist 5,3% wasserfreies Eisen-III-oxalat (6,8% des Hexahydrates,  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Höhere und niedrigere Konzentrationen, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1% bis zu einer gesättigten Lösung, können verwendet werden, sie ergeben jedoch eine etwas geringere Erhöhung der Festigkeit der Bindungsstelle zwischen Zusammensetzung und Dentin. Eine 4%-ige Lösung an Eisen-III-oxalat, die eine isotone Konzentration ist (4%  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 290 mOsm, pH 1,01) ergibt vernünftige Resultate und kann mit einem besseren Ansprechen der Zahnpulpa verbunden sein, aufgrund der physiologischen Aktivität ihres Wassergehaltes.

Nach der Aufbringung der wässrigen Lösung eines sauren Salzes, das ein mehrwertiges Kation enthält, das seine Wertigkeit durch Einzelschritte ändern kann, sowie ein Anion mit Carboxylgruppen, die vorzugsweise einen relativ unlöslichen Niederschlag mit Calcium bilden, wird die Oberfläche des Dentines oder der Zahnschmelz gewaschen, üblicherweise mit Wasser, und trocken geblasen, üblicherweise mit Luft. Stickstoff steht zwar üblicherweise nicht so leicht zur Verfügung wie Luft, er ist jedoch mindestens ebenso gut als Trocknungsmittel für diesen Zweck.

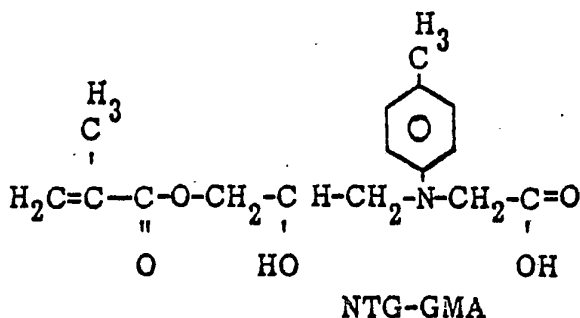
Als nächster Schritt bei dem am meisten bevorzugten erfindungsgemässen Verfahren, wird eine Lösung von NPG oder von NTG – GMA in einem flüchtigen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel auf die Oberfläche des Dentines oder Zahnschmelzes aufgebracht.

NPG ist käuflich erhältlich. Es kann nach dem im Beispiel 1b angegebenen Weg synthetisiert werden, mit Ausnahme dessen, dass Anilin statt des p-Toluidines eingesetzt wird.

NPG besitzt die folgende Formel:



NTG-GMA ist das Addukt von N(p-Tolyl)glycin und Glycidyl-methacrylat und es besitzt die folgende Formel:



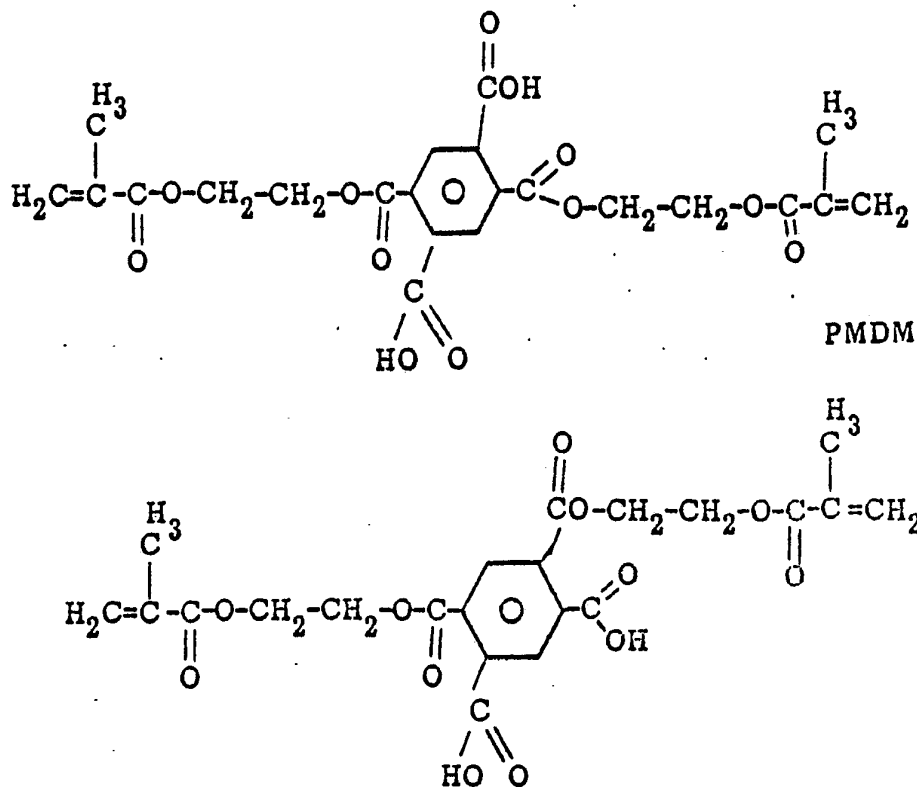
NTG-GMA kann leicht aus käuflich erhältlichen Verbindungen nach dem Weg des Beispiels 1b synthetisiert werden. Es zeigte sich, dass NTG-GMA im Vergleich zu NPG-GMA bezüglich der Bindungsstärken, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erreicht werden können, überlegen ist.

NPG oder NTG-GMA können auf die Oberflächen von Dentin und Zahnschmelz, gelöst in einem löslichen wassermischbaren Lösungsmittel aufgebracht werden. In diesem Zusammenhang sollen unter dem Ausdruck «Lösungsmittel» auch Lösungsmittelmischungen verstanden werden. Das bevorzugte Lösungsmittel ist Aceton, welches mit Wasser mischbar (dabei ermöglicht es, wasserunlöslichen gelösten

Stoffen, wie NPG oder NTG-GMA eine innige Annäherung an die Oberflächenstellen des Substrates zu machen), flüchtig und relativ unschädlich; es kann auch andere vorteilhafte Eigenschaften haben. Eine 10%-ige Lösung von NPG oder NTG-GMA in Aceton ist wirksam. Andere Konzentrationen, die vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1% bis zu einer gesättigten Lösung liegen und andere Lösungsmittel, allein oder als Mischung, können angewandt werden. Isopropylalkohol (2-Propanol) ist als Lösungsmittel nicht empfehlenswert, weil es zu einer Bindungsfestigkeit von Zahn-an-Harz führte, die weniger als die Hälfte derjenigen ist, die erreicht wurde, wenn Aceton verwendet wurde.

Nachdem die Lösung von NPG oder von NTG-GMA an der Stelle geblieben ist, vorzugsweise während etwa 30 bis 90 Sekunden, wobei 60 Sekunden am meisten bevorzugt sind, wird der Überschuss des Lösungsmittels entfernt, falls die Lösung nicht bereits zur Trockene eingedampft ist; die Oberfläche des Dentines oder Zahnschmelzes wird dann mit reinem Lösungsmittel, beispielsweise Aceton, befeuchtet und vorzugsweise wird nach 1 bis 20 Sekunden, wobei 10 Sekunden am meisten bevorzugt sind, der Überschuss an Lösungsmittel entfernt und die Zahnoberfläche wird dann getrocknet, im allgemeinen mit Luft.

Als nächster Hauptschritt in dem am meisten bevorzugten erfindungsgemässen Verfahren wird eine Lösung von PMDM und/oder BTDA-HEMA in dem gleichen oder in einem anderen flüchtigen Lösungsmittel oder Lösungsmitteln auf die Oberfläche des Dentins oder des Zahnschmelzes aufgetragen. PMDM ist das Additionsprodukt von Pyromellitsäure-Dianhydrid und zwei Molen an 2-Hydroxyäthylmethacrylat. Obwohl die Struktur, beziehungsweise die Strukturen von PMDM nicht genau bekannt ist und es am besten als das oben genannte Produkt der Additionsreaktion charakterisiert wird, so werden doch die Strukturen von den zwei Isomeren des PMDM wie folgt postuliert:



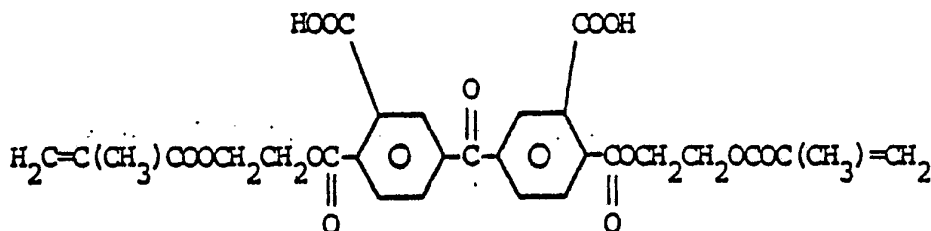
Ein Verfahren zur Synthese von PMDM wird in dem unten folgenden Beispiel 1d beschrieben. Obwohl das Isomere,

das bei etwa 163 °C schmolz, etwas höhere Bindungsfestigkeiten ergab als das Isomere, das bei 153 °C schmolz, so wa-

ren doch beide für sich alleine und wenn sie miteinander gemischt waren, wirksam. Die PMDM-Isomeren können auf die Oberfläche des Dentins oder des Zahnschmelzes in irgendwelchen gewünschten Proportionen, gelöst in einem Lösungsmittel oder einer Mischung von Lösungsmitteln, aufgetragen werden. Wiederum ist das bevorzugte Lösungsmittel Aceton, obwohl auch andere Lösungsmittel, wie sie unten aufgezählt werden, verwendet werden können. Eine 5%-ige

Lösung von PMDM in Aceton ist wirksam, obwohl auch andere Konzentrationen, die vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1% bis zu einer gesättigten Lösung, liegen, angewandt werden können.

BTDA – HEMA ist das Produkt der Additionsreaktion von 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuredianhydrid und 2 Molen an 2-Hydroxyäthyl-methacrylate, und eines seiner Isomeren weist die folgende Formel



auf.

Ein Verfahren für die Synthese von BTDA – HEMA wird ebenso im Beispiel 1d angegeben.

Vorzugsweise wird die überschüssige Lösung an PMDM und/oder BTDA – HEMA nicht entfernt sondern statt dessen wird das Lösungsmittel durch Abdampfen entfernt, welches beschleunigt werden kann, indem man einen milden Luftstrom irgend einer vernünftigen Temperatur anwendet.

Vorteilhafterweise können die Komponenten, die nötig sind, um das erfindungsgemässe Verfahren durchzuführen, in einem Erzeugnis oder einer Ausrüstung verpackt sein, die zur Verwendung für den Zahnarzt vorgesehen sind. Als Illustration für die am meisten bevorzugte Ausführungsart der Erfindung kann ein derartiges Erzeugnis enthalten:

(a) ein erstes abgeschlossenes Abteil, das vorzugsweise für Ultraviolettlicht und blaues Licht undurchdringlich ist (z. B. eine bernsteinfarbige Glasflasche) oder der für ultraviolette Licht und alles sichtbare Licht undurchdringlich ist, der das Eisen-III-oxalat enthält (welches ausserdem weitere Zusätze enthalten kann);

(b) ein zweites abgeschlossenes Abteil, das ebenfalls vorzugsweise undurchdringlich für ultravioletts Licht und blaues Licht oder für alles Licht ist, das NPG oder NTG – GMA enthält, und

(c) ein drittes abgeschlossenes Abteil, das vorzugsweise undurchdringlich für ultraviolettes Licht oder sichtbares Licht ist, das PMDM und/oder BTDA – HEMA enthält.

Gegebenenfalls kann das Eisen-III-oxalat, das NPG oder das NTG – GMA und das PMDM und/oder das BTDA – HEMA in Form von Lösungen zur Verfügung gestellt werden oder in einer Form, welche die Herstellung von Lösungen erleichtert.

Nachdem die Oberfläche des Dentins oder Zahnschmelzes, wie oben beschrieben, vorbereitet ist, kann eine Mischung des zusammengesetzten oder füllstofffreien Harzes aufgetragen werden. Viele Bindungen an das Dentin oder den Zahnschmelz von herausgezogenen Zähnen, haben mehr als eine Tonne (2,000 lbs.) pro 6,4516 cm<sup>2</sup> (Qadratinch) benötigt, um bei Zug zu zerbrechen, wobei die Brüche an Schmelz innerhalb des Dentins selbst auftraten und häufig in der Materialzusammensetzung, sowie in den Bereichen zwischen diesen beiden Materialien.

Das folgende Beispiel illustriert bestimmte Aspekte des oben beschriebenen Verfahrens und vorteilhafte Ergebnisse.

#### BEISPIEL 1a

Herstellung und Aufbringung von Eisen-III-oxalat-Lösungen

Eine Lösung eines sauren Salzes, das ein mehrwertiges Kation, welches in der Lage ist, die Wertigkeit durch Ein-

zelschritte zu ändern, und ein Anion enthält, welches Carboxylgruppen aufweist und einen unlöslichen Niederschlag mit Calcium bildet, wurde hergestellt, indem man Eisen-III-oxalat  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in destilliertem Wasser in einer Konzentration von etwa 6,8% des Hexahydrates (5,3% wasserfreies Eisen-III-oxalat) auflöste. Nachdem sich das Oxalat langsam aufgelöst hatte, wurde die Lösung filtriert, wobei man eine klare, gelb gefärbte Lösung mit einem pH-Wert von etwa 0,84 und einer osmotischen Konzentration von 480 mOsm. erhielt. Ein Tropfen dieser Lösung wurde 60 Sekunden auf das frisch an die Oberfläche gelegte Dentin eines gezogenen menschlichen Mahlzahnes aufgetragen und anschliessend 10 Sekunden lang mit destilliertem Wasser abgewaschen. Die Oberfläche wurde dann mit einem Druckluftstrom (10 Sekunden) trocken geblasen. Aufnahmen der geschnittenen Dentinoberfläche mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigten an, dass die schmierige Oberflächenschicht durch die Lösung geändert worden war, wobei die dentinalen Röhrrchen nur oberflächlich vergrössert und teilweise mit Reaktionsprodukten gefüllt waren.

Eine isotone Konzentration von Eisen-III-oxalat (4%  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 290 mOsm, pH 1,01) und eine 2%-ige (bezogen auf das Hydrat) Konzentration (142 mOsm, pH 1,30) wurden ebenfalls hergestellt und getestet. Die Lösungen des Eisen-III-oxalates wurden in bernsteinfarbenen Tropfflaschen bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Eine 6,8%-ige Eisen-III-oxalat-Lösung wurde in einer bernsteinfarbenen Tropfflasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt und in dem am meisten bevorzugten Verfahren nach und nach während über eines Jahres verwendet, wobei keine Abnahme in den erhaltenen Bindungsfestigkeiten an Dentin auftrat, im Vergleich zu der frisch hergestellten Lösung. Eisen-III-oxalat-Lösungen zersetzen sich jedoch in klaren Glasbehältern aufgrund des Lichteinflusses. Siehe Dwyer, F. & Mellor, D., Chelating Agents and Metal Chelates 311 (1964); Sneed, M. & Maynard, J., General Inorganic Chemistry 1080 (1942).

#### BEISPIEL 1b

Synthese von NTG(N-p-Tolylglycin)

Para-toluidin (2,43 Mole) wurde mit Monochloressigsäure (2,00 Mole) und Natriumhydroxid (2,00 Mole) in einer Lösung aus Methanol und Wasser etwa 5 Stunden unter Rückfluss (etwa 80 °C) gekocht. Das Methanol wurde abgekocht und das NTG (N(p-Tolyl)glycin, das auch als N(4-Methylphenyl)glycin bekannt ist, fiel beim Kühlen aus Wasser aus. Der Überschuss an Toluidin wurde durch Extraktion mit Äther entfernt, und das unkristallisierte NTG hatte einen Schmelzbereich, der 110 °C einschloss.

Verbesserte Reinheit und Ausbeute könnten erwartet werden, wenn die Umsetzung in einer inerten Atmosphäre durchgeführt würde und wenn Antioxydantien verwendet würden. Für den Fachmann auf dem Gebiet der organischen Synthesen sind auch andere Synthesewege bekannt: Ester der Chloressigsäure, Bromessigsäure und/oder Iodessigsäure können mit Para-toluidin umgesetzt werden und die Estergruppen anschliessend durch Hydrolyse entfernt werden. Beispielsweise wird eine Lösung von Methylbromessigsäure oder Aethylbromessigsäure langsam unter Rühren zu einem Lösungsmittel oder einer Mischung von Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Methanol, Aethanol, Wasser, Aceton, Methyläthylketone, usw., die Para-toluidin enthält, zugegeben, die Temperatur wird nur so erhöht, wie die notwendig ist, um die Kondensationsreaktion mit der gewünschten Geschwindigkeit durchzuführen; Katalysatoren und/oder Säureabfangmittel, wie zum Beispiel Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium- oder andere Carbonate, Bicarbonate, Oxide, Hydroxide, usw. oder Molekularsiebe 3A, usw. oder sterisch gehinderte tertiäre Amine, werden vor oder während der Reaktion zugesetzt, um HCl, HBr oder HJ zu entfernen, wenn es während der Kondensationsreaktion freigesetzt wird. Das erhaltene NTG kann durch Filtration und Umkristallisieren aus dem gleichen oder anderen Lösungsmitteln gereinigt werden, wenn eine Halogenessigsäure in der vorangegangenen Reaktion verwendet wurde. Wenn ein Halogenessigsäureester in der vorangegangenen Reaktion verwendet wurde, kann das NTG erhalten werden, indem man die N-Tolyglycin-ester durch Kochen mit einer wässrigen Base (wie zum Beispiel einer Natriumhydroxidlösung) oder durch andere Methoden hydrolysiert, die auf dem Fachgebiet der organischen Chemie bekannt sind.

#### Synthese von NTG – GMA

Eine wässrige Lösung von NTG, neutralisiert mit Natriumhydroxid, wurde mit Hydrochinon und Di-tert. Butylsulfid stabilisiert; zu ihr gab man tropfenweise unter Rühren eine methanolische Lösung von Glycidyl-methacrylat (GMA) bei 23 °C. Die Reaktion war leicht exotherm, sie erreichte 33 °C. Feine Nadeln des Natriumsalzes des NTG – GMA wurden durch Vakuumfiltration abgetrennt. Eine Methanol/Wasser-Lösung desselben, die Hydrochinon als Stabilisator enthielt, wurde auf einen pH-Wert von etwa 4 angesäuert, worauf das NTG – GMA als feine weisse Nadeln ausfiel, die einen Schmelzbereich von etwa 104 bis 112 °C hatten. Diese getrockneten Nadeln wurden in einem Kühlschrank in der Dunkelheit aufbewahrt. Wenn die 5%-igen Lösungen in Aceton (wesentlich später) für die in Tabelle 1 beschriebenen Tests hergestellt wurden, blieben einige unaufgelöste Feststoffe zurück (vermutlich Polymere, die sich während der Lagerung gebildet hatten); die Lösung wurde vor der Verwendung filtriert.

Man nimmt an, dass alternative Methoden zur Synthese von NTG – GMA in der Lage sind, die Ausbeute zu verbessern. Beispielsweise können Katalysatoren (Guiacol, Phenol, Säuren mit einem pK<sub>a</sub>, grösser als derjenige von NTG, usw.) eine Optimierung der Lösungsmittel und der Reaktionstemperaturen, verbesserte Stabilisatoren gegen eine Autoxidation und vorzeitige Polymerisation, insbesondere während des Ansäuerungsschrittes (Pikrinsäure, Ascorbinsäure, usw.) verwendet werden. Es kann vernünftig sein, GMA zu dem Para-toluidin zuzugeben, bevor die Halogenessigsäure oder ihr Salz oder ihr Ester mit dem Stickstoffatom in diesem Produkt kondensiert wird. Man kann jedoch annehmen, dass diese alternativen Synthesewege zu Änderungen in den vergleichswisen Prozentausbeuten, der Reinheit, der Annehmlichkeit, der Wirtschaftlichkeit und Ähnlichem führen.

#### BEISPIEL 1c

##### Aufbringung von NTG – GMA

In einer Reihe von Versuchen wurde NTG – GMA auf die Dentineoberfläche als Acetonlösung aufgebracht. Festgesetzte Konzentrationen, die im Bereich von 1,25% bis 10% lagen, wurden verglichen, und die höchste Konzentration ergab die höchste Bindungsfestigkeit. Dementsprechend könnten höhere Konzentrationen (sogar höher als 10%) sogar noch wirksamer innerhalb der Grenzen der Löslichkeit sein. Die Löslichkeit der stark gereinigten NTG – GMA Kristalle kann in der Grössenordnung von leicht weniger als 10 Gew.-% in Aceton sein. Ein Tropfen einer 10%-igen Acetonlösung wurde auf die horizontale Dentineoberfläche aufgetragen und man liess ihn dort während 60 Sekunden verbleiben (die Probe wurde mit einem umgedrehten Becherglas gedeckt, um die Verdampfung des Lösungsmittels aufgrund des Luftstromes der Ventilation in dem Abzug zu verzögern). Wenn zu viel Lösung zurückblieb, wurde sie mit einem Baumwollappen entfernt, wobei man Sorge trug, dass eine Berührung des Teiles der Oberfläche, die gebunden werden soll, vermieden wird.

Ein Tropfen an reinem Aceton wurde dann auf die Dentineoberfläche während 10 Sekunden gegeben und in gleicher Weise wieder mit einem Baumwollappen entfernt, den man um seinen Umfang herum bewegte; dieses Acetonlösungsmittel entfernte den Überschuss an NTG – GMA, der nicht chemisch oder physikalisch an die Oberfläche gebunden war. (Ansonsten besitzt das NTG – GMA die Neigung, an der Oberfläche aufgrund der Abdampfung des Lösungsmittels zu rekristallisieren; diese Kristalle an NTG – GMA können die Bindungen schwächen). Die Dentineoberfläche wurde dann mit einem Zugluftstrom während 10 Sekunden getrocknet.

Das NTG – GMA, das in diesen Versuchen verwendet wurde, wurde unter Kühlung in der Dunkelheit gelagert, bis die jeweiligen Lösungen hergestellt wurden. Eine Trübheit der Acetonlösung zeigte an, dass das Material während der Lagerung sich etwas polymerisiert hatte; die Lösung wurde vor der Verwendung filtriert, wobei man eine klare, im wesentlichen farblose Flüssigkeit, wenn sie frisch hergestellt wurde, erhielt.

#### BEISPIEL 1d

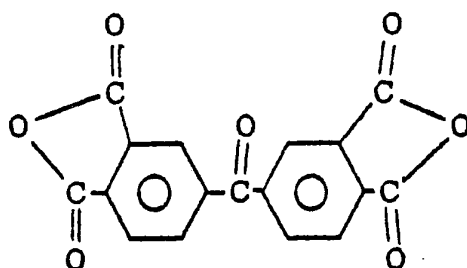
##### Synthese von PMDM und BTDA – HEMA

Das PMDM wurde hergestellt, indem man 1 Mol an Pyromellitsäure-dianhydrid und einen leichten Überschuss von 2 Molen an 2-Hydroxyäthyl-methacrylat in Xylol, zusammen mit einer kleinen Menge an dem Monomethyläther des Hydrochinones als Stabilisator erhitzte. Beim Kühlen und Stehenlassen entstand ein kristalliner Niederschlag. Die fraktionierte Kristallisation ergab zwei Portionen, von denen eine bei etwa 153 °C (unter Polymerisation) schmolz und die andere bei etwa 163 °C (unter Polymerisation) schmolz; der Mischschmelzpunkt betrug etwa 146 °C. Diese kristallinen Feststoffe wurden in bernsteinfarbenen Flaschen in der Dunkelheit bei Zimmertemperatur gelagert bis sie in den laufenden Versuchen wesentlich später verwendet wurden. Die Kristalle wurden in Aceton unter Ausbildung einer leicht trüben 5%-igen Lösung gelöst, die beim Filtrieren ihre Trübheit beibehielt. Das klare überstehende Material oder eine durch Zentrifugieren geklärte Lösung wurden zur Durchführung dieser Versuche verwendet.

PMDM kann leichter synthetisiert werden, indem man Pyromellitsäure-dianhydrid mit 2-Hydroxyäthyl-methacrylat in Anwesenheit von wasserfreien, aprotischen Katalysatoren und wasserfreien, aprotischen Lösungsmitteln zusammenbringt, wie zum Beispiel Dimethyl-formamid, Dimethylsulfoxid, Diäthylenglycol-dimethyläther, Aceton, Methyläthylketon, Tetrahydrofuran und/oder anderen inerten oder

katalytischen Lösungsmitteln, in welchen beide dieser Reagentien zumindestens leicht löslich sind. Beispiele für katalytische Lösungsmittel wären Pyridin, Triäthylamin oder andere aprotische, wasserfreie, tertiäre aliphatische oder aromatische Amine. Katalysatoren, die mit gutem Vorteil bei der Synthese in inerten Lösungsmitteln verwendet werden können, umfassen N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat, N,N-Diäthylamino-äthyl-methacrylat, Triäthylamin, Pyridin und andere Verbindungen, welche katalytisch die Reaktion eines Alkoholbestandteiles mit einem Säureanhydridbestandteil beschleunigen oder erleichtern können. Beispielsweise könnte man 2-Hydroxyäthyl-methacrylat und N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat zu reinem, trockenem Aceton zugeben, das eine Spur eines Polymerisationsinhibitors (wie zum Beispiel MEHQ) enthält; anschliessend wird unter Rühren fein verteiltes Pyromellitsäureanhydrid zugesetzt, worauf sich dann das Dianhydrid auflösen wird und reagieren wird und so eine nützliche Lösung des PMDM in situ liefern wird. Die ursprünglichen Mengen (Konzentrationen) können so sein, dass man die erwünschte Endkonzentration (beispielsweise 5%) der aktiven Bestandteile erhält, die zur Verwendung mit oder ohne weiterer Verdünnung geeignet ist. Die Konzentration des Aminkatalysators kann im Bereich von 0,1 bis 58 Mol-Prozent der theoretischen Ausbeute an PMDM liegen.

BTDA – HEMA kann nach analogen Arbeitsweisen synthetisiert werden, indem man statt des Pyromellitsäuredianhydrides das BTDA



BTDA

3m,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure-dianhydrid verwendet.

#### BEISPIEL 1e

##### Anwendung von PMDM

Ein Tropfen einer 5%-igen Acetonlösung von PMDM wurde auf eine horizontale Dentinoberfläche gegeben und die Probe wurde mit einem umgekehrten Becherglas bedeckt. Nach 60 Sekunden wurde der Überschuss an Flüssigkeit, falls einer vorhanden war, um den Randbezirk herum (jenseits des gebundenen Bereiches) mit einem Baumwollappen entfernt. Die Oberfläche wurde mit Druckluft 10 Sekunden lang beblasen um weiteres Lösungsmittel zu entfernen. Die Oberfläche hatte dann ein halbgläzendes Aussehen, aufgrund einer dünnen Schicht an PMDM, welches nicht entfernt wurde. Die Harzzusammensetzung wurde dann unter Anwendung üblicher Verfahren aufgebracht.

#### BEISPIEL 1f

##### Aufbringung der Harzzusammensetzung und Testung der Bindungsfestigkeit

Nachdem die Dentinoberfläche nach den vorhergehenden Behandlungen der Beispiele 1a, 1c und 1e in einer Vielzahl von Reihenfolgen, wie dies unten angegeben wurde, behandelt worden war, wurde eine Mischung einer Harzzusammensetzung (beispielsweise Adaptic Dental Restorative, erhältlich von Johnson & Johnson, East Windsor, New

Jersey; Concise von 3M Co., St. Paul, Minnesota oder andere von anderen Firmen, hergestellt, aufgebracht auf den gegenüber stehenden Stempelteil einer Testvorrichtung, langsam auf die Dentinoberfläche hinuntergelassen und mit einem Druck von etwa 1,0 MPa (150 psi) während 5 Sekunden beschwert, um die Zusammensetzung auf der Dentinoberfläche auszubreiten. Der Druck während der Harzaufbringung auf das Dentin war etwas geringer als 1,0 MPa, weil der abgeschrägte Teil der Iris einen Teil der Belastung abstützte.

Man liess die Anordnung an der Luft 15 Minuten stehen und tauchte sie dann bei Zimmertemperatur in destilliertes Wasser bis 1–10 Tage später getestet wurde. Das Testverfahren war im wesentlichen das gleiche wie dasjenige, das von Bowen R. L., in «Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues: I. Method of Determining Bond Strength», 44 J. Dent. Res. 690–695 (1965) beschrieben wird, jedoch mit den folgenden Ausnahmen: Löcher wurden gebohrt und abgeschrägt und Schrauben aus rostfreiem Stahl wurden in die gezogenen Zähne eingeführt, um die Zurückhaltung in den Gipseinbettungen zu unterstützen. Der flache Teil der Blende, der mit dem Dentin in Berührung kam, wurde mit einer Poly(tetrafluoroethylen-Folie, die Chemflour druckempfindliches Band genannt wird, und von der Chemplast, Inc., Wayne, New Jersey, erhältlich ist, bedeckt, um zu gewährleisten, dass keine Übertragung der Zugbelastung mit Hilfe dieses Teiles stattfindet; die gesamte Anordnung wurde in Wasser eingetaucht und gelagert; die Eintauchzeit war üblicherweise eher 2–5 Tage als ein Tag, und die Zweiwegtabellen wurden nicht verwendet, sodass

mehrere Variablen klassiert werden konnten. Wie von Bowen R. L. in «Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues: II. Bonding to Dentin Promoted by a Surface-Active Comonomer», 44 J. Dent. Res. 895–903 (1965) berichtet wurde, dürfte kein Zusammenhang zwischen der Bindungsfestigkeit und der Eintauchzeit innerhalb dieses Bereiches bestehen. Die Zugbelastung wurde mit Hilfe einer Instron Zugfestigkeitsvorrichtung, Modell TTCL, getestet, das von der Instron Eng. Corp., Quincy, Massachusetts erhältlich ist, und zwar mit einem Ausmass von etwa 3.45 MPa/min (500 psi/min), um die Festigkeit der haftenen Bindung zu bestimmen. Die durchschnittlichen Zugfestigkeiten der Bindung sind in der Tabelle 1 in absteigender Reihenfolge der durchschnittlichen Zugfestigkeit angeordnet. Obwohl eine gute Reproduzierbarkeit bei einer vorgegebenen Behandlung des gleichen Zahnes (Anordnung) vorhanden war, so war dennoch eine deutliche Variation zwischen Zähnen (Anordnungen) festzustellen. Wenn die Festigkeiten über 6,9 MPa (70 kg/cm<sup>2</sup>; 1000 psi) lagen, dann wurden in vielen Fällen die Zähne von der Gipseinbettung losgerissen, die Zusammensetzung wurde von dem Stempelteil der Anordnung losgerissen und in manchen Fällen brach das Dentin; einige Proben wurden für die photographische Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop aufbewahrt. Der mittlere Koeffizient der Variation betrug 25%.

Die Ausnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigten, dass die Röhrchen im Dentin offensichtlich durch die Behandlung nicht angegriffen wurden, ausgenommen nahe an der Berührungsfläche. Es konnten keine Feststoffe innerhalb der Röhrchen festgestellt werden, ausgenommen oberflächlich. Eine Kantenbetrachtung einer quarzgefüllten Zusammensetzung, die aus der Bruchoberfläche zurückblieb, nachdem Dentin mit 0,1 n HCl während 33 Minuten aufgelöst wurde, zeigte eine Abwesenheit von Harz-«anhängern» in Flächen, wo die dentinalen Röhrchen vorhanden gewesen waren. Es bestanden auch keine Anhaltspunkte für ein Eindringen oder eine Vermischung von dem polymeren PMDM mit der polymeren darüber befindlichen Harzzusammensetzung und der geänderten Dentschicht und dem

TABELLE I

Haftfestigkeit bei Zugbelastung einer Zusammensetzung, die an behandelte Dentinoberflächen gebunden wurde

Behandlungen der Dentinoberflächen	Durchschnittliche Haftung			Standard Abweichung (MPa)	Haftbereich (MPa)	Anzahl der Messungen
	(psi)	(kg/cm <sup>2</sup> )	(MPa)			
Eisen-III-oxalat, 6,8% + NTG-GMA, 10% + PMDM <sup>S</sup>	2,180	153	15,0	4,8	7,2–20,6	8
Eisen-III-oxalat, 6,8% + NPG, 10–11% + PMDM <sup>S</sup>	1,910	134	13,2	2,4	9,5–16,4	23
Eisen-III-oxalat, 6,8% + NTG-GMA + PMDM <sup>S</sup>	1,900	134	13,1	2,3	10,2–18,2	11
Eisen-III-oxalat, 6,8% + NPG-GMA + PMDM <sup>S</sup>	1,830	129	12,6	1,7	10,6–14,8	4
Eisen-III-oxalat, 6,8% + NTG-GMA + 4-META	1,790	125	12,3	2,4	10,8–14,5	6
Eisen-III-oxalat, 6,8% + NTG-GMA + PMDM <sup>  </sup>	1,780	125	12,3	1,6	10,2–13,6	4
Eisen-III-oxalat, 6,8% + NPG-GMA + 4-META	1,680	118	11,6	3,7	5,5–16,5	9
Eisen-III-oxalat, 4% NTG-GMA + PMDM <sup>S</sup>	1,640	115	11,3	1,3	9,8–12,6	5
Eisen-III-oxalat, 4% + NTG-GMA + PMDM <sup>  </sup>	1,610	113	11,1	2,0	9,4–13,3	3
Eisen-III-oxalat, 1,6,8% + NPG-GMA <sup>1</sup> + 4-META <sup>1</sup>	1,310	92	9,0	1,2	8,2–9,9	2
Eisen-III-oxalat, 2% + NTG-GMA + PMDM <sup>S</sup>	1,260	89	9,71	0,04	8,7–8,8	2
Eisen-III-oxalat, 6,8% + 4-META + NPG-GMA	1,130	80	7,8	1,8	5,4–8,9	4
Wasser + NPG-GMA + 4-META	900	63	6,2	3,8	3,5–8,9	2
<sup>1</sup> Eisen-III-oxalat, 6,8% + 4-META (kleine Spülung)	820	58	5,7	2,2	3,9–9,2	7
Eisen-III-oxalat, 6,8% + NPG-GMA (keine Spülung)	780	55	5,4	1,7	3,7–8,2	8
Wasser + NTG-GMA + PMDM <sup>S</sup>	710	50	4,9	2,1	3,4–6,3	2
Eisen-III-oxalat, 6,8% + 4-META + 4-META	560	39	3,86	0,38	3,6–4,1	2
Eisen-III-oxalat, ges.** + 4-META (keine Spülung)	430	30	2,95	0,43	2,6–3,2	2
Eisen-III-oxalat, 6,8% + NPG-GMA + NPG-GMA <sup>++</sup>	400	29	2,8	1,4	1,8–3,8	2
Eisen-III-oxalat, 6,8% + 4-META (mit Spülung)	390	28	2,7	1,4	1,7–3,7	2
Wasser + 4-META (keine Spülung)	340	23	2,3	1,1	1,6–3,1	2
Wasser + 4-META (mit Spülung)	260	18	1,79	0,41	1,5–2,1	10
Eisen-III-oxalat, 6,8% + PMDM <sup>S</sup> (keine Spülung)	180	12	1,2	1,9	0,0–5,1	10
Nur Eisen-III-oxalat, 6,8%	160	11	1,10	0,83	0,48–1,72	2
Vergleichsversuch: Wasser + Aceton	8	0,6	0,06	0,09	0,00–0,20	5

\* Um Pfund an Kraft pro Quadratinch, psi, in Megapascal, MPa, umzuwandeln, muss man mit 0,0068948 multiplizieren; um MPa in Kilogramm Kraft pro Quadratcentimeter, kg/cm<sup>2</sup>, zu verwandeln, muss man durch 0,098044 dividieren; um psi in kg/cm<sup>2</sup> zu verwandeln, muss man durch 14,22 dividieren.

$$\text{Die Standardabweichung ist gleich} = \sqrt{\frac{x_i^2 - nx^{-2}}{n-1}}$$

In den Tests, die in der Tabelle angegeben sind, wurden NTG-GMA, PMDM, NPG-GMA und 4-META als 5–6%ige Lösungen in Aceton aufgebracht und das NPG wurde als ein 10–11%ige Lösung in Aceton aufgebracht, ausser es liegen andere Angaben vor.

<sup>S</sup> Das Isomere, welches einen Schmelzpunkt von etwa 163 °C besitzt.

<sup>||</sup> Das Isomere mit dem Schmelzpunkt von etwa 153 °C.

<sup>1</sup> Die Lösungen des Eisen-III-oxalates, des NPG-GMA und des 4-META wurden jeweils während nur 30 Sekunden aufgebracht.

\*\* Gesättigte Eisen-III-oxalat-Lösung; Die Konzentration wurde zwischen 31% und 35% abgeschätzt.

++ Zehn-Sekunden Acetonspülung nach jeder Aufbringung.

darunter liegenden Dentinsubstrat. Unter der geänderten Dentinschicht waren die dentinalen Röhrchen leer.

Die stärksten Bindungen wurden bei einer Behandlung mit wässrigem Eisen-III-oxalat, NTG-GMA, Aceton und PMDM in der angeführten Reihenfolge (Tabelle 1) erzielt; vier der 11 Bindungen, die zur Behandlung mit dieser Kombination erzeugt wurden, betrugten jede mehr als eine Tonne pro 6,45 cm<sup>2</sup> (Quadratinch) (mehr als 2000 psi). Die Resultate legen eine synergistische Wechselwirkung zwischen den Kombinationen und Permutationen der Eisen-III-oxalat-Behandlung, der Aufbringung der Acetonlösung von NTG-GMA, dem nachfolgenden Waschen mit dem Lösungsmittel Aceton und der anschliessenden Aufbringung einer Acetonlösung von PMDM nahe.

Wenn die wässrige Eisen-III-oxalat-Lösung 6,8%-ig ist, ein 5%-iges NTG-GMA in Aceton, Aceton und ein 5%-iges PMDM in Aceton vor der Aufbringung der Harzzusammensetzung auf Oberflächen von Zahnschmelz vorgenommen wurde, dann war die durchschnittliche Haftfestigkeit bei Zugbeanspruchung der Bindungsstelle etwa die gleiche (13,5 MPa; 138 kg/cm<sup>2</sup>; oder 1960 psi; n = 13), die bei einer Haftung an Dentin (13,1 MPa; 134 kg/cm<sup>2</sup>; oder 1900 psi).

In späteren Tests, bei denen man 6,8%-iges wässriges Eisen-III-oxalat, 10% NTG-GMA in Aceton, Aceton und 5% PMDM in Aceton verwendete, waren die Bindungsfestigkeiten an Zahnschmelz durchschnittlich 16,55 MPa (2.400 psi) (s.d. = 890; n = 12) und an Dentin durchschnittlich 13,93 MPa (2.020 psi) (s.d. = 430; n = 23). Eine saure Ätztechnik (30 Ortho-phosphorsäurelösung 60 Sekunden, Waschen 10 Sekunden, Luftstrahl 10 Sekunden) auf Email ergab vergleichbare Werte (1.580 – 2.750 psi). Die Säureätztechnik gab jedoch schlechte Resultate (260 – 590 psi) mit Dentin und sie ist für lebendes Dentin nicht empfehlenswert.

Üblicherweise führte die Verwendung von Eisen-III-oxalat, NTG-GMA und PMDM zu irgendeiner feststellbaren Verfärbung des Dentines, des Zahnschmelzes oder der Zusammensetzung. Es gab seltene und sporadische Fälle einer schwarzen Fleckenbildung auf der Dentinoberfläche während verlängertem Eintauchen in Wasser in den Anordnungen an rostfreiem Stahl, in welchem die Zähne in Gips (enthaltend Calciumsulfat) eingebettet waren. Die Gipsoberfläche wurde langsam weggelöst und die Vorrichtung aus rostfreiem Stahl zeigte Rostbildung oder Korrosion; man kann annehmen, dass die Verfärbung in irgendeiner Weise mit denjenigen Teilen der Vorrichtung im Zusammenhang steht (und der Bildung von Eisensulfid) als dass sie möglicherweise auf diejenigen Materialien zurückzuführen ist, die mit dem Dentin selbst in Wechselwirkung treten. Diese Verfärbung trat manchmal sowohl bei der am meisten bevorzugten Ausführungsart als auch bei den weniger bevorzugten, weiter unten beschriebenen Ausführungsarten auf.

#### BEISPIEL 1g

Bei den vorangegangenen Haftungstests wurden eine 6,8%-ige wässrige Eisen-III-oxalat-Lösung, 10% NTG-GMA in Aceton, Aceton und dann eine rohe Lösung von BTDA-HEMA in Methanol (die Konzentration ist unbekannt) verwendet und die Bindungsfestigkeiten waren im Durchschnitt 13,51 MPa (1.960 psi) (s.d. = 510; n = 5). In diesen Tests wurden drei Proben mit Ultraviolettlicht bestrahlt (eine Ultraviolett-Lichtquelle; Caulk Nuva-Lite, 40 Sekunden) ehe die Zusammensetzungen aufgetragen wurden, und zwei Proben wurden nicht mit Ultraviolettlicht bestrahlt. Bei den zuerst genannten Proben betrug die Bindungsfestigkeit durchschnittlich 14,75 MPa (2.140 psi) und bei den zuletzt genannten Proben (ohne UV) lag sie durchschnittlich bei 11,51 MPa (1.670 psi). Beide Werte bedeuten starke Bindungen; aber das Ultraviolettlicht verbesserte of-

fensichtlich die Bindungsfestigkeiten, wahrscheinlich indem es das Ausmass der Polymerisierung des BTDA-HEMA (welches ein Benzophenon Dimethacrylat ist) in der Anwesenheit von NTG-GMA und/oder von Triäthylamin (tertiären Aminen) erhöht.

#### BEISPIEL 1h

Bei zusätzlichen Haftungstest wurde eine 6,8%-ige wässrige Eisen-III-oxalat-Lösung, 10% NTG-GMA in Aceton, Aceton und dann eine 6%-ige Lösung von PMDM verwendet, wobei die Bindungsfestigkeiten an Dentin im Durchschnitt bei 15,03 MPa (2.180 psi) (s.d. = 700; n = 8), (Tabelle 1) lagen und an Zahnschmelz bei 15,79 MPa (2.290 psi) (s.d. = 120; n = 3).

#### BEISPIEL 1i

Bei Hafttests wurden 6,8%-iges Eisen-III-oxalat, 10 bis 11% NPG in Aceton, Aceton und dann eine 6%-ige Acetonlösung von PMDM verwendet, wobei die Bindungsfestigkeiten an Dentin durchschnittlich 13,17 MPa (1.910 psi) (s.d. = 350; n = 23), (Tabelle 1) und an Zahnschmelz 12,34 MPa (1.790 psi) (s.d. = 810; n = 8) betrugten.

#### BEISPIEL 1j

Bei zusätzlichen Tests, die dazu bestimmt waren, die Einflüsse der Verzögerung der Aufbringung der frisch gemischten Zusammensetzung auf das behandelte Dentin zu messen, konnte kein regelmässiger Trend innerhalb des Bereiches von 0 bis 30 Minuten Verzögerung beobachtet werden. Bei diesen Tests wurde eine 6,8%-ige wässrige Eisen-III-oxalat-Lösung, 10% NPG in Aceton, Aceton und dann eine 6%-ige Acetonlösung von PMDM verwendet, die Bindungsstärken an Dentin lagen im Durchschnitt bei 13,44 MPa (1.950 psi) (s.d. = 500; n = 23) und an Zahnschmelz bei 12,34 MPa (1.790 psi) (s.d. = 420; n = 8).

#### BEISPIEL 1k

Wenn zwei Mole des Diglycidyl-äthers von Bisphenol A mit einem Mol NPG umgesetzt wurden, ergab das Adduktderivat bedeutende, jedoch geringere Bindungsfestigkeiten. Es ergaben sich nämlich bei Verwendung von 6,8%-igem wässrigem Eisen-III-oxalat in Wasser, 11% dieses Adduktes in Aceton, Aceton und dann 6% PMDM in Aceton Bindungsfestigkeiten an Dentin von 7,31 MPa (1.060 psi) (s.d. = 320; n = 8) und an Zahnschmelz von 8,55 MPa (1.240 psi) (s.d. = 240; n = 3).

#### BEISPIEL 1l

Wenn absoluter Äthylalkohol als dasjenige Lösungsmittel für NPG und als das Lösungsmittel zur Entfernung des Überschusses an NPG von der Zahnoberfläche verwendet wurde, dann wurden dazwischen liegende Mittelwerte und starke Variationen in den Bindungsfestigkeiten beobachtet. 6,8%-iges wässriges Eisen-III-oxalat, 10% NPG in Äthanol, Äthanol und dann 6% PMDM in Aceton ergaben Bindungsfestigkeiten von 6,62 MPa (960 psi) (s.d. = 910; n = 7) an Dentin und von 6,96 MPa (1.010 psi) (s.d. = 730; n = 3) an den Schmelz von gezogenen menschlichen Zähnen.

Ein weiterer Gesichtspunkt der Erfindung umfasst andere Materialien und Methoden zur Erzielung einer Haftung zwischen Materialzusammensetzungen und Dentin und Zahnschmelz, die in klinischer Hinsicht bedeutend sind, die jedoch nach den erzielten Testresultaten Bindungsfestigkeiten liefern, die etwas geringer sind als diejenige, die mit Hilfe der am meisten bevorzugten Ausführungsarten erzielt werden.

Bei der Behandlung der Oberfläche des Dentines oder Zahnschmelzes mit einer wässrigen Lösung mindestens eines

sauren Salzes, das ein mehrwertiges Kation enthält, welches vorzugsweise in der Lage ist, seine Wertigkeit um Einzelschritte zu ändern und welches sich an Dentinoberflächen oder Zahnschmelzoberflächen binden kann und mindestens ein Anion enthält, welches vorzugsweise einen ziemlich wasserunlöslichen Niederschlag oder Niederschläge mit Calcium bildet und welches mindestens eine Carboxylgruppe und vorzugsweise zwei oder mehr Carboxylgruppen aufweist, können andere saure Salze eingesetzt werden, als Eisen-III-oxalat. Ein Beispiel für ein anderes saures Salz, das zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens herangezogen werden kann, ist Eisen-III-citrat in wässriger Lösung.

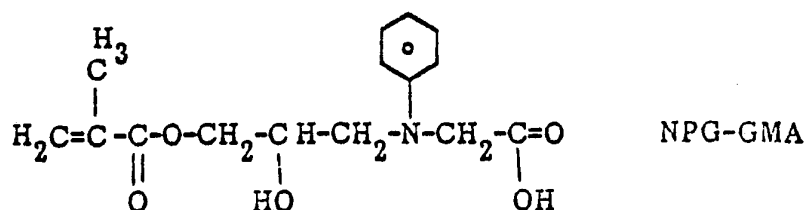
#### BEISPIEL 2

Eine 5%-ige wässrige Eisen-III-citrat-Lösung (pH 1,7; 138 mOsm), aufgebracht auf Dentinoberflächen (in dem

gleichen Testverfahren, unter Verwendung von NTG-GMA und PMDM, wie dies vorher beschrieben wurde, mit Ausnahme dessen, dass die Eisen-III-citrat-Lösung anstelle der Eisen-III-oxalat-Lösung verwendet wurde), ergaben eine durchschnittliche Bindungsfestigkeit für die Haftung aus zwei Bestimmungen von 1440 psi. Bei einem dieser Tests war ein Zusammenhaftungsfehler der Oberfläche des Dentinsubstrates zu dem Zeitpunkt des Bruchs der Verbindungsstelle feststellbar.

Als Alternative für das NTG-GMA bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens, kann eine Lösung von NPG-GMA verwendet werden, die Bindungsstärken ergibt, die vergleichbar sind, jedoch nicht ganz so hoch. Einige Vergleichswerte sind in der Tabelle 1 angeführt.

NPG-GMA ist das Produkt der Additionsreaktion von N-Phenylglycin und Glycidyl-methacrylat und es besitzt die folgende Formel:



Siehe Bowen, R. L., «Investigation of the Surfaces of Hard Tooth Tissues by a Surface Activity Test», in Phillips, R., & Ryge, G. (eds.): Proceedings of the Workshop on Adhesive Restorative Dental Materials 177–191 an der Universität Indiana, 28. und 29. September 1961, Spencer, Indiana: Owen Litho Service; und das U.S. Patent Nr. 3 200 142 von Bowen, R. L. Das Verfahren zur Synthese von NPG-GMA wird in der Literatur beschrieben: Bowen, R. L., «Development of an Adhesive Restorative Material», in Adhesive Restorative Dental Materials II 225–231, Workshop der Universität von Virginia, Public Health Service Publication No. 1494, (Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1966); und Bowen, R. L., «Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues. II. Bonding to Dentin Promoted by a Surface-Active Comonomer», 44 J. Dent. Res. 895–902 (1965).

NPG, NPG-GMA und NTG-GMA können durch Umkristallisierung aus erwärmten, konzentrierten Acetonlösungen gereinigt werden. Die Erfahrung hat gezeigt, dass NPG-GMA und NTG-GMA wegen ihrer Beständigkeit in Berührung mit Polymerisationsinhibitoren während der ganzen Zeit erhalten werden müssen und vor Licht und Hitze geschützt werden müssen. Mischungen aus Säuren und tertiären aromatischen Aminen können eine durch freie Radikale hervorgerufene Polymerisation von Methacrylatmonomeren initiieren. Lal, et al., «New Polymerization Catalysts for Methyl Methacrylate», 24 J. Polym. Sci. 75–84 (1957); Uehara «Polymerisation of Methyl Methacrylate Initiated by a Combined Action of Trichloroacetic Acid and Dimethylaniline», 31 Bull. Chem. Soc. Jap. 685–687 (1958);

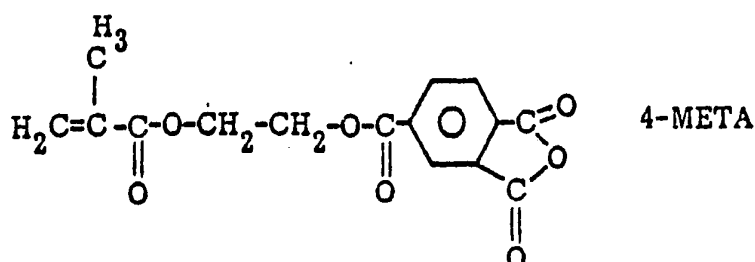
Hrabak, et al., «The Initiation of Polymerization of Unsaturated Tertiary Amines with Carboxylic Acids», 182 Macromol. Chem. 1595–1603 (1981). Mit NPG-GMA oder NTG-GMA sind die Säure, tertiäre aromatische Amine und Methacrylatgruppen alle zusammen im gleichen Molekül. Ionen von Spurenmetallen können auch zu einer zu frühen Polymerisation oder einer Autoxidation beitragen.

Nachdem ein Überschuss an NPG, NPG-GMA oder NTG-GMA auf die Oberfläche des Substrates gegeben worden war und das Lösungsmittel abgedampft ist, besitzt es die Neigung, aufgrund einer Rekristallisierung des Überschusses ein etwas kalkiges Aussehen zurückzulassen. Dieser Überschuss sollte durch Anwendung von reinem Lösungsmittel, welches nach etwa 10 Sekunden physikalisch entfernt wird, beseitigt werden.

NPG, NPG-GMA und/oder NTG-GMA kann zusammen als eine Mischung in einem geeigneten Lösungsmittel in irgendwelchen gewünschten Proportionen verwendet werden.

Anstelle von PMDM und/oder BTDA-HEMA, die oben besprochen wurden, kann eine Lösung von 4-META beim erfindungsgemässen Verfahren angewandt werden. Das 4-META kann in dem gleichen oder in einem anderen Lösungsmittel oder Lösungsmitteln verwendet werden.

Das 4-META, welches etwas weniger wirksam ist als PMDM und/oder BTDA-HEMA, ist das 4-Methacryloxyäthyltrimellitsäure-anhydrid. Die Strukturformel des 4-META, wie sie in der Literatur beschrieben ist (U.S. Patent Nr. 4 148 988 von Masuhara et al., ausgegeben am 10. April 1979) lautet:



## BEISPIEL 3

4-META oder eine Mischung aus 4-META und PMDM und/der BTDA – HEMA in irgendwelchen gewünschten Proportionen kann auf das Dentin oder den Zahnschmelz aufgetragen werden, vorzugsweise gelöst in einem trockenen, aprotischen, flüchtigen, wassermischbaren Lösungsmittel (oder einer Mischung von Lösungsmitteln). Eine 5%-ige Lösung von 4-META in wasserfreiem Aceton ist wirksam, aber es könnten Lösungen von 0,1% bis zur Sättigung verwendet werden. Vorzugsweise wird der Überschuss an der Lösung von 4-META nicht entfernt und die Oberfläche des Dentines oder Zahnschmelzes wird angeblasen, im allgemeinen mit Luft, um flüchtige Lösungsmittel zu entfernen. Bindungsfestigkeiten, die unter Verwendung von 4-META, zusammen mit anderen erfindungsgemässen Komponenten erzielt werden, sind in der Tabelle 1 angeführt. Das 4-META, das in diesen Versuchen verwendet wurde, bildete leicht eine klare 5%-ige Lösung in Aceton, und es wurde in dieser Form in einer bernsteinfarbenen Tropfflasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Im Gegensatz zum 4-META, kann das PMDM, wenn dies erwünscht ist, in protischen Lösungsmitteln und/oder Mischungen aus Lösungsmitteln, die Wasser enthalten, gelagert werden und/oder daraus aufgetragen werden.

Wenn nach einer Behandlung mit einer Lösung von Eisen-III-oxalat eine Behandlung mit NPG – GMA und dann mit 4-META erfolgt, dann betrug die durchschnittliche Bindungsfestigkeit 11,6 MPa (118 kg/cm<sup>2</sup>; 1680 psi); wenn die Reihenfolge der Behandlung mit NPG – GMA und 4-META umgekehrt war, betrug der Durchschnittswert nur 7,8 MPa (80 kg/cm<sup>2</sup>; 1130 psi).

Wenn nach der Oxalatbehandlung nur eine Behandlung mit NPG – GMA oder mit 4-META erfolgte, dann betrug der Durchschnittswert nur 2,8 MPa (29 kg/cm<sup>2</sup>; 400 psi) bis 5,7 MPa (58 kg/cm<sup>2</sup>; 820 psi). Das Oxalat ohne eines der beiden nachfolgenden Produkte führte zu einem Wert von nur etwa 1,1 MPa (11 kg/cm<sup>2</sup>; 160 psi).

Wenn man Wasser anstelle der wässrigen Oxalatlösung und Aceton anstelle der Acetonlösungen der anderen Verbindungen einsetzte, dann verminderten sich die Bindungsfestigkeiten auf praktisch Null.

Ohne die Oxalatbehandlung, ergab die Kombination aus NPG – GMA plus 4-META einen Wert von 6,2 MPa; 63 kg/cm<sup>2</sup>; oder 900 psi) oder die Kombination von NTG – GMA plus PMDM einen Wert von 4,9 MPa; 50 kg/cm<sup>2</sup>; oder 710 psi), und diese Werte waren etwa zweimal so hoch, wie die bei der Verwendung von 4-META allein (etwa 2,1 MPa; 21 kg/cm<sup>2</sup>; oder 300 psi) oder diejenigen, die bei der Verwendung von NPG – GMA allein (1,0 – 2,2 MPa; 10 – 22 kg/cm<sup>2</sup>; oder 150 – 320 psi) zu erwarten sind. Bowen, R. L., «Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues. II. Bonding to Dentin Promoted by a Surface-Active Comonomer,» 44 J. Dent. Res 895 – 902 (1965).

Die Anwendung der erfindungsgemässen Kombination von Materialien, vorzugsweise in der zuerst angeführten Reihenfolge, führt zu einer spontanen Polymerisation in Abwesenheit von Ultraviolettlicht oder zusätzlicher Wärmeeinwirkung. Während Literatur aufgefunden wurde, die zeigte, dass Oxalsäure dazu gebracht werden kann, unter dem Einfluss von UV (Ultraviolettlicht) oder in manchen Fällen von sichtbarem Licht (Palit, S. R. und Koner, R. S., «Permanganate-Oxalic Acid as a Redox Initiator in Aqueous Media», 57 J. Polymer Sci. 609 – 615 (1962) freie Radikale zu liefern, so wurde keine Literatur aufgefunden, welche die spontane Polymerisation der erfindungsgemässen Materialien in Abwesenheit von Ultraviolettlicht, blauem Licht oder zusätzlicher Wärmeeinwirkung erklärt. Diese spontane Polymerisation (mit oder ohne Übersichtung von Harzen anderer

Art) dürfte an der Oberfläche aufgrund einer Wechselwirkung der hier beschriebenen Komponenten in Gang gebracht werden. Die Bindung tritt durch eine Copolymerisation dieser Materialien mit anderen polymerisierbaren Harzen, die mit jenen in Berührung gebracht werden, auf.

## BEISPIEL 4

In einer Dunkelkammer nur minimaler Beleuchtung mittels eines Dunkelkammersicherheitslichtes, wurden zwei flache Zahnoberflächen, die erhalten wurden, indem man gezogene Zähne zerschnitt, wurden jeweils mit 6,8%-igem wässrigen Eisen-III-oxalat, 10% NTG – GMA in Aceton, Aceton und dann einer 5%-igen Acetonlösung von PMDM behandelt; die behandelten Oberflächen wurden mit dem Fingerdruck drei Minuten lang zusammengepresst und dann wurden die Proben drei Tage lang in Wasser eingetaucht. Sobald sie aus dem Wasser entfernt wurden, konnte die Bindungsstelle nur mit grosser Schwierigkeit gebrochen werden. Photographien der Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigten, dass die Schicht aus dem PMDM vollständig polymerisiert hatte.

## BEISPIEL 5

Die Festigkeiten der haftenden Bindung wurden getestet, wobei ein Vergleich zwischen Proben gemacht wurde, die in einer Dunkelkammer mit einem Sicherheitslicht hergestellt wurden, im Vergleich zu denjenigen, die in Licht bei einer 20 Sekunden dauernden Belichtung mit hellem, weissem Licht einer käuflichen Quelle zur Photoinitierung für dentale Zwecke hergestellt wurden. Die Belichtung erfolgte nach einer Oberflächenbehandlung, gerade bevor die Aufbringung der gemischten Harzzusammensetzung erfolgte. Obwohl diejenigen Proben, die der Lichteinwirkung unterworfen waren, eine höhere durchschnittliche Festigkeit aufwiesen, so wurden Werte einer nützlichen Festigkeit 9,38 MPa (1360 psi) bei denjenigen erzielt, die in der Dunkelheit hergestellt wurden. Diese zuletzt genannten Festigkeiten sind höher als diejenigen von Materialien, die jetzt käuflich erhältlich sind, um Materialzusammensetzungen an Dentin «zu binden».

Im Bereich der vorliegenden Erfindung liegt die Verwendung von Stabilisatoren, Inhibitoren, Antioxidantien, Beschleunigern, Promotoren, Initiatoren, mit UV und Licht aktivierten Photoinitiatoren (camphore-chinon, usw.) und andere Zusätze für die Lösungen der löslichen Salze, der oberflächenaktiven Verbindungen (NPG, NTG, usw.), der oberflächenaktiven Comonomeren (NPG – GMA, NTG – GMA, usw.) und der Kupplungsmittel (PMDM, usw.), die hier beschrieben sind. Stabilisatoren oder Inhibitoren, wie die Paraben (Ester der p-Hydroxybenzoesäure) und 2-Methacryloxyäthyl-p-hydroxybenzoat (Bowen, R. L., U.S. Patent No. 3 635 889 vom 18. Januar 1972) und andere Verbindungen zur Verhinderung des Wachstums von Mikroorganismen oder zu anderen Zwecken, können gegebenenfalls den wasserlöslichen Salzen zugesetzt werden. Es kann wünschenswert sein, kleine Mengen (beispielsweise 1 bis 1,000 ppm) an Antioxidantien (beispielsweise butyliertes Hydroxytoluol), Polymerisationsinhibitoren (beispielsweise Monomethyläther des Hydrochinones) und/oder an «Stabilisatoren» (beispielsweise Di-tert.-butylsulfid) und anderen geeigneten Verbindungen, die dem Fachmann auf diesem Gebiete bekannt sind, zuzugeben, um eine geeignete Lebensdauer bei der Aufbewahrung (Lagerungsbeständigkeit) der oberflächenaktiven Comonomeren (beispielsweise NTG – GMA) und der Kupplungsmittel (beispielsweise PMDM) oder anderer Lösungen erzielen. Insbesondere dann, wenn Polymerisationsinhibitoren verwendet werden, welche die Neigung besitzen, die notwendige Polymerisation dieser Verbindungen (NTG – GMA, PMDM, usw.) während des Verfahrens der haftenden Bindung, zu unterdrück-

ken, können tertiäre Amine (beispielsweise N,N-Dimethyl-aminoäthylmethacrylat), Peroxide (beispielsweise Benzoyl-peroxid) und Photoinitiatoren (beispielsweise der Methyl-äther des Benzoines und/oder Kampferchinon) zu den ober-  
flächenaktiven Comonomeren und den Kupplungsmittel-formulierungen, die hier beschrieben werden, zugesetzt werden. Diese Polymerisationsinitiatoren können auch in den füll-  
stofffreien Methacrylatharzen («Bindungsmitteln»), die unten beschrieben sind, eingesetzt werden.

Ein Vorteil des NPG ist derjenige, dass Polymerisations-inhibitoren für seine Lagerbeständigkeit nicht benötigt werden. Dieses Material oder seine Lösungen können jedoch von der geeigneten Verwendung von Antioxidantien profitieren.

Obwohl die Tabelle 1 zeigt, dass die Behandlung mit Eisen-III-oxalat-Lösung alleine keine starke Bindung der Zusammensetzungen an die Oberfläche des Dentins (160 psi) ergab, so bereitet diese Zahnschmelzoberflächen für eine Bindung vor, wenn ein «Bindungsmittel» (eine füllstofffreie Harzformulierung, die Polymerisationsinitiatoren enthielt) verwendet wurde:

#### BEISPIEL 6

Drei Zahnschmelzoberflächen wurden mit einem 6,8%-igen wässrigen Eisen-III-oxalat während 60 Sekunden behandelt, mit Wasser 10 Sekunden gewaschen, mit Druckluft 10 Sekunden getrocknet; anschliessend wurde eine Schicht eines gemischten Zahnrestorations-Bindemittels (Johnson and Johnson, East Windsor, N.J.) aufgetragen, ehe die Zusammensetzung aufgebracht wurde. Die erhaltene durchschnittliche Bindungsfestigkeit betrug 17,24 MPa (2,500 psi).

Niedrigere Mittelwerte könnten erwartet werden, wenn Dentinoberflächen mit Lösungen von Eisen-oxalat und anschliessend mit solch einem «Bindemittel» behandelt werden.

Als eine weitere Alternative kann die Verwendung einer oberflächenaktiven Substanz, wie zum Beispiel NTG oder eines oberflächenaktiven Comonomeren, wie zum Beispiel NTG-GMA, oder NPG-GMA weggelassen werden, und es kann nach der Auftragung von Eisen-III-oxalat eine Auftragung von diesen PMDM, BTDA, HEMA und/oder 4-META-Formulierungen erfolgen, um mittlere Bindungsfestigkeiten zu erreichen, wenn die Kupplungsmittel-Formulierungen (beispielsweise PMDM, BTDA-HEMA, 4-META, usw.) Mittel zur Initiierung ihrer Polymerisation (beispielsweise Lichtpolymerisationsinitiatoren) enthalten oder mit diesen versehen werden.

Die vorangegangene Offenbarung beschreibt bestimmte Ausführungsarten der Erfindung, die getestet worden waren und die sich von einem möglichen Wert bei der Verbesserung einer speziellen Bindung an Dentin erwiesen haben. Es zeigte sich, dass mit den Materialien und den Methoden auch Harze an Oberflächen von Zahnschmelz, Zement und anderen Substraten gebunden werden können. Andere alternative Ausführungsarten werden als in den Schutzbereich der Erfindung fallend betrachtet, weil man annimmt, dass die Anwendung der erfindungsgemässen Verbindungen und Arbeitsweisen in diesen alternativen Arbeitsbereichen zu wertvollen Ergebnissen bei der haftenden Bindung führt. Aus der praktischen Durchführung der Erfindung kann man annehmen, dass viele neue und wertvolle Anwendungen bei verbesserten haftenden Bindungen von verschiedenen Monomermaterialien und Polymermaterialien, die durch eine Reaktion mit freien Radikalen härten, bei vielen Oberflächen industrieller Substrate erreicht werden kann.

Man nimmt an, dass eine Bindung nach diesem Verfahren, insbesondere dann an industriellen Substraten verbessert werden kann, wenn man Harze, Oberflächenbeschichtungen, Monomermaterialien oder Kunststoffe verwendet,

die durch Reaktionen auf Basis von freien Radikalen härten und insbesondere diejenigen gebundenen Systeme, die anschliessend einer Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit unterworfen werden. Die industriellen Substrate schliessen ein oder umfassen verschiedene Arten von Holz, Holzprodukten, Zellulosefasern, Folien und Materialien, die vicinale Sauerstoffsubstituenten auf benachbarten Kohlenstoffatomen an zugänglichen Oberflächen aufweisen; Metalle, Metalllegierungen, Metallverbindungen und Metallzusammensetzungen, die Oxid- oder Hydroxid-Oberflächengruppen haben, welche die unten aufgeführten Metallkationen enthalten oder fähig sind, sie zu binden; Gläser, mikrokristalline Gläser, Keramikprodukte, Porzellane, natürliche und künstliche Mineralien (sowohl kristalline als auch amorphe) und anorganische Feststoffe, die Oxid- oder Hydroxid-Oberflächengruppen aufweisen; kalzinierte und entkalkte, sowie nichtkalzinierte Substrate, wie Knochen, Elfenbein, Horn, Leder und andere kollagenartige, keratinartige und proteinartige Substanzen; und andere Materialien, sowohl natürliche als auch künstlich hergestellte, vorausgesetzt, dass sie vicinale oder eine ausreichende Menge an Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-Liganden aufweisen, um metallische Kationen an ihren Oberflächen zu binden.

Oberflächen aus Eisen, Stahl oder Legierungen, die Eisen oder andere geeignete Metalle oder Metalloxide enthalten, können mit einer Lösung behandelt werden, die ein oder mehr «Oligocarbonsäuren» enthalten, um den Metallkomplex in situ zu bilden (wie dies beispielsweise der Fall sein kann, wenn Oberflächen aus Eisen oder Stahl mit Oxalsäure oder deren Salzen behandelt werden, um eine besser korrosionsfeste Oberfläche zu erhalten). Eine derartige Oberfläche kann die Aufbringung eines löslichen Salzes, wie es unten aufgezählt wird, erfordern oder nicht erfordern. In manchen Fällen kann eine so behandelte Oberfläche dann nur eine oberflächenaktive Verbindung oder ein Comonomeres oder ein Kupplungsmittel, wie es hier beschrieben ist, benötigen.

Im allgemeinen ist ein Substrat, das metallische Ionen enthält oder fähig ist, metallische Ionen zu binden, ein Kandidat für eine Verstärkung der haftenden Bindung nach dem erfindungsgemässen Verfahren.

Im Lichte der spontanen Polymerisation der erfindungsgemässen Komponenten in Abwesenheit von Ultraviolettlicht, weissem Licht oder zugeführter Hitze, könnte man annehmen, dass das erfindungsgemässe Verfahren eine grosse Anzahl an Einsatzgebieten bei industriellen Anwendungen für dasselbe finden könnte, die eine Belichtung benötigen, bei denen jedoch die Verwendung eines haftenden Systemes, das kein Licht benötigt, zu wirtschaftlichen Vorteilen führen würde. Beispielsweise kann angenommen werden, dass die «anaeroben» Klebemittel in wertvoller Weise die neuen Materialien oder Methoden zur Verwendung bringen könnten. Zusätzlich zu den anaeroben Klebemitteln, könnten auch die Klebemittel auf Basis von acrylischen Copolymeren, Polyester-copolymeren und Vinylacetatcopolymeren viele neue und verbesserte bindende Anwendungsgebiete zur Einverleibung der Vorbereitung der Substratoberflächen, die nach diesem Verfahren beschrieben ist, finden.

Des weiteren wird innerhalb des Bereiches der vorliegenden Erfindung liegend, auch die Verwendung von löslichen Salzen betrachtet, die verschiedene Elemente enthalten, welche mehrwertige Kationen bilden, die in der Lage sind, ihre Wertigkeit um eine Einzelstufe zu ändern. Zu diesen Elementen können beispielsweise gehören: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Tc, Re, Os, Ir, Hg, Ce, Sm, Eu, Yb, Pa und U. Ein oder mehrere Kationen dieser Elemente können verwendet werden (mit oder ohne Kationen anderer Elemente), zusammen mit ein oder mehr zweibasischen oder mehrbasischen Carbonsäuren («Oligocarbonsäuren»), die aus der

Gruppe ausgewählt sind, welche die folgenden Säuren umfasst:

Dihydroxymaleinsäure, Diglycolsäure, Oxalessigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Äpfelsäure, Aethantetracarbonsäure, Phloioninsäure, Chloräpfelsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Akonitsäure, Zitronensäure, Tartronsäure, Chlorbernteinsäure, Mesoxalsäure, Weinsäure, Tricarballysäure, Aceton-dicarbonsäure, Iso-Zitronensäure,  $\alpha$ -Ketoglutarsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, Taloschleimsäure, Trihydroxyglutarsäure, Phospho-glycerinsäure, Dimethyl-malonsäure, N-Phenyl-glycin-o-carbonsäure, 1,2-cyclopropan-dicarbonsäure, Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure, Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure, Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure, Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure, Cyclobutan-1,1,3,3-tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Truxillinsäure,  $\beta$ -Isotruixillinsäure, 2,3-Diphenylbutan-1,1,4,4-tetracarbonsäure, Cyclopentan-1,1-dicarbonsäure, Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure, Apokampfersäure, Kampfersäure (d, l Isomere), 2,5-Dimethylcyclopentan-1,1-dicarbonsäure,  $\alpha, \alpha'$ -Di-sec.-butyl-gutarsäure, Hexahydro-phthalsäure, Hexahydro-terephthalsäure, Hexahydro-isophthalsäure,  $\beta$ -Methyl-adipinsäure, Isopropyl-bernteinsäure, Spiroheptan-carbonsäure,  $\alpha$ -Tanacetogen-dicarbonsäure, Caronsäure, Pininsäure, Norpininsäure, Methyl-bernteinsäure, Trimethyl-bernteinsäure, 1,1-dimethyl-bernteinsäure, Dehydrokampfersäure, Homokampfersäure, Apokampfersäure, Homoapokampfersäure, Methyl-nor-homokampfersäure, Isofenchokampfersäure,  $\alpha$ -Hydroxy-iso-fenchokampfersäure,  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-glutarsäure, 1,2-dimethyl-bernteinsäure, 1,1-dimethyl-glutarsäure, Dehydro-schleimsäure ( $\alpha, \alpha'$ -Furan-dicarbonsäure), o-Carboxyphenylthioglycolsäure, Furazan-dicarbonsäure, 4,5-Triazolidicarbonsäure, Meconsäure, 3,4,5,6-Pyridazintetracarbonsäure, Uroxansäure, 1,3,5-Triazin-2,4,6-tricarbonsäure, Chelidonsäure, Meta-hemipinsäure, Cinchomeronsäure,  $\alpha$ -Carbo-cinchomeronsäure, Hydrastsäure, 3,4,5-Trimethoxy-1,2-phthalsäure, Trimellitsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure und 4-Methoxyphthalsäure. Wässrige oder mit Lösungsmittel gemischte Lösungen desselben werden an diejenige Oberfläche des Substrates aufgetragen, an die eine Bindung erwünscht ist.

Wasser, Lösungsmittel oder Mischungen aus Wasser mit anderen Lösungsmitteln werden verwendet, um Lösungen dieser Kationen und Anionen herzustellen. Diese Kationen und Anionen können zusammen als komplexe Mischungen insoweit verwendet werden, als sie in geeigneter Weise lösliche Salzlösungen bilden, die zur Durchführung des ersten Schrittes des vorliegenden Verfahrens herangezogen werden können. Nachdem die Oberfläche mit einer derartigen Lösung während einer ausreichend langen Zeit und bei einer geeigneten Temperatur in Berührung gebracht wurde, können der Überschuss der Lösung und lösliche Reaktionsprodukte mit Wasser oder dem gleichen oder einem anderen Lösungsmittel, beziehungsweise Lösungsmittelmischung, gewaschen werden, damit man die gewünschte Struktur und che-

misches Zusammensetzung auf der veränderten Oberfläche erhält. Nicht alle Kombinationen von Kationen und Anionen können wirksam sein (beispielsweise führten wässrige Lösungen von Titanoxalat, Titanfluorid und Titan-kaliumoxalat zu schlechten Ergebnissen, wenn sie statt des Eisen-III-oxalates verwendet wurden) und es können auch oxydierende Mittel oder reduzierende Mittel in manchen Fällen mit Vorteil angewandt werden, um die Änderung des Valenzzustandes des Kationes um einen Schritt zu erleichtern.

#### BEISPIEL 7

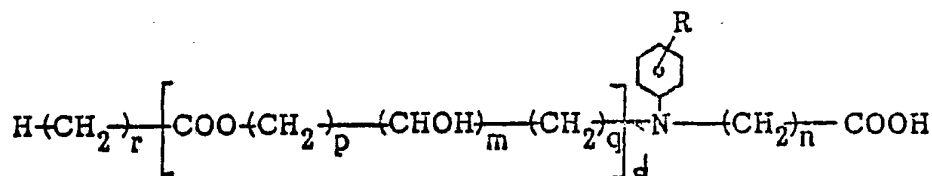
Zwei Dentinoberflächen wurden mit einer wässrigen Lösung von pH 1,3 (703 mOsm), die Kupfer-II-Kationen, Oxydiessigsäure (Diglycolsäure) und Sulfationen enthielt; mit einer Acetonlösung von NTG-GMA; mit einer Acetonlösung von PMDM und dann mit einem UV-Licht. Eine Harzzusammensetzung wurde an diese beiden Oberflächen mit Festigkeiten von 10,20 MPa bzw. 13,24 MPa (1480, bzw. 1920 psi) gebunden; das Dentin brach zähe, wenn die letztgenannten Tests durchgeführt wurden.

In alternativer Weise kann die Substratoberfläche vor der Aufbringung des Salzes, bzw. der Salze angesäuert werden oder mit einer sauren Lösung behandelt werden, beispielsweise mit wässriger Zitronensäure.

#### BEISPIEL 8

Dentinoberflächen von 5 gezogenen Zähnen wurden mit einer isotonen Zitronensäure-Lösung behandelt; dann mit einer wässrigen Lösung, die Kationen von Eisen, Kupfer, Mangan und Kobalt und Anionen der Oxalsäure, Zitronensäure, Oxydiessigsäure und Weinsäure und Ammoniumionen enthielt. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen in einem Luftstrom, wurde eine Acetonlösung von NTG-GMA auf die vorbehandelten Oberflächen aufgetragen und anschließend eine Acetonlösung von PMDM. Die Oberflächen wurden mit Ultraviolettlicht bestrahlt und eine gemischte Harzzusammensetzung wurde auf jede Oberfläche in üblicher Weise aufgebracht. Nach dem einwöchigen Eintauchen in Wasser zeigte es sich, dass die Zugfestigkeit der haftenden Bindung einen Durchschnitt von 16,55 MPa (2400 psi) aufwies. Bei einem dieser Tests, bei dem der Bruch bei 22,27 MPa (3230 psi) auftrat, wurde ein Stück von Dentin aus der Zahnoberfläche herausgerissen, als die Bindungsstelle brach.

Nachdem die geänderte Oberfläche gegebenenfalls getrocknet wird, wird sie dann mit einer Lösung von ein oder mehr oberflächenaktiven Verbindungen behandelt, von denen jede mindestens eine Carboxylgruppe und eine aromatische Aminogruppe enthält. Beispielsweise kann NTG als solches bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung als oberflächenaktive Verbindung verwendet werden, an Stelle von oder gemischt mit NPG, NPG-GMA, NTG-GMA oder einer anderen oberflächenaktiven Verbindung oder anderer oberflächenaktiver Verbindungen. Die oberflächenaktiven Verbindungen weisen vorzugsweise die folgende Strukturformel:



auf, in welcher

d 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist,  
m 0 bis 6, vorzugsweise 0 ist,  
n 1 bis 10, vorzugsweise 1 oder 2 bedeutet,

p 0 bis 12, vorzugsweise 0 ist,  
q 0 bis 2, vorzugsweise 0 ist,  
r 0 bis 10, vorzugsweise 0 oder 1 ist,  
m + p + q 0 bis 20, vorzugsweise 0 ist,

R die Gruppe  $-(O)_f-(CH_2)_t-H$ ; worin f 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist, und t 0 bis 12, vorzugsweise 1 oder 2 ist oder eine geradkettige oder verzweigt-kettige aliphatische Gruppe sein kann und/oder

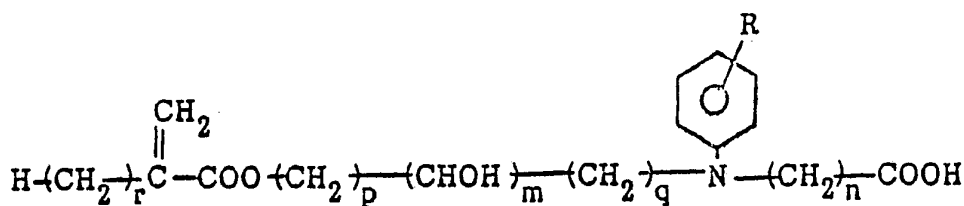
R kann die Gruppe der Formel  $-(O)_f-(CH_2)_t-COOH$ , sein, worin t 0 bis 12, vorzugsweise 1 oder 2 ist und f 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist und/oder

R kann die Gruppe  $-(O)_f-(CH_2)_d-O-H$ , sein, worin d 1 bis 12, vorzugsweise 2 ist und f 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist und/oder

R kann F, Cl, Br oder J sein und

die Anzahl der Gruppen R pro Molekül ist 0 bis 5, vorzugsweise 1 und diese Gruppen R können in den Para-, Meta-, oder Ortho-Stellungen, bezogen auf das Stickstoffatom vorliegen, und sie befinden sich vorzugsweise in der

5 Para- und/oder Meta-Stellung.  
In einer alternativen Arbeitsweise wird, nachdem die vorbehandelte Oberfläche gegebenenfalls getrocknet ist, diese dann mit der Lösung von ein oder mehreren oberflächenaktiven Comonomerenverbindungen behandelt, von denen  
10 jede mindestens eine der folgenden Gruppen enthält: Carboxylgruppen, tertiäre Aminogruppen und Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindungen, die fähig zu einer Polymerisation mit freien Radikalen sind. Die oberflächenaktiven Comonomerverbindungen besitzen vorzugsweise die folgende  
15 Strukturformel:



in welcher

m 0 bis 6, vorzugsweise 1 oder 2 ist,  
n 1 bis 10, vorzugsweise 1 oder 2 bedeutet,  
p 0 bis 12, vorzugsweise 1 ist,  
q 0 bis 2, vorzugsweise 1 ist,  
r 0 oder 1, vorzugsweise 1 bedeutet,  
m + p + q 2 bis 20, vorzugsweise 3 ist,

R die Gruppe  $-(O)_f-(CH_2)_t-H$ ; worin f 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist und t 0 bis 12, vorzugsweise 1 oder 2 ist oder geradkettige oder verzweigt-kettige aliphatische Gruppen bedeuten kann und/oder

R die Gruppe  $-(O)_f-(CH_2)_t-COOH$ , bedeuten kann, worin t 0 bis 12, vorzugsweise 1 oder 2 und f 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist, und/oder

R kann die Gruppe  $-(O)_f-(CH_2)_d-O-H$ , bedeuten, worin d 1 bis 12, vorzugsweise 2 ist und f 0 oder 1, vorzugsweise 0 ist und/oder

R kann F, Cl, Br oder J sein und

die Anzahl der Gruppen R pro Molekül ist 0 bis 5, vorzugsweise 1, und diese Gruppen R können in den Para-, Meta- oder Ortho-Stellungen, bezogen auf den Stickstoff, vorzugsweise in der Parastellung und/oder Metastellung vorliegen.

#### BEISPIEL 9

Ein oberflächenaktives Comonomere, welches mit NPCG-GMA bezeichnet wird (worin R in der vorangegangenen Formel Cl ist) wurde aus p-Chloranalin, Monochlor-essigsäure und Glycidyl-methacrylat hergestellt. Diese Verbindung (Schmelzpunkt = 117–122 °C) wurde als 10%-ige Lösung in Aceton auf zwei Dentinoberflächen aufgetragen, nachdem die Oberflächen mit einer 6,8%-igen Eisen-III-oxalat-Lösung behandelt worden waren. Dann wurde eine 5% PMDM Lösung in Aceton aufgetragen und die behandelten Oberflächen wurden 40 Sekunden lang mit UV belichtet, ehe die Zusammensetzung aufgebracht wurde. Bei der Testung der Haftung (wie oben beschrieben), brach eine Bindungsstelle bei 11,31 MPa (1640 psi). In dem anderen Fall löste sich die Zusammensetzung von der Vorrichtung bei 10,48 MPa (1520 psi) (die haftende Verbindung brach nicht).

Die Verbindungen, die hier als «oberflächenaktive Ver-

25 bindungen» oder «oberflächenaktive Comonomere» bezeichnet werden, können in verschiedenen Formen angewandt werden, einschliesslich Lösungen in Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Cyclohexanon und anderen ketonischen Lösungsmitteln;  
30 Methanol, Aethanol, Propanol, Butanol und höhere geradkettige oder verzweigt-kettige Hydroxygruppen enthaltende Lösungsmittel, Essigsäureäthylester, Vinylacetat, Methylmethacrylat und andere Ester; verschiedene Äther, chlorierte Lösungsmittel, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Mischungen aus den vorangegangenen Lösungs-  
35 mitteln, wie mit anderen Lösungsmitteln. Es scheint jedoch, dass einige Lösungsmittel höhere Bindungsfestigkeiten liefern als andere, wie dies in den nachfolgenden Beispielen veranschaulicht wird.

#### BEISPIEL 10

Bei einer Gruppe von Haftungstests wurde die bevorzugte Kombination von Eisen-III-oxalat, NTG-GMA und PMDM verwendet. Das NTG-GMA wurde in Isopropylalkohol (2-Propanol) gelöst. Die angepassten Bindungsfestigkeiten, bei Verwendung von Aceton als Lösungsmittel, betrugen bei NTG-GMA im Durchschnitt 13,31 MPa (1930 psi), verglichen mit nur 0,593 MPa (86 psi) in denjenigen Fällen, in welchen 2-Propanol als Lösungsmittel für das NTG-GMA verwendet wurde.

#### BEISPIEL 11

Eine Lösungsmittelmischung, die als innerhalb des Bereiches der vorliegenden Erfindung liegend, betrachtet wird, ist eine Mischung aus Aethanol und Hexan. Bei einer Mischung aus etwa 42 Vol.-% Aethanol und 58 Vol.-% Hexan kann man einen Löslichkeitsparameter von etwa 9,6 (dies ist etwa derjenige von Aceton und deshalb nimmt man an, dass damit die Auflösung von NPG, NPG-GMA, NTG-GMA, PMDM und ähnlichen Verbindungen möglich ist) vorhersagen. Diese Lösungsmittel bilden ein ternäres Azeotrop mit Wasser, das bei etwa 56 °C (Siedepunkt des Acetons) siedet. Das Azeotrop aus Aethanol und Hexan (18 Vol.-% Aethanol) siedet bei etwa 59 °C. Sowohl Aethanol als auch Hexan bildet Aezotrope mit Wasser.

#### BEISPIEL 12

Ein anderes mögliches Lösungsmittel für die oberflächenaktiven Verbindungen (NPG, NTG-GMA,

NPG – GMA, usw.) und/oder für die Kupplungsmittel (PMDM, usw.), das im Bereich der vorliegenden Erfindung liegt, sind Mischungen aus Methyl-methacrylat-monomeren und Aethanol. Man kann annehmen, dass eine Mischung aus 84 Gew.-% Methyl-methacrylat (MMA) und 16 Gew.-% Aethanol diese zu lösenden Bestandteile auflösen wird. Sowohl Aethanol als auch MMA bilden Azeotrope mit Wasser. Haftungstests unter Verwendung dieser Lösungsmittel ergaben jedoch unterschiedliche Ergebnisse. Tests, bei denen 6,8% Eisen-III-oxalat in Wasser, 5,2% NTG – GMA in einer Lösungsmittelmischung aus 84 Gew.-%/Gewicht Methylmethacrylat plus 16 Gew.-%/Gewicht absolutem Aethanol, die obige Lösungsmittelmischung zur Entfernung des NTG – GMA und dann 5% PMDM in Aceton verwendet wurden, ergaben Haftfestigkeiten von 12,41 MPa (1800 psi) (S.d. = 640; n = 5) mit Dentin und von 20,41 MPa (2960 psi) (s.d. = 660; n = 3) mit Zahnschmelz. Wenn diese MMA-Aethanol-Mischung sowohl für das NTG – GMA als auch das PMDM verwendet wurde, dann betrugen die Bindungsfestigkeiten 4,0 MPa (580 psi) (s.d. = 470; n = 7) mit Dentin und 17,93 MPa (2600 psi) (s.d. = 550; n = 3) mit Zahnschmelz. Wenn das NTG – GMA in Aceton und das PMDM in dieser Lösungsmittelmischung verwendet wurde, dann erhielt man Bindungsfestigkeiten von 4,76 MPa (690 psi) (s.d. = 310; n = 7) an Dentin und von 21,86 MPa (3170 psi) (s.d. = 590; n = 3) an Zahnschmelz.

### BEISPIEL 13

Ein anderes mögliches Lösungsmittel ist eine Mischung aus Aethanol plus Essigsäureäthylester; 84% Essigsäureäthylester mit 16% Aethanol sollte als Lösungsmittel für die erfindungsgemässen oberflächenaktiven Mittel und Kupplungsmittel dienen. Diese Lösungsmittel bilden ebenfalls miteinander, sowie gemeinsam, und einzeln mit Wasser, Azeotrope.

Die Auswahl von zusätzlichen Lösungsmitteln, die anders sind als diejenigen, die getestet und in den am meisten bevorzugten Ausführungsarten hier beschrieben sind, kann von einem Fachmann auf diesem Gebiet mit üblicher Berufserfahrung durchgeführt werden.

Der Zweck der Anwendung des reinen Lösungsmittels, wie zum Beispiel Aceton oder andere Lösungsmittel, nachdem die im Lösungsmittel gelöste oberflächenaktive Verbindung oder das Comonomere auf die Oberfläche oder die Oberflächen des Substrates aufgetragen worden war, wird in erster Linie deshalb in Betracht gezogen, damit der Überschuss der oberflächenaktiven Verbindung oder des Comonomeren, der nicht chemisch oder physikalisch an die Oberfläche oder die Oberflächen des Substrates gebunden ist, entfernt wird. Die besten Ergebnisse wurden erhalten, wenn ausreichend hohe Konzentrationen der oberflächenaktiven Verbindung oder des Comonomeren auf dem Substrat anwesend sind, sodass maximale Adsorption oder Chemisorption innerhalb der Zeit auftreten kann, die für die Anwendung zugelassen wird. Wenn ein flüchtiges Lösungsmittel, wie zum Beispiel Aceton, verwendet wird, dann wird die Lösung der oberflächenaktiven Verbindung oder des Comonomeren auf der Oberfläche rasch ansteigend konzentrierter, bis sie die Sättigung erreicht hat; anschliessend können sich Kristalle der Verbindung oder des Comonomeren bilden und auf der Oberfläche abgelagert werden. Diese Kristalle können die Wirkung einer Schicht Material mit schwacher Bindung haben, welche die Festigkeit der Bindungen vermindern könnte. Deshalb wird bei der am meisten bevorzugten Arbeitsweise ein reines Lösungsmittel verwendet, um diese nicht gebundene oberflächenaktive Verbindung oder das Comonomere zu entfernen. Bei der Verwendung von anderen Lösungsmit-

teln und/oder unter industriellen oder anderen Bedingungen der Anwendung, kann es nicht notwendig sein, ein reines Lösungsmittel zu verwenden, sondern statt dessen kann man eine geeignete Konzentration des Lösungsmittels einsetzen und die Lösung in einer solchen Weise entfernen, dass die optimale Menge der oberflächenaktiven Verbindung oder des Comonomeren an der Oberfläche absorbiert wird, ohne dass die Notwendigkeit für einen getrennten Spülschritt in diesem Arbeitsverfahren besteht. Dementsprechend sollte das Arbeitsverfahren, wenn es von einem Fachmann auf diesem Gebiete ausgeführt wird, Bedingungen für das Optimum (beispielsweise Maximum) der Adsorption und Chemisorption der oberflächenaktiven Verbindung oder des Monomeren des oberflächenaktiven Comonomeren (wie zum Beispiel NTG – GMA) mit geringer oder keiner Abscheidung von Kristallen oder sonstigem Überschuss dieses Materiales über demjenigen, der durch das Substrat adsorbiert oder chemisorbiert wird, gewährleisten.

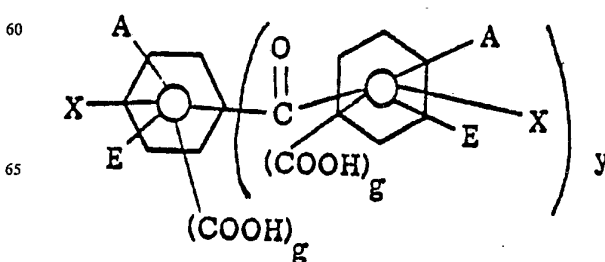
Der nächste Schritt bei der Vorbereitung der Oberfläche für das Binden an Harzen, die mit freien Radikalen polymerisieren, umfasst die Anbringung ein oder mehrerer Kupplungsmittel, gegebenenfalls in Form einer Lösung in einem Lösungsmittel oder einer Mischung von Lösungsmitteln.

Eine Eigenschaft des beim erfindungsgemässen Verfahren angewandten Kupplungsmittels (PMDM, usw.) ist diejenige, dass es ein oder mehrere aromatische Gruppen besitzt, die aufgrund der Elektronen abziehenden Substituenten einen Elektronenmangel aufweisen. Ringe, die an Elektronen arm sind, können durch Anziehung in Wechselwirkung mit an Elektronen reichen Ringen (wie zum Beispiel diejenigen, die in den oberflächenaktiven Verbindungen, wie zum Beispiel NPG und oberflächenaktiven Comonomeren, wie zum Beispiel NPG – GMA, NTG – GMA, usw. enthalten sind) und die elektronendonierende Substituenten aufweisen, vertreten und möglicherweise unter Elektronentransfer aus den an Elektronen reichen Ringen.

Eine weitere vorteilhafte Eigenschaft der Kupplungsmittel, die zur Durchführung der Erfindung eingesetzt werden, ist ihr Besitz an Carbonsäuregruppen oder Anhydridgruppen (welche bei der Hydrolyse Carbonsäuregruppen bilden können und/oder mit Gruppen des Substrates reagieren können). Carbonsäuregruppen tragen möglicherweise zur Komplexbildung, zur Bildung von Salzbindungen, zur Wasserstoffbindung und zu anderen Wechselwirkungen mit Substratkationen und Gruppen, die sich hinzugeestellt haben, bei.

Die Kupplungsmittel müssen ferner mindestens eine und vorzugsweise zwei oder mehr polymerisierbare Gruppen pro Molekül aufweisen, sodass das erhaltene Polymer unmittelbar oberhalb der Grenzschicht vernetzt werden wird; das Polymer sollte fest, hart und unlöslich sein. Eine Mischung kann verwendet werden, wobei einige Monomere eine und andere zwei oder mehr polymerisierbare Gruppen aufweisen.

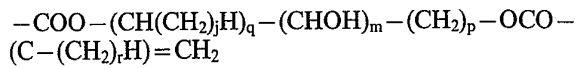
Wenn man diese Betrachtungen berücksichtigt, dann liefert das Folgende eine Beschreibung von Verbindungen, die in den meisten Fällen als geeignet zur Verwendung als Kupplungsmittel zu betrachten sind und die im Bereich der vorliegenden Erfindung liegen:



wobei in dieser Formel

g 0 bis 7, vorzugsweise 2 ist,

E eine polymerisierbare Gruppierung  
der Formel:



ist,

worin

r 0 oder 1, vorzugsweise 1,

p 0 bis 12, vorzugsweise 1,

m 0 bis 6, vorzugsweise 0,

q 0 bis 2, vorzugsweise 1,

j 0 oder 1, vorzugsweise 0,

p + m + q 2 bis 20, vorzugsweise 2 ist,  
die Anzahl der Gruppen E im Molekül 1 bis 8, vorzugsweise  
2 beträgt,

A eine Anhydridgruppe  $-\text{OCOCO}-$  (gebunden an vici-  
nale Ringkohlenstoffatome) ist, die Anzahl der Gruppen A  
pro Molekül 0 bis 1, vorzugsweise 0 oder 1 beträgt;

X eine Halogenidgruppe ist und die Anzahl der Gruppen  
X pro Molekül 0 bis 8, vorzugsweise 0 beträgt, und  
y 0 bis 1, vorzugsweise 0 ist.

Es sollte verstanden werden, dass die vorangegangene  
Offenbarung bestimmte spezifische Ausführungsarten der  
Erfindung hervorhebt und dass alle Modifikationen oder al-  
ternative Äquivalente zu diesen innerhalb des Gedankens  
und Schutzbereiches der Erfindung liegen, wie sie in den  
nachfolgenden Patentansprüchen definiert wird.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65