



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 16 596 T2** 2004.04.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 964 834 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 16 596.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB98/00607**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 907 068.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/039263**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.02.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **11.09.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.12.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.04.2004**

(51) Int Cl.7: **C03C 21/00**

A61K 6/06, C03C 12/00

(30) Unionspriorität:

9704104 03.03.1997 GB

(73) Patentinhaber:

S&C Polymer GmbH, 25335 Elmshorn, DE

(74) Vertreter:

Zeitler und Kollegen, 80539 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL

(72) Erfinder:

**AKINMADE, Olaseni, Ademola, Calne, Wiltshire
SN11 8LS, GB**

(54) Bezeichnung: **EINFÜHRUNG VON FLUORID-IONEN IN GLASTEILCHEN**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Einführung von Fluoridionen in Glaspartikel. So behandelte Glaspartikel können auf unterschiedliche Weise eingesetzt werden.

[0002] Z. B. können derartige Glaspartikel zum Einsatz kommen bei der Herstellung eines partikulierten Materials, indem man diese reagieren läßt (falls säureabbaubar) zur Vervollständigung mit einem Säurepolymeren über eine Zementbildungsreaktion auf Säurebasis und das Produkt mahlt. "Glas" im Rahmen dieser Beschreibung kann einschließen, entsprechend dem Kontext, Gelatinisierungsmaterialien, wie etwa Bentonit oder andere gemischte Metalloxide.

[0003] Das sich ergebende partikulierte Material kann betrachtet werden als glasabgereichertes Zementgel und kann zum Einsatz kommen in einer Anzahl von bestimmten lichtgehärteten Dentalmaterialien, wie etwa als Beschichtungsmaterial, Fissurabdichtungsmaterial, Bindemittel/Klebstoffe und Wiederherstellungsmittel. Es kann auch eingelagert werden in bestehende Zementverbindungen, wie etwa als ein Fluoridfreigabemittel, z. B. als Einbringung in Zemente auf nicht Harzbasis und auch existierende Zemente auf Harzbasis.

[0004] Bei herkömmlichen Glasionomern läßt man Aluminosilikatglas mit Säure reagieren. Die äußere Schicht eines jeden Glaspartikels wird von Metallionen entreichert und wird abgebaut zu einem Silikagel. Die Metallionen wurden freigesetzt durch die Wirkung der Säure und wandern in die umgebende Flüssigphase, wo sie eingangs löslich sind, aber dann akkumulieren zur Bewirkung einer Gelierung, wobei sie unlöslich werden. Der sich ergebende Zement besitzt somit die Form dispergierter Partikel, die jeweils einen unreaktierten Aluminosilikatglaskern besitzen, umgeben von einer metallentreicherten Silikagelschale, wobei die Schale etwa 1/2 Mikrometer Dicke besitzt und die Partikel dispergiert sind in einer gelierten Matrix von Polysäureketten, an welchen die Metallionen, die von dem Glas freigesetzt wurden, gebunden sind. Die Schale erreicht diese Dicke von etwa 1/2 Mikrometer während der Zeitdauer, während deren das Umgebungsmaterial flüssig und reaktiv verbleibt. Die Schale hört auf dicker zu werden, wenn das umgebende Material ausgehärtet ist.

[0005] Beim Einsatz von Submikrometerpartikeln würden die unreaktierten Aluminosilikatglaskerne nicht länger verbleiben. Da die Glaspartikel vor der Reaktion zwei Mikrometer nicht übersteigen und vorzugsweise 1 1/2 Mikrometer nicht überschreiten und in ideeller Weise 1 Mikrometer nicht überschreiten und vorzugsweise sphärisch sind, kann die Säure alle Metallionen über die gesamte Tiefe eines jeden Artikels vor den Systemgelen freisetzen und einfach Silikagelkerne zurücklassen, dispergiert in einer gelierten Matrix von Polysäureketten, an welchen die Metallionen gebunden sind, die freigesetzt wurden von dem Glas. Je reaktiver die Säure ist, umso größer sind die Messungen der Glaspartikel, die insgesamt reagiert werden können, wobei 1,2–1,4 µm vorstellbar sind. Solch ein Hydrogelmaterial wird für den weiteren Einsatz zerrieben. Es ist herauszustellen, daß bei dem gesamten Glas, welches durch die Säure geätzt wurde, keine unerwünschte frische unreaktierte Glasoberfläche freigesetzt werden kann durch ein solches Zerreiben oder eine Partikularisierung und das Hydrogelmaterial ist dementsprechend inert in der Anwesenheit von Wasser und/oder zementbildenden Säuren.

[0006] Ein alternativer Einsatz für das Glas, welches gemäß der vorliegenden Erfindung behandelt wurde, ist (wenn es in einem stöchiometrischen Überschuß vorhanden ist) eine Komponente eines Glasionomernzementes.

[0007] Gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt ein Verfahren zur Einführung von Fluoridionen in Glaspartikel, die 2 Mikrometer nicht überschreiten, das Kontaktieren des Glases mit einer Lösung von Ammoniumfluorid. Vorzugsweise wird das Lösungsmittel dem Glas und dem Fluorid beigegeben.

[0008] Vorzugsweise ist die Fluoridlösung eine solche, aus welcher sich Ammonium entwickeln kann, wie etwa Ammoniumwasserstoffdifluorid $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$, Ammoniumfluorid, Ammoniumheptafluorantantalat (V), Ammoniumhexafluorgermanat (IV), Ammoniumhexafluorniobat, Ammoniumhexafluorphosphat, Ammoniumhexafluorsilikat, Ammoniumhexafluortitanat (IV), Ammoniumtetrafluorborat, Ammoniumtrifluoracetat oder Ammoniumtrifluormethansulfonat. Ein niedriger Schmelzpunkt (für Ammoniumwasserstoffdifluorid liegt er bei 125°C) und eine hohe Acidität der wässrigen Lösung dieser Chemikalien verstärken ihre Fluoridübertragungswirkung und Ammoniumwasserstoffdifluorid wird bevorzugt. Fluorid substituiert in das Glas hinein, unabhängig von der Partikelgröße, aber Gläser, die 1 1/2 Mikrometer nicht überschreiten, vorzugsweise 1 Mikrometer nicht überschreiten, werden bevorzugt, wodurch der Vorgang erleichtert wird, bei welchem Fluoridionen durch die gesamte Dicke des Glases eingeführt werden, und die Glaspartikel sind vorzugsweise sphärisch. Nach dieser Aussage kann das F-enhaltende Glas, welches gemäß der Erfindung hergestellt wurde, und der sich hieraus ergebende Zement in einer praktischen Weise eingesetzt werden als Fluoridreservoir in Carboxylatsystemen, auch bei einer geringeren Wirksamkeit als Submikrometergläser. Bentonit z. B. würde nicht reaktiv genug sein, um an der Säurebasisreaktion zu partizipieren, aber die Reaktivität kann verbessert werden durch das Einführen des Fluorids, wie dies zuvor ausgeführt wurde, typischerweise indem man das Al_2O_3 reagieren läßt zur Bildung von AlF_3 . Somit kann das Glas ein Aluminosilikat sein oder ansonsten säureabbaubar.

[0009] Der Einsatz von Ammoniumsalzen wird bevorzugt vor der Verwendung von HF zur Vermeidung von Risiken. Der Einsatz von Ammoniumkationen und Fluoreisenanionen deponiert F und keine Kationen. Die deponierten Kationen ändern die Zusammensetzung der Gläser, wobei diese Komplikation durch die vorliegende

Erfindung vermieden wird.

[0010] Der Einsatz von Ammoniumwasserstoffdifluorid oder dessen Analoge deaktiviert die Oberflächen des Glases durch die Kristallisation von Kalziumfluorid. Bei der Bildung und beim Einsatz von Glasionomorzementen (Glaspolyalkenoatzementen) aus Glaspartikeln, die gemäß der Erfindung fluoriniert worden sind, wurde ein Anstieg der Arbeitszeit bei der Beigabe erhöhter Mengen von Ammoniumwasserstoffdifluorid beobachtet.

[0011] Der Einsatz dieses Ammoniumsalzes bei fluoridfreiem Gas kann sogar zu fluoridenthaltenden nicht aushärtenden Gläsern führen wie auch zu schnell aushärtenden Gläsern. Das erstere macht es möglich, daß Glaspulver reagiert werden können mit Poly(acrylsäure) und Tartarsäure in der Anwesenheit von Wasser, um eine Neutralisation vor der Gelierung zu erreichen. Das Erreichen der Neutralisation vor der Gelierung ist eine Voraussetzung für die Bildung von glaskernfreien Zementen. Hinsichtlich der letzteren, den schnell aushärtenden Gläsern, führt dies zu Zementen, die rasch aushärten können am Ende ihrer Topfzeit innerhalb von 20 Sekunden, und sie können eingesetzt werden in Glasionomorzementen, die konkurrierend Zemente auf Harzbasis aushärten können bei der Geschwindigkeit der Aushärtung und geringen oralen Löslichkeit.

[0012] Dieses Verfahren kann zum Einsatz kommen bei einem Glas, welches zu einem partikelförmigen Material verarbeitet wird, wie dies oben ausgeführt wurde, wodurch derartige Materialien geeignet werden für den Einsatz in einer Dentalzementzusammensetzung als Fluoridfreigabereservoir und können angesehen werden als "reaktives Füllmittel", welches verträglich ist mit den meisten, wenn nicht allen Dentalmaterialaushärtungsrouten.

[0013] Die Erfindung macht Einpastenharzsysteme möglich, wie etwa eine lichte aushärtbare Paste mit einem quer vernetzbaren Monomeren, einen lichtaktivierten Initiator und ein partikelförmiges Material, wie dies oben beschrieben wurde. Eine derartige Paste kann darüber hinaus ein zinkenthaltendes Glas umfassen, eine Polyalkenolsäure und wahlweise Wasser, derart gepackt, daß der pH-Wert unter 4 gehalten wird, und enthält wahlweise Ba, Sr oder ein anderes zweiwertiges glasbildendes strahlungsundurchlässiges Kation aus dem reagierten Glas. Eine andere Paste kann darüber hinaus eine wässrige Lösung eines Säurepolymeren umfassen, welches in der Lage ist, an einer Glasionomeraushärtungsreaktion teilzunehmen. Diese beiden Pasten können präsentiert werden in einer Zweipastenzementpackung, die außer Kontakt miteinander verpackt werden (und vorzugsweise in einer lichtundurchlässigen und/oder luftdichten Verpackung, wie dies zweckmäßig erscheint) bis zum Zeitpunkt des Einsatzes. In einer solchen Packung umfassen vorzugsweise eine oder beide Pasten ein nicht zinksäureabbaubares Glas und/oder eine Polymersäure und/oder Wasser, so daß keine der Pasten reagiert bis sie ausgepackt wird und/oder gemischt wird mit der anderen Paste.

[0014] Wahlweise besitzen die Glaspartikel einen Radius, der größer als die Tiefe ist bis zu welcher die Fluoridionen eingeführt worden sind, wenn bei Polyalkenolsäure und Wasser und vorzugsweise ohne Gelierungsmittel ein Glasionomorzement gebildet werden kann. Vorzugsweise wird bei dieser Wahl das zu fluorinierende Glas der Fluoridlösung beigegeben.

[0015] Die Erfindung soll nun anhand von Beispielen näher erläutert werden.

[0016] Beispiele 1–3 beschreiben ein Verfahren zum Fluoridieren eines Glases gemäß der Erfindung und

[0017] Beispiel 4 beschreibt den Einsatz des sich ergebenden Glases zur Bildung eines partikelförmigen Materials, welches in glaseintreichertes Zementgel ist,

[0018] Beispiel 5 beschreibt ein weiteres Verfahren gemäß der Erfindung und

[0019] Beispiel 6 beschreibt den Einsatz des Glases, welches sich aus Beispiel 5 ergibt zur Herstellung eines Glasionomorzementes.

Beispiel 1

1) 2,877 g Ammoniumwasserstoffdifluorid $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$ wurde 18,0 g Wasser in einem PTFE-Becher beigegeben und gelöst.

2) Hierzu wurden 8,634 g Submikrometer Glas (sphärische Partikel) einer Zusammensetzung von 120,0 g Siliziumdioxid, 102,0 g Tonerde und 112,0 g Kalziumoxid hinzugefügt.

3) Der sich ergebende Schlamm wurde heftig gerührt bis die (unmittelbare und starke) Entwicklung von Ammoniak beendet war, etwa 2 Stunden.

4) Der Schlamm wurde kalziniert in einem Ofen 24 Stunden lang über einen progressiven Anstieg der Temperatur von 98°C bis 250°C. Das sich ergebende fluorinierte Gas war ein weißfreies Pulver.

Beispiel 2

[0020] Das Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Einsatz von 2,158 g Ammoniumwasserstoffdifluorid im Schritt 1) anstatt von 2,877 g. In Schritt 4) wurde der Schlamm wärmebehandelt 24 Stunden lang bei 220°C.

Beispiel 3

[0021] Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Einsatz von 1,439 g Ammoniumwasserstoffdifluorid im Schritt 1), anstelle von 2,877 g.

[0022] In den Beispielen 1–3 wurde beim Einsatz eines Submikrometerglases dieses (insbesondere die Ca-Ionen hierin) durchgängig vollständig fluoridiert, auch wenn die Reihenfolge der Beigabe der Reaktionsmittel geändert wird, so daß das $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$ in gleicher Weise erfolgreich trocken mit dem Glas gemischt werden kann, wobei das Wasser später eingerührt wird. Diese letztere Reihenfolge wird bevorzugt wenn das Glas 1 Mikrometer überschreitet und es für den Einsatz beabsichtigt ist, wie er in Beispiel 4 spezifiziert wurde. Bei der letzteren Reihenfolge der Beigabe der Reaktionsmittel ist die Entwicklung von Ammoniak merklich stabiler und langsamer.

[0023] Beispiel 4: Die folgenden weiteren Schritte wurden an dem Produkt durchgeführt eines jeden der Beispiele 1–3:

- 5) Das sich ergebende Glas (5 Teile) wurde gemischt mit 0,4 Teilen trockener Poly(acrylsäure) und 0,15 Teilen Tartarsäure zur Bildung von 5,55 Teilen einer pulverförmigen Komponente.
- 6) 8,33 Teile einer flüssigen Komponente wurden hergestellt aus 4,90 Teilen Wasser, 2,45 Teilen trockener Poly(acrylsäure) und 0,89 Teilen Tartarsäure.
- 7) Die 5,55 Teile der pulverförmigen Komponente wurden gemischt mit 8,33 Teilen der flüssigen Komponente zum Abbau oder zum Auflösen des Glases und zur Bildung eines Zementgels. Das Glas wurde total deaktiviert durch die Fluoridierung und trotz des Gelierens in der Säure härtete es nicht aus.
- 8) Das sich ergebende Zementgel wurde in einem Ofen getrocknet bei etwa 100–105°C 24 Stunden lang zur Aushärtung.
- 9) Das ausgehärtete Zementgel wurde gemahlen und durch ein 45 Mikrometersieb hindurchgeleitet. Das gesiebte Material kann bezeichnet werden als fluoridierten glasabgereicherten Zement oder gemahlene Zement oder gemäß einer anderen Terminologie als Ionomergel. Es kann zum Einsatz kommen als Fluorid freisetzende Komponente in einem restaurativen Dentalmaterial auf Harzbasis.

[0024] Die Menge an Ammoniumwasserstoffdifluorid, die in Beispiel 1 eingesetzt wurde, wurde ausgewählt zum Ersatz des gesamten Sauerstoffs von dem Kalziumoxid des Glases mit Fluoridionen. Je geringer die Mengen in den Beispielen 2 und 3 waren, bedeutete dies (offensichtlich) das Erreichen von weniger als dem gesamten Ersatz. Das Niveau des Fluorids in dem Glas besitzt einen Einfluß auf die Fluoridfreigabe von dem sich ergebenden harzmodifizierten Zement, die Reaktivität des Glases bei der Zementbildung und die Festigkeit der sich ergebenden Glasionomerezemente. Bei diesen Beispielen ist keine Temperatur oberhalb von 220°C erforderlich.

Beispiel 5

[0025] Die Beispiele 1–3 wurden wiederholt unter Einsatz der angegebenen Reihenfolge der Beigabe der Reaktionsmittel $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$, dann Wasser, dann Glas. Jedoch in Beispiel 5 war das Glas 5 Mikrometerkugeln. Es zeigte sich die gleiche unmittelbare und starke Entwicklung von Ammoniak, während eine heftige Oberflächenreaktion stattfand. Das Ergebnis waren Glaspartikel mit einer äußeren Schicht, gleichförmig etwa 1/2 μm dick, reich an kristallinem CaF_2 und einem inneren unbeeinflussten Kern.

Beispiel 6

[0026] Die Proben des Beispiels 5 wurden gemischt in Proportionen $p : 1 = 2 : 1$ (d. h. Glas in stöchiometrischem Überschuß) bei 50%igen wässrigen Lösungen von Poly(acrylsäure) PAA von MW = 50000 in der Abwesenheit von Tartarsäure oder anderen Gelierungsmitteln. Die Mischungen verblieben verarbeitbar etwa 2 1/2 Minuten lang und härteten dann nahezu augenblicklich aus. Es wird in Betracht gezogen, daß dieses Verfahren in überraschender Weise einen erfolgreichen, rasch aushärtenden Glasionomerezement ergab, da die Auflösung der äußeren CaF_2 -reichen Schicht durch PAA etwa 2 Minuten (ohne zu einer Reaktion zu führen) in Anspruch nahm und, wenn PAA das unterliegende nicht beeinflusste Glas erreichte, was nahezu gleichzeitig an allen Partikeln eintrat dank ihrer gleichförmigen Fluoridierung, wurde die Glasionomeraushärtungsreaktion plötzlich und rapid.

Beispiel 7

[0027] Unter generellem Einsatz des Verfahrens der voranstehenden Beispiele wurden zwei Gläser auf Zinkbasis (Z45 und Z72) fluoriniert. Z45 enthält kein Fluorid, während Z72 ein fluoridhaltendes Glas ist. Beide ergaben jedoch Glasionomerezemente, die keine Fluoridionen freisetzen. Dieses Beispiel dient zur Erzeugung

fluoridfreigebender und verarbeitbarer "herkömmlicher" Zemente aus extrem schnell härtenden Z45 Gläsern und zur Erzeugung freisetzbarer Fluoridionen aus den Z72 Gläsern und durch Verlängerung lichtausgehärteter Zemente, die hiervon abgeleitet sind. Die Zusammensetzungen von Z45 und Z72 werden später beschrieben. [0028] Die Gläser wurden fluoriniert unter Einsatz von Ammoniumwasserstoffdifluorid wie folgt:

Das Glas in pulverisierter Form wurde in eine wässrige Lösung des Ammoniumwasserstoffdifluorids eingebracht.

Das Rühren wurde bis zu 12 Stunden durchgeführt, während sich Ammoniak entwickelte.

Der sich ergebende Schlamm wurde in einen Ofen eingebracht, vorgeheizt auf 220°C und gelegentlich gerührt, nach wie vor in schlammiger Form. Er wurde bei dieser Temperatur 12 Stunden lang gelassen. Diese Temperatur stellt die gesamte Dekomposition des Ammoniumsalzes sicher.

Das getrocknete, hellere, getemperte Glas wurde dispergiert durch irgendein geeignetes Handrührgerät, Mischer oder Kugelmühle.

[0029] Sechs Fluorinierungen von Z45 Glas entsprechend dem Protokoll, wie dies zuvor ausgeführt wurde, wurde durchgeführt bezeichnet als Z45/F/1.6.

Tabelle 1

<u>Die Fluorinierung von Z45-Glas</u>			
	Bestandteile (Gewicht, g)		
Experiment	Z45-Glas	Wasser	Ammoniumsalz
Z45/F/1	50,00	50,00	2,842
Z45/F/2	50,00	50,00	2,842*
Z45/F/3	50,00	50,00	2,000
Z45/F/4	50,00	50,00	3,500
Z45/F/5	50,00	50,00	2,300
Z45/F/6	50,00	50,00	2,540

*Reihenfolge der Beigabe: Glas, Salz, Wasser. Die Reihenfolge der anderen fünf war Salz, Wasser, Glas.

[0030] Die Mengen der Ammoniumsalze, die bei der Fluorinierung eingesetzt wurden, wurden informiert durch die Mengen der Calciumionen, die in dem Z45-Glas enthalten waren. Die Zusammensetzung des Z45-Glases ist:

Bestandteile von Z45	Hauptbestandteil Gewicht (g)	Bestandteils-Breakdown (g)
CaO	9,24	10,01
ZaO	50,00	50,00
Bentonit EX048	30,50	--
Siliciumdioxid		22,59
Tonerde		5,07
Magnesiumdioxid		1,00
Pottasche		0,41
Soda		0,66
	<u>89,74</u>	<u>89,74</u>

[0031] 89,74 g Z45-Glas enthalten 0,1788 Mol Ca und O in dem CaO. Ersetzt man F für O sind 0,1788 Mol O äquivalent zu 3,396 g F. 3,396 g F ist enthalten in 5,098 g von Ammoniumwasserstoffdifluorid. Dies ist äqui-

valent zu 2,842 g des Ammoniumsalzes und 50,00 g von Z45-Glas, der Zusammensetzung von Z45/F/1 und Z45/F/2. Z45/F/3-6 enthält weniger als die Menge von F, die erforderlich ist für die stöchiometrische Umsetzung des gesamten O von CaO zu F. Andererseits enthält Z45/F/4 einen großen Überschuß von F-Ionen.

[0032] Die stöchiometrische Umsetzung des gesamten O des CaO des Glases Z72 in F wurde versucht unter Einsatz von Ammoniumwasserstoffdifluorid. Die Zusammensetzung von Z72-Glas ist:

Bestandteile von Z72	Komponenten (Gewicht, g)
Siliciumdioxid	20,10
Tonerde	5,30
Kalk	16,10
Magnesiumdioxid	1,54
Soda	1,02
Zinkoxid	47,50
Fluorid	12,20

[0033] 100 g von Z72 enthalten 16,10 g (0,2875 Mol) Kalk, CaO. Dies ist äquivalent von 5,4625 g von F und 8,1995 g Ammoniumwasserstoffdifluorid. Dementsprechend erfordern 50,00 g Z72 4,10 g des Ammoniumsalzes für die stöchiometrische Umsetzung des gesamten CaO in Fluorid.

Eigenschaften von Z45/F/x-Zementen

[0034] Die Z45/F/x-Gläser wurden gemischt mit trockener Poly(acrylsäure), PAA und Tartarsäure, TA zur Bildung wasserfreier Zementpulver. Diese wurden gemischt mit wäßriger Lösung auf Poly(acrylsäure)-Basis in Pulver : Flüssigkeit-Verhältnissen von (p : 1) von 3,6 : 1 zur Bildung von Zementen. Die sich ergebenden Zemente sind äquivalent zum Mischen von 2 Teilen von Z45/F/x mit 1 Teil der wäßrigen Lösung von 50 Gew.-% PAA und 10 Gew.-% TA.

Komponenten des Zementes	Gewicht des Pulvers	Komponenten (g) Flüssigkeit
Z45/F/x	6,25	--
PAA	1,062	2,00
TA	0,062	1,0
Wasser	--	5,00

Handhabungseigenschaften von Z45/F/x-Zement

[0035] Die Topf- und Aushärtungszeiten der Z45/Z/x-Zemente ausgewertet unter Umgebungsbedingungen (22°C und 50% relative Luftfeuchte) waren

Zement hergestellt aus:	eingesetzte Ammoniumsalzmenge (g/50g)	Topfzeit (min)	Aushärtzeit (min)
Z45	nichts	< 1	< 1,5
Z45/F/3	2,00	1,5	2,0
Z45/F/5	2,30	1,7	2,5
Z45/F/6	2,54	1,9	2,8
Z45/F/1&2	2,84	2,3	3,3
Z45/F/4	3,50	2,5	4,0

[0036] Es zeigt sich, dass Ammoniumwasserstoffdifluorid die Topf- und Aushärtungszeiten der Zemente erhöht und praktische Zemente bildet aus dem schnell aushärtenden Z45-Glas. Das progressive Einbringen von F in das Glasnetzwerk geht einher mit einem Anstieg der Topfzeit der sich ergebenden Zemente, wahrscheinlich durch die ansteigende Acylifizierung (abnehmende Basizität) der Wirkung von F-Ionen in Glas.

Festigkeit von Z45/F/x-Zementen

[0037] Die biaxialen Biegungs- und Druckfestigkeiten von Z45/F/x-Zementen wurden bestimmt nach der Lagerung von 24 h, 1, 2 und 4 Wochen in destilliertem Wasser bei 37°C wie folgt:

Zementalter	Druckfestigkeit/Mpa (Standardabweichung von 6 Messungen)				
	Z45/F/3	Z45/F/5	Z45/F/6	Z45/F/1	Z45/F/4
24 h	133,50 (4,87)	142,38 (13,08)	145,62 (7,78)	148,01 (2,28)	142,25 (5,52)
1 Woche	154,94 (1,79)	156,55 (9,50)	157,82 (4,21)	156,97 (7,50)	161,52 (5,67)
2 Wochen	155,24 (9,81)	162,71 (11,25)	157,64 (6,54)	158,66 (6,81)	162,37 (6,87)
1 Monat	152,91 (8,31)	167,59 (9,22)	157,97 (10,88)	171,41 (5,14)	165,53 (5,89)
Zementalter	Biaxiale Biegefestigkeit/MPa (Standardabweichung von 6 Messungen)				
	Z45/F/3	Z45/F/5	Z45/F/6	Z45/F/1	Z45/F/4
24 h	47,26 (1,88)	44,10 (1,64)	49,28 (2,79)	46,38 (5,15)	49,12 (0,86)
1 Woche	44,94 (4,80)	46,19 (1,67)	49,74 (1,85)	45,98 (4,94)	49,81 (6,98)
2 Wochen	54,82 (8,62)	49,90 (3,99)	46,07 (5,23)	47,09 (6,11)	46,67 (5,14)
1 Monat	47,12 (9,25)	52,60 (1,77)	50,75 (8,60)	48,02 (3,52)	53,34 (5,69)
Fußnote: Die Festigkeitswerte und die angehängten Werte in Klammern sind die mittleren und Standardabweichungswerte von 6 Messungen.					

[0038] Im Gegensatz zum Fall der Druckfestigkeiten sind die biaxialen Biegefestigkeiten der Zemente nicht signifikant unterschiedlich voneinander über die Lagerungszeitdauer. Insgesamt schien Z45/F/1, welches die theoretische stöchiometrische Umsetzung von CaO in Calciumfluorid repräsentiert, am besten.

Fluoridfreisetzung aus Z45/F/x-Zementen

[0039] Die Freisetzung von Fluorid aus Z45/F/2-, Z45/F/3- und Z45/F/4-Zementen wurde evaluiert für 1 mm × 10 mm Durchmesser Zementscheiben in 100 ml destilliertem Wasser bei 37°C.

[0040] Der Fluoridgehalt dieser Zemente war:

Zement	theoretisches F in Glas (%)	Bestimmtes F in Glas (%)
Z45/F/3	2,66	2,33
Z45/F/2	3,78	3,21
Z45/F/4	4,66	3,78

Fußnote: Das theoretische F in dem Glas wird berechnet aus der Menge von Ammoniumwasserstoffdifluorid, welches zum Einsatz kommt, um 50 g des Glases zu behandeln.

[0041] Das bestimmte Fluorid (F) in dem Glas wurde erhalten unter dem Einsatz von Röntgenstrahlenfluoreszenz.

[0042] Das Verhältnis von theoretischem zu bestimmten F zeigt, dass die Wirksamkeit der F-Behandlung abnimmt mit dem Anstieg des eingesetzten F-Mittels (theoretisches F im Glas).

[0043] Die Fluoridfreisetzung war:

Zementalter	Fluoridfreisetzung aus Z45/F/x/n-Zementen		
	Z45/F/3-kumulatives F (% von F)	Z45/F/2-kumulatives F (% von F)	Z45/F/4-kumulatives F (% von F)
1 h	0,5	0,7	0,3
2 h	0,8	1,4	0,6
3 h	1,1	2,2	0,9
4 h	1,3	2,8	1,1
5 h	1,4	3,4	1,3
6 h	1,5	3,8	1,6
24 h	3,0	7,5	3,4
5 Tage	5,0	14,4	5,8
8 Tage	6,4	17,6	8,1
14 Tage	8,1	21,7	10,5
1 Monat	8,7	27,8	15,6
2 Monate	13,7	41,5	23,4
3 Monate	16,6	54,4	29,2
4 Monate	19,1	66,0	34,3

Fußnote: Es ist festzustellen, dass das Fluorid, welches aus den Zementen freigesetzt wurde nicht den Trend des Fluoridgehaltes der Glaskomponenten der Zemente folgte. Es ist jedoch wichtiger, dass die Niveaus der Fluoridfreigabe aus den Zementen in der Größenordnung liegen wie sie kommerzielle Polyalkenoat-Zemente zeigen. Dementsprechend kann man wie bei jenen Zementen von den Zementen in diesem Beispiel erwarten, dass sie die gleiche cariostatische Wirkung auf behandelten Zähnen zeigen.

Eigenschaften von Z72-Zementen

[0044] Glas-Z72 (welches bereits Fluorid enthält, welches jedoch nicht ausbleicht) wurde fluoriniert, wie beschrieben. Das fluorinierte Glas ("Z72/F") wurde eingesetzt zur Herstellung von harzmodifizierten Zementen, wobei es sich um Hybride von Dentalharzzusammensetzungen und herkömmlichen Glasionomorzementen handelt, wurde gehärtet, 4 × 20 s unter Einsatz von Blaulicht (Biegeproben) oder hergestellt in 2 mm Schichten mit 40 s Lichthärtung/Schicht (Druckproben).

Komponente	Zusammensetzungen		
	LC48	LC49	LC50
1) Trimethylolpropantrimethacrylat	0,12	0,12	0,36
2) Urethandimethacrylat	4,68	4,68	4,68
3) 1,6-Hexandioldimethacrylat	0,54	0,54	0,54
4) Bis(2-methacryloyloxyethyl)pyromellitat	0,15	0,15	0,15
5) Camphorquinon	0,09	0,09	0,09
6) 4-Benzoyl-4-methyldiphenylsulfid	0,045	0,045	0,045
7) Ethyl-p-(dimethylaminobenzoat)	0,30	0,30	0,30
8) Benzophenon	0,03	0,03	0,03
9) Ethylmethacrylatphosphat	0,33	0,33	0,60
10) 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat	0,10	0,10	0,10
11) wasserfreies Z72/F-Glasionomer	3,00	4,00	4,00
12) Bariumaluminosilicat	12,00	12,00	12,00
13) Aceton	0,20	0,20	0,20
14) γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan	--	0,10	0,16
Biaxiale Biegefestigkeit - augenblicklich (MPa)	54,9	68,0	86,28
- 24 h (MPa)	91,2	104,2	--
- 1 Woche (MPa)	69,5	96,7	--
- 1 Monat (MPa)	91,7	--	82,7
Druckfestigkeit - augenblicklich (MPa)	93,6	123,4	121,3
- 24 h (MPa)	133,8	161,6	--
- 1 Woche	145,9	159,1	--

[0045] Die Druck- und biaxialen Biegefestigkeiten der LC48-50-Zemente und derjenigen, die anschließend hergestellt wurden, waren nicht schlechter als die Z72 (d. h. die nicht mit Ammonium-F-Salz behandelten) Harzzemente.

Zementalter	F-Freisetzung (Mikrogramm/mm ²)	
	Z72/F-Zemente	
	F-Freisetzung	kumulatives F
1 h	0,152	0,152
2 h	0,130	0,282
3 h	0,108	0,390
4 h	0,132	0,522
5 h	0,122	0,644
6 h	0,125	0,769
24 h	0,137	0,906
5 Tage	0,166	1,072
2 Wochen	0,155	1,277

Patentansprüche

1. Verfahren zum Einführen von Fluoridionen in Glaspartikel, welche eine Größe von 2 µm nicht übersteigen, gekennzeichnet durch, Kontaktieren des Glases mit einer Lösung aus einer Ammoniumfluorid-Lösung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumfluorid Ammoniumwasserstoffdifluorid NH₄·HF₂, Ammoniumfluorid, Ammoniumheptafluortantalat (V), Ammoniumhexafluorgermanat (IV), Ammoniumhexafluorniobat, Ammoniumhexafluorphosphat, Ammoniumhexafluorsilikat, Ammoniumhexafluortitanat (IV), Ammoniumtetrafluorborat, Ammoniumtrifluoracetat oder Ammoniumtrifluormethansulfonat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas ein säureabbaubares Glas ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas ein Aluminosilikatglas ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel eine Größe von 1½ µm nicht übersteigen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel eine Größe von 1 µm nicht übersteigen.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel den Glaspartikeln und dem Fluorid zugegeben wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaspartikel der Fluoridlösung zugegeben werden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Fluoridionen über die gesamte Dicke der Glaspartikel eingeführt wurden.
10. Glaspartikel, in die Fluoridionen mittels einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zugeführt wurden.
11. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas Partikel mit einem Radius umfaßt, welcher größer ist als die Tiefe, in die Fluoridionen eingeführt wurden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaspartikel der Fluoridlösung zugegeben werden.
13. Glaspartikel, in die Fluoridionen mittels einem Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12 zugeführt wurden.
14. Glasionomerzement umfassend ein Glas gemäß Anspruch 13, eine Polyalkenoidsäure oder einen Vorläufer dieser und Wasser.
15. Glasionomerzement nach Anspruch 14 ohne Chelatbildungsmittel.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen