



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 16 142 T2 2006.07.20**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 347 733 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **A61K 6/083** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 16 142.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/14693**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 937 235.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/053107**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.05.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **11.07.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.10.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **21.12.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.07.2006**

(30) Unionspriorität:  
**753945 03.01.2001 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:  
**3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn.,  
US**

(72) Erfinder:  
**BUI, Hoa T., Saint Paul, US; KOLB, Brant U., Saint  
Paul, US; MITRA, Sumita B., Saint Paul, US**

(74) Vertreter:  
**derzeit kein Vertreter bestellt**

(54) Bezeichnung: **DENTALMASSEN**

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 stellt eine Dentalzusammensetzung mit hohem Anteil an reaktivem Glas bereit. Insbesondere enthält die Zusammensetzung, neben anderen Bestandteilen, behandeltes reaktives Glas, wie Fluor-Aluminosilicat-Glas, und ein Fettsäureadditiv. Sogar mit einem hohen Anteil an reaktivem Glas ist die Zusammensetzung während der Lagerung stabil, trennt sich nicht in Phasen und weist gute physikalische Eigenschaften auf, was sie in verschiedenen Dentalanwendungen geeignet macht.

**[0002]** Fluor-Aluminosilicat-(FAS)Glas wird viel in Dentalzusammensetzungen verwendet. Sie sind bekannte fluoridfreisetzende Materialien. Das Glas kann mit Oberflächenbehandlungsmitteln, wie Silanen, behandelt werden. Einige Fachmänner haben behandeltes Fluor-Aluminosilicat-Glas in Dentalzement und -schutzlacken, neben anderen Anwendungen, verwendet.

**[0003]** US-Patentschrift Nr. 5,883,153 (Roberts u.a.) offenbart eine Dentalzusammensetzung, die eine Harzzusammensetzung, hergestellt aus (a) einer radikalpolymerisierbaren Verbindung, (b) einem Härtungsmittel und (c) einem vorgebildeten Fluoridiondepot-Glasionomer-Füllstoff, umfasst. Der Glasionomer-Füllstoff kann mit Mitteln, wie Silanverbindungen, oberflächenbehandelt werden.

**[0004]** Einige Fachmänner haben Fettsäuren in Dentalzusammensetzungen aus verschiedenen Gründen verwendet. Zum Beispiel offenbart US-Patentschrift Nr. 5,154,613 (Cohen) einen Dentalzement für eine temporäre Zahnprothese. Der Zement ist in der Form einer Paste. Die Paste besteht aus einem Metalloxid und einem Metallhydroxid. Das Metalloxid ist vorzugsweise das Oxid des Zinks, Calciums, Quecksilbers, Kupfers, Silbers und Bariums. Die Paste kann auch eine Fettsäure in einer Menge zwischen 0,1 und 25 Gew.-% enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus C<sub>8</sub> bis C<sub>18</sub> gesättigten Fettsäuren. Es ist angegeben, dass die Funktion der Fettsäuren darin besteht, (1) die Haftung des Zements durch Ätzen der temporären Prothese zu erhöhen, und (2) die Haftung des Zements an Dentin zu reduzieren.

**[0005]** GB-Patentanmeldung Nr. 2 108 132 offenbart einen Dentalzement, der einen ersten und zweiten Bestandteil enthält. Der erste Bestandteil ist ein Pulver aus feinen Partikeln aus Zinkoxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid oder Magnesiumhydroxid. Keines der Partikel ist ein reaktives Glas. Die Partikel des ersten Bestandteils werden mit einer Fettsäure, wie Stearinsäure oder Oleinsäure, oberflächenbehandelt. Der zweite Bestandteil ist eine organische Flüssigkeit, wie Eugenol. Es wird angegeben, dass das Bereitstellen einer Fettsäure-Oberflächenbeschichtung auf den Partikeln das Mischen erleichtert und beschleunigt, und ermöglicht, dass ein höherer Anteil des Metalloxids oder -hydroxids in einen Dentalzement einer gegebenen Konsistenz inkorporiert wird.

**[0006]** Obwohl die vorhergehende Technologie nützlich sein kann, werden andere Dentalzusammensetzungen gesucht.

**[0007]** Die vorliegende Erfindung stellt zum ersten Mal eine Dentalzusammensetzung mit, neben anderen Bestandteilen-, behandeltem säurereaktiven Füllstoff und einer Fettsäure als ein Additiv bereit. Das erfindungsgemäße Material weist eine Viskosität auf, bei der es leicht aus einer Vorrichtung, wie einer Spritze, dispensiert werden kann, ohne dass es fadenziehend ist.

**[0008]** Kurz zusammengefasst umfasst die Dentalzusammensetzung (a) einen Teil A, der Fluor-Aluminosilicat-Glas, das mit Mitteln, ausgewählt aus Silan und Silanol, oberflächenbehandelt worden ist, und mindestens eine Fettsäure umfasst; und (b) einen Teil B, der mindestens eine Polysäure umfasst. Die Zusammensetzung umfasst ferner mindestens ein Harz und mindestens einen Initiator, wobei sich das Harz und der Initiator entweder in Teil A oder Teil B befinden. Kits und Verfahren zur Verwendung der Dentalzusammensetzung werden auch offenbart.

**[0009]** Ein veranschaulichendes Verfahren umfasst die Vorgänge des (a) Bereitstellens einer Spritze mit zwei Zylindern einer Dentalzusammensetzung, die in dem unmittelbar vorangehenden Paragraph angeführt ist, die in den Zylindern derartig gelagert wird, dass sich Teil A in einem ersten Zylinder und Teil B in einem zweiten Zylinder befindet; (b) Dispensierens einer Menge der Dentalzusammensetzung auf eine Anmischplatte; (c) Zusammenmischens der Teile A und B, um die Dentalzusammensetzung zu bilden; (d) Zuführens einer hinreichenden Menge an Wasser und (e) Auftragens der Dentalzusammensetzung auf die Dentalstrukturen eines Patienten.

**[0010]** Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung ist es, dass die Zusammensetzung derartig formuliert und ver-

packt werden kann, dass die Teile A und B beide Pasten sind, oder ein Teil eine Paste ist (typischerweise Teil A) und der andere Teil eine Flüssigkeit (typischerweise Teil B). Die Paste-Paste- oder Paste-Flüssigkeit-Kombination ermöglicht ein leichtes Mischen der zwei Teile vor der Verwendung. Bisher sind einige Dentalzusammensetzungen typischerweise in Pulver-Flüssigkeit-Form geliefert worden. Der Dentalzement in der GB-Patentanmeldung Nr. 2 108 132 verwendet zum Beispiel ein Zinkoxidpulver. Das Pulver weist Nachteile während des Mischprozesses auf, da mehr Geschick und Sorgfalt erforderlich ist, um angemessene Mengen des Pulvers und der Flüssigkeit beim Herstellen der Dentalzusammensetzung zu dispensieren.

**[0011]** Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass der säurereaktive Füllstoff, insbesondere das Fluor-Aluminosilicat-(FAS)Glas, mit einer Silan- oder Silanollösung behandelt wird. Eine derartige Behandlung ermöglicht die Erhöhung des FAS-Glas-Anteils in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und stellt eine Erhöhung der Einsatzzeit bereit, wobei beides wünschenswerte Merkmale in einer Dentalzusammensetzung sind. Als ein zusätzlicher Vorteil ergibt der hohe Anteil der reaktiven Glasfüllstoffe eine röntgenstrahlenundurchlässige Dentalzusammensetzung.

**[0012]** Noch ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung stabil ist und sich während der Lagerung nicht abscheidet. Die Füllstoffe können sich während der Lagerung aus einer Dentalzusammensetzung abscheiden. Aufgrund der Größe und Dichte des behandelten FAS-Glas-Füllstoffs kann das Aufrechterhalten eines homogenen Systems eine Herausforderung darstellen. Man nimmt an, dass die Verwendung von Fettsäuren das Abscheiden des Füllstoffs minimiert, wenn nicht sogar nahezu eliminiert. Die Fettsäure verleiht der Dentalzusammensetzung eine Fließspannung und hält dadurch die reaktiven Glaspartikel vom Abscheiden ab.

**[0013]** Sogar mit einem derartigen hohen Anteil an reaktivem Glas bleiben die physikalischen und Rheologieigenschaften des erfindungsgemäßen Materials für Dentalanwendungen gut geeignet. Insbesondere weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung gute Haftung an Dentalstrukturen und gute Druckfestigkeit auf.

**[0014]** Die erfindungsgemäße Dentalzusammensetzung kann in verschiedenen Anwendungen verwendet werden. Derartige Anwendungen umfassen Dentalklebstoffe, künstliche Zahnkronen, anteriore und posteriore Füllungen, Abdruckmaterialien, Kavitätenschutzlacke, Zemente, Beschichtungszusammensetzungen, Rohlinge, Klebstoffe und Zemente zum Befestigen von orthodontischen Klammern und Vorrichtungen, endodontischen Zementen, Füllungen, Prothesen und Versiegelungsmitteln. Die Materialien können in dem Mund platziert und an Ort und Stelle ausgehärtet werden. Alternativ kann es außerhalb des Mundes in eine Prothese gefertigt und anschließend an die Stelle in dem Mund geklebt werden.

**[0015]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann visuell als ähnlich Schlagsahne (wie Cool Whip® von Kraft Foods), Rasiercreme oder Haarschaum, dispensiert von einer Pumpe, beschrieben werden. Die Zusammensetzung weist eine Haftung an Dentin von mehr als etwa 5 MPa auf, wenn nach dem Haftungsprüfverfahren, wie nachstehend in den Beispielen beschrieben, geprüft. Das behandelte FAS-Glas hat die Fähigkeit, nützliche Mengen an Fluoridion freizusetzen, wenn daraus eine ausgehärtete Dentalzusammensetzung gefertigt wird. Die Fluoridfreisetzung kann unter Verwendung des Verfahrens, das in Beispiel 18 der EP 0 323 120 B1 dargelegt ist, gemessen werden. Die Zusammensetzung weist eine Druckfestigkeit von mehr als etwa 70 MPa (10.000 psi) auf, wenn nach dem Druckfestigkeitsprüfverfahren, wie nachstehend in den Beispielen beschrieben, geprüft.

**[0016]** Wie angegeben, wird in einer Ausführungsform die erfindungsgemäße Zusammensetzung als ein zweiteiliges System, ein Teil A und ein Teil B, geliefert. Die Viskosität von Teil A ist typischerweise größer als etwa 50.000 mPas (cps), vorzugsweise zwischen 150.000 bis 300.00 mPas (cps), wenn bei oder nahe Raumtemperatur (etwa 25°C) unter Verwendung eines Brookfield-Viskosimeters unter Verwendung einer T-D-Spindel mit einem Umrechnungsfaktor von 32.000 gemessen. Ein Zahnarzt mischt die zwei Teile typischerweise unmittelbar vor der Verwendung. Wenn die zwei Teile gemischt werden, beginnt die Säure-Base-FAS-Härtungsreaktion. Anschließendes Härten der ethylenisch ungesättigten Gruppen oder des härtbaren Harzes erfolgt durch Härtungsmittel und/oder durch Licht. Jeder Bestandteil, der zum Formulieren der Teile A und B verwendet wird, wird nachstehend ausführlich besprochen. Bestimmte Bestandteile, wie das härtbare Harz und der Initiator, können sich entweder in Teil A oder Teil B befinden, wie nachstehend weiterführend erklärt.

#### Säurereaktiver Füllstoff

**[0017]** Teil A umfasst etwa 5 Gew.-% bis 90 Gew.-%, vorzugsweise etwa 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% an säurereaktivem Füllstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bestandteile in Teil A. Geeignete säurereaktive Füll-

stoffe umfassen Metalloxide, Metallsalze und Gläser. Von diesen werden Gläser bevorzugt. Geeignete Metalloxide und Metallsalze sind in der US-Patentschrift Nr. 5,154,762 in Spalte 3, Zeilen 55 bis 62 offenbart. Geeignete Gläser umfassen Boratgläser, Phosphatgläser und Fluor-Aluminosilicat-(FAS)Gläser, die besonders bevorzugt sind. Die FAS-Gläser sind in den US-Patentschriften Nr. 3,655,605; 3,814,717; 4,043,327; 4,143,018; 4,209,434 und 5,063,257 beschrieben. Das Glas enthält auslaugbares Fluorid, um nützlichen Schutz gegen Dentalkaries bereitzustellen. Das Glas ist hinreichend fein zerteilt, um leichtes Mischen, schnelle Härtung und gute Handhabungseigenschaften bereitzustellen. Beliebige günstige Pulverisierungs- oder Feinzerkleinerungsverfahren können verwendet werden, um fein zerteilte Gläser herzustellen. Zerkleinern mit einer Kugelmühle ist ein beispielhaftes Herangehen.

**[0018]** Die FAS-Glaspartikel werden vorzugsweise silanolbehandelt gemäß US-Patentschrift Nr. 5,332,429 (Mitra u.a.). Kurz zusammengefasst können die oben beschriebenen fein zerteilten FAS-Glaspartikel durch Vermischen mit einer wässrigen Silanolbehandlungslösung behandelt werden. Die Lösung enthält (1) monomeres, oligomeres oder polymeres Silanol, (2) Wasser und gegebenenfalls (3) ein flüchtiges Lösemittel. Sobald sie behandelt worden sind, können die FAS-Glaspartikel unter Verwendung eines beliebigen günstigen Verfahrens getrocknet werden. Ofentrocknen in einem Umluftofen wird empfohlen, wobei Übertrocknungstemperaturen von etwa 30°C bis 100°C bevorzugt sind. Die behandelten und getrockneten FAS-Glaspartikel können dann gesiebt oder leicht zerkleinert werden, um Agglomerate aufzubrechen. Die resultierenden FAS-Glaspartikel können in eine Dentalzusammensetzung durch Kombinieren derartiger Partikel in Gegenwart von Wasser mit einem Harz inkorporiert werden.

**[0019]** Gemäß der US-Patentschrift Nr. 5,332,429 wird die Silanolbehandlungslösung mit einer Säure oder einer Base eingestellt, um eine nicht neutrale Lösung zu ergeben (oder mindestens ein Silan, das nicht nur ethylenisch ungesättigt, sondern säure- oder basefunktionalisiert ist, wird verwendet). Die Behandlung wird in Gegenwart von Wasser ausgeführt. Dementsprechend wird das Silan (die Silane) in Silanol(e) umgewandelt. Die Säure oder Base und das Silanol reagieren mit dem FAS-Glas. Siehe Spalte 2, Zeile 5 bis 13. Das resultierende, behandelte FAS-Glas ist ein säurereaktives Organofluor-Aluminosilicat-Partikelglas mit einer ionenhaltigen, siloxyhaltigen Beschichtung. Die Beschichtung wird aus einer Zusammensetzung, die Verbindungen der Formel  $R_nSi(OH)_{4-n}$  enthält, wobei R eine nicht hydrolysierbare polymerisierbare organische Gruppe und n eins bis drei ist, hergestellt. Die Silanolbehandlungslösung enthält Silane, die ionisch, nichtionisch oder eine Kombination davon sein können, und sie können monomer, oligomer oder polymer sein. Saure oder basische Silanolbehandlungslösungen können unter Verwendung von ionischen oder nichtionischen Silanen hergestellt werden. Verschiedene ionische und nichtionische Silane sind in der US-Patentschrift Nr. 5,453,456, beginnend in Spalte 3, offenbart. Eine bevorzugte Silanolbehandlungslösung ist eine saure wässrige Silanolbehandlungslösung, die ein monomeres, oligomeres oder polymeres ethylenisch ungesättigtes Silanol enthält. Eine derartige Lösung kann durch Lösen eines monomeren, oligomeren oder polymeren ethylenisch ungesättigten Alkoxysilans in einem flüchtigen Lösemittel und Wasser hergestellt werden. Verschiedene Alkoxysilane sind in den Spalten 3 und 4 der US-Patentschrift Nr. 5,453,456 offenbart. Die bevorzugte Silanolbehandlungslösung kann gegebenenfalls eine zusätzliche organische Verbindung oder eine Mischung von Verbindungen enthalten. Diese zusätzliche organische Verbindung weist unabhängig voneinander mindestens eine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und ein mittleres Molekulargewicht aller Substanzen, die verwendet wurden, um das FAS-Glas zu behandeln, von bis zu etwa 5.000 Einheiten pro Doppelbindung auf. Das Molekulargewicht jeder Substanz wird gegen einen Polystyren-Standard unter Verwendung von Gelpermeationschromatographie bestimmt. Verschiedene zusätzliche organische Verbindungen sind in den Spalten 4 bis 6 der US-Patentschrift Nr. 5,453,456 beschrieben. Das Wasser, das in der Silanolbehandlungslösung verwendet wird, erleichtert die Hydrolyse des Silans (der Silane). Um vorzeitige Lösungskondensation des Silanols zu verhindern, ist das Wasser vorzugsweise im Wesentlichen frei von Fluorid und anderen Verunreinigungen. Entionisiertes Wasser ist bevorzugt. Das Wasser liegt in etwa 20 Gew.-% bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise etwa 30 Gew.-% bis 95 Gew.-% vor, bezogen auf das Gesamtgewicht der Silanolbehandlungslösung. Außerdem sollte die Säure oder Base in der Behandlungslösung in einer Menge vorliegen, um Hydrolyse des Silans zu den Silanol zu fördern. Die gewünschte Menge an Säure oder Base kann durch Messen des pH-Wertes der Behandlungslösung überwacht werden. Der saure pH-Wert beträgt 5 oder weniger, vorzugsweise 1 bis 4,5. Der basische pH-Wert beträgt 8 oder höher, vorzugsweise etwa 9 bis 12. Verschiedene Säuren und Basen sind in Spalte 6 der US-Patentschrift Nr. 5,453,456 gelistet. Das wahlweise flüchtige Lösemittel in der Silanolbehandlungslösung dient dazu, das Silan (die Silane) zu lösen und die Bildung eines dünnen Films der Silanolbehandlungslösung auf den fein zerteilten FAS-Glaspartikeln zu unterstützen. Verschiedene Lösemittel sind in Spalte 6 der US-Patentschrift Nr. 5,453,456 beschrieben. Wenn verwendet, sollte die Lösemittelmenge mindestens hinreichend sein, um das Silan zu lösen und eine homogene einphasige Lösung zu bilden. Das Lösemittel liegt typischerweise zu 40% oder mehr, vorzugsweise 40% bis 60% des Gesamtgewichts der Silanolbehandlungslösung vor.

**[0020]** In einer Ausführungsform wird das FAS-Glas mit einer Kombination von Silanbehandlungsmitteln, Gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und Gamma-(Polyalkylenoxid)propyltrimethoxysilan, behandelt. Diese zwei Mittel sind im Handel unter der Produktbezeichnung SILQUEST A-174 beziehungsweise SILQUEST A-1230 von OSI Specialties, Inc., Danbury, CT erhältlich.

#### Fettsäure

**[0021]** In der vorliegenden Erfindung wird der Fettsäurebestandteil als ein Additiv in Teil A verwendet. Mit anderen Worten, die Fettsäure wird nicht auf die säurereaktiven Füllstoffe voraufgetragen. Der Ausdruck "Fettsäure", wie hierin verwendet, steht für eine organische Verbindung, die aus einer Kette von Alkylgruppen, die 4 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten, besteht und durch eine endständige Carboxylgruppe gekennzeichnet ist. Dimere und Trimere der Fettsäure, die 4 bis 22 Kohlenstoffatome pro Carboxylgruppe enthalten, können auch in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die Fettsäure kann gesättigt oder ungesättigt sein. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält etwa 0,01% bis 5%, vorzugsweise 0,1% bis 1% Fettsäure, bezogen auf das Gesamtgewicht der A-Bestandteile.

**[0022]** Nützliche Fettsäuren umfassen die Fettsäuren Caprylsäure ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$ ), Caprinsäure ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$ ), Octadecansäure ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ), die gewöhnlich als Stearinsäure bezeichnet wird, und 9-Octadecensäure ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ), die gewöhnlich als Oleinsäure bezeichnet wird. Besonders nützliche Fettsäuren sind Oleinsäure und ihr Dimer und Trimer.

#### Harz

**[0023]** Die Harze, die in dieser Erfindung verwendet werden, können sich in Teil A und/oder Teil B befinden. Die Harze weisen eine hinreichende Festigkeit, hydrolytische Stabilität und Nichtgiftigkeit auf, um sie geeignet zur Verwendung in der oralen Umgebung zu machen. Nützliche Harze sind (1) nicht härtbare Harze und (2) härtbare Harze, die typischerweise wärmehärtbare Harze sind. Das nicht härtbare Harz kann eine breite Vielfalt von Harz sein, solange es keine Säuregruppe enthält. Typischerweise werden die nicht härtbaren Harze als Hilfsstoffe und Mittel zur Veränderung der Viskosität verwendet, wie hierin weiterführend beschrieben.

**[0024]** Wie hierin verwendet, beschreibt der Begriff "härtbar" die Fähigkeit des Harzes, seine physikalischen Eigenschaften durch Polymerisation zu verändern. Eine rein veranschaulichende Veränderung der physikalischen Eigenschaft des Harzes ist eine Veränderung von einem weniger viskosen Zustand zu einem viskoserem Zustand durch eine Polymerisationsreaktion. Diese Veränderung wird gewöhnlich durch die Reaktion des Harzes, initiiert mit einer Energiequelle, wie Wärme oder Licht, und einem Katalysator oder einem Initiator, bewerkstelligt. Speziell enthält das härtbare Harz mindestens eine ethylenisch ungesättigte Einheit.

**[0025]** Das härtbare Harz wird vorzugsweise aus einem oder mehreren matrixbildenden Oligomer, Monomer oder Polymer oder Gemischen davon hergestellt. Beispiele für nützliche Harze umfassen Acrylat, Methacrylat, Urethan, Carbamoylisocyanurat, Epoxidharze, Vinylharze und Mischungen und Derivate davon. Die US-Patentschriften Nr. 3,066,112, 3,539,533, 3,629,187, 3,709,866, 3,751,399, 3,766,132, 3,860,556, 4,002,669, 4,115,346, 4,259,117, 4,292,029, 4,308,190, 4,327,014, 4,379,695, 4,387,240 und 4,404,150 offenbaren nützliche Harze.

**[0026]** Eine nützliche Klasse härtbarer Harze enthält radikalisch aktive funktionelle Gruppen und umfasst Monomere, Oligomere und Polymere mit einer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen. Eine weitere nützliche Klasse härtbarer Harze enthält kationisch aktive funktionelle Gruppen. Noch eine weitere nützliche Klasse härtbarer Harze enthält sowohl kationisch härtbare als auch radikalisch härtbare Harze.

**[0027]** In der Klasse mit radikalisch aktiven funktionellen Gruppen enthalten geeignete härtbare Harze mindestens eine ethylenisch ungesättigte Bindung und sie sind in der Lage, sich einer Additionspolymerisation zu unterziehen. Der Begriff "(Meth)acrylat" wird verwendet, um Acrylat und Methacrylat zu bedeuten. Die radikalisch polymerisierbaren Materialien umfassen Mono-, Di- oder Poly-(meth)acrylate, wie Methyl(meth)acrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Hexylacrylat, Stearylacrylat, Allylacrylat, Glycerindiacrylat, Glycerintriacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propandiol-di(meth)acrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, 1,4-Cyclohexanedioldiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Sorbitolhexacrylat, das Diglycidylmethacrylat von Bisphenol A ("bis-GMA"), Bis[1-(2-acryloxy)]-p-ethoxyphenyldimethylmethan, Bis[1-(3-acryloxy-2-hydroxy)]-propoxyphenyldimethylmethan und Trishydroxyethyl-isocyanuratrimethacrylat; die Bis(meth)acrylate von Polyethylenglycolen mit einem Molekulargewicht von 200 bis 500, copolymerisierbare Mischungen von Acrylatmonomeren,

wie denen in US-Patentschrift Nr. 4,652,274, und Acrylatoligomere, wie denen der US-Patentschrift Nr. 4,642,126; und Vinylverbindungen, wie Styren, Diallylphthalat, Divinylsuccinat, Divinyladipat und Divinylphthalat. Mischungen von zwei oder mehr dieser radikalisch polymerisierbaren Materialien können, falls gewünscht, verwendet werden.

**[0028]** Eine alternative Klasse härtpbarer Harze, die in dem erfindungsgemäßen Material nützlich sind, umfassen kationisch aktive funktionelle Gruppen. Materialien mit kationisch aktiven funktionellen Gruppen umfassen kationisch polymerisierbare Epoxidharze, Vinylether, Oxetane, Spiroorthocarbonate, Spiroorthoester und dergleichen.

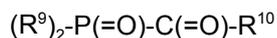
#### Initiatoren

**[0029]** Für die oben beschriebenen härtpbaren Harzsysteme können verschiedene Initiatoren verwendet werden. Die Initiatoren befinden sich entweder in Teil A oder in Teil B.

**[0030]** Für eine Radikalpolymerisation kann ein Initiatorsystem aus Systemen gewählt werden, die die Polymerisation mittels Strahlung, Wärme oder chemischer Redox-/Selbsthärtungsreaktion initiieren. Eine Klasse von Initiatoren, die in der Lage sind, die Polymerisation von radikalisch aktiven funktionellen Gruppen zu initiieren, umfassen radikalgenerierende Photoinitiatoren, gegebenenfalls kombiniert mit einem Photosensibilisator oder -beschleuniger. Derartige Initiatoren sind typischerweise in der Lage, freie Radikale für die Additionsreaktion bei Aussetzung zu Lichtenergie mit einer Wellenlänge zwischen 200 und 800 nm zu generieren.

**[0031]** Eine Vielfalt von sichtbaren oder nahen IR-Photoinitatorsystemen kann für die Photopolymerisation von radikalisch polymerisierbarem Harz verwendet werden. Ein Photoinitatorsystem kann zum Beispiel aus Systemen gewählt werden, die die Polymerisation über ein Zweikomponentensystem unter Verwendung von Amin und  $\alpha$ -Diketon initiieren, wie in der US-Patentschrift Nr. 4,071,424 beschrieben. Alternativ kann das Harz mit einem Dreikomponenten-Photoinitatorsystem, wie in der US-Patentschrift Nr. 5,545,676 (Palazzotto u.a.) beschrieben, kombiniert werden. Das Dreikomponentensystem umfasst ein Iodoniumsalz (d.h. ein Diaryliodoniumsalz), einen Sensibilisator und einen Donor. Jeder Photoinitiatorbestandteil ist in der US-Patentschrift 5,545,676, Spalte 2, Zeile 27 bis Spalte 4, Zeile 45 besprochen.

**[0032]** Andere nützliche Radikalinitiatoren umfassen die Klasse der Acylphosphinoxide, wie in der EP-Anmeldung Nr. 173567, US-Patentschrift Nr. 4,737,593 und GB-Patentschrift Nr. GB 2,310,855 beschrieben. Derartige Acylphosphinoxide entsprechen der allgemeinen Formel:



wobei  $R^9$  jeweils einzeln eine Hydrocarbylgruppe sein kann, wie Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Aralkyl, von denen jede mit einer Halogen-, Alkyl oder Alkoxygruppe substituiert sein kann, oder die zwei  $R^9$ -Gruppen verbunden sein können, um einen Ring zusammen mit dem Phosphoratom zu bilden, und wobei  $R^{10}$  eine Hydrocarbylgruppe, eine S-, O- oder N-haltige fünf- oder sechsgliedrige heterocyclische Gruppe oder eine  $-Z-C(=O)-P(=O)-(R^9)_2$ -Gruppe, wobei Z für eine zweiwertige Hydrocarbylgruppe steht, wie Alkylen oder Phenylen, mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, ist.

**[0033]** Bevorzugte Acylphosphinoxide, die in der Erfindung nützlich sind, sind die, wobei die  $R^9$ - und  $R^{10}$ -Gruppen Phenyl oder niederes alkyl- oder niederes alkoxy-substituiertes Phenyl sind. Mit "niederm Alkyl" und "niederm Alkoxy" sind derartige Gruppen gemeint, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Am meisten bevorzugt ist es, wenn das Acylphosphinoxid Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (IRGACURE™ 819, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY) ist.

**[0034]** Reduktionsmittel, die ein tertiäres Amin sind, können in Kombination mit einem Acylphosphinoxid verwendet werden. Veranschaulichende tertiäre Amine, die in der Erfindung nützlich sind, umfassen Ethyl-4-(N,N-dimethylamino)benzoat und N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat. Der Initiator kann in katalytisch effektiven Mengen verwendet werden, wie 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der vorliegenden ethylenisch ungesättigten Verbindung, des Acylphosphinoxids plus 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der vorliegenden ethylenisch ungesättigten Verbindung, des tertiärenamins.

**[0035]** Im Handel erhältliche Phosphinoxid-Photoinitiatoren, die zur Radikalinitiierung in der Lage sind, wenn sie bei Wellenlängen von größer als 400 bis 1.200 nm bestrahlt werden, umfassen eine Mischung im Gewichtsverhältnis von 25:75 von Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-me-

thyl-1-phenylpropan-1-on (IRGACURE™ 1700, Ciba Specialty Chemicals), 2-Benzyl-2-(N,N-dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanon (IRGACURE™ 369, Ciba Specialty Chemicals), Bis( $\eta^5$ -2,4-cyclopentadien-1-yl)-bis(2,6-difluor-3-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl)titan (IRGACURE™ 784 DC, Ciba Specialty Chemicals), eine Mischung im Gewichtsverhältnis von 1:1 von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (DAROCUR™ 4265, Ciba Specialty Chemicals) und Ethyl-2,4,6-trimethylbenzylphenylphosphinat (LUCIRIN™ LR8893X, BASF Corp., Charlotte, NC).

**[0036]** Ein weiteres Radikalinitiatorsystem, das alternativ in den Dentalmaterialien der Erfindung verwendet werden kann, umfasst die Klasse der ionischen Farbstoff-Gegenionkomplex-Initiatoren, die ein Boratanion und einen komplementären kationischen Farbstoff umfassen. Boratsalz-Photoinitiatoren sind zum Beispiel in den US-Patentschriften Nr. 4,772,530, 4,954,414, 4,874,450, 5,055,372 und 5,057,393 beschrieben. Boratanionen, die in diesen Photoinitiatoren nützlich sind, können im Allgemeinen der Formel



entsprechen, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Alkyl-, Aralkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, alicyclische und gesättigte oder ungesättigte heterocyclische Gruppen sein können. Vorzugsweise sind  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  Arylgruppen und insbesondere Phenylgruppen und  $R^1$  ist eine Alkylgruppe und insbesondere eine sekundäre Alkylgruppe.

**[0037]** Kationische Gegenionen können kationische Farbstoffe, quaternäre Ammoniumgruppen, Übergangsmetall-Koordinationskomplexe und desgleichen sein. Kationische Farbstoffe, die als Gegenionen nützlich sind, können kationische Methin-, Polymethin-, Triarylmethin-, Indolin-, Thiazin-, Xanthen-, Oxazin- oder Acridin-Farbstoffe sein. Insbesondere können die Farbstoffe kationische Cyanin-, Carbocyanin-, Hemicyanin-, Rhodamin- und Azomethin-Farbstoffe sein. Spezifische Beispiele für nützliche kationische Farbstoffe umfassen Methylen-Blau, Safranin-O und Malachit-Grün. Quaternäre Ammoniumgruppen, die als Gegenionen nützlich sind, können Trimethylcetylammmonium, Cetylpyridinium und Tetramethylammonium sein. Andere organophile Kationen können Pyridinium, Phosphonium und Sulfonium umfassen. Photosensitive Übergangsmetall-Koordinationskomplexe, die verwendet werden können, umfassen Komplexe des Cobalts, Rutheniums, Osmiums, Zinks, Eisens und Iridiums mit Liganden, wie Pyridin, 2,2'-Bipyridin, 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, 1,10-Phenanthrolin, 3,4,7,8-Tetramethylphenanthrolin, 2,4,6-Tri(2-pyridyl-s-triazin) und ähnliche Liganden.

**[0038]** Noch eine weitere alternative Klasse von Initiatoren, die zur Initiierung der Polymerisation von radikalisch aktiven funktionellen Gruppen in dem härtbaren Harz in der Lage sind, umfassen chemische Initiatorsysteme, wie eine Kombination von Peroxid und Amin. Diese Initiatoren, die auf einer thermischen Redoxreaktion unter Verwendung von Oxidations- und Reduktionsmitteln beruhen, werden häufig als „Selbsthärtungskatalysatoren“ bezeichnet. Die Oxidations- und Reduktionsmittel sind hinreichend wasserlöslich und weisen hinreichende Reduktions- und Oxidationspotentiale auf, um effektive Radikalgeneratoren zu sein. Der Begriff "hinreichend wasserlöslich" bedeutet, dass sich die Mittel leicht in den anderen Bestandteilen der Zusammensetzung lösen (und Abtrennung davon vermeiden). Sie sollten mit einander reagieren oder anderweitig kooperieren, um freie Radikale zu produzieren, die zur Initiierung der Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Bestandteile in der Lage sind. Die Reduktions- und Oxidationsmittel sind vorzugsweise hinreichend lagerfähig und frei von Verfärbungen, um ihre Lagerung und Verwendung unter typischen Dentalbedingungen zu erlauben. Die Mittel sollten in einer Menge vorliegen, die hinreichend ist, um eine angemessenen Radikalreaktionsgeschwindigkeit zu erlauben. Diese Geschwindigkeit kann durch Kombinieren aller Inhaltsstoffe der Zusammensetzung, mit Ausnahme des Füllstoffs, unter sicheren Lichtbedingungen und Beobachten, ob eine gehärtete Masse erhalten wird oder nicht, eingeschätzt werden.

**[0039]** Bevorzugte Reduktionsmittel umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf Amine, Ascorbinsäure, Cobalt(II)chlorid, Eisen(II)chlorid, Eisen(II)sulfat, Hydrazin, Hydroxylamin (in Abhängigkeit von der Wahl des Oxidationsmittels) Oxalsäure, Thioharnstoff, Salze eines Dithionit- oder Sulfitanions und Salze von Arylsulfinsäuren. Bevorzugte Oxidationsmittel umfassen Peroxide (z.B. Benzoylperoxid), Salze der Übergangsmetalle in ihren höheren Oxidationszuständen (z.B.  $Co^{III}$ ,  $Fe^{III}$ , and  $Ce^{IV}$ ) tert-Butylhydroperoxid, Eisen(III)chlorid, Hydroxylamin (in Abhängigkeit von der Wahl des Reduktionsmittels), Perborsäure und ihre Salze und Salze eines Permanganat- oder Persulfatanions. Wasserstoffperoxid kann auch verwendet werden, obwohl gefunden worden ist, dass es den Photoinitiator in einigen Fällen störend beeinflusst.

**[0040]** Die Menge an Reduktionsmittel und Oxidationsmittel sollte hinreichend sein, um den gewünschten Polymerisationsgrad des ethylenisch ungesättigten Bestandteils bereitzustellen. Die bevorzugte Menge für jedes der Reduktionsmittel und Oxidationsmittel beträgt etwa 0,01% bis etwa 10%, noch bevorzugter etwa 0,02% bis

etwa 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht (einschließlich Wasser) der ungehärteten Zusammensetzung.

**[0041]** Falls gewünscht, kann das Reduktions- oder Oxidationsmittel mikroverkapselt sein, was im Allgemeinen die Lagerfähigkeit verbessert und erlaubt, die Mittel zusammen zu verpacken. Zum Beispiel können durch geeignete Wahl der Einkapselung beide Mittel mit dem Füllstoff kombiniert werden und in einem lagerfähigen Zustand gehalten werden. Gleichermaßen können durch geeignete Wahl einer wasserunlöslichen Einkapselung beide Mittel mit Wasser und der Polysäure kombiniert werden und in einem lagerfähigen Zustand gehalten werden.

**[0042]** Es können entweder wasserlösliche oder wasserunlösliche Einkapselungen verwendet werden. Wasserunlösliche Einkapselungen sind bevorzugt, da sie im Allgemeinen bessere Langzeitlagerfähigkeit unter nassen oder feuchten Bedingungen bereitstellen. Obwohl die Verwendung einer wasserunlöslichen Einkapselung ungeeignet erscheinen kann, wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung wasserbasierend ist, ist gefunden worden, dass kräftiges mechanisches Mischen im Allgemeinen hinreichend ist, um die Kapselwände auseinanderzubrechen und angemessene Freisetzung des eingekapselten Reduktions- oder Oxidationsmittels und anschließende Härtung der Zusammensetzung zu erlauben.

**[0043]** Die Einkapselung ist vorzugsweise ein medizinisch akzeptables Polymer und ein guter Filmbildner. Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) der Einkapselung liegt auch vorzugsweise über Raumtemperatur.

**[0044]** Eine breite Vielfalt von Einkapselungen kann verwendet werden. Cellulosematerialien wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Ethylcellulose, Hydroxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose sind bevorzugt. Andere Einkapselungen umfassen Polystyren, Polymethylmethacrylat, Copolymere von Polystyren mit anderen Vinylmonomeren, Copolymere von Methylmethacrylat mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren und andere Materialien, die dem Einkapselungsfachmann bekannt sind.

**[0045]** Die Kapseln selbst brauchen nicht völlig sphärisch oder gleichmäßig geformt sein. Sie müssen nur das Reduktions- oder Oxidationsmittel auf eine Art und Weise mitschleppen oder einschließen, die hinreichend ist, um ihre Lagerung zu erlauben, ohne dass sie zu unerwünschter vorzeitiger Polymerisation führt.

**[0046]** Um das Reduktions- oder Oxidationsmittel in einer wasserunlöslichen Einkapselung einzukapseln, ist es bevorzugt, die Einkapselung in einem geeigneten mit Wasser unvermischbaren Lösemittel, wie Methylacetat, Ethylacetat oder Methylenchlorid zu lösen. Unterdessen wird das Reduktions- oder Oxidationsmittel in Wasser gelöst. Die Wasserlösung kann dann zu der Einkapselung und mit Wasser unvermischbaren Lösemittellösung zugegeben werden. Vorzugsweise wird Rühren oder ein anderes Hochgeschwindigkeits-Schubverfahren verwendet, um die Mikrokapselbildung zu fördern. Die Kapselhüllen werden um die wässrigen Lösungströpfchen entweder durch Verdampfen des mit Wasser unvermischbaren Lösemittels oder durch die Zugabe eines zweiten mit Wasser unvermischbaren Lösemittels (z.B. n-Hexan), das die Einkapselung ausfällt, gebildet. Die Kapseln können durch Kühlen und Filtration entfernt werden.

**[0047]** Um das Reduktions- oder Oxidationsmittel in einer wasserlöslichen Einkapselung einzukapseln, wird das trockene Reduktions- oder Oxidationsmittel vorzugsweise in einer gerührten Lösung der Einkapselung in einem mit Wasser unvermischbaren organischen Lösemittel suspendiert. Kräftiges Rühren kann eine gleichmäßige Einkapselung des Reduktions- oder Oxidationsmittels fördern. Die Kapseln können durch Verdampfen oder durch Ausfällen gebildet und dann unter Verwendung von Kühlen und Filtration entfernt werden.

**[0048]** In einer weiteren Alternative kann Wärme verwendet werden, um die Polymerisation der radikalisch aktiven Gruppen zu initiieren. Geeignete Wärmequellen umfassen induktive, konvektive und Strahlungswärme. Thermische Quellen sollten in der Lage sein, Temperaturen von mindestens 40°C bis etwa 150°C unter normalen Bedingungen oder bei erhöhtem Druck zu generieren. Dieses Verfahren wird zur Initiierung der Polymerisation der Materialien, die außerhalb der oralen Umgebung stattfindet, bevorzugt.

**[0049]** Noch eine weitere alternative Klasse von Initiatoren, die zur Initiierung der Polymerisation von radikalisch aktiven funktionellen Gruppen in dem härtbaren Harz in der Lage sind, sind die, die radikalgenerierende thermische Initiatoren umfassen. Beispiele umfassen Persulfate, Kaliumsulfate und Peroxide, wie z.B. Benzoylperoxid und Laurylperoxid, und Azoverbindungen, wie zum Beispiel 2,2-Azobis-isobutyronitril (AIBN).

**[0050]** Teil B enthält mindestens eine Polysäure, die ein härtbares Harz oder ein nicht härtbares Harz sein kann. Die Polysäure muss nicht völlig wasserlöslich sein, sie sollte jedoch mindestens hinreichend mit Wasser mischbar sein, so dass sie keine wesentliche Sedimentation erleidet, wenn sie mit anderen Bestandteilen von

Teil B kombiniert wird. Geeignete Polysäuren sind in der US-Patentschrift Nr. 4,209,434, Spalte 2, Zeile 62 bis Spalte 3, Zeile 6 aufgelistet. Die Polysäure sollte ein Molekulargewicht aufweisen, das hinreichend ist, um gute Lagerung, Handhabung und Mischeigenschaften bereitzustellen. Ein bevorzugtes  $M_w$  ist etwa 5.000 bis 100.000, bestimmt gegen einen Polystyren-Standard unter Verwendung von Gelpermeationschromatographie.

**[0051]** In einer Ausführungsform ist die Polysäure ein härtpbares Harz. Das heißt, sie enthält mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe. Geeignete ethylenisch ungesättigte Polysäuren sind in der US-Patentschrift Nr. 4,872,936, z.B. in Spalte 3 und 4 und EP 323 120 B1, z.B. auf etwa Seite 3, Zeile 55 bis Seite 5, Zeile 8 beschrieben. Die Anzahl der Säuregruppen und ethylenisch ungesättigten Gruppen wird vorzugsweise angepasst, um eine angemessene Ausgewogenheit der Eigenschaften in der Dentalzusammensetzung bereitzustellen. Polysäuren, wobei etwa 10% bis 30% der Säuregruppen durch ethylenisch ungesättigte Gruppen ersetzt worden sind, sind bevorzugt.

**[0052]** In anderen Ausführungsformen ist die Polysäure ein nicht härtpbares Harz. Das heißt, sie ist ein Oligomer oder Polymer einer ungesättigten Säure. Die ungesättigte Säure ist vorzugsweise eine Oxysäure (d.h. eine sauerstoffhaltige Säure) des Kohlenstoffs, Schwefels, Phosphors oder Bors. Insbesondere ist sie eine Oxysäure des Kohlenstoffs. Nützliche nicht härtpbare Polysäuren umfassen Polyalkensäuren, wie Homopolymere und Copolymere von ungesättigten Mono-, Di- oder Tricarbonensäuren. Bevorzugte Polyalkensäuren können durch die Homopolymerisation und Copolymerisation von ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, z.B. Acrylsäure, 2-Chloracrylsäure, 3-Chloracrylsäure, 2-Bromacrylsäure, 3-Bromacrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure und Tiglinsäure, hergestellt werden. Geeignete Monomere, die mit den ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren copolymerisiert werden können, umfassen ungesättigte aliphatische Verbindungen, wie Acrylamid, Acrylnitril, Vinylchlorid, Allylchlorid, Vinylacetat und 2-Hydroxyethylmethacrylat. Ter- und höhere Polymere können, falls gewünscht, verwendet werden. Besonders bevorzugt sind die Homopolymere und Copolymere der Acrylsäure. Die Polyalkensäure sollte im Wesentlichen frei von unpolymerisierten Monomeren sein.

**[0053]** Die Menge der Polysäure in der Dentalzusammensetzung, ob härtpbares oder nicht härtpbares Harz, sollte hinreichend sein, um eine gewünschte Ausgewogenheit der Eigenschaften bereitzustellen. Die Polysäure sollte etwa 10 Gew.-% bis 70 Gew.-%, vorzugsweise etwa 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Teil B, ausmachen.

**[0054]** Teil B enthält auch Wasser, das in dem Produkt, wie es verkauft wird, vorliegen oder vom Zahnarzt unmittelbar vor der Verwendung zugegeben werden kann. Das Wasser kann destilliert, entionisiert oder Leitungswasser sein, wobei entionisiertes Wasser bevorzugt ist. Das Wasser stellt mindestens etwa 1%, vorzugsweise etwa 3% bis 35%, insbesondere etwa 5% bis 25% der gesamten Dentalzusammensetzung dar. Im Allgemeinen sollte die verwendete Wassermenge hinreichend sein, um die Dentalzusammensetzung mit angemessenen Handhabungs- und Mischeigenschaften auszustatten und den Transport von Ionen in der säurereaktiven Füllstoff-Polysäure-Reaktion, insbesondere der behandeltes FAS-Glas-Polysäure-Reaktion, zu erlauben.

#### Sonstige Bestandteile

**[0055]** Das erfindungsgemäße Material kann gegebenenfalls zusätzliche Hilfsstoffe umfassen, die zur Verwendung in der oralen Umgebung geeignet sind, diese umfassen Farbmittel, Inhibitoren, Beschleuniger, Geschmacksmittel, antimikrobielle Mittel, Duftstoff, Stabilisatoren, Mittel zur Veränderung der Viskosität und fluorfreisetzende Additive. Andere geeignete Hilfsstoffe umfassen Mittel, die Fluoreszenz und/oder Opaleszenz verleihen. Gegebenenfalls kann pyrogenes Siliciumdioxid verwendet werden.

**[0056]** Die erfindungsgemäße Dentalzusammensetzung kann ferner ein Mittel zur Veränderung der Viskosität, wie eine wasserstoffbindungsfähige Verbindung, das heißt ein Polymer mit einem Molekulargewicht von größer als etwa 10.000, umfassen. Das Polymer weist vorzugsweise ein Molekulargewicht von größer als etwa 20.000 und insbesondere größer als etwa 50.000 auf. Im Allgemeinen liegt dieses Polymer in einer kleinen Menge der gesamten Zusammensetzung vor. Das Polymer liegt vorzugsweise zu etwa 0,05% bis 8%, insbesondere zu etwa 0,1% bis 5%, bezogen auf den Harzbestandteil in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, vor. Der Begriff „Harzbestandteil“, wie in dem vorherigen Satz verwendet, umfasst härtpbare Harze, die sich entweder in Teil A oder Teil B befinden, sowie Polysäuren (härtpbar und nicht härtpbar) von Teil B. Die wasserstoffbindungsfähige Verbindung enthält vorzugsweise Wasserstoffbindungsakzeptorstellen.

**[0057]** Besonders bevorzugte wasserstoffbindungsfähige Verbindungen umfassen Poly(N-vinylpyrrolid-

don)-Polymere (p-NVP). Copolymere von Vinylpyrrolidon und anderen Monomeren oder gefropftes Poly(N-vinylpyrrolidon) mit anderen Gruppen sind auch bevorzugt, vorausgesetzt, dass die Comonomere oder Pfropfgruppen keine nachteilige Menge an aktivem Wasserstoff für Wasserstoffbrückenbindung enthalten. Zum Beispiel sind Poly(1-vinylpyrrolidon-Co-Styren), Polyethyloxazolin, Poly(1-vinylpyrrolidon-Co-Vinylacetat) und so weiter bevorzugt.

**[0058]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst ferner Submikron-Siliciumdioxidpartikel, um die Handhabungseigenschaften zu verbessern. Geeignete Siliciumdioxidpartikel umfassen pyrogene Siliciumdioxide, wie die AEROSIL-Reihe OX 50, 130, 150 und 200, alle erhältlich von Degussa Corp., und CAB-O-SIL M5 Siliciumdioxid, erhältlich von Cabot Corporation.

#### BEISPIELE

**[0059]** Die folgenden Beispiele werden bereitgestellt, um verschiedene Ausführungsformen und Einzelheiten der Erfindung zu veranschaulichen. Obwohl die Beispiele diesem Zweck dienen, sind die speziellen verwendeten Inhaltsstoffe und Mengen sowie andere Bedingungen und Einzelheiten nicht auf eine Art und Weise auszulegen, die den Rahmen der Erfindung unzulässigerweise beschränken würde. Sofern nicht anderweitig angegeben, sind alle prozentualen Anteile in Gewichtsprozent. Die nachstehende Tabelle 1 wird aus Zweckmäßigkeit verwendet und listet die in den nachstehenden Beispielen verwendeten Bestandteile auf.

#### Abkürzungen der Bestandteile

Bestandteile	Beschreibung
A1230	Gamma- (Polyalkylenoxid)propyltrimethoxysilan (OSI Specialties, Danbury, CT)
A174	Gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (OSI Specialties, Danbury, CT)
BHT	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol
CPQ	Campherchinon
DPIPF6	Diphenyliodoniumhexafluorphosphat
FAS-Glas	Fluor-Aluminosilicat-Glas G018-091 (Schott Glass, Westborough, MA)
Fujibond LC	GC Fuji Bond LC Standardsatz (GC Corp.,

	Tokyo, Japan)
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
Oleinsäure	9-Octadecensäure
Dimersäure	Dimer von 9-Octadecensäure, EMPOL 1008 (Cognis, Canterbury, CT)
MPFA	Methacrylierte funktionelle Polycarbon- säure, hergestellt nach Beispiel 11 der US-Patentschrift Nr. 5,130,347
p-NVP	Polyvinylpyrrolidon (Plasdone K-25; 38.000 M <sub>n</sub> ) (ISP Technologies Inc., Wayne, NJ)
S/T FAS	behandeltes FAS-Glas, behandelt mit Sila- nol oder Silan

#### Diametrale Zugfestigkeits- und Druckfestigkeitsprüfung

**[0060]** Die Spezifikation Nr. 9 der ADA ("American Dental Association") beziehungsweise die ADA-Spezifikation Nr. 27 des ISO-Prüfverfahrens 4049 (1988) wurden für alle diametralen Zugfestigkeits-(DTS) und Druckfestigkeits-(CS)-prüfungen befolgt. Speziell wurde die Zusammensetzung für CS und DTS in ein Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm gepackt. Das Rohr wurde mit Silicongummistopfen verschlossen und bei etwa 0,28 MPa axial comprimiert, dann für 60 Sekunden durch Aussetzen zu zwei gegenüberliegend angeordneten Visilux 2<sup>TM</sup> (3M, St. Paul, MN) dentalen Härtungslichteinheiten lichtgehärtet. Jede Probe wurde dann für 90 Sekunden unter Verwendung einer Dentacolor XS-Einheit (Kulzer GmbH, Deutschland) bestrahlt. Gehärtete Proben wurden mit einer Diamantsäge geschnitten, um zylindrische Stopfen mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 8 mm für die CS-Prüfung und einer Länge von 2 mm für die DTS-Prüfung zu bilden. Die Proben wurden in destilliertem Wasser bei 37°C für 24 Stunden ± 2 Stunden gelagert. CS- und DTS-Werte für jede Zusammensetzung wurden unter Verwendung einer Instron<sup>TM</sup> 4505-Einheit (Instron Corp., Canton, MA) gemessen. Die CS-Prüfung verwendete eine 10 kN Lastmesszelle und insgesamt wurden 4 oder 5 Zylinder geprüft. Die DTS-Prüfung wurde auch mit einer 10 kN Lastmesszelle ausgeführt und es wurden insgesamt 8 bis 10 Zylinder geprüft.

#### Haftprüfung

**[0061]** Die Haftfestigkeit an Dentin für die nachstehenden Beispiele wurde durch das folgende Verfahren eingeschätzt. Für jedes Beispiel wurden sieben Rinderzähne ähnlichen Alters und Aussehens teilweise in kreisförmigen Acrylscheiben eingebettet. Der ausgesetzte Teil jedes Zahnes wurde flach abgeschliffen, parallel zu der flachen Oberfläche der Acrylscheibe, unter Verwendung eines Güteklasse 120 Siliciumcarbid-Schleifmittels mit Papierverstärkung, das auf einer Schleifscheibe montiert wurde. Dieser Schleifschritt legte das Dentin frei. Während allen Schleif- und Polierschritten wurden die Zähne kontinuierlich mit Wasser abgespült. Weiteres Schleifen und Polieren der Zähne wurde durch Montieren von Güteklasse 600 Siliciumcarbid-Schleifmittel mit Papierverstärkung auf der Schleifscheibe ausgeführt.

**[0062]** Die polierten Zähne wurden in entionisiertem Wasser gelagert und innerhalb von 2 Stunden nach dem Polieren für die Prüfung verwendet. Die polierten Zähne wurden aus dem Wasser entfernt und zum Trocknen abgetupft. Um eine gleichmäßige Dicke der Beispiele für die Prüfung zu produzieren, wurde ein kleines quadratisches 3M-Klebebandstück (Hauptreihe 2-1300, 3M, St. Paul, MN) mit einem Loch mit einem Durchmesser von 4,76 mm, das ein „Bandloch“ bildete, auf das leicht feuchte Dentin gelegt. Die endgültigen Abmaße des Bandlochs betragen 0,03 mm in der Dicke mal 4,76 mm im Durchmesser. Die Klebeseite des Bandlochs wurde über das leicht feuchte Dentin gelegt. Die Pasten- und flüssigen Bestandteile (d.h. Teil A beziehungsweise Teil B) für jedes Beispiel und Vergleichsbeispiel wurden aus einem 3M<sup>TM</sup> CLICKER<sup>TM</sup> (3M, St. Paul, MN) auf eine Anmischplatte dispensiert und für 10 bis 15 Sekunden gemischt. Ein Pinsel- oder Kugelapplikator wurde verwendet, um die Formulierung in das Bandloch zu übertragen. Ein Visilux 2<sup>TM</sup>-Härtungslichtgerät wurde verwen-

det, um die Zusammensetzung für 30 Sekunden zu härten und das Bandloch wurde entfernt, um die gehärtete Formulierung freizusetzen. Haftprüfungsformen wurden aus einer 2 mm dicken TEFLON™-(E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE)Folie hergestellt. Die endgültigen Abmaße der Form betragen 4,76 mm im Durchmesser und 2 mm in der Dicke. Die Form wurde mit Gelatine ausgekleidet und fest auf der gehärteten Formulierung mit dem Bandloch ausgerichtet eingeklemmt. Ein Z-100 Verbundwerkstoff mit A3 Farbtönung (3M, St. Paul, MN) wurde in die Form komprimiert und für 40 s mit einem Visilux 2™-Härtungslichtgerät lichtgehärtet. Die Prüfprobe wurde sofort in entionisiertes Wasser gelegt und für 24 Stunden bei 37°C gealtert. Die Formen wurden dann vorsichtig von den Zähnen entfernt, was einen geformten Knopf der gehärteten erfindungsgemäßen Formulierung, der jeweils an dem Zahn befestigt war, hinterließ.

**[0063]** Die Festigkeit der gehärteten erfindungsgemäßen Formulierung wurde eingeschätzt, indem die Acrylscheibe in einem Halter montiert wurde, der in die Backen eines Instron™ 4505 Geräts mit der polierten Zahnoberfläche parallel zu der Zugrichtung orientiert eingeklemmt wurde. Eine Schleife orthodontischen Drahts (0,44 mm Durchmesser) wurde um die gehärtete Probe, die an die polierte Zahnoberfläche angrenzte, gelegt. Die Enden des orthodontischen Drahts wurden in die Ziehbacken des Instron-Apparats eingeklemmt, wobei dadurch die Bindung unter Scherbeanspruchung gesetzt wurde. Die Bindung wurde beansprucht bis sie (oder das Dentin oder die Formulierung) versagte, unter Verwendung einer Prüfgeschwindigkeit von 2 mm pro Minute.

#### Abscheideprüfung

**[0064]** Eine 20 g Probe von Teil A in der nachstehenden Tabelle 2 von jedem Beispiel und Vergleichsbeispiel wurde bei Raumtemperatur (etwa 25°C) in einem 75 ml Kunststoffgefäß mit einem Durchmesser von 3,8 cm gelagert. Phasentrennung, angezeigt durch die Bildung einer transparenten flüssigen Schicht auf der Probe, wurde täglich durch visuelle Inspektion überprüft. Nach fünf Tagen wurden alle Beispiele visuell inspiziert und auf Bildung einer transparenten Schicht ausgewertet. Ein Dentalmischstab wurde verwendet, um die klare Flüssigkeit aufzusammeln, die dann über die Oberseite eines Glasobjektträgers gestrichen wurde. Die Flüssigkeit auf dem Glasträger wurde visuell auf Transparenz und die Gegenwart von FAS-Partikeln inspiziert.

#### Einsatzzeitprüfung

**[0065]** Die Pasten-(Teil A in Tabelle 2) und Flüssigkeits-(Teil B in Tabelle 3)-teile jedes Beispiels wurden in einen 3M™ CLICKER™ gefüllt. Zwei Klicks an Beispielmaterial wurden auf eine Anmischplatte dispensiert. Unter Verwendung eines Edelstahlspatels oder Dentalmischstabs wurde die zweiteilige Formulierung zusammengemischt. Das Abstoppen der Zeit begann am Anfang des Mischens und endete wenn die gemischte Formulierung fadenziehend und klebrig zwischen dem Spatel und der Anmischplatte wurde. Das Zeitintervall wurde in Sekunden aufgezeichnet.

#### Silanolbehandlung von FAS-Glas

**[0066]** Ein 300 ml Becherglas mit einem flachen Boden wurde als ein Reaktionsgefäß verwendet, um die Silanolbehandlung an reaktivem Fluor-Aluminosilicat-Glas bereitzustellen. Das Becherglas war mit einer herkömmlichen Mischvorrichtung, wie einem Magnetrührer, ausgestattet. Ein 100 g Anteil an entionisiertem Wasser wurde in das Becherglas gewogen und 3,0 g Eisessig wurden zu dem Wasser zugegeben. Die Lösung wurde für 5 bis 10 Minuten bei einer Geschwindigkeit, die schnell genug war, um einen kleinen Wirbel zu erzeugen, gerührt. Der pH-Wert der Lösung wurde bei 2,5 bis 3,0 gemessen.

**[0067]** Die Silane, A-174 und/oder A-1230, wurden zu der Lösung in Mengen, wie in Tabelle 1 für die Beispiele 1 bis 6 angegeben, zugegeben. Während die angegebene Menge an Silan in die Lösung gegeben wurde, erschien die Lösung ölig und leicht trüb. Die Silan-Wasser-Säure-Lösung wurde mit einem kleinen Wirbel für 1 Stunde gerührt, um zu hydrolysieren. Nach 1 Stunde wurde eine klare Lösung erhalten.

**[0068]** Ein 100 g Anteil an FAS-Glas wurde zu der Lösung zugegeben, um eine Aufschlammung zu bilden. Das Glas wurde allmählich in 5 Minuten unter Rühren zugegeben. Nachdem das gesamte Glas zugegeben worden war, wurde die Aufschlammung für weitere 30 Minuten gerührt. Die silanolbehandelte FAS-Glasaufschlammung wurde in saubere Kunststoffschalen zum Trocknen übertragen. Das silanolbehandelte Glas wurde für 14 Stunden bei 80°C in einem Trockenofen getrocknet. Der getrocknete Kuchen wurde durch ein 74 µm Sieb gesiebt, um silanolbehandeltes FAS-Glas (S/T FAS) für die Untersuchung zu ergeben.

Tabelle 1: Bestandteile, die für das silanolbehandelte FAS-Glas verwendet wurden

Beispiel	Ention. H <sub>2</sub> O (g)	Essigsäure (g)	FAS-Glas (g)	A1230 (g)	A174 (g)
1	100	0,9	100	2	2
2	100	0,9	100	3	1
3	100	0,9	100	4	0
4	100	0,9	100	2	2
5	100	0,9	100	3	1
6	100	0,9	100	4	0

## Beispiele 1 bis 6

**[0069]** Diese Beispiele wurden als eine zweiteilige Formulierung hergestellt. Teil A wurde durch Mischen der in Tabelle 2 aufgelisteten Bestandteile hergestellt. Ein beliebiges günstiges Mischverfahren kann verwendet werden, es wurden jedoch gewöhnlich die Harzkomponenten HEMA, BISGMA und p-NVP gründlich gemischt, gefolgt von Zugabe der S/T FAS- und Oleinsäurebestandteile zu der Harzmischung. Alle Bestandteile von Teil A wurden dann gründlich gemischt. Teil B wurde durch Mischen der in Tabelle 1B aufgelisteten Bestandteile hergestellt. Die zweiteilige Formulierung wurde in einen 3M™ CLICKER™ Spender (Minnesota Mining and Manufacturing (3M), St. Paul, MN) geladen. Eine Menge gleichen Volumens jedes Teils wurde auf eine Anmischplatte dispensiert und für 10 bis 15 Sekunden gründlich gemischt, um die Dentalzusammensetzung zu ergeben. Jede Zusammensetzung wurde auf die verschiedenen Eigenschaften, die in den Tabellen 2, 3 und 4 aufgelistet sind, geprüft.

## Vergleichsbeispiele A und B

**[0070]** Diese Beispiele wurden gemäß der Beispiele 1 bis 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass das FAS-Glas nicht vorher mit Silanol behandelt wurde.

Tabelle 2: Bestandteile und Mengen für Teil A (g)

Bsp.	HEMA	bis-GMA	p-NVP	S/T FAS	Olein- säure	Dimer- säure
1	19,86	6,62	0,27	73	0,25	0
2	19,86	6,62	0,27	73	0,25	0
3	19,86	6,62	0,27	73	0,25	0
4	19,67	6,56	0,27	73	0	0,25
5	19,67	6,56	0,27	73	0	0,25
6	19,67	6,56	0,27	73	0	0,25
Vergl. A	20,04	6,69	0,27	73*	0	0
Vergl. B	20,04	6,59	0,27	73*	0	0,25

\* FAS-Glas ohne Silanolbehandlung

Tabelle 3: Bestandteile und Mengen für Teil B (g)

Bestandteile	Menge
MFPA	43,00
Entionisiertes H <sub>2</sub> O	16,45
HEMA	39,25

CPQ	0,63
DPIPF6	0,63
BHT	0,04

Tabelle 4: Physikalische Eigenschaften

Beispiel	Abscheidung für Teil A	Einsatzzeit*	DTS (MPa)	CS (MPa)	Haftung (MPa)
1	Nein	110	18,14	122,07	9,03
2	Nein	110	19,79	115,86	9,18
3	Nein	115	14,90	109,66	11,29
4	Nein	115	18,41	120,69	10,49
5	Nein	115	20,55	106,90	10,34
6	Nein	115	14,07	98,62	9,54
Vergl. A	Ja	<15	n/a	n/a	7,14
Vergl. B	Nein	<15	n/a	n/a	5,61
Fujibond LC	ND**	90	21,03	141,38	6,76

\* ±10 Sekunden

\*\* ND nicht als Formulierung ausgeführt, ist ein Pulver und eine Flüssigkeit

n/a ist nicht verfügbar, da Proben nicht geprüft wurden

**[0071]** Nach 5 Tagen Lagerung hatte Vergleichsbeispiel A eine abgetrennte und transparente flüssige Schichtphase gebildet.

**[0072]** Wie die Daten in Tabelle 4 angeben, zeigten die Beispiele 1 bis 6, die alle die Erfindung verkörpern, kein Abscheiden und wiesen angemessene Einsatzzeiten auf. Sie zeigten auch akzeptable DTS, CS und Haftung an Dentin. Vergleichsbeispiel A wies jedoch ein Abscheiden des Füllstoffs und eine zu kurze Einsatzzeit auf. Seine Haftung an Dentin war auch geringer als die der Beispiele 1 bis 6. Obwohl Vergleichsbeispiel B kein Abscheiden zeigte, war seine Einsatzzeit kurz und es wies, verglichen mit den Beispielen 1 bis 6, eine geringere Haftung an Dentin auf. Die Fujibond LC-Probe war ein Pulver-Flüssigkeit-System und derartige Nachteile sind oben besprochen worden. Es wies angemessene DTS und CS auf, zeigte jedoch eine etwas geringere Haftung an Dentin, verglichen mit den Beispielen 1 bis 6.

### Patentansprüche

1. Dentalzusammensetzung, umfassend:

(a) einen Teil A, umfassend (i) Fluor-Aluminosilicat-Glas, das mit Mitteln, ausgewählt aus Silan, Silanol und Kombinationen davon, oberflächenbehandelt worden ist, und (ii) mindestens eine Fettsäure; und  
(b) einen Teil B, umfassend mindestens eine Polysäure;  
wobei die Zusammensetzung ferner mindestens ein Harz und mindestens einen Initiator umfasst, wobei sich das Harz und der Initiator entweder in Teil A oder Teil B befinden.

2. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Polysäure ein härtpbares Harz ist, das einen ethylenisch ungesättigten Bestandteil umfasst.

3. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Polysäure ein nicht härtpbares Harz ist, das ein Oligomer oder Polymer einer ungesättigten Säure ist.

4. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei die ungesättigte Säure eine Oxysäure des Kohlenstoffs, Schwefels, Phosphors oder Bors ist.

5. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 4, wobei die Oxysäure des Kohlenstoffs aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäure ausgewählt ist.

6. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Harz aus härtpbarem Harz und nicht härtpbarem Harz ausgewählt ist.

7. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das härtpbare Harz mindestens eine ethylenisch ungesättigte Einheit enthält.

8. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das nicht härtpbare Harz ein Mittel zur Veränderung der Viskosität ist, das keine Säuregruppe enthält.

9. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Fettsäure eine organische Verbindung ist, die aus der Kette von C<sub>4</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylgruppen mit einer endständigen Carboxylgruppe zusammengesetzt ist, sowie Dimere und Trimere davon.

10. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 9, wobei die Fettsäure aus Octadecensäure und dem Dimer davon, 9-Octadecensäure und dem Dimer davon und Kombinationen davon ausgewählt ist.

11. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Silan aus Gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Gamma-(Polyalkylenoxid)propyltrimethoxysilan und Kombinationen davon ausgewählt ist.

12. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei Teil B ferner Wasser umfasst.

13. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei  
(a) Teil A, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bestandteile in Teil A, (i) 10 bis 50 Teile härtpbares Harz, (ii) 40 bis 80 Teile Fluor-Aluminosilicat-Glas, das mit Mitteln, ausgewählt aus Silan, Silanol und Kombinationen davon, oberflächenbehandelt worden ist, und (iii) 0,1 bis 1 Teil Fettsäure umfasst; und  
(b) Teil B, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bestandteile von Teil B, (i) 30 bis 60 Teile Polysäure, (ii) 25 bis 50 Teile Wasser, (iii) 0,3 bis 2 Teile mindestens eines Initiators und (iv) 2 bis 20 Teile härtpbares Harz umfasst.

14. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 13, wobei das härtpbare Harz von Teil A 2-Hydroxyethylmethacrylat und bis-GMA umfasst, die Fettsäure von Teil A 9-Octadecensäure und ihr Dimer umfasst, die Polysäure von Teil B methacrylatfunktionelle Polycarbonsäure umfasst, der Initiator von Teil B Campherchinon und Diphenyliodoniumhexafluorophosphat umfasst und das härtpbare Harz von Teil B 2-Hydroxyethylmethacrylat umfasst.

15. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 14, wobei Teil A ferner ein Mittel zur Veränderung der Viskosität umfasst, das aus Polyvinylpyrrolidon, Poly(1-vinylpyrrolidon-Co-Styrol), Polyethyloxazolin, Poly(1-vinylpyrrolidon-Co-Vinylacetat) und Kombinationen davon ausgewählt ist.

16. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 15, wobei Teil A nach Lagerung bei 25°C für 5 Tage im Wesentlichen kein Abscheiden zeigt.

17. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Initiator Oxidationsmittel und Reduktionsmittel

als Teil eines thermischen Redoxinitiatorsystems umfasst.

18. Dentalzusammensetzung nach Anspruch 17, wobei das Oxidationsmittel und/oder das Reduktionsmittel mikroverkapselt sind.

19. Kit umfassend:

- (a) eine Spritze mit zwei Zylindern mit einem ersten Zylinder und einem zweiten Zylinder, wobei die Dentalzusammensetzung nach Anspruch 1 derart in den Zylindern aufbewahrt wird, dass sich Teil A in dem ersten Zylinder und Teil B in dem zweiten Zylinder befindet; und
- (b) Anleitungen zur Verwendung der Spritze.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen