



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 27 638 T2** 2006.07.13

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 970 680 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 27 638.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 304 199.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.05.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **A61K 6/083** (2006.01)
A61K 6/087 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

93778 09.06.1998 US

(73) Patentinhaber:

Kerr Corp., Orange, Calif., US

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**Angeletakis, Christos, Orange, California 92867,
US**

(54) Bezeichnung: **Restaurativer Dentalverbundstoff**

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] Diese Erfindung betrifft dentale Restaurationsmittel auf Harzbasis und spezieller restaurative Zusammensetzungen, die eine hohe Kondensierbarkeit, einen geringen Volumenschwund und eine verbesserte Verschleißbeständigkeit/Abriebfestigkeit zeigen.

[0002] Eine posteriore und eine anteriore Zahnrestauration wird typischerweise durch Aushöhlen eines Zahnes, der kariös ist oder anderweitig eine Instandsetzung erfordert, erreicht, wobei ein Hohlraum erzeugt wird. Der Hohlraum wird mit einem Pastenmaterial gefüllt, das dann verdichtet und in Form gebracht wird, so dass es der ursprünglichen Kontur des Zahnes entspricht. Die Paste wird dann gehärtet, typischerweise indem sie actinischem Licht ausgesetzt wird. Das Pastenmaterial ist eine zahnfarbene, packbare, mit Licht härtbare, polymerisierbare restaurative Zusammensetzung, die ein Material mit hohem Füllstoffanteil umfasst.

[0003] Posteriore Zahnrestaurationen, insbesondere diejenigen vom Typ der Klasse II, machen die Verwendung eines Matrixbandes zur richtigen Anwendung eines Restaurationsmittels erforderlich. Das Restaurationsmittel muss kondensierbar sein. Das heißt, wenn es in den Hohlraum eines Zahnes gepackt wird, der von einem Matrixband umgeben ist, muss das Restaurationsmittel das Matrixband so deformieren, dass die ursprüngliche Kontur des Zahnes erreicht wird. Außerdem führt die richtige Deformation des Matrixbandes zu einem passenden Kontakt zu den benachbarten Zähnen.

[0004] Bis jetzt war der einzige Typ eines Restaurationsmittels mit ausreichenden rheologischen Eigenschaften zur Verwendung mit einem Matrixband Amalgam. Amalgame werden zu diesem Zweck seit langem als Restaurationsmittel verwendet, und es ist bekannt, dass sie gute Verschleißigenschaften, eine gute Randqualität im zeitlichen Verlauf aufgrund des Aufbaus von Korrosionsprodukten am Rand der Restauration und einen geringen thermischen Expansionskoeffizienten aufweisen. Die metallische Farbe ist jedoch ebenso ein Nachteil für ihre Verwendung wie die Ungewissheit der biologischen Wechselwirkungen der metallischen Komponenten von Dentalamalgamen.

[0005] Zahnfarbene restaurative Dentalverbundstoffe bestehen üblicherweise aus Dispersionen von Glasfüllstoffteilchen von weniger als 50 µm in einem Harz vom Methacrylatmonomer-Typ. Gesplittete vorpolymerisierte Teilchen, welche gemahlene Suspensionen von Siliciumdioxid in vorpolymerisierten Dentalharzen darstellen, können ebenfalls verwendet werden. Additive, wie Pigmente, Initiatoren und Stabilisatoren, werden in diesen Typen von Verbundstoffen ebenfalls verwendet. Da die Oberfläche von Glasteilchen im allgemeinen hydrophil ist, und da es erforderlich ist, sie zum Mischen mit dem Harz verträglich zu machen, wird der Glasfüllstoff mit einem Silan behandelt, um seine Oberfläche hydrophob zu machen. Der mit Silan behandelte Füllstoff wird dann mit dem Harz in einem Verhältnis (einer Beladung) gemischt, so dass eine Paste mit einer Konsistenz erhalten wird, die als verwendbar angesehen wird, das heißt, dass die Paste während einer typischen Anwendung geformt werden kann, ohne dass sie unter ihrem eigenen Gewicht fließt. Diese Paste wird dann auf den zu restaurierenden Zahn gegeben, in Form gebracht und durch chemische oder photochemische Initiation der Polymerisation zu einer gehärteten Masse gehärtet. Nach dem Härten weist die Masse Eigenschaften auf, welche der Struktur eines Zahnes nahe kommen.

[0006] Obwohl festgestellt wurde, dass eine Erhöhung der Beladung eines Verbundstoffes auf Harzbasis zu einer höheren Viskosität führt, wurde bisher keine amalgamähnliche Kondensierbarkeit erreicht. Es besteht daher in der Zahnheilkunde ein Bedarf nach einem Restaurationsmittel auf Harzbasis, das kondensierbar und mit der Verwendung eines Matrixbandes vereinbar ist.

[0007] Wie vorstehend festgestellt, umfassen die typischerweise in restaurativen Dentalzusammensetzungen verwendeten Harze meistens Dimethacrylatmonomeren. Diese Monomere vitrifizieren bei der Initiation der Polymerisation schnell durch Vernetzung. Die zugegebenen Glasteilchen verleihen dem System nach der Polymerisation einen höheren Modul und verringern eine Rissausbreitung durch eine Verstärkung der Dispersion.

[0008] Ein wesentlicher Nachteil bei der Verwendung von restaurativen Verbundstoffen auf Methacrylatharzbasis besteht darin, dass sie nach dem Härten erheblich schwinden. Zum Beispiel schwindet ein moderner Hybridverbundstoff nach dem Härten etwa um 3%. Dieser Schwund führt zu weiterer Zahnkaries, da eine bakterielle Infiltration möglich ist. Um dem Problem der Zahnkaries zu begegnen, werden Klebstoffe verwendet, um die zu restaurierende Zahnoberfläche vor dem Aufbringen des Verbundstoffes zu beschichten. Die Schwindungsspannung während der Anfangsphase des Vitrifikationsverfahrens ist jedoch erheblich und liegt während der ersten 20 Sekunden, in denen sie Licht ausgesetzt ist, für einen mit Licht härtbaren Verbundstoff in der Größenordnung von 1 MPa oder höher. Diese anfängliche Spannungsentwicklung verschlechtert die Leistung

des Klebstoffes. So kann selbst bei der Verwendung eines Klebstoffes ein erheblicher Schaden am Rand auftreten, der zu einer bakteriellen Infiltration führt. Dieser Prozess wird als Mikroleckage definiert und wird üblicherweise mittels Farbstoffpenetrationsverfahren gemessen. Daher besteht ebenfalls ein Bedarf danach, für die Zahnheilkunde einen Verbundstoff auf Harzbasis mit verringertem Volumenschwund und verringerter Schwindungsspannung verfügbar zu machen.

[0009] Der thermische Expansionskoeffizient der in Verbundstoffen auf Harzbasis verwendeten Glasfüllstoffe liegt viel näher an dem der Zahnstruktur als derjenige der Harze. Es ist daher wünschenswert, die Menge des Harzes in einem Dentalverbundstoff zu begrenzen und die Menge des Füllstoffmaterials zu maximieren. Der Hauptfaktor, der den Volumenanteil (Beladung) des anorganischen Füllstoffes in Suspensionen mit hohem Füllstoffanteil begrenzt, sind Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen. Dispersionsmittel können aufgrund ihrer Fähigkeit, Wechselwirkungen zwischen Teilchen zu verringern, die Fließfähigkeit der Suspension verbessern (die Viskosität verringern) und daher eine höhere Beladung erlauben. Dispersionsmittel verringern in nicht-wässrigen Systemen Teilchenwechselwirkungen durch einen sterischen Stabilisierungsmechanismus. Eine Schicht des Dispersionsmittel wird an der Oberfläche der Teilchen adsorbiert und hält sie voneinander entfernt, was die Viskosität verringert. Die Dispersionsmittelstruktur muss eine Kette enthalten, welche eine sterische Stabilisierung im Harz erlaubt, und sie muss auch an der Teilchenoberfläche stark adsorbiert werden. Es besteht daher ein weiterer Bedarf danach, ein Dispersionsmittel zur Verwendung bei einer Dentalrestauration zur Verfügung zu stellen, das mit einer nicht-wässrigen Suspension mit hohem Füllstoffanteil, welche polymerisierbare Reste enthält, wirksam ist.

[0010] Ein weiterer kritischer Bereich bei Dentalrestaurationen, der eine Verbesserung erforderlich macht, ist die Verschleißbeständigkeit und Abriebfestigkeit von restaurativen polymeren Zusammensetzungen. Bei posterioren Restaurationen wird der Hauptverschleißmechanismus im allgemeinen als Dreikörpertyp klassifiziert, an dem Nahrungsbolus beteiligt ist. Bei anterioren Restaurationen wird der Verschleiß im allgemeinen als Zweikörpertyp klassifiziert, an dem zum Beispiel ein Abrieb durch die Zahnbürste beteiligt ist. Ein Verschleiß wird durch den heterogenen Charakter von Dentalverbundstoffen bewirkt und tritt meistens durch „Herausreißen“ der Füllstoffteilchen aus der Oberfläche, gefolgt vom Abrieb der weicheren Harzphase auf. Da ein Verschleiß in diesen Systemen stark von Reibung abhängt, wird erwartet, dass reibungsverringende Additive die Abriebfestigkeit verbessern. Zum Beispiel wird in Temin US-Patent Nr. 4,197,234 Polytetrafluorethylenpulver oder ein anderes ähnliches Polyfluorkohlenstoffharz oder Polyfluorchlorkohlenstoffharz zur Verbesserung der Abriebfestigkeit in einem chemisch gehärteten Dentalverbundstoff zugegeben. Das Polytetrafluorethylenadditiv oder andere ähnliche Additive wirken jedoch auch als Trübungsmittel, was die Restauration unästhetisch macht. Mit anderen Worten passt die Farbe der Restauration nicht ausreichend zum umgebenden Gebiss. Außerdem kann keine Initialion der Härtung durch Licht verwendet werden, wenn die Lichtundurchlässigkeit hoch ist. Ähnlich beschreiben Fellman et al., US-Patent Nr. 4,433,958, die Verwendung von einigen Fluorpolymeren als im flüssigen Monomersystem unlösliche Feststoffteilchen in restaurativen Dentalzubereitungen. Wieder werden stark lichtundurchlässige Materialien erhalten. Es besteht daher ein zusätzlicher Bedarf danach, einen restaurativen Dentalverbundstoff mit überlegener Verschleißbeständigkeit und Abriebfestigkeit sowohl bei posterioren als auch anterioren Anwendungen zur Verfügung zu stellen, ohne eine unnötige Lichtundurchlässigkeit im Restaurationsmittel zu bewirken.

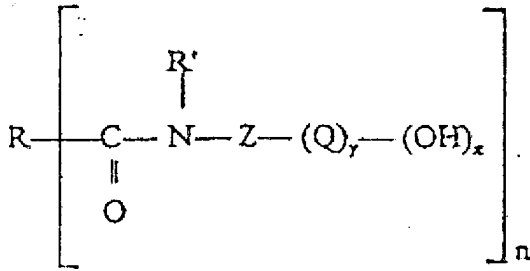
[0011] Zusammengefasst benötigt die Zahnheilkunde ein dentales Restaurationsmittel mit verbesserten Schwindungseigenschaften, höheren Beladungsvermögen und überlegener Verschleißbeständigkeit und Abriebfestigkeit, das kondensierbar und mit der Verwendung eines Matrixbandes vereinbar ist.

[0012] Die vorliegende Erfindung stellt ein dentales Restaurationsmittel auf Harzbasis zur Verfügung, das eine oder mehrere der folgenden Eigenschaften aufweist: hohe Kondensierbarkeit, geringer Volumenschwund, geringe Schwindungsspannung, höhere Beladung, niedrigerer thermischer Expansionskoeffizient und hohe Verschleißbeständigkeit und Abriebfestigkeit. In seiner weitesten Form schließt die erfindungsgemäße restaurative Dentalzusammensetzung: (1) ein polymerisierbares (Meth)acrylmonomer; (2) einen Füllstoff und (3) ein Phosphorsäureesterdispersionsmittel ein, wobei das Dispersionsmittel ein mit Polycaprolacton modifiziertes (Meth)acrylatmonophosphat ist.

[0013] Die Zusammensetzung kann auch einen rheologischen Modifikator in einer Menge, die wirksam ist, den Volumenschwund des dentalen Restaurationsmittels während der Polymerisation/Härtung zu verringern und/oder ein Fluorcopolymer, das vorzugsweise in einem (Meth)acrylatharz löslich ist, einschließen.

[0014] Geeignete rheologische Modifikatoren zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließen unter anderem die folgenden zwei Typen von Verbindungen ein:

(1) ein Hydroxy-funktionalisiertes Polycarbonsäureamid der Formel



wobei die Symbole die folgenden Bedeutungen haben:

R = aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 60 Kohlenstoffatomen, oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder aliphatische oder aliphatisch/aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 150 Kohlenstoffatomen, die durch 2, 4, 6 oder 8 Carboxamidgruppen unterbrochen sind, oder aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 4 bis 150 Kohlenstoffatomen, die durch 2 bis 75 -O- (Sauerstoff)-Gruppen unterbrochen sind;

R' = H oder C₁-C₄-Alkyl oder -Z'-(Q)_y-(OH)_x;

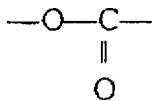
x = 1 bis 3;

y = 0 oder 1;

Z = ein Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

Z' = ein Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, der gleich wie oder verschieden von Z ist;

Q = ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 200 Kohlenstoffatomen, der über -O- oder



an Z oder Z' gebunden ist und der durch null bis 99 Sauerstoffatome und/oder Carbonsäureestergruppen unterbrochen ist; und

n = 2 bis 3; und

(2) das Reaktionsprodukt von:

(a) etwa 15 bis 75 Gewichtsteilen einer oder mehrerer flüssiger polyalkoxylierter Stickstoff-enthaltender Verbindungen, die mehr als eine Hydroxylgruppe enthalten und die auch einen aliphatischen Seitenrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen enthalten, ausgewählt aus tertiären Aminen und Amiden von sekundären Aminen;

(b) etwa 8 bis 90 Gewichtsteilen einer oder mehrerer Polycarbonsäuren; und

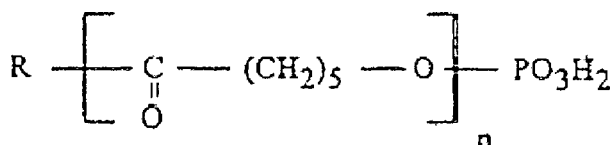
(c) etwa 0,5 bis 20 Gewichtsteilen einer oder mehrerer flüssiger Diamine mit einem Molekulargewicht von etwa 2000 oder weniger,

wobei die Reaktion fortgesetzt wird, bis die Säurezahl in dem Bereich von 5 bis 14 ist und die Aminzahl in dem Bereich von 42 bis 84 ist.

[0015] Es wurde festgestellt, dass der Einschluss eines der vorstehenden rheologischen Modifikatoren in die Harz- und Füllstoffzusammensetzung der vorliegenden Erfindung die Kondensierbarkeit und die Schwindungseigenschaften des erhaltenen Verbundstoffes verbessert. Als Beispiel, aber nicht als Einschränkung dient folgendes: Wenn der zuerst erwähnte Modifikator verwendet wird, ist er vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 0,7 Gew.-% vorhanden, und wenn der zweite Modifikator verwendet wird, wird er vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 1,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gemisch, zugegeben.

[0016] Geeignete Dispersionsmittel auf Phosphatbasis zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung schließen unter anderem den folgenden Typ von Verbindung ein:

einen Phosphorsäureester gemäß der Formel



wobei R ein mit einem (Meth)acrylatrest funktionalisierter Rest ist

R ist vorzugsweise einer der folgenden Reste: Oxyethylmethacryloyl-, Oxyethylacryloyl-, Polyoxypropylmethacryloyl-, Glyceryldimethacryloyl- und Dipentaerythritolpentaacryloyl-. Der Einschluß des vorstehenden Typs

des Dispersionsmittels in die Harz- und Füllstoffzusammensetzung der vorliegenden Erfindung erhöht die Beladung mit Füllstoff, was zu einem verminderten Schwund, einem niedrigeren thermischen Expansionskoeffizienten und allgemein verbesserten physikalischen Eigenschaften führt. Das Dispersionsmittel ist vorzugsweise in einer Menge von 5 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das gesamte Gemisch, vorhanden.

[0017] Ein geeignetes Fluorcopolymer zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist in (Meth)acrylatharzen löslich und umfasst etwa 40 bis 60 Mol-% Fluorolefineinheiten, etwa 5 bis 45 Mol-% Cyclohexylvinylethereinheiten, etwa 5 bis 45 Mol-% Alkylvinylethereinheiten und etwa 3 bis 15 Mol-% Hydroxyalkylvinylethereinheiten. Der Einschluß dieses Typs von Fluorcopolymer verringert den Verschleiß des Verbundstoffmaterials. Das Fluorcopolymer ist vorzugsweise in einer Menge von 10 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das gesamte Gemisch, vorhanden.

[0018] Damit wird ein dentales Restaurationsmittel mit verbesserten thixotropen und physikalischen Eigenschaften und verbesserter Verschleißbeständigkeit zur Verfügung gestellt. Diese und andere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen und aus den Beispielen besser ersichtlich.

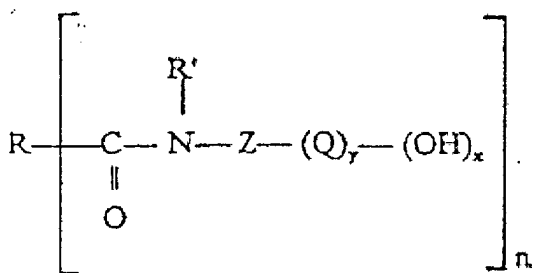
Ausführliche Beschreibung

[0019] In Verbindung mit der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, dass a) die Zugabe eines geeigneten rheologischen Modifikators zu einem restaurativen Verbundstoff auf (Meth)acrylatharzbasis die Kondensierbarkeit und die Schwindungseigenschaften des erhaltenen Verbundstoffs verbessert, ohne andere kritische Eigenschaften negativ zu beeinflussen; b) die Zugabe eines geeigneten Dispersionsmittels vom Phosphorsäureester-Typ die Füllstoffbeladung erhöht und nach dem Härten einen Verbundstoff mit verringerten Schwindungseigenschaften zur Verfügung stellt; c) die Zugabe eines geeigneten Fluorocopolymers den Verschleiß des Verbundstoffes verringert, ohne die physikalischen und ästhetischen Eigenschaften negativ zu beeinflussen; und d) die Zugabe einer Kombination aus zwei oder mehr aus einem geeigneten rheologischen Modifikator, Dispersionsmittel und Fluorcopolymer einen restaurativen Dentalverbundstoff mit verbesserter Kondensierbarkeit, verbessertem Schwund, verbessertem Verschleiß, verbesserter Füllstoffbeladung und anderen verbesserten physikalischen und ästhetischen Eigenschaften zur Verfügung stellt.

Restaurativer Dentalverbundstoff mit rheologischem Modifikator

[0020] Üblicherweise betrifft die Restauration von posterioren Zähnen, insbesondere eine Klasse II Restauration, eine oder mehrere Seitenflächen zusätzlich zur oberen Fläche des Zahnes. Nach der Präparation des Hohlraumes wird ein Matrixband angebracht. Das Matrixband ist eine dünne, verformbare Metall- oder Kunststoffbahn, die dazu bestimmt ist, sich den Seitenflächen des Zahnes anzupassen, und die dazu bestimmt ist, gestrafft werden zu können. Das Straffen des Matrixbandes führt zu einem engen Kontakt mit den Zahnoberflächen. Eine Manipulation des Matrixbandes mit Dentalinstrumenten kann dann erforderlich sein, um die ursprüngliche Kontur des Zahnes zu erreichen. Das Füllen des Zahnes wird durch eine Öffnung an der oberen Fläche erreicht. Wenn der Zahn mit Amalgam gefüllt wird, wird das Amalgam so kondensiert (verdichtet), dass es das Matrixband weiter deformiert, um eine bessere Annäherung an die ursprüngliche Kontur des Zahnes zu ergeben. Bisher war dieser Typ der Deformation mit früher erhältlichen Verbundstoffen auf Harzbasis nicht möglich, obwohl diese zur Verwendung bei der posterioren Zahnrestauration empfohlen wurden. Es wird angenommen, dass nur durch die Verwendung der in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Materialien eine amalgamähnliche Kondensation möglich ist. Dies wird durch die Zugabe eines rheologischen Modifikators zum Harz- und Füllstoffgemisch erreicht. Während verschiedene für Nichtdentalanwendungen bekannte rheologische Modifikatoren zur Verwendung in dentalen Restaurationsmitteln der vorliegenden Erfindung getestet wurden, wurde festgestellt, dass nur bestimmte derartige Modifikatoren die gewünschten Eigenschaften erhöhter Kondensierbarkeit, geringeren Volumenschwundes und verringerter Schwindungsspannung zur Verfügung stellen.

[0021] Ein derartiger Modifikator ist Formel (1): ein Hydroxy-funktionalisiertes Polycarbonsäureamid gemäß der Formel



wobei die Symbole die folgenden Bedeutungen haben:

R = aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 60 Kohlenstoffatomen, oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder aliphatische oder aliphatisch/aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 150 Kohlenstoffatomen, die durch 2, 4, 6 oder 8 Carboxamidgruppen unterbrochen sind, oder aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 4 bis 150 Kohlenstoffatomen, die durch 2 bis 75 -O- (Sauerstoff)-Gruppen unterbrochen sind;

R' = H oder C₁-C₄-Alkyl oder -Z'-(Q)_y-(OH)_x;

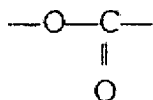
x = 1 bis 3;

y = 0 oder 1;

Z = ein Alkylenrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

Z' = ein Alkylenrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, der gleich wie oder verschieden von Z ist;

Q = ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 200 Kohlenstoffatomen, der über -O- oder



an Z oder Z' gebunden ist und der durch null bis 99 Sauerstoffatome und/oder Carbonsäureestergruppen unterbrochen ist; und

n = 2 bis 3; und

ein anderer derartiger Modifikator ist Formel (2): das Reaktionsprodukt von:

(a) etwa 15 bis 75 Gewichtsteilen einer oder mehrerer flüssiger polyalkoxylierter Stickstoff-enhaltender Verbindungen, die mehr als eine Hydroxylgruppe enthalten und die auch einen aliphatischen Seitenrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen enthalten, ausgewählt aus tertiären Aminen und Amiden von sekundären Aminen;

(b) etwa 8 bis 90 Gewichtsteilen einer oder mehrerer Polycarbonsäuren; und

(c) etwa 0,5 bis 20 Gewichtsteilen einer oder mehrerer flüssiger Diamine mit einem Molekulargewicht von etwa 2000 oder weniger,

wobei die Reaktion fortgesetzt wird, bis die Säurezahl in dem Bereich von 5 bis 14 ist und die Aminzahl in dem Bereich von 42 bis 84 ist.

[0022] Es wird angenommen, dass der Modifikator der Formel 1 von BYK Chemie USA, Wallingford, CT, unter dem Handelsnamen BYK[®]-405 erhalten werden kann. Es wird angenommen, dass der Modifikator der Formel 2 von Rheox Corporation, Hightstown, NJ, unter dem Handelsnamen Thixatrol[®] VF-10 erhalten werden kann. Die Wirkung jedes Modifikators besteht darin, den Verbundstoffpasten pseudoplastische und thixotrope Eigenschaften zu verleihen. Diese rheologischen Modifikatoren und ihre thixotropen Eigenschaften werden in den US-Patenten Nrn. 4,857,111 beziehungsweise 5,536,871 beschrieben. Der Charakter der Kondensierbarkeit der Zusammensetzungen, die einen der Modifikatoren oder beide Modifikatoren in Kombination enthalten, erlaubt das Erreichen der Kontur ohne Hohlräume und Lücken, da das Material gegen das Packen Widerstand leistet. Die kondensierbaren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls für diejenigen Restaurationen verwendbar, die kein Matrixband erfordern, wie Klasse I, III und V.

[0023] Die rheologischen Modifikatoren können direkt während des Mischens der Paste zugegeben werden, wenn das Harz und der Füllstoff in einem Planetenmischer kombiniert werden. In einer anderen Ausführungsform kann eine Lösung des rheologischen Modifikators in einem flüchtigen Lösungsmittel, wie 10% Modifikator in Ethanol, auf den Füllstoff gesprüht werden, gefolgt von einer Trocknung. Dies ist das bevorzugte Verfahren zum Zubereiten von Verbundstoffen, die selbsthärtend und puder-flüssig sind, mit dem rheologischen Modifikator. Der Modifikator wird in einer Menge zugegeben, die wirksam ist, die gewünschten Eigenschaften verringerten Volumenschwunds und verringerter Schwindungsspannung und verbesserter Kondensierbarkeit zu erreichen. Diese Menge variiert in Abhängigkeit von den als Harz und Füllstoff verwendeten Zusammensetzungen.

gen, aber der Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% wird zum Beispiel in Erwägung gezogen. Für den Modifikator der Formel 1 liegt die Menge wahrscheinlich im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 0,7 Gew.-% und im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 1,5 Gew.-% für den Modifikator der Formel 2. Wenn zu viel Modifikator zugegeben wird, wird der Verbundstoff zu dick, und seine Verarbeitung und Handhabung wird schwierig sein. Wenn zu wenig Modifikator zugegeben wird, werden die gewünschten Wirkungen nicht erreicht. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden 0,3 bis 0,6 Gew.-% des Modifikators der Formel 1 oder 0,5 bis 1,2 Gew.-% des Modifikators der Formel 2 zur Paste der Zusammensetzung zugegeben.

[0024] Wenn der zu füllende Hohlraum mehr als 2 mm tief ist, müssen herkömmliche, mit Licht gehärtete Verbundstoffe auf Harzbasis mit einer Schichtdicke von maximal 2 mm geschichtet werden, um die Wirkungen des Schwundes, der während der Polymerisation auftritt, zu minimieren. Da die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung beim Härten einen verringerten Schwund zeigen und eine angemessene Tiefe der Härtung erlauben, kann auf die Schichtungsmethode, die während des Einbringens herkömmlicher, mit Licht gehärteter Verbundstoffe auf Harzbasis verwendet wird, verzichtet werden, oder die Schichtdicke kann wesentlich erhöht werden, was das Einbringen einfacher und weniger von der Methode abhängig macht, wenn die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die folgenden Beispiele veranschaulichen weiterhin die Vorteile dieses Merkmals der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1

[0025] Eine Kontrollprobe und zwei Testproben wurden gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt. Ein in Tabelle 1 beschriebenes Methacrylatharz wurde in einen Planetenmischer eingebracht und auf 50°C thermostatisiert. Ein rheologischer Modifikator gemäß Formel 1 wurde dann zum Harz der Testprobe 2 zugegeben, und ein rheologischer Modifikator gemäß Formel 2 wurde zum Harz der Testprobe 3 zugegeben. Der Mischer wurde für etwa 5 Minuten gestartet, um die Harzphase zu mischen, und dann wurde der Füllstoff, der die in Tabelle 2 aufgeführten physikalisch beigemischten Komponenten enthielt, langsam über einen Zeitraum von 3 bis 5 Stunden zugegeben. Das Mischen wurde eine weitere Stunde fortgesetzt, und die erhaltene Paste wurde unter verringertem Sauerstoffdruck entgast. Tabelle 3 zeigt detailliert die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Probepasten. Alle Messungen wurden unter Verwendung von Standard ISO Verfahren durchgeführt, außer es ist anderes angegeben, und die Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Tabelle 1. Harzzusammensetzung

BisGMA (Bisphenol A Diglycidyletherdimethacrylat	3,0 Gew.-%
Triethylenglycoldimethacrylat	24,7 Gew.-%
Ethoxyliertes Bisphenol A Dimethacrylat	71,1 Gew.-%
2-Ethylhexyl-4-(dimethylamino)benzoat	0,49 Gew.-%
Campherchinon	0,17 Gew.-%
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon	0,49 Gew.-%
(BHT) Butyliertes Hydroxytoluol	0,05 Gew.-%
Summe	100

Tabelle 2. Füllstoffzusammensetzung

Bariumaluminumborosilikat, silanisiert	91,4 Gew.-%
20 nm ¹ Hydrophober Quarzstaub (TS-530) ²	4,3 Gew.-%
40 nm ¹ Hydrophober Quarzstaub, silanisiert (OX-50) ³	4,3 Gew.-%
Summe	100

¹ Mittlere Teilchengröße

² Degussa Corp., Ridgefield Park, NJ.

³ Degussa Corp., Ridgefield Park, NJ.

[0026] Es sollte selbstverständlich sein, dass in der Harzzusammensetzung alternative Monomere zu den in der vorstehenden Tabelle 1 aufgeführten verwendet werden können. Zum Beispiel Diethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, Diurethandimethacrylat (Rohamere 6661-0, Huls America, Somerset NJ), Trimethylolpropantrimethacrylat, Glyceroldimethacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat. Ähnlich können in Bezug auf die in der vorstehenden Tabelle 2 angegebenen Füllstoffkomponenten alternative Füllstoffkomponenten für die Füllstoffzusammensetzung verwendet werden. Zum Beispiel anorganische Gläser und kristalline Verbindungen, wie: Quarz, Kristoballit, Siliciumdioxid, Aluminiumdioxid Glaskeramik, wie Alumosilicatglaskeramik, Zirkoniumsilicat, Strontiumaluminiumborosilicat; und organische Materialien, wie splitterige vopolymerisierte Teilchen, die zur Herstellung von inhomogenen dentalen Mikrofüllverbundstoffen verwendet werden.

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften von Verbundstoffen

	Kontroll- probe 1	Test- probe 2	Test- probe 3
% Rheologischer Modifikator	0	0,5 ¹	1,0 ²
Gew.-% Füllstoffbeladung	77,0	77,0	77,0
Tiefe der Härtung (mm) bei 600 mw/cm ² , 4 mm Durchmesser	4,7 (0,1)	5,0 (0)	4,52 (0)
Rockwellhärte (15T) ³	79,7 (0,6)	78,5 (0,4)	76,8 (0,8)
Druckfestigkeit (MPa)	379 (20)	356 (24)	273 (36)
Biegefestigkeit (MPa)	137 (23)	119 (23)	120 (18)
Biegemodul (MPa)	10.192 (599)	10.164 (594)	9.481 (978)
% Volumenschwund ⁴	3,14 (0,03)	1,76 (0,26)	1,48 (0,08)
Penetrometer (mm) ⁵ 0g (Nadel, 1 mm)	4,2 (0,1)	2,1 (0,1)	2,0 (0,1)
G' bei 10 ksec (kPa)	100	4.500	7.410
Normalkraft (g) ⁴	40	737	1.330

¹ BYK®-405, BYK Chemie USA, Wallingford, CT

² Thixatrol® VF-10, Rheox Corp. Hightstown, NJ

³ Mittelwert aus 3 Messungen an der Oberfläche einer zylindrischen Probe mit 10 mm Durchmesser und 4 mm Höhe. Die Proben wurden 40 Sekunden mit Licht gehärtet und vor der Messung 24 Stunden bei 37°C in Wasser gelagert.

⁴ Es wurde das Strömungsauftriebs-Verfahren in Wasser verwendet. Der Schwund wurde aus der Differenz der Dichten vor und nach der Härtung für eine scheibenförmige 1 g Probe gemessen. Der Mittelwert von 3 Proben ist angegeben.

⁵ Verwendet wurde ein Präzisionspenetrometer (GCA Corp., Chicago, IL) mit einer 1 mm Nadel ohne zusätzliches Gewicht (0 g). Die Paste wurde in eine Form mit 10 mm Durchmesser und 8 mm Höhe gegeben. Der Mittelwert von 3 Messungen ist angegeben.

⁶ Der Elastizitätsmodul (G') der ungehärteten Paste wird unter Verwendung eines SR-200 Spannungsrheometers (Rheometrics Scientific, Piscataway, NJ) in der Platte-Platte Konfiguration gemessen. Der Plattendurchmesser betrug 10 mm mit einem Spaltabstand von 0,5 mm, und die Plattenoberflächen wurden mit 100 µm Aluminiumoxid sandgestrahlt. Die Messung wurde im oszillierenden Modus bei 0,1 rad/sec bei 0,5% max. Spannung bei 30°C durchgeführt. Ein Anfangsgewicht von etwa 2 kg wird auf der Zusammensetzung in Axialrichtung aufgebracht, so dass sie den Abmessungen des Spaltes entsprechen kann. Wenn der 0,5 mm Spalt erreicht ist, ist die Normalkraft der Widerstand der Paste in Axialrichtung, wenn sich die Paste nach dem Aufbringen des Anfangsgewichtes 10 ksec entspannen kann.

[0027] Die in Tabelle 3 dargestellten Eigenschaften zeigen, dass die Verwendung des rheologischen Modifikators den Volumenschwund in den Testproben 2 und 3 im Vergleich zum Verbundstoff der Kontrollprobe 1, die keinen erfindungsgemäßen Modifikator enthielt, um über 50% verringerte. Durch Zugabe des rheologischen Modifikators gemäß den Prinzipien der vorliegenden Erfindung kann ein Volumenschwund von weniger als etwa 2% erreicht werden. Außerdem war der Elastizitätsmodul (G') der ungehärteten Verbundstoffe, die einen rheologischen Modifikator enthielten, beträchtlich erhöht, was zu einer erhöhten Kondensierbarkeit führt. Weiterhin wurden die Tiefe der Härtung und andere kritische Eigenschaften der Verbundstoffe, wie Härte und Biegefestigkeit, durch die Zugabe der Modifikatoren nicht in nennenswertem Maße negativ beeinflusst.

Restaurativer Dentalverbundstoff mit Dispersionsmittel

[0028] Der Einschluß eines neuen Dispersionsmittels in Zubereitungen von Dentalverbundstoffen der vorliegenden Erfindung führt zu erhöhter Füllstoffbeladung und verringerter Viskosität und stellt nach den Härten ein dentales Restaurationsmittel mit verringerter Schrumpfung, einem niedrigeren thermischen Expansionskoeffizienten und allgemein verbesserten physikalischen Eigenschaften zur Verfügung. Geeignete, in der vorliegenden Erfindung verwendbare, Phosphorsäureester können einen Etherrest enthalten oder nicht. Die Dispersionsmittel sind mit nicht-wässrigen Suspensionen mit hohem Füllstoffanteil, die polymerisierbare Reste (z.B. Acryl- und Methacrylatester) enthalten und für dentale Zwecke verwendet werden, und insbesondere mit Methacrylatharze enthaltenden Glassuspensionen mit hohem Füllstoffanteil, wirksam. Die in der vorliegenden Erfindung verwendbaren Dispersionsmittel umfassen vorzugsweise 5 Gew.-% oder weniger der Verbundstoffpaste. Um eine gute Gleichmäßigkeit der Verteilung des Dispersionsmittels in der endgültigen Verbundstoffpaste zu erhalten, wird das Dispersionsmittel zuerst mit dem Harz gemischt, gefolgt von der langsamen Zugabe des Füllstoffmaterials.

[0029] Ein handelsübliches Dispersionsmittel, das unter dem Namen Disperbyk® III verkauft wird, ist ein Phosphorsäureester mit der folgenden Struktur



wobei n gleich 5 bis 10 und m gleich 1 bis 20 ist.

Beispiel 2

[0030] Drei Proben (Testproben 4 bis 6), welche das vorstehend beschriebene Dispersionsmittel der Formel 3 einschließen, wurden gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt. Ein in der vorstehenden Tabelle 1 beschriebenes Methacrylatharz wurde in einen Planetenmischer eingebracht und auf 50°C thermostatisiert. Für die Testproben 4 bis 6 wurde ein Phosphatester mit der vorstehend in Formel 3 beschriebenen Struktur mit einem m-Wert von 1 und einem n-Wert von 5 bis 10 zum Harz zugegeben. Das getestete Dispersionsmittel wurde von BYK Chemie USA, Wallingford, CT, unter dem Handelsnamen Disperbyk®-111 erhalten, welches im US-Patent Nr. 5.151.218 beschrieben sein könnte. Der Mischer wurde für etwa 5 Minuten gestartet, um die Harzphase zu mischen, und dann wurde der Füllstoff, der die in Tabelle 2 angegebenen physikalisch beige-mischten Komponenten enthielt, langsam über einen Zeitraum von etwa 3 Stunden zugegeben. Das Mischen wurde eine weitere Stunde fortgesetzt, und die erhaltene Paste wurde unter verringertem Sauerstoffdruck entgast. Tabelle 4 zeigt detailliert die physikalischen Eigenschaften der drei hergestellten Testprobepasten sowie die Eigenschaften der Kontrollprobe 1. Alle Messungen wurden unter Verwendung von Standard ISO Verfahren durchgeführt, außer es ist anderes angegeben, und die Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Tabelle 4. Physikalische Eigenschaften von Verbundstoffen

	Kontroll- probe 1	Testprobe 4	Testprobe 5	Testprobe 6
Formel 3 Dispersionsmittel ¹ Gew.-%	0,0	0,8	1,5	3,0
Gew.-% Füllstoffbeladung (Vol.-% Beladung)	77 (57,5)	78,5	80 (61,7)	82 (64,9)
Tiefe der Härtung bei 600 mw/cm ² , 4 mm Durchmesser	4,7 (0,1)	4,96 (0,1)	4,5 (0,1)	4,65 (0,1)
Rockwellhärte (15T) ²	79,7 (0,6)	81,0 (1,1)	82,2 (0,3)	78,7 (0,7)
Druckfestigkeit (MPa)	379 (20)	320 (23)	343 (25)	325 (15)
Biegefestigkeit (MPa)	137 (23)	130 (16)	118 (12)	104 (9)
Biegemodul (MPa)	10.192 (599)	10.918 (433)	10.175 (468)	9.272 (509)
% Volumenschwund ³	3,14 (0,03)	2,92 (0,07)	2,44 (0,25)	2,11 (0,06)
Penetrometer (mm) ⁴ 0g (Nadel, 1 mm)	4,2 (0,1)	3,2 (0,1)	2,3 (0,1)	2,9 (0,2)
Penetrometer (mm) ⁵ 0g (Flachkopf, 1mm)	2,8 (0,2)	1,5 (0,1)	1,6 (0,1)	1,2 (0,1)

¹ disperbyk®-111, BYK Chemie USA, Wallingford, CT

² Mittelwert aus 3 Messungen an der Oberfläche einer zylindrischen Probe mit 10 mm Durchmesser und 4 mm Höhe. Die Proben wurden 40 Sekunden mit Licht gehärtet und vor der Messung 24 Stunden bei 37°C in Wasser gelagert.

³ Es wurde das Strömungsauftriebs-Verfahren in Wasser verwendet. Der Schwund wurde aus der Differenz der Dichten vor und nach der Härtung für eine scheibenförmige 1 g Probe gemessen. Der Mittelwert von 3 Proben ist angegeben.

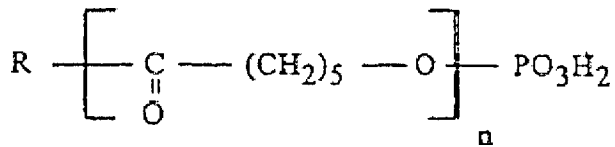
⁴ Verwendet wurde ein Präzisionspenetrometer (GCA Corp., Chicago, IL) mit einer 1 mm Nadel ohne zusätzliches Gewicht (0 g). Die Paste wurde in eine Form mit 10 mm Durchmesser und 8 mm Höhe gegeben. Der Mittelwert von 3 Messungen ist angegeben.

⁵ Der gleiche Test wie vorstehend, aber unter Verwendung eines Flachkopfes anstelle einer Nadel, um die Wirkung der Belastung durch Dentalinstrumente mit einem flachen Kopf auf die Zusammensetzung zu simulieren.

[0031] Ein Vergleich der Kontrollprobe 1 mit der Testprobe 5 zeigt, dass die volumetrische Füllstoffbeladung durch die Zugabe des Phosphatesters von 57,5% auf 61,7% (von 77 auf 80 Gew.-%) erhöht werden kann, während die Viskosität weiterhin der Viskosität der Kontrollprobe gleicht. Der Penetrometerwert ist bis zu einem gewissen Maße ein Maß für die Viskosität, es wurde aber keine direkte Beziehung nachgewiesen. Die in Tabelle 3 angegebenen Messungen für G' und Normalkraft haben sich, obwohl sie für Verbundstoffpasten, welche den rheologischen Modifikator enthalten, brauchbar sind, als unzuverlässig erwiesen, wenn ein Dispersionsmittel zur Paste zugegeben wird. Tabelle 4 zeigt weiterhin, dass die physikalischen Eigenschaften der Verbundstoffpasten durch die Zugabe des Dispersionsmittels nicht negativ beeinflusst wurden. Eine weitere Erhöhung der volumetrischen Beladung auf 64,9% (82 Gew.-%), wie in Testprobe 6 gezeigt, stellt, obwohl sie zu einer Abnahme der Biegefestigkeit führt, physikalische Eigenschaften zur Verfügung, welche die Richtlinien der American Dental Association für restaurative Verbundstoffe immer noch erfüllen. Die Tests zeigen auch, dass eine Verringerung des Volumenschwundes von etwa 30% durch die Zunahme der volumetrischen Beladung von 57,5% auf 61,7% erreicht werden kann, wie in der Testprobe 5 gezeigt wird. Es wird erwartet, dass dies zu einer verbesserten Anpassung führt, wenn sie in einen Zahnhohlraum eingebracht und gehärtet werden.

[0032] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Dispersionsmittel ein Phosphorsäureester mit der folgenden Struktur:

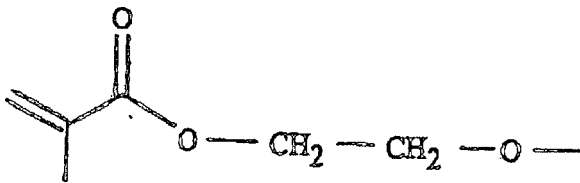
Formel 4:



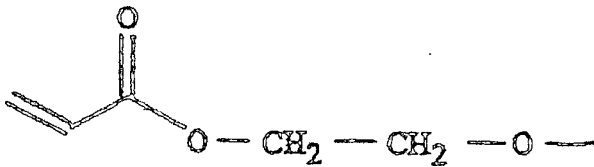
wobei R ein mit einem (Meth)acrylatrest funktionalisierter Rest ist.

[0033] Die Gegenwart des Carbonsäureesterrestes des vorstehenden Dispersionsmittels (Formel 4) führt zu einer hervorragenden Verträglichkeit mit Harzsystemen auf (Meth)acrylatbasis. In einer bevorzugten Ausführungsform, dem vorstehenden erfindungsgemäßen Dispersionsmittel mit der in Formel 4 dargestellten Strukturformel, hat R eine der folgenden Bedeutungen:

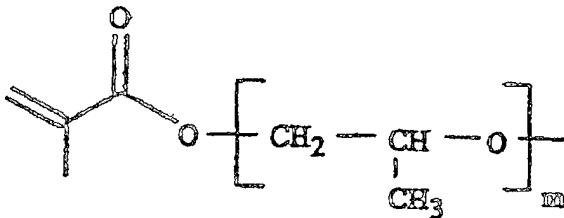
Verbindung 1: R = Oxyethylmethacryloyl-



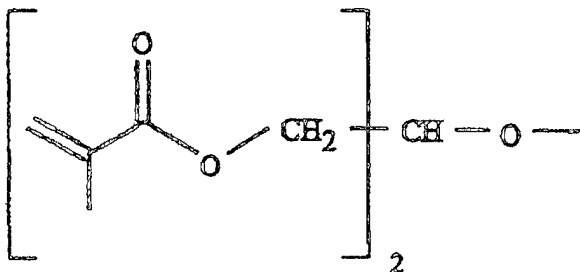
Verbindung 2: R = Oxyethylacryloyl-



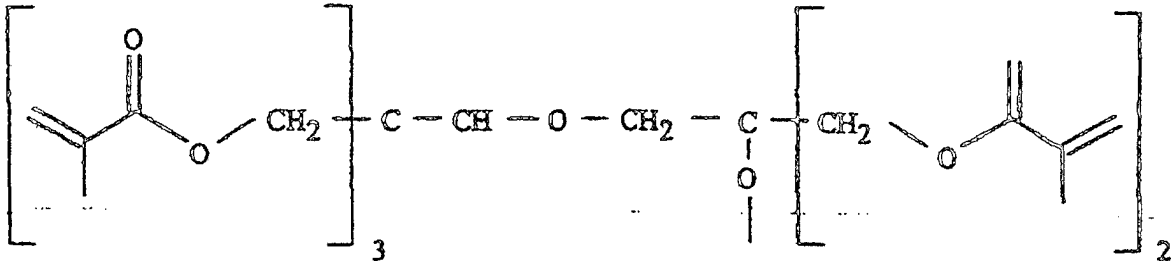
Verbindung 3: R = Polyoxypropylmethacryloyl-



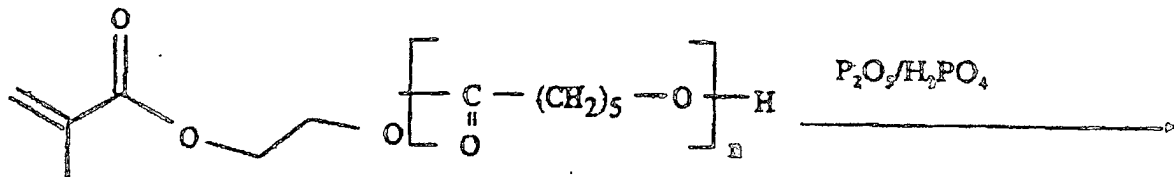
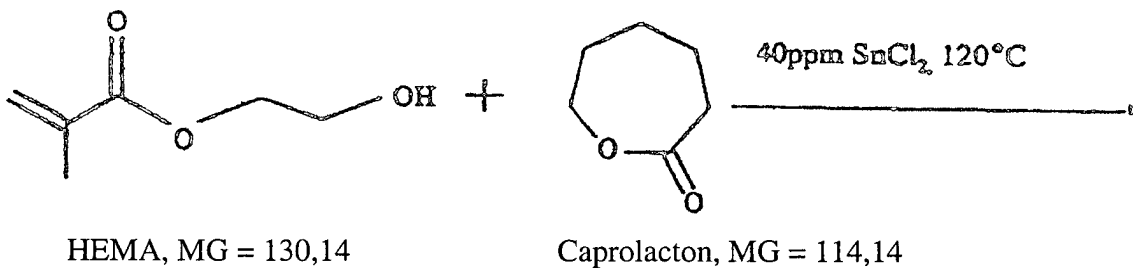
Verbindung 4: R = Glyceryldimethacryloyl-



Verbindung 5: R = Dipentaerythritolpentaacryloyl-



[0034] Jede der Verbindungen 1 bis 5 kann in zwei Schritten hergestellt werden. Im ersten Schritt wird das Hydroxy-funktionalisierte (Meth)acrylat unter den Bedingungen einer Ringöffnungspolymerisation in Gegenwart katalytischer Mengen von SnCl_2 mit Caprolacton kondensiert, um einen Polyester herzustellen. Im zweiten Schritt wird der Polyester mit Polyphosphorsäure (Konzentration 117,5%) bei 65°C umgesetzt, um den Phosphorsäureester zu erhalten. Als Beispiel ist nachstehend die Reaktionssequenz für die Herstellung des Hydroxyethylmethacrylatderivates (HEMA), Verbindung 1, dargestellt:



Verbindung 1: Mit Polycaprolacton modifiziertes HEMA-Phosphat

[0035] In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Dispersionsmittel der Formel 4 vorzugsweise mit etwa 0,5 bis etwa 3,5 Gew.-% der Verbundstoffpaste zugegeben. Die folgenden Beispiele veranschaulichen diesen Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung weiterhin.

Beispiel 3

[0036] In einem 4-Halsreaktionskessel, enthaltend ein Luftströmungsrohr, ein Thermoelement, einen Kühler und einen Rührer, wurden 26,0 Gew.-Teile Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) mit 114,1 Gew.-Teilen Caprolacton, 0,14 Gew.-Teilen Methylether von Hydrochinon (MECH) und 0,007 Gew.-Teilen Zinnchlorid in einem trockenen Luftstrom kombiniert. Das Gemisch wurde auf 120°C thermostatisiert, und das Rühren wurde 18 Stunden fortgesetzt. Das Verschwinden des Caprolactons wurde mittels HPLC (Hochdruckflüssigchromatographie) unter Verwendung einer Umkehrphasensäule mit 70/30 Acetonitril/Wasser als Eluent überwacht. Das erhaltene flüssige mit Polycaprolacton modifizierte HEMA war im wesentlichen farblos.

[0037] In einem Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rührer und einem Kühler, wurden in einem konstanten trockenen Luftstrom 70,0 g des vorstehenden Produktes (mit Polycaprolacton modifiziertes HEMA) mit 8,45 g 117,5%-iger Phosphorsäure kombiniert. Das Gemisch wurde unter Rühren 4 Stunden auf 70°C erwärmt. Es entstand ein hellgelbes Öl. Die Titration mit 0,1 N NaOH zeigte, dass der Phosphorsäureester gebildet wurde.

[0038] Verschiedene unter Verwendung der vorstehenden Verfahren hergestellte (Meth)acrylatderivate der Formel 4 sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5. Mit Polycaprolacton modifizierte (Meth)acrylatmonophosphate

Verbindung g	Ausgangsmaterial	Caprolacton: Ausgangsmaterial l (Molverhältnis)	Mittelwert des Molekulargewichts
1a	Hydroxyethyl(meth)acrylat (HEMA)	1:1	324
1b	HEMA	2:1	438
1c	HEMA	5:1	780
1d	HEMA	7:1	
2	Hydroxyethylacrylat (HEA)	5:1	766
3	Polypropylenglycolmethacrylat (PPGMA)	5:1	713
4a	Glyceroldimethacrylat (GDMA)	2:1	536
4b	GDMA	5:1	879
5a	Dipentaerythritolpentaacrylat (DPEPA)	2:1	713
5b	DPEPA	5:1	1175

[0039] Alle vorstehenden Verbindungen können als Dispersionsmittel in Methacrylatharze enthaltenden Glasuspensionen mit hohem Füllstoffanteil verwendet werden. Neun Testproben (Testproben 7 bis 15) wurden gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt. Ein in der vorstehenden Tabelle 1 beschriebenes Methacrylatharz wurde in einen Planetenmischer eingebracht und auf 50°C thermostatisiert. Der Phosphatester mit der vorstehend durch Formel 4 beschriebenen Struktur wurde dann zum Harz zugegeben, so dass er 1,5 Gew.-% des gesamten Harz/Füllstoff-Gemisches mit einer 80 Gew.-%-igen Füllstoffbeladung ausmachte. Der Mischer wurde für einige Minuten gestartet, um die Harzphase zu mischen, und dann wurde der Füllstoff, der die in der vorstehenden Tabelle 2 aufgeführten physikalisch beigemischten Komponenten enthielt, langsam über einen Zeitraum von etwa 3 Stunden zugegeben. Das Mischen wurde eine weitere Stunde fortgesetzt, und die erhaltene Paste wurde unter verringertem Sauerstoffdruck entgast. Tabelle 6 zeigt detailliert die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Testprobepasten (7–15) der Formel 4 sowie die Eigenschaften der Kontrollprobe 1 und der Testprobe 5 (die ein Dispersionsmittel der Formel 3 enthielt). Alle Messungen wurden unter Verwendung von Standard ISO Verfahren durchgeführt, außer es ist anderes angegeben, und die Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Tabelle 6. Physikalische Eigenschaften von mit verschiedenen Dispersionsmitteln hergestellten Pasten

	Kontroll- probe 1	Test- probe 5	Test- probe 7	Test- probe 8	Test- probe 9	Test- probe 10	Test- probe 11	Test- probe 12	Test- probe 13	Test- probe 14	Test- probe 15
Dispersionsmittel, 1,5 Gew.-%	None	Disper- byk-111	1b	1c	1d	2	3	4a	4b	5a	5b
Gew.-% Füllstoffbeladung (Vol.-% Belad.)	77	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Tiefe der Härtung bei 600 mw/cm ² , 4 mm Durchmesser	4.7 (0.1)	4.5 (0.1)	4.2 (0.1)	4.6 (0.1)	4.0 (0.1)	4.2 (0.1)	3.9 (0.03)	4.4 (0.1)	4.1 (0.3)	4.1 (0.1)	4.5 (0.2)
Rockwellhärte (15T) ¹	79.7 (0.6)	82.2 (0.3)	84.4 (0.38)	83.4 (0.1)	82.4 (0.3)	83.3 (0.3)	83.1 (0.3)	84.0 (0.5)	83.9 (0.1)	83.6 (0.4)	83.3 (0.1)
Druckfestigkeit (MPa)	379 (20)	343 (25)	290 (62)	399 (21)	375 (17)	314 (29)	341 (29)	394 (43)	408 (34)	387 (27)	381 (27)
Biegefestigkeit (MPa)	137 (23)	118 (12)	124 (22)	129 (12)	120 (9)	127 (14)	110 (11)	114 (22)	125 (26)	105 (12)	106 (6)
Biegemodul (MPa)	10,192 (599)	10,175 (468)	11,362 (773)	11,189 (968)	10,827 (1,035)	12,187 (1,754)	11,460 (1,045)	11,977 (899)	10,571 (2,051)	12,404 (1,006)	11,664 (619)
Penetrometer (mm) ² 0g (Nadel, 1 mm)	4.2 (0.1)	2.3 (0.1)	3.6 (0.1)	>8.0	>8.0	>8.0	5.5 (0.1)	2.1 (0.2)	6.2 (0.2)	2.7 (0.2)	3.0 (0.1)
Penetrometer (mm) ³ 0g (Flachkopf, 1 mm)	2.6 (0.2)	1.6 (0.1)	2.3 (0.2)	>8.0	>8.0	7.1 (0.1)	2.3 (0.1)	1.3 (0.1)	4.3 (0.1)	1.5 (0.1)	1.0 (0.1)
Penetrometer (mm) ³ 0g (Flachkopf, 2 mm)				5.7 (0.1)	4.5 (0.1)						

¹ Mittelwert aus 3 Messungen an der Oberfläche einer zylindrischen Probe mit 10 mm Durchmesser und 4 mm Höhe. Die Proben wurden 40 Sekunden mit Licht gehärtet und vor der Messung 24 Stunden bei 37°C in Was-

ser gelagert.

² Verwendet wurde ein Präzisionspenetrometer (GCA Corp., Chicago, IL) mit einer 1 mm Nadel ohne zusätzliches Gewicht (0 g). Die Paste wurde in eine Form mit 10 mm Durchmesser und 8 mm Höhe gegeben. Der Mittelwert von 3 Messungen ist angegeben.

³ Der gleiche Test wie vorstehend, aber unter Verwendung eines Flachkopfes anstelle einer Nadel, um die Wirkung der Belastung durch Dentalinstrumente mit einem flachen Kopf auf den Verbundstoff zu simulieren.

[0040] Die in Tabelle 6 angegebenen Eigenschaften zeigen, dass eine dramatische Verringerung der Viskosität der Pasten auftritt, wenn die Phosphatester der Verbindung 1 eingeschlossen werden. Wie vorstehend festgestellt, ist der Penetrometerwert ein Hinweis auf die Viskosität der Paste, obwohl er in keiner direkten Beziehung dazu steht. Es wird auch eine wesentliche Zunahme der Dispersionswirkung (Abnahme der Viskosität) der Dispersionsmittel der Formel 4 im Vergleich zum handelsüblichen Material Disperbyk®-111 (Dispersionsmittel der Formel 3) gezeigt. Weiterhin werden die physikalischen Eigenschaften der Verbundstoffe durch die Zugabe der mit Polycaprolacton modifizierten (Meth)acrylatmonophosphate nicht erheblich verschlechtert.

[0041] Als ein weiterer Vergleich wurde das wirksamste der vorstehend aufgeführten Dispersionsmittel, Verbindung 1c, ebenfalls mit verschiedenen Beladungen und Mengen zu Pasten zubereitet (Testproben 16 bis 18). Die Ergebnisse der Testproben 8 und 16 bis 18 sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7. Verbindung 1c bei verschiedenen Beladungen

	Testprobe 8	Testprobe 16	Testprobe 17	Testprobe 18
Gew.-% Dispersionsmittel Verbindung 1c	1,5	1,5	2,0	3,0
Gew.-% Füllstoffbeladung	80	76	82	82
Penetrometer (mm) 0g (Flachkopf, 1mm)	>8,0	-	4,4 (0,2)	>8,0
Penetrometer (mm) 0g (Flachkopf, 2mm)	6,6 (0,0)	4,6 (0,2)	2,0 (0,2)	5,1 (0,0)
Tiefe der Härtung bei 600 mw/cm ² , 4 mm Durchmesser	4,6 (0,1)	4,8 (0,1)	4,5 (0,1)	4,2 (0,1)
% Volumenschwund	2,60 (0,18)	2,91 (0,4)	2,37 (0,08)	2,50 (0,25)
Rockwellhärte 15T	83,4 (0,1)	80,9 (0,5)	84,7 (0,4)	82,2 (0,2)
Druckfestigkeit (MPa)	399 (21)	350 (28)	312 (48)	274 (25)
Biegefestigkeit (MPa)	129 (12)	139 (13)	132 (17)	105 (14)
Biegemodul (MPa)	11.189 (968)	12.297 (727)	12.159 (1.038)	10.471 (741)

[0042] Die in Tabelle 7 angegebenen Ergebnisse zeigen, dass eine Paste mit niedriger relativer Viskosität mit akzeptablen physikalischen Eigenschaften mit einer 82%-igen Füllstoffbeladung mit nur 2% Dispersionsmittel der Formel 4 auf der Basis einer Verbindung 1c hergestellt werden kann. Im Gegensatz dazu können Pasten, die kein Dispersionsmittel einschließen, nicht mit einer Füllstoffbeladung von über 77% hergestellt werden. Siehe Kontrollprobe 1 in Tabelle 6.

Restaurativer Dentalverbundstoff mit Fluorcopolymer

[0043] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine wirksame Menge eines bekannten Fluorcopolymermaterials, wie das in Yamabe et al. US-Patent Nr. 4,345,057 offenbarte, zum Harz/Füllstoffgemisch zugegeben, um einen erfindungsgemäßen restaurativen Dentalverbundstoff zur Verfügung zu stellen, der verbesserte Verschleißigenschaften aufweist, wenn er im Mund verwendet wird. Das im Yamabe et al. Patent beschriebene und als ein Additiv für das dentale Restaurationsmittel der vorliegenden Erfindung zu verwendende Material ist ein Fluorcopolymer eines Fluorolefins, eines Cyclohexylvinylethers, eines Alkylvinylethers und eines Hydroxyalkylvinylethers. Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfasst das Fluorcopolymeradditiv die vorstehenden vier Komponenten in Verhältnissen von etwa 40 bis 60 Mol-% Fluorolefineinheiten, etwa 5 bis 45 Mol-% Cyclohexylvinylethereinheiten, etwa 5 bis 45 Mol-% Alkylvi-

nylethereinheiten und etwa 3 bis 15 Mol-% Hydroxyalkylvinylethereinheiten. Vorzugsweise umfasst das Fluorcopolymeradditiv die vorstehenden vier Komponenten in Verhältnissen von etwa 45 bis 55 Mol-% Fluorolefin-einheiten, etwa 10 bis 30 Mol-% Cyclohexylvinylethereinheiten, etwa 10 bis 35 Mol-% Alkylvinylethereinheiten und etwa 5 bis 13 Mol-% Hydroxyalkylvinylethereinheiten. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das Fluorcopolymer etwa 10 Gew.-% oder weniger der Verbundstoffpaste, und stärker bevorzugt weniger als 1 Gew.-%.

[0044] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Fluorcopolymer ist in (Meth)acrylatharzen, insbesondere Dimethacrylatharzen, löslich, beeinflusst das Härten der Paste in keiner schädlichen Weise und beeinflusst die physikalischen und ästhetischen Eigenschaften des nach dem Härten erhaltenen Verbundstoffes nicht negativ. Die folgenden Beispiele veranschaulichen diesen Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung weiterhin.

Beispiel 4

[0045] Vier Proben (Testproben 19 bis 22), die ein Fluorcopolymer im Verbundstoffharz der vorliegenden Erfindung einschließen, wurden gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt. Ein in der vorstehenden Tabelle 1 beschriebenes Methacrylatharz wurde in einen Planetenmischer eingebracht und auf 50°C thermostatisiert. Ein Fluorcopolymer LF-200 (geliefert von Zeneca Resins Co., Wilmington, MA) wurde zum Harz zugegeben. Ein geeignetes alternatives Fluorcopolymer ist X-910LM (ebenfalls erhältlich von Zeneca Resins). Anfänglich wird das Fluorcopolymer als eine 60%-ige Lösung in Xylol zugeführt, aber das Xylol wird im Vakuum bei 80°C und 0,1 Torr verdampft. Das in den Testproben 19 bis 22 verwendete Harzgemisch enthielt das eingeeingte Fluorcopolymer in einer Menge von 3,6 Gew.-% und das Harz aus Tabelle 1 in einer Menge von 96,4 Gew.-%. Der Mischer wurde für etwa 5 Minuten gestartet, um die Harzphase zu mischen, und dann wurde der Füllstoff, der die in der vorstehenden Tabelle 2 aufgeführten physikalisch beigemischten Komponenten enthielt, langsam über einen Zeitraum von 3 bis 5 Stunden bis zu einer Füllstoffbeladung von 77 Gew.-% zugegeben. Das Mischen wurde eine weitere Stunde fortgesetzt, und die erhaltene Paste wurde unter verringertem Sauerstoffdruck entgast. Tabelle 8 zeigt detailliert die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Testprobepasten 19 bis 22 sowie die Eigenschaften der Kontrollprobe 1. Alle Messungen wurden unter Verwendung von Standard ISO Verfahren durchgeführt, außer es ist anderes angegeben, und die Standardabweichungen sind in runden Klammern angegeben.

Tabelle 8. Physikalische Eigenschaften von Verbundstoffen

	Kontroll- probe 1	Testprobe 19	Testprobe 20	Testprobe 21	Testprobe 22
Gew.-% Fluorcopolymer ¹	0	0,28	0,55	0,83	1,00
Gew.-% Füllstoffbeladung	77,0	77,0	77,0	77,0	77,0
Tiefe der Härtung (mm) ² bei 600 mw/cm ² (4 mm Durchmesser)	4,7 (0,1)	4,49 (0,02)	4,12 (0,01)	4,26 (0,20)	4,60 (0,0)
Lichtdurchlässigkeit (1 mm)	25,2	25,6	23,6	23,4	22,1
Rockwellhärte (15T) ²	79,7 (0,6)	82,4 (0,13)	82,0 (0,1)	82,6 (0,3)	81,2 (0,5)
Druckfestigkeit (MPa)	379 (20)	383 (35)	392 (27)	384 (37)	311 (25)
Biegefestigkeit (MPa)	137 (23)	132 (17)	139 (16)	126 (9)	121 (12)
Biegemodul (MPa)	10.192 (599)	10.828 (954)	10.800 (950)	10.800 (900)	11.070 (541)
Penetrometer (mm) ³ 0g (Nadel, 1 mm)	4,2 (0,1)	3,7 (0,2)	5,7 (0,2)	4,0 (0,3)	3,3 (0,2)
Penetrometer (mm) ³ 0g (Flachkopf, 1mm)	2,8 (0,2)	3,3 (0,3)	1,6 (0,1)	1,5 (0,3)	1,2 (0,1)
3-Körper Verschleißrate (cc/Zyklus) ⁴	9,1 x 10 ⁻⁹		1,2 x 10 ⁻⁸	3,5 x 10 ⁻⁹	3,95 x 10 ⁻⁹
Anzahl der durchlaufenen Zyklen	2,0 x 10 ⁵		1,2 x 10 ⁵	3,0 x 10 ⁵	1,8 x 10 ⁵

¹ Lumiflon LF-200, Zeneca Resins, Wilmington, MA

² Mittelwert aus 3 Messungen an der Oberfläche einer zylindrischen Probe mit 10 mm Durchmesser und 4 mm Höhe. Die Proben wurden 40 Sekunden mit Licht gehärtet und vor der Messung 24 Stunden bei 37°C in Wasser gelagert.

³ Verwendet wurde ein Präzisionspenetrometer (GCA Corp., Chicago, IL) mit einer 1 mm Nadel oder einem 1 mm Flachkopf ohne zusätzliches Gewicht (0 g). Die Paste wurde in eine Form mit 10 mm Durchmesser und 8 mm Höhe gegeben. Der Mittelwert von 3 Messungen ist angegeben.

⁴ Der Verschleißtest wurde im 3-Körper Verschleißmodus unter Verwendung einer speziellen Vorrichtung durchgeführt. Eine Scheibe des gehärteten Verbundstoffs mit 26 mm Durchmesser und 1,0 mm Dicke wurde in einer Schale gegen das flache Ende eines Glaskeramikstabes mit 13 mm Durchmesser (Macor, Dow Corning Corp., Corning, NY) mit einer Zahnschmelz äquivalenten Härte gerieben. Die Schale wurde mit 10 g Polyethylmethacrylatkügelchen (Ionac 26F, Sybron Chemicals Corp., Birmingham, NJ), die in einem Verhältnis von 1:1 in Wasser suspendiert waren, beschickt, um den Nahrungsbolus zu simulieren. Die Verbundstoffscheibe wurde mit etwa 2 Hz rotiert, während der Stab mit der Scheibenoberfläche in einer Auf-und-Ab-Bewegung von 0,33 Hz unter Verwendung einer vertikal angebrachten Nockenwelle in Kontakt kam. Der maximale Anpressdruck betrug 35 MPa. Die Aufschlammung der Kügelchen wurde alle 10 kZyklen gewechselt, und das Gewicht der Scheibe wurde alle 30 kZyklen gemessen.

[0046] Die in Tabelle 8 dargestellten Eigenschaften zeigen, dass die Zugabe eines löslichen Fluorcopolymer mit einer Gesamtkonzentration von weniger als 1 Gew.-% des Harz/Füllstoff-Gemisches den Verschleiß des Verbundstoffes verringert und insbesondere die Verschleißrate in einem Dreikörper-Verschleißtest auf weniger als die Hälfte des Wertes für den Verbundstoff ohne die Zugabe verringert. Weiterhin werden die physikalischen und ästhetischen Eigenschaften des Verbundstoffes nicht wesentlich beeinflusst. Die Lichtdurchlässigkeit, die Tiefe der Härtung und die Biegefestigkeit und der Biegemodul des erhaltenen Verbundstoffes blieben etwa gleich denjenigen des Verbundstoffes, der das Fluorcopolymeradditiv nicht enthielt (Kontrollprobe 1).

Restaurativer Dentalverbundstoff mit rheologischem Modifikator Dispersionsmittel und Fluorcopolymeradditiv

[0047] Die Zugabe einer Kombination aus den beschriebenen Additiven stellt einen restaurativen Dentalverbundstoff zur Verfügung, deren Eigenschaften denjenigen eines Verbundstoffes ohne derartige Additive überlegen ist. Acht Testproben wurden gemäß den vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt. In den Testproben 23 und 24 (die nicht in Übereinstimmung mit der Erfindung sind) ist das Harz/Füllstoff-Gemisch mit einem rheologischen Modifikator der Formel 1 und einem Dispersionsmittel der Formel 3 kombiniert. In den Testproben 25 bis 27 ist das Harz/Füllstoff-Gemisch mit verschiedenen Mengen eines rheologischen Modifikators der Formel 1 und verschiedenen Mengen eines Dispersionsmittel der Formel 4 auf der Basis von Verbindung 1c kombiniert. In den Testproben 28 bis 30 wird auch ein Fluorcopolymer zu einer der vorstehenden Kombinationen zugegeben. Tabelle 9 zeigt detailliert die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Probepasten.

Tabelle 9. Eigenschaften von Pasten mit einer Kombination von Additiven

	Kontroll- probe 1	Test- probe 23	Test- probe 24	Test- probe 25	Test- probe 26	Test- probe 27	Test- probe 28	Test- probe 29	Test- probe 30
Gew.-% Rheologischer Modifikator der Formel 1	0	0.5	0.45	0.3	0.3	0.5	0.5	0.3	0.2
Gew.-% Dispersionsmittel der Formel 3	0	2.0	1.45	0	0	0	0	0	2.0
Gew.-% Dispersionsmittel der Formel 4 der Verbindung 1c	0	0	0	3.00	1.50	2.0	2.0	2.0	0
Gew.-% Fluorocopolymer	0	0	0	0	0	0	0.40	0.72	0.72
Gew.-% Füllstoffbeladung	77	80	80	82	80	80	80	80	80
Tiefe der Härtung (mm) bei 600 mw/cm ² ; (4 mm Durchmesser)	4.7 (0.1)	4.2 (0.1)	4.68 (0.04)	4.29 (0.10)	4.1 (0.1)	4.1 (0.0)	3.8 (0.1)	4.1 (0.0)	3.8 (0.1)
Rockwellhärte (15T)	79.7 (0.6)	81.3 (0.19)	80.7	83.1 (0.3)	83.2 (0.2)	83.2 (0.13)	81.9 (0.16)	81.6 (0.3)	81.0 (0.5)
Druckfestigkeit (MPa)	379 (20)	302 (21)	317 (27)	285 (34)	343 (33)	285 (16)	310 (22)	338 (18)	297 (26)
Biegefestigkeit (MPa)	137 (23)	98 (11)	120 (11)	121 (14)	110 (15)	108 (9)	117 (9)	122 (4)	117 (15)

	Kontroll- probe 1	Test- probe 23	Test- probe 24	Test- probe 25	Test- probe 26	Test- probe 27	Test- probe 28	Test- probe 29	Test- probe 30
Biegemodul (MPa)	10,192 (599)	9,979 (644)	9,660 (708)	11,080 (619)	11,693 (664)	10,763 (898)	10,599 (480)	11,392 (639)	9,763 (1,170)
% Volumenschwund	3.14 (0.03)		1.54 (0.17)	1.75 (0.04)	1.58 (0.48)	1.53 (0.26)	0.86 (0.33)	1.74 (0.16)	1.77 (0)
G' bei 10 ksec (kPa)	100		4,800	1,440	1,440	3,390	3,880	1,710	
Normalkraft (g)	40		700	565	850	1,315	1,306	1,150	
Penetrometer (mm), 150g (Nadel, 1 mm)	>8.0	4.7 (0.1)	5.1 (0.1)	4.8 (0.2)	7.4 (0.2)	4.45 (0.2)	3.4 (0.1)	4.5 (0.1)	5.0 (0.1)
3-Körper Verschleißrate (cc/Zyklus) ⁵	9.1x10 ⁻⁹				1.05 x10 ⁻⁹	4.09 x10 ⁻⁹	1.10 x10 ⁻⁹	4.50 x10 ⁻⁹	4.09 x10 ⁻⁹
Anzahl der durchlaufenen Zyklen	2.0x10 ⁵				2.0x10 ⁵	3.0 x10 ⁵	2.42 x10 ⁵	3.0x10 ⁵	3.0x10 ⁵

[0048] Die verschiedenen Zusammensetzungen wurden getestet, um die Menge jedes Additivs, die zur Optimierung von Kondensierbarkeit, Schrumpfung, Verschleiß und physikalischen Eigenschaften erforderlich ist,

zu bestimmen. Es wurde festgestellt, dass eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen dem rheologischen Modifikator und dem Fluorcopolymer besteht, da beide Additive die thixotropen Eigenschaften der Zusammensetzung beeinflussen. Zum Beispiel verdickt der rheologische Modifikator die Verbundstoffpaste, während das Dispersionsmittel die Paste dünner macht. Die Wechselwirkung zwischen dem rheologischen Modifikator und dem Dispersionsmittel stellt ein Verbundstoffmaterial mit verbesserter Handhabbarkeit zur Verfügung. Während diese verschiedenen Additive im einzelnen eine widersprüchliche Wirkung zu haben scheinen, ist die Summenwirkung ein überlegenes Material eines Dentalverbundstoffes mit verbesserter Handhabbarkeit. Daher sind die verschiedenen Eigenschaften einer Verbundstoffpaste insgesamt optimiert, wenn alle drei Additive im Harz/Füllstoff-Gemisch kombiniert sind. Wie in Tabelle 9 dargestellt, stellten die Testproben 27 und 28 mit den in den angegebenen Mengen vorhandenen Additiven insgesamt die besten Eigenschaften zur Verfügung.

[0049] In einer ihrer meisten bevorzugten Formen umfasst der Dentalverbundstoff der vorliegenden Erfindung etwa 80 Gew.-% Füllstoff, wie in Tabelle 2 beschrieben, etwa 0,2 bis etwa 0,3 Gew.-% eines rheologischen Modifikators der Formel 1, etwa 2 Gew.-% eines Dispersionsmittels der Formel 3 oder eines Dispersionsmittels der Formel 4 auf der Basis von Verbindung 1c, etwa 0,72 Gew.-% eines Fluorcopolymers und das in Tabelle 1 beschriebene Harz als Rest. Es wird angenommen, dass diese Zubereitung eine Schichtdickengrenze von etwa 4 mm aufweist. Wenn größere Schichtdicken bis zu 5 mm oder mehr erwünscht sind, ist es vorteilhaft, eine Zubereitung zu verwenden, welche die Fluorcopolymerkomponente nicht einschließt, obwohl auf die verbesserte Verschleißbeständigkeit, die das Fluorcopolymer zur Verfügung stellt, verzichtet wird. In allen anderen Gesichtspunkten würde die vorstehende bevorzugte Zubereitung gleich bleiben.

[0050] Die zum Harz/Füllstoff-Gemisch zuzugebende Menge an rheologischem Modifikator, Dispersionsmittel und/oder Fluorcopolymer wird auf der Basis der für das Harz und den Füllstoff verwendeten jeweiligen Zusammensetzungen variieren.

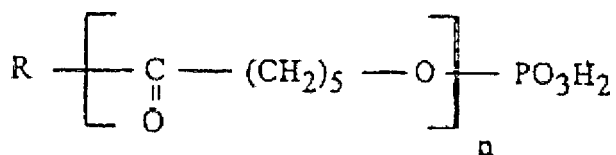
Patentansprüche

1. Restaurative Dentalzusammensetzung, umfassend einen Füllstoff, ein polymerisierbares Acrylmonomer und ein Dispersionsmittel vom Phosphorsäureester-Typ, wobei das Dispersionsmittel ein mit Polycaprolacton modifiziertes (Meth)acrylatmonophosphat ist.

2. Restaurative Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Dispersionsmittel vom Phosphorsäureester-Typ einen Etherrest einschließt.

3. Restaurative Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Dispersionsmittel vom Phosphorsäureester-Typ keinen Etherrest einschließt.

4. Restaurative Dentalzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Dispersionsmittel ein Phosphorsäureester gemäß der Formel



ist, wobei R ein mit einem (Meth)acrylatrest funktionalisierter Rest ist.

5. Restaurative Dentalzusammensetzung nach Anspruch 4, wobei R ein Rest ist, ausgewählt aus Oxyethylmethacryloyl-, Oxyethylacryloyl-, Polyoxypropylmethacryloyl-, Glyceryldimethacryloyl- und Dipentaerythritolpentaacryloyl-.

6. Restaurative Dentalzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die restaurative Dentalzusammensetzung etwa 5 Gew.-% oder weniger des Dispersionsmittels vom Phosphorsäureester-Typ umfasst.

7. Restaurative Dentalzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Dispersionsmittel in dem Bereich von etwa 0,5 bis etwa 3,5 Gew.-% der restaurativen Dentalzusammensetzung vorhanden ist.

8. Restaurative Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, ferner umfassend einen rheologischen Modifikator in einer Menge, die wirksam ist, den Volumenschwund des dentalen Restaurationsmit-

tels während dessen Polymerisation zu verringern.

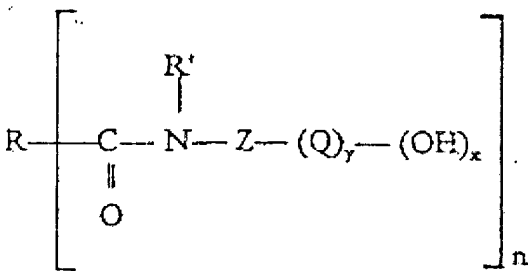
9. Restaurative Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei die Menge an rheologischem Modifikator wirksam ist, den Volumenschwund des dentalen Restaurationsmittels um mindestens 50%, bezogen auf dieselbe Zusammensetzung ohne den rheologischen Modifikator, zu verringern.

10. Restaurative Zusammensetzung nach Anspruch 8 oder Anspruch 9, wobei der Volumenschwund des dentalen Restaurationsmittels während dessen Polymerisation weniger als 2% beträgt.

11. Restaurative Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei die Menge an rheologischem Modifikator wirksam ist, die Kondensierbarkeit des dentalen Restaurationsmittels, bezogen auf dieselbe Zusammensetzung ohne den rheologischen Modifikator, zu steigern.

12. Restaurative Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei der rheologische Modifikator in dem Bereich von etwa 0,1 bis etwa 1,5 Gew.-% vorhanden ist.

13. Restaurative Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 13, wobei der rheologische Modifikator ein Hydroxy-funktionalisiertes Polycarbonsäureamid der Formel



ist, wobei die Symbole die folgenden Bedeutungen haben:

R = aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 60 Kohlenstoffatomen, oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder aliphatische oder aliphatisch/aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 150 Kohlenstoffatomen, die durch 2, 4, 6 oder 8 Carboxamidgruppen unterbrochen sind, oder aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 4 bis 150 Kohlenstoffatomen, die durch 2 bis 75 -O- (Sauerstoff)-Gruppen unterbrochen sind;

R' = H oder C₁-C₄-Alkyl oder -Z'-(Q)_y-(OH)_x;

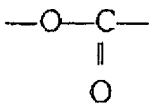
x = 1 bis 3;

y = 0 oder 1;

Z = ein Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

Z' = ein Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, der gleich wie oder verschieden von Z ist;

Q = ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 200 Kohlenstoffatomen, der über -O- oder



an Z oder Z' gebunden ist und der durch null bis 99 Sauerstoffatome und/oder Carbonsäureestergruppen unterbrochen ist; und

n = 2 bis 3.

14. Restaurative Zusammensetzung nach Anspruch 13, wobei der rheologische Modifikator in dem Bereich von etwa 0,1 bis etwa 0,7 Gew.-% vorhanden ist.

15. Restaurative Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, wobei der rheologische Modifikator das Reaktionsprodukt von:

(a) etwa 15 bis 75 Gewichtsteilen einer oder mehrerer flüssigen polyalkoxylierten Stickstoff-enthaltenden Verbindungen, die mehr als eine Hydroxylgruppe enthalten und die auch einen aliphatischen Seitenrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen enthalten, ausgewählt aus tertiären Aminen und Amiden von sekundären Aminen;

(b) etwa 8 bis 90 Gewichtsteilen einer oder mehrerer Polycarbonsäuren; und

(c) etwa 0,5 bis 20 Gewichtsteilen einer oder mehrerer flüssigen Diamine mit einem Molekulargewicht von etwa 2000 oder weniger,

ist, wobei die Reaktion fortgesetzt wird, bis die Säurezahl in dem Bereich von 5 bis 14 ist und die Aminzahl in dem Bereich von 42 bis 84 ist.

16. Restaurative Dentalzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, ferner umfassend ein Fluorcopolymer.

17. Restaurative Dentalzusammensetzung nach Anspruch 16, wobei das Fluorcopolymer in einem (Meth)acrylatharz löslich ist.

18. Restaurative Dentalzusammensetzung nach Anspruch 16 oder Anspruch 17, wobei das Fluorcopolymer ein Fluorcopolymer eines Fluorolefins, eines Cyclohexylvinylethers, eines Alkylvinylethers und eines Hydroxyalkylvinylethers ist.

19. Restaurative Dentalzusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei das Fluorcopolymer etwa 40 bis 60 Mol-% Fluorolefineinheiten, etwa 5 bis 45 Mol-% Cyclohexylvinylethereinheiten, etwa 5 bis 45 Mol-% Alkylvinylethereinheiten und etwa 3 bis 15 Mol-% Hydroxyalkylvinylethereinheiten umfasst.

20. Restaurative Dentalzusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 19, wobei das Fluorcopolymer etwa 45 bis 55 Mol-% Fluorolefineinheiten, etwa 10 bis 30 Mol-% Cyclohexylvinylethereinheiten, etwa 10 bis 35 Mol-% Alkylvinylethereinheiten und etwa 5 bis 13 Mol-% Hydroxyalkylvinylethereinheiten umfasst.

21. Restaurative Dentalzusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 20, wobei die restaurative Dentalzusammensetzung etwa 10 Gew.-% oder weniger des Fluorcopolymeren umfasst.

22. Restaurative Dentalzusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 21, wobei die restaurative Dentalzusammensetzung etwa 1 Gew.-% oder weniger des Fluorcopolymeren umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen