



(10) **DE 10 2009 005 480 B4** 2019.03.21

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 005 480.4**

(22) Anmeldetag: **21.01.2009**

(43) Offenlegungstag: **14.01.2010**

(45) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: **21.03.2019**

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

**C08F 30/02 (2006.01)**

**C08L 43/02 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

**2008-177989 08.07.2008 JP**

(73) Patentinhaber:

**Kabushiki Kaisha Shofu, Kyoto-shi, Kyoto, JP**

(74) Vertreter:

**Eisenführ Speiser Patentanwälte Rechtsanwälte  
PartGmbB, 80335 München, DE**

(72) Erfinder:

**Kohro, Yoshiaki, Kyoto, JP; Tanaka, Hisaki,  
Kyoto, JP; Torii, Keisuke, Kyoto, JP; Nakatsuka,  
Toshiyuki, Kyoto, JP; Deguchi, Mikito, Kyoto-shi,  
Kyoto, JP**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>DE</b>	<b>11 2006 001 049</b>	<b>T5</b>
<b>US</b>	<b>2004 / 0 077 746</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2007 / 0 203 257</b>	<b>A1</b>
<b>WO</b>	<b>2007/ 140 440</b>	<b>A2</b>
<b>JP</b>	<b>2 865 794</b>	<b>B2</b>

(54) Bezeichnung: **Selbstklebender Zwei-Pasten-Typ-Gemischharzzahnzement**

(57) Hauptanspruch: Selbstklebender Zwei-Pasten-Typ-Gemischharzzahnzement, der aus einer ersten Paste und einer zweiten Paste besteht, die eine effektive Scherbindungsfestigkeit oder Zugbindungsfestigkeit sowohl für Zähne als auch für Zahnporzellan, Zirkonoxid, Gemischharze und Goldlegierungen aufweist,

wobei die erste Paste, basierend auf der Gesamtmenge des Gemischharzzahnzements, umfasst:

(a) 8,0-22,5 Gew.-% eines radikal-polymerisierbaren Monomers,

(d) 27,45-40,0 Gew.-% eines Füllstoffes, und

(e)-(1) 0,025-2,0 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes oder eines Erdalkalimetallsalzes der Barbitursäure und/oder 0,025-0,5 Gew.-% eines aromatischen sekundären oder tertiären Amins, und wobei die zweite Paste, basierend auf der Gesamtmenge des Gemischharzzahnzements, umfasst:

(a) 5,0-22,5 Gew.-% eines Radikalpolymerisations-Monomers,

(b) 0,05-3,0 Gew.-% eines polymerisierbaren Monomers, das eine Phosphonsäuregruppe und/oder eine Phosphorsäureestergruppe aufweist,

(c) 0,05-3,0 Gew.-% eines polymerisierbaren Monomers, das eine zweibasige Säurecarboxylgruppe aufweist,

(d) 27,3-40,0 Gew.-% eines Füllstoffes, und

(e)-(2) 0,1-1,0 Gew.-% eines chemischen Polymerisationsinitiators und/oder eines Photopolymerisationsinitiators; wobei beide Pasten wasserfrei sind, und wobei die Komponente (b), ein polymerisierbares Monomer mit einer Phosphonsäuregruppe und/oder einer Phosphorsäurees-

tergruppe, ein Monomer mit einer Phosphonsäuregruppe ist, das durch die folgende allgemeine Formel [I] repräsentiert ...

## Beschreibung

**[0001]** Diese Anmeldung basiert auf der in Japan eingereichten Anmeldung Nr. 2008-177989, deren Inhalt hiermit durch Literaturhinweis eingefügt ist.

### GEBIET DER ERFINDUNG

**[0002]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen selbstklebenden Harzzement. Die vorliegende Erfindung bezieht sich genauer auf einen Harzzement, der mit einem Haftvermögen an jedem von verschiedenen Füge­teilen versehen ist, wenn eine zahnprothetische Restaura­tionszusammensetzung, die Keramik, Gemischharze oder metallische Materialien enthält, an eine Basis wie etwa ein biologisches Hartgewebe, insbesondere Zahnschmelz oder Dentin natürlicher Zähne, ohne Vorbehandlung mit einem Haftvermittler für Zähne, Porzellan, Keramik oder metallische Materialien, der herkömmlich verwendet wird, geklebt wird. Die vorliegende Erfindung bezieht sich darüber hinaus auf einen selbstklebenden Harzzement des Gemischttyps, der eine Harzzementpaste mit ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften umfasst.

### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0003]** Ein Zahnzement, der im Allgemeinen auf dem Dentalgebiet verwendet wird, wird in einen Gemischttyp und einen Poly(methylmethacrylat)-Typ (PMMA-Typ) kategorisiert, die vorliegende Erfindung ist jedoch auf den Gemischttyp mit ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften des eigentlichen Harzzements beschränkt. In den letzten Jahren wird der Harzzement stark benötigt als ein Klebstoff für eine zahnprothetische Restaura­tionszusammensetzung, die ästhetische Eigenschaften besitzt, wobei die Zusammensetzung einen Füllstoff enthält, der aus einem organischen, anorganischen und/oder organisch-anorganischen Gemischmaterial und einem polymerisierbaren Monomer oder Oligomer besteht. Bei der Restaura­tionszusammensetzung ist ein Füllungsgrad des Füllstoffs näherungsweise nicht kleiner als 50 Gew.-%, um eine hohe Materialfestigkeit zu erreichen. Um den Harzzement selbst an einem Abschnitt, den kein Licht erreicht, zu polymerisieren und zu härten, wurde hauptsächlich ein Doppelhärtungstyp-Harzzement verwendet, der zusätzlich zur Funktion der Photopolymerisation die Funktion der chemischen Polymerisation aufweist.

**[0004]** Zum Restaurieren von Zähnen, die infolge von Zahnkaries oder dergleichen eine verhältnismäßig starke Schädigung erlitten haben, wird im Allgemeinen eine Prozedur verwendet, bei der eine Krone, eine Brücke, eine Zahnfüllung, eine Zahnauf­lage und dergleichen, die aus Keramik, Gemischharzen oder metallischen Materialien hergestellt ist, mit dem Harzzement auf den beschädigten Abschnitt geklebt wird. In diesem Fall wird ein Vorbehandlungsmittel, ein so genannter Haftvermittler, verwendet, um das Haftvermögen des Harzzements an einem Zahnhartgewebe zu verbessern. Ein ausreichendes Haftvermögen und eine Materialfestigkeit werden für einen derartigen Harzzement gefordert. Andernfalls kann nicht nur die Zahnrestaura­tionszusammensetzung während einer langen Verwendungsperiode bei einer anspruchsvollen oralen Umgebung herausfallen, sondern es kann außerdem an einer Grenzfläche zwischen dem Harzzement und den Zähnen ein Spalt erzeugt werden und Bakterien können dort eindringen und das Zahnmark nachteilig beeinflussen.

**[0005]** Das Zahnhartgewebe besteht aus Zahnschmelz und Dentin und ein Anhaften des Harzzements an beiden ist klinisch erforderlich. Herkömmlich wurde der Haftvermittler zum Vorbehandeln einer Zahnoberfläche vor der Aufbringung des Harzzements verwendet, um das Haftvermögen zu verbessern. Dadurch entmineralisiert der Haftvermittler die Zahnoberfläche, um sie aufzurauen, und ermöglicht die Infiltration des Harzzements in eine feinraue Oberfläche. Ein Klebemechanismus, bei dem anschließend der Harzzement durch chemische Polymerisation oder Photopolymerisation gehärtet wird, wird betrachtet.

**[0006]** Andererseits wurde als herkömmlicher Harzzement ein Pulver-Flüssigkeits-Typ verwendet, jedoch wurde ein Harzzement, der durch Mischen von zwei vorgefertigten pastenförmigen Zusammensetzungen verwendet wird, stark gefordert, um eine mühsame Prozedur zum Mischen des Pulvers und der Flüssigkeit zu vermeiden. Dadurch verringert die Prozedur des Mischens der Pasten eine Mischungsdauer und einen Unterschied zwischen Personen im Vergleich mit der Prozedur zum Mischen des Pulvers und der Flüssigkeit und ist deswegen ein bevorzugter Typ für Klinikärzte. Darüber hinaus ist zusätzlich zu der Photopolymerisation die Polymerisations-Härtfunktion durch chemische Polymerisation, d. h. die Härtfunktion durch Doppelhärtungs-Polymerisation für den derartigen Harzzement erforderlich, so dass er für eine stark lichtdurchlässige prothetische Restaura­tionszusammensetzung, wie etwa Zahnporzellan, zusätzlich zu einer schwach lichtdurchlässigen prothetischen Restaura­tionszusammensetzung, wie etwa eine Zahnlegierung, verwendet werden kann.

**[0007]** Vor dem Verkleben mit dem Harzzement sollte jedoch jedes Füge­teil von Zäh­nen, Keramik, Gemisch­harzen und metallischen Materialien im Voraus mit einem besonderen Haftvermittler für jedes der ver­schieden­en Füge­teile behan­delt werden. Klinisch ist eine einfache Kle­beprozedur erwünscht, bei der für diese ver­schieden­en Füge­teile keine Haftvermittler­be­handlung erforderlich ist.

**[0008]** Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 2006-512466A offenbart einen selbstklebenden Harzzement, der keinen Haftvermittler benötigt und ein polymerisierbares Gemischmaterial ist, das wenigstens ein multifunktionales Monomer, das eine Säure in einem Konzentrationsbereich von etwa 10-85 Gew.-%, einen nicht reaktiven Füllstoff in einem Konzentrationsbereich von etwa 1-80 Gew.-%, ein Polymerisationssystem in einem Konzentrationsbereich von etwa 1,5-25 Gew.-% und Wasser in einem Konzentrationsbereich von etwa 0,1-25 Gew.-% enthält. Da die Zusammensetzung jedoch ein einziges Säuremonomer verwendet, kann sowohl für Zahnschmelz mit einem hohen Anteil von anorganischen Komponenten als auch für Dentin mit einem hohen Anteil von organischen Komponenten und Wasser kein ausreichendes Haftvermögen erreicht werden.

**[0009]** Die europäische Patentveröffentlichung Nr. 1502569 A1 offenbart ein Verfahren zum Schaffen einer selbstklebenden Zwei-Pasten-Zahnzusammensetzung, die ein polymerisierbares Monomer mit einer Säuregruppe, ein polymerisierbares Monomer ohne Säuremonomer, einen Feinpartikelfüllstoff, ein Reduzierungsmittel und ein Oxidierungsmittel umfasst. Sie offenbart insbesondere, dass ein Verhältnis einer Paste mit einem höheren Gehalt des polymerisierbaren Monomers mit einer Säuregruppe und einer Paste mit einem geringeren Gehalt des Monomers mit einer Säuregruppe größer als 1:1 ist. Wenn das Verhältnis der Pasten geändert wird, wird eine Vorrichtung zum Zuführen der Paste schwierig.

**[0010]** Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 2000-53518A und die internationale Veröffentlichung Nr. WO 02/092021A1 offenbaren eine selbstklebende Zahnzementzusammensetzung, die aus einer Flüssigkeit und einem Pulver besteht, jedoch besitzt der Harzzement, der aus der Flüssigkeit und dem Pulver besteht, d. h. ein Harzzement des Pulver-Flüssigkeits-Typs, im Vergleich zu einem Harzzement des Paste-Paste-Typs eine schlechte Manipulierbarkeit beim Mischen.

**[0011]** Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 2005-65902A offenbart eine Zahnklebstoffzusammensetzung, die als eine Klebstoffhauptkomponente eine Carboxylsäureverbindung mit einer (Meth)acryloylgruppe und einer Carboxylgruppe, die an eine aromatische Gruppe gebunden sind, als ein polymerisierbares Monomer, das eine bestimmte Carboxylsäuregruppe enthält, umfasst. Das polymerisierbare Monomer mit einer Carboxylsäuregruppe kann jedoch kein ausreichendes klinisch annehmbares Anhaftungsvermögen für Zahnschmelz aufweisen.

**[0012]** Die internationale Patentanmeldung Nr. PCT/JP2006/301845 offenbart einen Harzzement, der ein Metallsalz der Barbitursäure, ein organisches Peroxid und ein Amin als Härtungsmittel umfasst. Bei diesem Harzzement ist es jedoch erforderlich, dass die Zähne mit einem besonderen Haftvermittler vorbehandelt werden.

**[0013]** Ein Verfahren zum Bereitstellen einer Zahnzusammensetzung umfassend das Bereitstellen einer selbstklebenden zweiteiligen Paste-Paste Zahnzusammensetzung wird in der US 2007/0203257 A1 beschrieben. Ebenso lehrt dieses Dokument das Mischen der zwei Pasten und das Aufbringen der gemischten Zusammensetzung auf ein dentales Substrat.

**[0014]** US 2004/0077746 A1 offenbart einen Dentalkleber, der ein Säure-Gruppen enthaltendes radikalisch polymerisierbares Monomer, ein nicht-azidisches radikalisch polymerisierbares Monomer, einen chemischen Polymerisationsinitiator und einen Füllstoff sowie 2,4-Diphenyl-4-methyl-1-penten enthält.

**[0015]** Polymerisierbare Zusammensetzungen mit für kommerzielle Anwendungen ausreichender Lagerstabilität werden in der WO 2007/140440 A2 beschrieben. Diese umfassen mindestens ein Salz eines Barbitursäure-Derivats und zusätzlich typischerweise mindestens eine nicht-azidische polymerisierbare Komponente. Ihre Mischung mit sauren Zusammensetzungen initiiert die Polymerisation.

**[0016]** Ein Zwei-Pasten-Typ dental Komposit-Harzzement mit hervorragender Verarbeitbarkeit und Lagerstabilität zum Verkleben von dentalen prothetischen Materialien auf eine Matrix eines harten Biomaterials von natürlichen Zähnen und dergleichen wird in der DE 11 2006 001 049 T5 offenbart.

**[0017]** Weiterer Stand der Technik ist aus JP 2865794 B2 bekannt.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0018]** Die vorliegende Erfindung erfolgte im Hinblick auf den gegenwärtigen Stand und es ist ihre Aufgabe, einen selbstklebenden Zahnharzzement zu schaffen, der ohne Vorbehandlung mit einem Haftvermittler ein klinisch annehmbares Haftvermögen für verschiedene Füge­teile besitzt, die unterschiedliche Eigenschaften besitzen, wie etwa Zähne, sowohl Zahnschmelz als auch Dentin, Keramik wie z. B. Zirkonoxid, Aluminiumoxid und dergleichen, Porzellan und metallische Materialien.

**[0019]** Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben eine Harzzementpaste, die keinen Haftvermittler benötigt, intensiv untersucht und im Ergebnis festgestellt, dass ein selbstklebender Zwei-Pasten-Typ-Gemischharzzahnzement gemäß Anspruch 1 die im Stand der Technik vorhandenen Probleme lösen kann und ein starkes Haftvermögen für ein biologisches Hartgewebe insbesondere eine Basis aus Zahnschmelz und Dentin, Keramik, Gemischharzen oder metallischen Materialien ohne Vorbehandlung mit einem Haftvermittler erzeugen kann, was zur vorliegenden Erfindung geführt hat. Das heißt, es wurde festgestellt, dass ein polymerisierbares Monomer mit einer Säuregruppe zur Unterstützung der Anhaftung, das als Klebstoffmonomer bezeichnet wird, in dem Fall, in dem ein polymerisierbares Monomer mit einer funktionalen Gruppe aus Phosphonsäure und Phosphorsäureester und ein polymerisierbares Monomer mit einer zweibasigen Säurecarboxylgruppe in Kombination enthalten sind, eine bessere Anhaftung, d. h. einen Synergie-Effekt besitzt im Vergleich zu dem Fall, in dem jedes von ihnen einzeln enthalten ist, was zur vorliegenden Erfindung geführt hat.

**[0020]** Die vorliegende Erfindung schafft Folgendes:

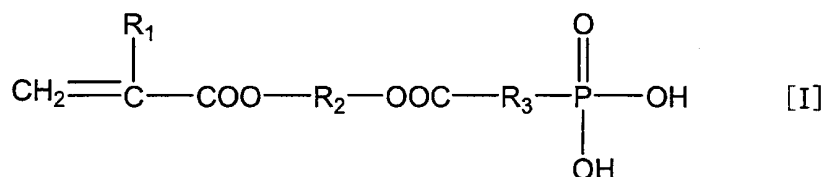
(1) Selbstklebender Zwei-Pasten-Typ-Gemischharzzahnzement, der aus einer ersten Paste und einer zweiten Paste besteht, die eine effektive Scher­bindungs­festigkeit oder Zug­bindungs­festigkeit sowohl für Zähne als auch für Zahnporzellan, Zirkonoxid, Gemischharze und Goldlegierungen aufweist, wobei die erste Paste, basierend auf der Gesamtmenge des Gemischharzzahn­zements, umfasst:

- (a) 8,0-22,5 Gew.-% eines radikal-polymerisierbaren Monomers,
- (d) 27,45-40,0 Gew.-% eines Füllstoffes, und
- (e)-(1) 0,025-2,0 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes oder eines Erdalkalimetallsalzes der Barbitursäure und/oder 0,025-0,5 Gew.-% eines aromatischen sekundären oder tertiären Amins;

und wobei die zweite Paste, basierend auf der Gesamtmenge des Gemischharzzahn­zements, umfasst:

- (a) 5,0-22,5 Gew.-% eines Radikalpolymerisations-Monomers,
- (b) 0,05-3,0 Gew.-% eines polymerisierbaren Monomers, das eine Phosphonsäuregruppe und/oder eine Phosphorsäureestergruppe aufweist,
- (c) 0,05-3,0 Gew.-% eines polymerisierbaren Monomers, das eine zweibasige Säurecarboxylgruppe aufweist,
- (d) 27,3-40,0 Gew.-% eines Füllstoffes, und
- (e)-(2) 0,1-1,0 Gew.-% eines chemischen Polymerisationsinitiators und/oder eines Photopolymerisationsinitiators, wobei beide Pasten wasserfrei sind, und

(2) wobei die Komponente (b), ein polymerisierbares Monomer mit einer Phosphonsäuregruppe und/oder einer Phosphorsäureestergruppe, ein Monomer mit einer Phosphonsäuregruppe ist, das durch die folgende allgemeine Formel [I] repräsentiert wird:



wobei  $R_1$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist,  $R_2$  eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffatomanzahl von 5 bis 10 ist und  $R_3$  eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffatomanzahl von 1 bis 6 ist;

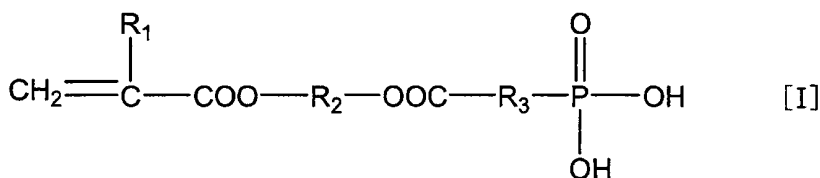
(3) selbstklebender Zwei-Pasten-Typ-Gemischharzzahnzement nach den oben erwähnten Punkten (1) und (2), der ferner eine Komponente (f), einen Haltbarkeitsstabilisator, umfasst.

**[0021]** Der selbstklebende Zwei-Pasten-Typ-Gemischharzzahnzement der vorliegenden Erfindung besitzt ein ausreichendes Haftvermögen für Zähne wie etwa Zahnschmelz, Dentin und dergleichen, Zahnkeramik, Gemischharze und metallische Materialien.

**[0022]** Als Komponente (a), ein radikal-polymerisierbares Monomer, die in dem selbstklebenden Zwei-Pasten-Typ-Gemischharzzahnzement der vorliegenden Erfindung (der im Folgenden als „Harzzement“ bezeichnet wird) verwendet wird, können alle radikal-polymerisierbaren Monomere, die keine Säuregruppe enthalten, verwendet werden, wobei Beispiele (Meth)acrylsäureesterderivate, Alkylenglycoldi(meth)acrylate, Alkyldi(meth)acrylate, Epoxydi(meth)acrylate, Bisphenol-A-alkyldi(meth)acrylate, Urethandi(meth)acrylate, Urethantri(meth)acrylate, Urethantetra(meth)acrylate, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylate mit einer Siliciumgruppe, (Meth)acrylate mit einer Gruppe -SH oder -S-S-, und Styrenderivate umfassen. Insbesondere umfassen die Beispiele Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Di-2-methacryloyloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethylendicarbamat, 2,2'-Bis[4-(3-(meth)acryloyloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]propan, Di(meth)acryloxyisophorondicarbamat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Glyceroldi(meth)acrylat und  $\gamma$ -Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan und dergleichen. Zu besonders geeigneten radikal-polymerisierbaren Monomeren gehören Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Hexamethylenglycoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandi(meth)acrylat, Di(meth)acryloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethyldiurethan, Di(meth)acryloxyisophorondiurethan, 2,2'-Bis[4-(3-(meth)acryloyloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]propan, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Glyceroldi(meth)acrylat und dergleichen. Von diesen sind Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Di-2-methacryloyloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethylendicarbamat, 2,2'-Bis[4-(3-(meth)acryloyloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]propan und 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat besonders geeignet. Diese radikal-polymerisierbaren Monomere können einzeln verwendet werden oder durch Mischen von zwei oder mehreren von ihnen.

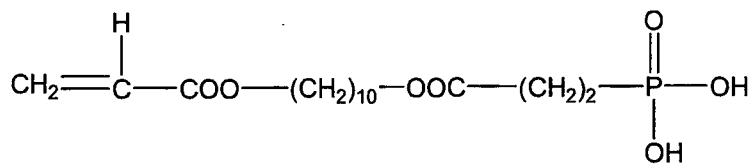
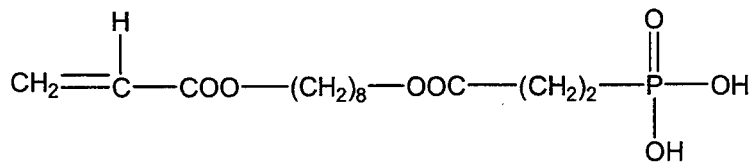
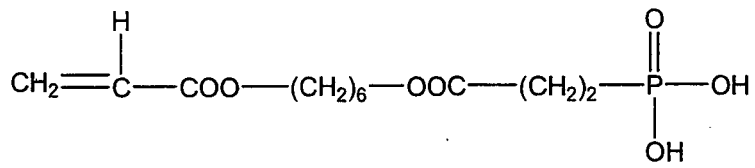
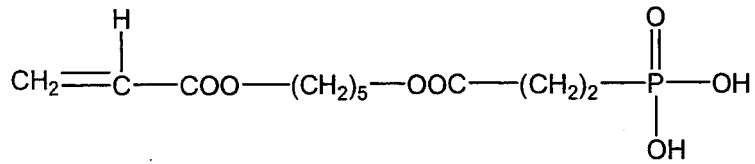
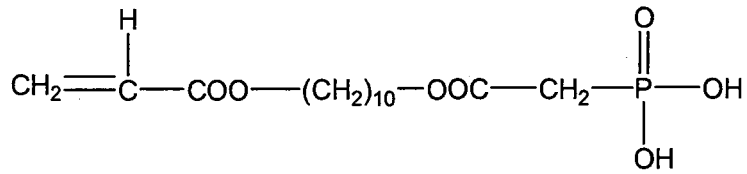
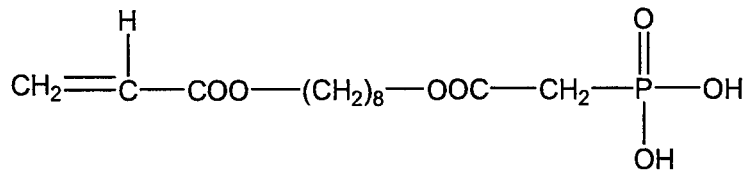
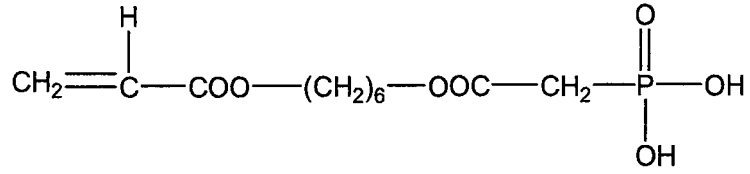
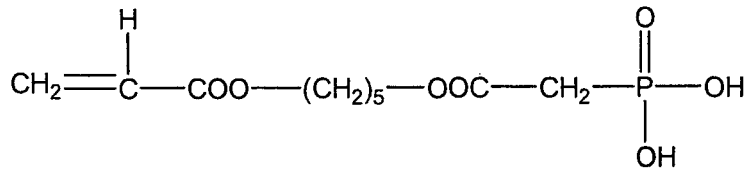
**[0023]** Ein Anteil der Komponente (a), das radikal-polymerisierbare Monomer, in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung beträgt erfindungsgemäß 13,0-45,0 Gew.-%, wobei der Wert vorzugsweise im Bereich 15,0-40,0 Gew.-% und stärker bevorzugt im Bereich 20,0-35,0 Gew.-% liegt, auf der Basis einer Gesamtmenge des Harzzements aus der Kombination von zwei Pasten. Wenn der Anteil kleiner als 13,0 Gew.-% ist, wird die Viskosität der Paste zu groß, wohingegen dann, wenn der Anteil größer als 45,0 Gew.-% ist, die Viskosität der Paste zu klein wird und die Pasteneigenschaft, die für eine Verwendung als Harzzement geeignet ist, nicht erreicht werden kann.

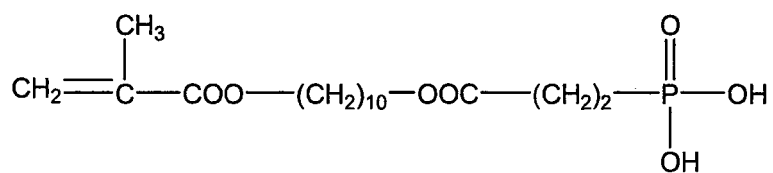
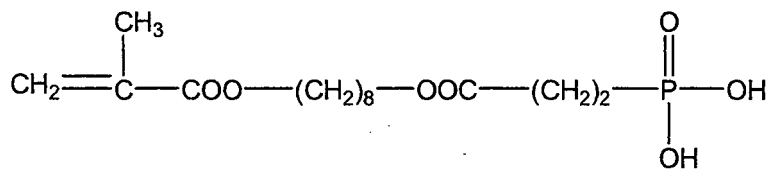
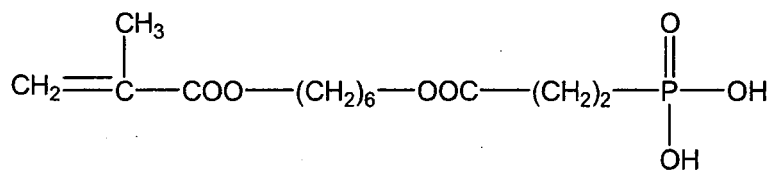
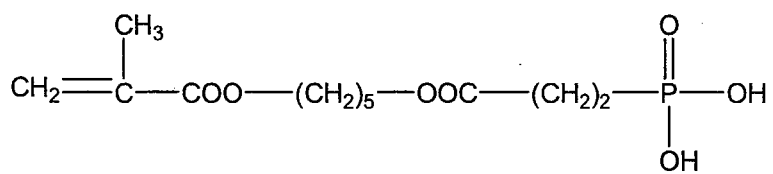
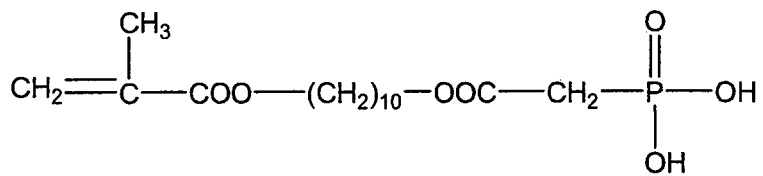
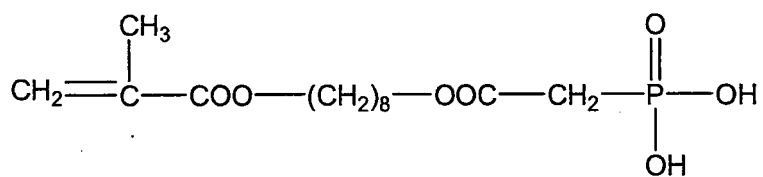
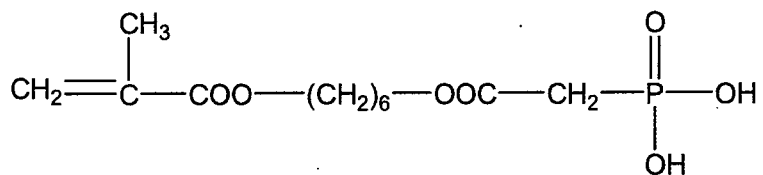
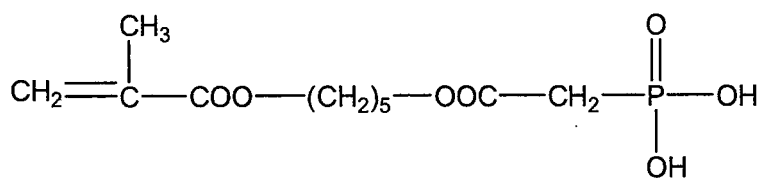
**[0024]** Komponente (b) ist ein polymerisierbares Monomer mit einer Phosphonsäuregruppe und/oder einer Phosphorsäureestergruppe, die bei dem Harzzement der vorliegenden Erfindung verwendet wird, das durch die allgemeine Formel [I] repräsentiert wird:



(wobei  $R_1$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist,  $R_2$  eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffatomanzahl von 5 bis 10 ist und  $R_3$  eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffatomanzahl von 1 bis 6 ist).

**[0025]** Als spezifische Verbindungen, die durch die obige allgemeine Formel [I] repräsentiert sind, werden folgende Verbindungen beispielhaft genannt.





**[0026]** Als Komponente (b), die in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist darüber hinaus zusätzlich zu der Verbindung [I] ebenfalls ein polymerisierbares Monomer mit einer Phosphorsäureestergruppe wie etwa 2-(Methacryloxy)ethylphosphat, Bis[2-(Methacryloxy)ethyl]phosphat und dergleichen wirkungsvoll.

**[0027]** Ein Anteil der Komponente (b), das polymerisierbare Monomer mit einer Phosphonsäuregruppe und/oder einer Phosphorsäureestergruppe, die in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung verwendet wird, beträgt erfindungsgemäß 0,05-3,0 Gew.-%, wobei der Wert vorzugsweise im Bereich 0,2-3,0 Gew.-% und stärker bevorzugt im Bereich 0,3-2,0 Gew.-% liegt, auf der Basis einer Gesamtmenge des Harzzements aus der Kombination von zwei Pasten. Wenn der Anteil kleiner als 0,05 Gew.-% ist, ist das Haftvermögen an allen Füge­teilen vermindert, wohingegen dann, wenn der Anteil größer als 3,0 Gew.-% ist, die Anhaftung an Dentin vermindert ist.

**[0028]** Beispiele der Komponente (c), ein polymerisierbares Monomer mit einer zweibasigen Säurecarboxylgruppe, die in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfassen 1,4-Di(meth)acryloxyethylpyromellithsäure, 4-(Meth)acryloxybutyltrimellithsäure, 4-(Meth)acryloxyhexyltrimellithsäure, 4-(Meth)acryloxydecyltrimellithsäure, 4-Acryloxybutyltrimellithsäure und 11-(Meth)acryloxy-1,1-undecandicarboxylsäure und dergleichen, wobei 4-(Meth)acryloxyethyltrimellithsäure und 4-(Meth)acryloxyethyltrimellithsäureanhydrid besonders bevorzugt sind.

**[0029]** Ein Anteil der Komponente (c), das polymerisierbare Monomer mit einer zweibasigen Säurecarboxylgruppe und einem Säureanhydridrest, in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung beträgt erfindungsgemäß 0,05-3,0 Gew.-%, wobei der Wert vorzugsweise im Bereich 0,2-3,0 Gew.-% und stärker bevorzugt im Bereich 0,3-2,0 Gew.-% liegt, auf der Basis einer Gesamtmenge des Harzzements aus der Kombination von zwei Pasten. Wenn der Anteil kleiner als 0,05 Gew.-% ist, ist das Haftvermögen an allen Füge­teilen vermindert, wohingegen dann, wenn der Anteil größer als 5,0 Gew.-% ist, die Löslichkeit des polymerisierbaren Monomers vermindert ist.

**[0030]** Beispiele der Komponente (d), ein Füllstoff, die in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfassen bekannte organische oder anorganische Füllstoffe und/oder organische/anorganische Gemischfüllstoffe und dergleichen.

**[0031]** Der bekannte anorganische Füllstoff, ein Fluoraluminosilicatglas-Füllstoff, kann z. B. durch das bekannte Glasherstellungsverfahren hergestellt werden, wobei er vorzugsweise durch ein Schmelzverfahren oder ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt wird.

**[0032]** Das Schmelzverfahren kann z. B. das Schmelzen eines Glasrohmaterials, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumsilicat, Mullit, Calciumsilicat, Strontiumsilicat, Natriumsilicat, Natriumcarbonat, Calciumfluorid, Aluminiumfluorid, Strontiumsilicat, Aluminiumphosphat, Natriumphosphat und dergleichen besteht, bei einer hohen Temperatur von mindestens 1.000 °C enthalten, dem Abkühlen und Zerkleinern folgt, um den Glasfüllstoff herzustellen.

**[0033]** Die folgende Zusammensetzung wird bevorzugt wie jene von Fluoraluminosilicatglas, das in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann:

Calciumoxid	(CaO)	5-40 Mol-%
Siliciumoxid	(SiO <sub>2</sub> )	15-70 Mol-%
Aluminiumoxid	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10-50 Mol-%
Natriumoxid	(Na <sub>2</sub> O)	0-7 Mol-%
Phosphorpentoxid	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0-7 Mol-%

**[0034]** Ein Anteil von Fluor, das in einem derartigen Glas enthalten ist, beträgt vorzugsweise 5 bis 60 Mol-%.

**[0035]** Obwohl in der obigen Zusammensetzung Calciumoxid enthalten ist, kann ein beliebiges Erdalkalimetalloxid verwendet werden. Wenigstens ein Teil des Erdalkalimetalls kann durch ein Lanthanidmetall wie etwa Lanthan, Gadolinium, Ytterbium und dergleichen substituiert werden. Darüber hinaus kann ein Teil des Aluminiumoxids oder dessen Gesamtmenge durch Metalle der Gruppe III, die von Aluminium verschieden sind, substituiert werden. Auf ähnliche Weise kann ein Teil des Siliciumoxids in dem Glas durch Zirkonoxid oder



Titanoxid substituiert werden. Wenn das Glas Strontium, Lanthan, Gadolinium, Ytterbium oder Zirkonium enthält, wird es für Röntgenstrahlen undurchlässig.

**[0036]** Das Sol-Gel-Verfahren kann außerdem z. B. das Reagieren einer ersten Lösung, die eine lösliche Aluminiumverbindung und eine Siliciumverbindung enthält, mit einer zweiten Lösung, die eine lösliche Verbindung aus Metallen der Gruppe II enthält, beinhalten, um ein Gel zu erhalten, sowie das Trocknen des Gels durch Wärmetrocknung oder Gefrietrocknung und das Sammeln des Gels beinhalten. Wenn dieses Verfahren verwendet wird, kann die Verwendung eines Zusatzes, der herkömmlich für die Herstellung von Glas verwendet wird, wie etwa ein Flussmittel, vermieden werden und es kann eine verhältnismäßig niedrige Temperatur verwendet werden. Aus diesem Grund kann ein Glas mit einer höheren Lichtdurchlässigkeit als jene des herkömmlichen Glases erhalten werden.

**[0037]** Darüber hinaus kann ein Glas, das ein zweiwertiges oder dreiwertiges Metallion enthält, erhalten werden, indem weitere Verbindungen wie etwa eine Alkohollösung aus organischen Metallsalzen oder anorganischen Salzen in einem Sol-Zustand hinzugefügt werden.

**[0038]** Darüber hinaus kann diesem Sol-Gel-Reaktionsgemisch ein saures oder basisches Lösungsmittel hinzugefügt werden, um die Geliertgeschwindigkeit zu erhöhen. Dieses Verfahren schafft ein homogenes feuerfestes Glas bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur.

**[0039]** Dieses Sol-Gel-Verfahren ist insbesondere geeignet für die Herstellung eines Glases, in welches Gadolinium eingearbeitet ist, oder eines Glases, das aus den folgenden fünf Komponenten besteht:



(wobei XnOm ein Oxid des für Röntgenstrahlen undurchlässigen Materials ist, z. B.  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ).

**[0040]** Ein derartiges Fünf-Komponenten-Glas ist schwierig herzustellen. Das Sol-Gel-Verfahren ermöglicht jedoch eine einfache Herstellung dieses Glases. Eine CaO-Quelle kann durch Aluminium-sec-butoxid in Isobutyl-Alkohol und -Ethanol ersetzt werden, eine  $\text{SiO}_2$ -Quelle kann durch Tetraethylsilicat ersetzt werden, eine F-Quelle kann durch 40 % Hydrofluorsäure ersetzt werden und eine  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Quelle kann durch in Ethanol lösliches  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  oder eine Methanollösung hiervon ersetzt werden.

**[0041]** Ferner kann Calciumoxid durch  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Anhydrid, das bei 50 °C in Ethanol gelöst ist, ersetzt werden. Diese Lösungen werden durch Rühren bei 50 °C gemischt. Das Gemisch kann dann bei 70 °C zurückgeleitet werden. Nach dem Trocknen wird das erhaltene Material gemahlen, während es weich ist, und anschließend wird das gemahlene Material bei einer Temperatur zwischen 400 und 500 °C getrocknet. Anschließend wird dieses Material zu einer gewünschten Größe weiter pulverisiert.

**[0042]** Als Komponente (d) kann ein Füllstoff mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,1-10 µm verwendet werden, wobei der Wert vorzugsweise im Bereich 0,1-5 µm liegt. Um die Affinität des Füllstoffs für die Harzkomponenten wie etwa das polymerisierbare Monomer zu verbessern, ist es erwünscht, den Füllstoff durch das herkömmliche Verfahren mit Silan zu behandeln. Beispielen eines Silanbehandlungsmittels, das verwendet wird, umfassen Vinyltrimethoxysilan, Vinyloxyethoxysilan, Vinyltrichlorsilan,  $\gamma$ -Methacryloylpropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan und dergleichen.

**[0043]** Ein Anteil der Komponente (d), ein Füllstoff, in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung beträgt erfindungsgemäß 54,75-80,0 Gew.-%, wobei der Wert vorzugsweise im Bereich 57,0-77,0 Gew.-% liegt, auf der Basis einer Gesamtmenge des Harzzements aus einer Kombination von zwei Pasten. Wenn er kleiner als 54,75 Gew.-% ist, kann eine Füllstoffabsetzung oder ein so genanntes Phänomen einer schwebenden Flüssigkeit bewirkt werden, wohingegen dann, wenn er größer als 80,0 Gew.-% ist, die Fließfähigkeit der Paste bedeutend vermindert ist, wodurch sich Zementfunktionen verschlechtern.

**[0044]** Die Komponente (e), ein polymerisationsfähiger Katalysator, die in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung verwendet wird, enthält einen Polymerisationsbeschleuniger ((e)-(1)) und einen Polymerisationsinitiator ((e)-(2)), wobei der Polymerisationsinitiator einen chemischen Polymerisationsinitiator und einen Photopolymerisationsinitiator enthält.

**[0045]** Von diesen kann der Polymerisationsbeschleuniger z. B. ein Alkali- oder ein Erdalkalimetallsalz der Barbitursäure und ein aromatisches sekundäres oder tertiäres Amin und dergleichen enthalten.

**[0046]** Beispielen des Alkali- oder Erdalkalimetallsalzes der Barbitursäure umfassen ein Natriumsalz der 5-n-Butylbarbitursäure, ein Calciumsalz der 5-n-Butylbarbitursäure, ein Natriumsalz der 1-Benzyl-5-Phenylbarbitursäure, ein Calciumsalz der 1-Benzyl-5-Phenylbarbitursäure, ein Natriumsalz der 1,3,5-Trimethylbarbitursäure, ein Calciumsalz der 1,3,5-Trimethylbarbitursäure und dergleichen.

**[0047]** Ein Anteil der Komponente (e)-(1), das Alkali- oder Erdalkalimetallsalz der Barbitursäure, in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung beträgt erfindungsgemäß 0,025-2,0 Gew.-%, wobei ein Wert im Bereich 0,1-2,0 Gew.-% bevorzugt und im Bereich 0,7-1,5 Gew.-% stärker bevorzugt ist, auf der Basis einer Gesamtmenge des Harzzements aus einer Kombination von zwei Pasten. Wenn er kleiner als 0,025 Gew.-% ist, wird das Härten des Harzzements unzureichend, wohingegen dann, wenn er größer als 3,0 Gew.-% ist, keine geeignete Manipulationsdauer erreicht werden kann, da das Härten rasch abläuft.

**[0048]** Beispiele der Komponente (e)-(1), das aromatische sekundäre oder tertiäre Amin, in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung umfassen N-Dimethylanilin, N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Di(2-hydroxyethyl)-p-toluidin und N-Methyl-p-toluidin und dergleichen.

**[0049]** Ein Anteil der Komponente (e)-(1), das aromatische sekundäre oder tertiäre Amin, in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung beträgt erfindungsgemäß 0,025-0,5 Gew.-%, auf Basis einer Gesamtmenge des Harzzements aus einer Kombination von zwei Pasten. Wenn er kleiner als 0,025 Gew.-% ist, wird das Härten des Harzzements unzureichend, wohingegen dann, wenn er größer als 1,0 Gew.-% ist, keine geeignete Manipulationsdauer erreicht werden kann, da das Härten rasch abläuft.

**[0050]** Beispiele des chemischen Polymerisationsinitiators der Verbindung (e)-(2), der Polymerisationsinitiator, in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung umfassen ein organisches Peroxid wie etwa Benzoylperoxid, 4,4'-Dichlorbenzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, Methylethylketonperoxid, t-Butylperoxymaleinsäure, Peroxysuccinsäure und dergleichen, wobei jedoch t-Butylperoxymaleinsäure, Peroxysuccinsäure und 4,4'-Dichlorbenzoylperoxid besonders bevorzugt werden.

**[0051]** Beispiele des Photopolymerisationsinitiators der Komponente (e)-(2), der Polymerisationsinitiator, in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung umfassen einen auf UV-Licht ansprechenden Sensibilisator, einen auf sichtbares Licht ansprechenden Sensibilisator und dergleichen wie etwa Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzoin, Benzophenon, Thioxanthon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9H-thioxanthen-2-yloxy-N,N,N-trimethyl-1-propanaluminiumchlorid, 9,10-Anthraquinon, Campherquinon, Benzil, 4,4'-Dicyclobenzil, Diacetyl, Bis(acyl)phosphinoxide, Mono(acyl)phosphinoxide und dergleichen.

**[0052]** Ein Anteil der Komponente (e)-(2), der Polymerisationsinitiator, in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung beträgt erfindungsgemäß 0,1-1,0 Gew.-%, auf Basis einer Gesamtmenge des Harzzements aus einer Kombination von zwei Pasten. Wenn er kleiner als 0,05 Gew.-% ist, wird das Härten des Harzzements unzureichend, wohingegen dann, wenn er größer als 2,0 Gew.-% ist, keine geeignete Manipulationsdauer erreicht werden kann, da das Härten rasch abläuft.

**[0053]** Der Harzzement der vorliegenden Erfindung wird verwendet durch Mischen der ersten Paste und der zweiten Paste, wobei der Harzzement nach dem Mischen der beiden Pasten vorzugsweise für 100-600 Sekunden gehärtet wird. Wenn die Härtungsdauer kürzer als 100 Sekunden ist, kann keine Zeitdauer erreicht werden, die für das Manipulieren erforderlich ist, wohingegen sie dann, wenn sie länger als 600 Sekunden ist, für den Patienten im Wesentlichen eine Belastung darstellt.

**[0054]** Beispiele der Komponente (f), der Haltbarkeitsstabilisator, die in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, umfassen Hydroquinon, Hydroquinonmonomethylether, Hydroxymethoxybenzophenon, butyliertes Hydroxytoluen und dergleichen.

**[0055]** Ein Anteil der Komponente (f), der Haltbarkeitsstabilisator, in dem Harzzement der vorliegenden Erfindung beträgt gewöhnlich 0,02-0,2 Gew.-%, wobei ein Wert im Bereich 0,03-0,06 Gew.-% bevorzugt ist, auf Basis einer Gesamtmenge des Harzzements aus einer Kombination von zwei Pasten. Wenn er kleiner als 0,02 Gew.-% ist, wird die Haltbarkeitsdauer der Paste unzureichend, wohingegen dann, wenn er größer als 0,2 Gew.-% ist, kein ausreichendes Härten des Harzzements erreicht werden kann.

**[0056]** Der Harzzement der vorliegenden Erfindung ist vom Zwei-Pasten-Typ und enthält eine erste Paste und eine zweite Paste. Die Wirkung des Harzzements kann erzielt werden, indem die beiden Pasten bei der

Verwendung gemischt werden. Ein Mischungsverhältnis der ersten Paste und der zweiten Paste beträgt in Bezug auf ein Gewichtsverhältnis gewöhnlich 1:7-7:1, wobei ein Wert im Bereich 1:4-4:1 bevorzugt, im Bereich 1:2-2:1 stärker bevorzugt und der Wert 1:1 am stärksten bevorzugt ist.

**[0057]** Da das Härten des Harzzements der vorliegenden Erfindung durch Mischen des Polymerisationsbeschleunigers ((e)-(1)) und des Initiators ((e)-(2)) ausgelöst wird, müssen sie bis zur Verwendung eine Form aus zwei getrennten Pasten aufweisen.

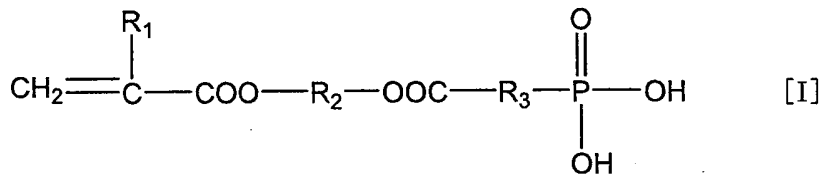
**[0058]** Wenn demzufolge die obige Komponente in einer oder in beiden der ersten und/oder zweiten Paste enthalten ist, kann der obengenannte Anteil der Komponenten, der dem Mischungsverhältnis von erster und zweiter Paste entspricht, in der Paste enthalten sein.

#### BEISPIELE

**[0059]** Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele genau erläutert, ist jedoch nicht darauf beschränkt. Des Weiteren sind Abkürzungen und ein Verfahren zum Messen einer Klebefestigkeit, die in den Beispielen beschrieben werden, wie folgt.

#### [Radikal-polymerisierbares Monomer]

- UDMA: Di-2-methacryloyloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethylenedicarbamat  
 3G: Triethylglycoldimethacrylat  
 Bis-GMA: 2,2'-Bis[4-(3(meth)acryloyloxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]propan  
 2-HEMA: 2-Hydroxyethylmethacrylat [polymerisierbares Monomer mit einer Phosphonsäure wie durch die allgemeine Formel [I] repräsentiert wird]:



(wobei  $\text{R}_1$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist,  $\text{R}_2$  eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffatomanzahl von 5 bis 10 repräsentiert und  $\text{R}_3$  eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffatomanzahl von 1 bis 6 ist)]

- 6-MHPA: (6-Methacryloxy)hexylphosphonacetat

**[0060]** Das polymerisierbare Monomer, das durch die obige allgemeine Formel [I] repräsentiert wird, wird durch das Verfahren, das im japanischen Patent Nr. 2865794 beschrieben ist, hergestellt.

#### [Polymerisierbares Monomer mit einer Phosphorsäureestergruppe]

- 2-MEP: 2-(Methacryloxy)ethylphosphat  
 Bis-M EP: Bis[2-(methacryloxy)ethyl]phosphat

#### [Polymerisierbares Monomer mit einer zweibasigen Säurecarboxylgruppe]

- 4-AET: 4-Acryloxyethyltrimellithsäure  
 4-MET: 4-Methacryloxyethyltrimellithsäure

## [Füllstoff]

FASG-Füllstoff: Fluoraluminosilicatglas-Füllstoff, mittlere Partikelgröße 1,8 µm, silanierter Füllstoff, mit 8 %  $\gamma$ -Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan

R-711: Silica-Füllstoff mit hochfeinen Partikeln

## [Polymerisationsbeschleuniger]

BBA·Na: Natrium-5-n-Butylbarbiturat

BPBA·Ca: Calcium-1-Benzyl-5-Phenylbarbiturat

DEPT: N,N-Di(2-hydroxyethyl)-p-toluidin

## [Polymerisationsinitiator]

BPO: Benzoylperoxid

CQ: Campherquinon

## [Haltbarkeitsstabilisator]

BHT: butylisiertes Hydroxytoluen

Messung durch TG (Thermogravimetrie)/DTA (differentielle thermische Analyse):

**[0061]** Es wurden Messungen unter den folgenden Bedingungen mit einer Vorrichtung zur thermogravimetrischen/differentiellen thermischen Analyse (Seiko Instruments Inc.) ausgeführt.

Probenbehälter: Aluminiumschale  
 Rate des Stickstoffgases: 200 ml/min  
 Temperaturanstiegsrate: 10 °C/min  
 Referenz: Aluminiumoxid

## Messung der Klebefestigkeit

## Messung der Klebefestigkeit für Zahnschmelz und Dentin

**[0062]** Ein frisch entnommener Rindervorderzahn wurde anstelle eines menschlichen Zahns verwendet und wurde nach dem Entfernen eines Teils der Zahnwurzel in ein Epoxydharz eingebettet. Eine maulseitige Oberfläche des Zahns wurde mit einem wasserfesten Schleifpapier bei gleichzeitiger Spülung poliert, um Zahnschmelz und Dentin freizulegen. Der Zahn wurde mit SiC, Körnung 600 poliert, mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Andererseits wurde eine Klebefläche eines Edelstahlstabs (Durchmesser 4,15 mm), eine Vorrichtung für eine Klebeprüfung, mit Aluminiumoxid, das einen Partikeldurchmesser von etwa 50 µm aufweist, durch Sandstrahlen behandelt, mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Ein Haftvermittler für metallische Materialien „METAL LINK“ (SHOFU Inc.) wurde auf die Oberfläche des Edelstahlstabs aufgebracht und es wurde ein Trocknen während 10 Sekunden ermöglicht. Die erste und die zweite Paste des Harzzements, die in Doppelspritzen (SULZER MIXPAC) in gleicher Menge getrennt gefüllt wurden, wurden geknetet und ausgepresst, indem sie sich durch eine zugehörige statische Mischeinrichtung bewegten. Eine ausgepresste Paste wurde zwischen den Zahn und den Edelstahlstab eingeleitet und diese wurden durch das Aufbringen einer Last von 200 g verklebt. Überschüssige Paste wurde mit einer Mikrobürste entfernt und die Zementlinie wurde während 10 Sekunden mit Licht bestrahlt. Für die Lichtbestrahlung wurde eine Vorrichtung „Grip Light II“ (Shofu Inc.) verwendet. Zehn Minuten nach Beendigung der Lichtbestrahlung wurde die Last entfernt. Die gleiche Klebeprüfungsprobe (n = 6) wurde für 24 Stunden in destilliertes Wasser bei 37 °C getaucht und anschließend wurde eine Scherbindungsfestigkeit der Zähne mit einer Instron-Universalprüfmaschine (Instron 5567, Instron) bei einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 1 mm/min gemessen.

## (ii) Messung der Klebefestigkeit für Porzellan

**[0063]** Eine Seitenfläche eines gebrannten Produkts aus Zahnporzellan „Vintage Hallow“ (Shofu Inc.) (Fläche 11 × 8,5 mm) wurde mit SiC, Körnung 600 poliert, mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Anschließend wurde die Fläche einer Sandstrahlbehandlung mit Aluminiumoxid, das eine Partikelgröße von etwa 50 µm auf-

weist, unterzogen (0,1-0,2 MPa), mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Andererseits wurde eine Klebefläche eines Edelstahlstabs (Durchmesser 4,55 mm), eine Vorrichtung für eine Klebeprüfung, mit Aluminiumoxid, das einen Partikeldurchmesser von etwa 50 µm aufweist, durch Sandstrahlen behandelt, mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Ein Haftvermittler für metallische Materialien „METAL LINK“ (SHOFU Inc.) wurde auf den Edelstahlstab aufgebracht und es wurde ein spontanes Trocknen während 10 Sekunden ermöglicht und zur Messung verwendet. Der Edelstahlstab, die Vorrichtung für eine Klebeprüfung (Durchmesser 4,55 mm), wurde verwendet, um die Zugbindungsfestigkeit für Porzellan nach einem ähnlichen Verfahren wie das in (i) verwendete Verfahren zu messen.

(iii) Messung der Klebefestigkeit für Zirkonoxid

**[0064]** Eine Seitenfläche eines flachen Teils aus Zirkonoxid (15 × 15 × 1,8 mm) (Japan Fine Ceramics Co., Ltd.) wurde mit SiC, Körnung 600 poliert, mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Dann wurde die Fläche einer Sandstrahlbehandlung mit Aluminiumoxid, das eine Partikelgröße von etwa 50 µm aufweist unterzogen (0,2-0,3 MPa), mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Eine Zugbindungsfestigkeit für Zirkonoxid wurde nach dem gleichen Verfahren wie das in (ii) verwendete Verfahren gemessen.

(iv) Messung der Klebefestigkeit für Gemischharze

**[0065]** Ein Metallrahmen mit einem Innendurchmesser von 15 mm und einer Höhe von 2 mm wurde auf ein Abdeckglas gelegt und eine Paste aus einem Gemischharz „Ceramage“ (SHOFU Inc.) wurde eingefüllt. Die Paste aus einem Gemischharz wurde gepresst und klebte sowohl an der oberen als auch unteren Fläche durch das Abdeckglas an und anschließend wurde jede der Abdeckglasflächen nach oben gedreht und für 3 Minuten mittels „Twin Cure“ (SHOFU Inc.) mit Licht bestrahlt. Eine untere Fläche wurde einer Sandstrahlbehandlung unterzogen (0,1-0,2 MPa), mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Eine Zugbindungsfestigkeit für das Gemischharz wurde nach dem gleichen Verfahren wie das in (ii) verwendete Verfahren gemessen.

Messung der Klebefestigkeit für Goldlegierungen

**[0066]** Eine Seitenfläche einer flachen Goldlegierung „Super Gold 4“ (15 × 15 × 2,1 mm) (SHOFU Inc.) wurde mit SiC, Körnung 600 poliert, mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Anschließend wurde die Fläche einer Sandstrahlbehandlung mit Aluminiumoxid, das einen Partikeldurchmesser von etwa 50 µm aufweist, unterzogen (0,4-0,5 MPa), mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet. Eine Zugbindungsfestigkeit für die Goldlegierung wurde nach einem ähnlichen Verfahren wie das in (ii) verwendete Verfahren gemessen.

Messung von Härtungsdauern

**[0067]** Eine Härtungsdauer einer gekneteten Mischung aus der ersten und der zweiten Paste wurde nach ISO 4049:2000E gemessen.

**[0068]** Im Einzelnen wurden 0,8 g einer gekneteten Paste in einen Probenschacht (Fläche 4 × 6 mm), der mit einem Thermoelement ausgestattet ist, gefüllt und es wurde eine exotherme Kurve, die durch eine Härtingsreaktion erzeugt wurde, aufgezeichnet. Die Härtungsdauer ist definiert als eine Zeitdauer vom Kneten der Pasten bis zum Erreichen eines Spitzenwerts der exothermen Kurve, wobei von drei Messungen der Mittelwert gebildet wird.

Herstellung Beispiel 1: Herstellung von Natrium-5-n-Butylbarbiturat

**[0069]** In einen 100 ml-Erlenmeyerkolben wurden 25 g destilliertes Wasser gegeben und 3,11 g wasserfreies Natriumcarbonat (29,34 mmol) wurden unter Rühren zugegeben. Es wurde in einem Wasserbad bei 30 °C gelöst, um eine wässrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zu erhalten.

**[0070]** Getrennt wurden 20 g destilliertes Wasser in ein 200 ml-Becherglas abgewogen und 10,82 g (58,74 mmol) 5-n-Butylbarbitursäure (BBA) wurden hinzugefügt, die sich homogen verteilte, damit sich eine BBA-Suspension ergibt.

**[0071]** Die wässrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wurde der BBA-Suspension langsam hinzugefügt und es wurde ermöglicht, dass das Gemisch für 1 Stunde in einem Wasserbad bei 30 °C unter Rühren reagiert. Anschließend wurde das Gemisch in einem Wasserbad bei 40-50 °C durch einen Verdampfer bei 70 cm Hg auf etwa 40 g konzentriert. Etwa 200 ml Aceton wurden der Restmenge hinzugefügt, um sie zu kristallisieren, und es wurde eine

Feststoff-Flüssigkeits-Trennung durch eine Saugfiltration ausgeführt. Der weiße Kristall, das erhalten wurde, wurde mit Aceton ausreichend gewaschen, um nicht reagiertes BBA zu entfernen, und ein verbleibendes Kristall wurde bei Unterdruck getrocknet, um ein Natriumsalz der 5-n-Butylbarbitursäure (BBA·Na) zu erhalten.

**[0072]** Ein Schmelzpunkt und eine Zersetzungstemperatur des erhaltenen Salzes wurden mit Thermogravimetrie (TG) und Differential-Thermalanalyse (DTA) gemessen. Außerdem wurde ein pH-Wert einer wässrigen Lösung von 2 Gew.-% des erhaltenen Salzes gemessen. Dadurch wurde bestätigt, dass ein reines Salz der Barbitursäure hergestellt wurde.

#### Herstellung Beispiel 2: Herstellung von Natrium-1-Benzyl-5-Phenylbarbiturat

**[0073]** In einen 100 ml-Erlenmeyerkolben wurden 25 g destilliertes Wasser gegeben und 3,11 g wasserfreies Natriumcarbonat (29,34 mmol) wurden unter Rühren zugegeben. Es wurde in einem Wasserbad bei 30 °C aufgelöst, um eine wässrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zu erhalten.

**[0074]** Getrennt wurden 40 g destilliertes Wasser und 6 g Aceton in einen 200 ml-Becher gegeben und 17,29 g 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure (BPBA) (58,74 mmol) zugegeben und das Gemisch wurde homogen verteilt, um eine wässrige BPBA/Aceton-Lösung zu erhalten.

**[0075]** Die wässrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wurde langsam der wässrigen BPBA/Aceton-Lösung zugegeben und es wurde eine Reaktion während einer Stunde in einem Wasserbad bei 30 °C unter Rühren ermöglicht. Anschließend wurde das Gemisch in einem Wasserbad bei 40-50 °C durch einen Verdampfer bei 70 cm Hg auf etwa 40 g konzentriert. Etwa 200 ml Aceton wurden der Restmenge zugefügt, um sie zu kristallisieren, und es wurde eine Trennung Feststoff-Flüssigkeit durch Saugfiltration ausgeführt. Der weiße Kristall wurde ausreichend mit Aceton gewaschen, um nicht reagiertes BPBA zu entfernen, und der verbleibende Kristall wurde bei Unterdruck getrocknet, um ein Natriumsalz der 1-Benzyl-5-Phenylbarbitursäure (BPBA·Na) zu erhalten.

**[0076]** Ein Schmelzpunkt und eine Zersetzungstemperatur des erhaltenen Salzes wurden mit Thermogravimetrie (TG) und Differential-Thermalanalyse (DTA) gemessen. Außerdem wurde ein pH-Wert einer wässrigen Lösung mit 2 Gew.-% des erhaltenen Salzes gemessen. Dadurch wurde bestätigt, dass ein reines Salz der Barbitursäure hergestellt wurde.

**[0077]** Messergebnisse der oben genannten Herstellung der Beispiele 1 und 2 sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1 Schmelzpunkt, Zersetzungstemperatur und pH-Wert von Barbituraten

		Schmelz- punkt (°C)	Zersetzungs- tem- peratur (°C)	pH
Herstellung Bei- spiel 1	BBA·Na	...	377,6	7,2
Herstellung Bei- spiel 1	BPBA·Ca	...	346,0	7,4

#### Beispiel 1: Einfluss der Zusammensetzung von Harzzementen auf ihre Eigenschaften (1)

##### Herstellung von Harzzementen

**[0078]** Zwei-Pasten-Typ-Harzzemente 1-5, die aus einer ersten und einer zweiten Paste bestehen, wurden auf der Basis einer Zusammensetzung von Tabelle 2 hergestellt. Bei diesem Beispiel wurde bewirkt, dass die Gesamtmenge von Komponenten in jeder der ersten und zweiten Pasten, die von der Komponente (f), ein Haltbarkeitsstabilisator, verschieden sind, 50 Gew.-% beträgt auf Basis einer Gesamtmenge der Harzzementzusammensetzung und eine geeignete Menge der Komponente (f) wurde jeder der Pasten hinzugefügt.

Tabelle 2 Zusammensetzung von Harzzementen (Gewichtsanteile)

Paste	Komponente	3	5	
Erste Paste	(a)	UDMA	10.2	10.2
		3G	4.6	4.6
	(d)	FASG Füllstoff	33.8	33.8
		R-711	1.1	1.1
	(e) - (1)	BBA • Na	0.2	0.2
		DEPT	0.1	0.1
(f)	BHT	0.01	0.01	
Zweite Paste	(a)	Bis-GMA	8.8	8.8
		3G	3.7	3.7
		2-HEMA	2.4	2.4
	(b)	2-MEP	1.2	1.2
		4-AET	1.2	
	(c)	4-MET	...	1.2
		FASG Füllstoff	31.0	31.0
	(d)	R-711	1.5	1.5
		BPO	0.1	0.1
	(e)-(2)	CQ	0.1	0.1
		BHT	0.03	0.03

## Bewertung der Eigenschaften von Harzzementen

## [Klebefestigkeit]

**[0079]** Bei den Harzzementen 3 und 5 wurden eine Scherbindungsfestigkeit für die Zahnproben (Zahnschmelz und Dentin) und eine Zugbindungsfestigkeit für jede Probe aus Zirkonoxid, Porzellan, einem Gemischharz und einer Goldlegierung gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3 Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

Element	3	5	
Scherbin- dungsfestigkeit (MPa) Mittelwert (SD)	Zahnschmelz	24.5 (5.4)	17.2 (3.2)
	Dentin	6.5 (1.9)	7.3 (2.6)
Zugbindungs- festigkeit Mittel- wert (SD)	Zirkonoxid	14.6 (4.0)	18.5 (2.6)
	Porzellan	10.2 (2.9)	8.1 (2.1)
	Gemischharz	9.4 (2.9)	8.9 (2.3)
	Goldlegierung	16.5 (2.5)	18.9 (2.8)

**[0080]** Der Harzzement 3 wiederum enthält beide Komponenten (c) und (b) (4-AET und 2-MEP). In diesem Fall wurde bei einer Kombination der Komponenten (c) und (b) ein bedeutender Synergie-Effekt bei der Klebefestigkeit für Zahnschmelz beobachtet.

Beispiel 2: Einfluss der Zusammensetzung von Harzzementen auf ihre Eigenschaften (2)

#### Herstellung von Harzzementen

**[0081]** Zwei-Pasten-Typ-Harzzemente 8 und 10, die aus einer ersten und einer zweiten Paste bestehen, wurden auf der Basis einer Vergleichs-Zusammensetzung hergestellt. Bei diesem Beispiel wurde bewirkt, dass eine Gesamtmenge von Komponenten in der ersten und der zweiten Paste, die von der Komponente (f), ein Haltbarkeitsstabilisator, verschieden sind, 50 Gewichtsanteile auf Basis einer Gesamtmenge der Harzzementzusammensetzung beträgt und eine geeignete Menge der Komponente (f) wurde jeder der Pasten hinzugefügt.

Tabelle 4 Zusammensetzung von Harzzementen (Gewichtsanteile)

Paste	Komponente	8	10	
Erste Paste	(a)	UDMA	10.2	10.2
		3G	4.6	4.6
	(d)	FASG Füllstoff	33.8	33.8
		R-711	1.1	1.1
	(e) - (1)	BBA·Na	0.2	0.2
		DEPT	0.1	0.1
(f)	BHT	0.01	0.01	
Zweite Paste	(a)	Bis-GMA	8.8	8.8
		3G	3.7	3.7
		2-HEMA	2.4	2.4
	(b)	Bis-MEP	1.2	1.2
	(c)	4-AET	1.2	...
		4-MET	...	1.2
	(d)	FASG Füllstoff	31.0	31.0
		R-711	1.5	1.5
	(e)-(2)	BPO	0.1	0.1
		CQ	0.1	0.1
	(f)	BHT	0.03	0.03

#### Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

##### [Klebefestigkeit]

**[0082]** Bei den Harzzementen 8 und 10 wurden eine Scherbindungsfestigkeit für die Zahnprobe (Zahnschmelz und Dentin) und eine Zugbindungsfestigkeit für jede Probe aus Zirkonoxid, Porzellan, einem Gemischharz und einer Goldlegierung gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5 Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

Element		8	10
Scherbindungs- festigkeit (MPa) Mittelwert (SD)	Zahnschmelz	24.5 (5.4)	26.0 (3.9)
	Dentin	6.8	8.4



Element	8	10
	(1.2)	(2.8)
	13.3	13.3
	(3.0)	(1.6)
	11.0	8.6
Zugbindungs- festigkeit (MPa)	(2.7)	(2.8)
Mittelwert (SD)	9.5	10.3
	(2.2)	(3.9)
	16.3	17.8
	(2.2)	(4.4)

**[0083]** Der Harzzement 8 wiederum enthält beide Komponenten (c) und (b) (4-AET und Bis-MEP). In diesem Fall wurde bei einer Kombination der Komponenten (c) und (b) ein bedeutender Synergie-Effekt beobachtet.

**[0084]** Der Harzzement 10 wiederum enthält beide Komponenten (c) und (b). In diesem Fall wurde ebenfalls bei einer Kombination der Komponenten (c) und (b) ein bedeutender Synergie-Effekt beobachtet.

Beispiel 3: Einfluss der Zusammensetzung von Harzzementen auf ihre Eigenschaften (3)

#### Herstellung von Harzzementen

**[0085]** Zwei-Pasten-Typ-Harzzemente 13 und 15, die aus einer ersten und einer zweiten Paste bestehen, wurden auf Basis einer Zusammensetzung von Tabelle 6 hergestellt. In diesem Beispiel wurde bewirkt, dass die Gesamtmenge von Komponenten in jeder der ersten und zweiten Paste, die von der Komponente (f), ein Haltbarkeitsstabilisator, verschieden sind, 50 Gewichtsanteile auf Basis einer Gesamtmenge der Harzzementzusammensetzung beträgt und eine geeignete Menge der Komponente (f) wurde jeder der Pasten hinzugefügt.

Tabelle 6 Zusammensetzung von Harzzementen (Gewichtsanteile)

Paste	Komponente	13	15	
Erste Paste	(a)	UDMA	10.2	10.2
		3G	4.6	4.6
	(d)	FASG Füllstoff	33.8	33.8
		R-711	1.1	1.1
	(e) - (1)	BBA·Na	0.2	0.2
		DEPT	0.1	0.1
(f)	BHT	0.01	0.01	
Zweite Paste	(a)	Bis-GMA	8.8	8.8
		3G	3.7	3.7
		2-HEMA	2.4	2.4
	(b)	6-MHPA	1.2	1.2
	(c)	4-AET	1.2	...
		4-MET	...	1.2
	(d)	FASG Füllstoff	31.0	31.0
		R-711	1.5	1.5
	(e)-(2)	BPO	0.1	0.1
		CQ	0.1	0.1
(f)	BHT	0.03	0.03	

## Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

[Klebefestigkeit]

**[0086]** Bei den Harzzementen 13 und 15 wurden eine Scherbindungsfestigkeit für die Zahnprobe (Zahnschmelz und Dentin) und eine Zugbindungsfestigkeit für jede Probe aus Zirkonoxid, Porzellan, einem Harzzement und einer Goldlegierung gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7 Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

Element		13	15
Scherbindungs- festigkeit	Zahnschmelz	18.8 (4.8)	28.8 (2.0)
	(MPa)	15.0	16.5
Mittelwert (SD)	Dentin	(3.1)	(4.3)
	Zirkonoxid	16.8 (2.3)	16.5 (2.2)
Zugbindungs- festigkeit	Porzellan	11.0 (1.4)	8.2 (1.7)
	Gemischharz	8.9 (1.7)	8.3 (1.7)
Mittelwert (SD)	Goldlegierung	17.3 (2.0)	19.0 (2.2)

**[0087]** Der Harzzement 13 wiederum enthält beide Komponenten (c) und (b) (4-AET und 6-MHPA). In diesem Fall wurde bei einer Kombination der Komponenten (c) und (b) ein bedeutender Synergie-Effekt bei einer Klebefestigkeit für Zahnschmelz beobachtet.

**[0088]** Der Harzzement 15 wiederum enthält beide Komponenten (c) und (b) (4-MET und 6-MHPA). In diesem Fall wurde bei einer Kombination der Komponenten (c) und (b) ein bedeutender Synergie-Effekt bei einer Klebefestigkeit für Zahnschmelz und Dentin beobachtet.

Beispiel 4: Einfluss der Zusammensetzung von Harzzementen auf ihre Eigenschaften (4)

## Herstellung von Harzzementen

**[0089]** Zwei-Pasten-Typ-Harzzemente 16-21, die aus einer ersten und einer zweiten Paste bestehen, wurden auf Basis einer Zusammensetzung von Tabelle 8 hergestellt. Bei diesem Beispiel wurde bewirkt, dass eine Gesamtmenge von Komponenten in jeder der ersten und zweiten Paste, die von der Komponente (f), ein Haltbarkeitsstabilisator, verschieden sind, 50 Gewichtsanteile auf Basis einer Gesamtmenge der Harzzementzusammensetzung beträgt und eine geeignete Menge der Komponente (f) wurde jeder der Pasten hinzugefügt.

Tabelle 8 Zusammensetzung von Harzzementen (Gewichtsanteile)

Paste	Komponente	16	17	18	19	20	21
	(a)	Bis-GMA	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
		3G	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Erste Paste	(d)	FASG Füllstoff	33.3	33.2	33.1	32.8	32.3
		R-711	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	(e)-(1)	BPBA·Ca	...	0.1	0.2	0.5	1.0

Paste	Komponente	16	17	18	19	20	21	
Zweite Paste	DEPT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	(f) BHT	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
	(a)	UDMA	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8
		3G	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
		2-HEMA	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	(b) 6-MHPA	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	(c) 4-AET	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	(d)	FASG Füll- stoff	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0
		R-711	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(e)-(2)	BPO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		CQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(f) BHT	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	

## Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

## [Klebefestigkeit]

**[0090]** Bei den Harzzementen 16-21 wurden eine Scherbindungsfestigkeit für die Zahnprobe (Zahnschmelz und Dentin) und eine Zugbindungsfestigkeit für jede Probe aus Zirkonoxid, Porzellan, einem Harzzement und einer Goldlegierung gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 9 gezeigt.

## [Härtungsdauer]

**[0091]** Die Härtungsdauer der Harzzemente 16-21 wurde gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 9 Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

Element	Harzzement						
	16	17	18	19	20	21	
Schwerbindungs- festigkeit (MPa)	Zahnschmelz	6.0 (2.1)	19.7 (3.5)	19.9 (3.2)	21.3 (4.1)	17.5 (2.7)	20.0 (3.2)
	Dentin	6.9 (1.1)	14.3 (2.8)	11.5 (1.8)	14.6 (2.8)	14.1 (2.5)	6.3 (0.8)
	Mittelwert (SD)	7.8 (1.3)	16.3 (2.8)	24.4 (1.4)	16.4 (1.5)	26.8 (3.7)	24.9 (4.4)
Zugbindungsfestig- keit (MPa)	Zirkonoxid	5.7 (0.8)	11.2 (1.6)	24.5 (3.0)	20.0 (3.1)	24.9 (3.0)	15.7 (3.2)
	Porzellan	5.2 (0.9)	14.1 (2.5)	12.5 (2.1)	13.4 (1.8)	15.3 (2.9)	13.2 (1.9)
	Mittelwert (SD)	6.3 (0.7)	17.8 (2.2)	21.3 (3.0)	18.4 (1.6)	22.4 (2.1)	22.7 (3.8)
Härtungsdauer (Se- kunden)	Gemischharz	642	393	294	278	266	225
	Goldlegierung						

**[0092]** Aus der Bewertung von Eigenschaften des Harzzements 16 wurde festgestellt, dass ein Fehlen der Komponente (e)-(1), ein Salz der Barbitursäure, eine verminderte Klebefestigkeit und eine verlängerte Härtungsdauer des Harzzements zur Folge hat.

**[0093]** Darüber hinaus wurde aus dem Vergleich der Harzzemente 17 bis 21 festgestellt, dass sämtliche Harzzemente eine geeignete Klebefestigkeit und eine geeignete Härtungsdauer haben.

**[0094]** Dadurch wurde bestätigt, dass ein optimaler Anteil der Komponente (e)-(1), ein Salz der Barbitursäure, im Bereich 0,1-2,0 Gewichtsanteile liegt.

Beispiel 5: Einfluss der Zusammensetzung von Harzzementen auf ihre Eigenschaften (5)

#### Herstellung von Harzzementen

**[0095]** Zwei-Pasten-Typ-Harzzemente 22-27, die aus einer ersten und einer zweiten Paste bestehen, wurden auf Basis einer Zusammensetzung von Tabelle 10 hergestellt. Bei diesem Beispiel wurde bewirkt, dass eine Gesamtmenge von Komponenten in jeder der ersten und zweiten Paste, die von der Komponente (f), ein Haltbarkeitsstabilisator, verschieden sind, 50 Gewichtsanteile auf Basis einer Gesamtmenge der Harzzementzusammensetzung beträgt, und eine geeignete Menge der Komponente (f) wurde jeder der Pasten hinzugefügt.

Tabelle 10 Zusammensetzung von Harzzementen (Gewichtsanteile)

Paste	Komponente	22	23	24	25	26	27		
Erste Paste	(a)	Bis-GMA	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	
		3G	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	(d)	FASG Füllstoff	33.3	33.2	33.1	32.8	32.3	31.3	
		R-711	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	(e)-(1)	BPBA-Ca	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
		DEPT	...	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	
	(f)	BHT	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
	Zweite Paste	(a)	UDMA	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8
			3G	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
			2-HEMA	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
(b)		6-MHPA	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
(c)		4-AET	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
(d)		FASG Füllstoff	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0	
		R-711	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
(e)-(2)		BPO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
		CQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
(f)		BHT	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	

#### Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

##### [Klebefestigkeit]

**[0096]** Bei den Harzzementen 22-27 wurden eine Scherbindungsfestigkeit für die Zahnprobe (Zahnschmelz und Dentin) und eine Zugbindungsfestigkeit für jede Probe aus Zirkonoxid, Porzellan, einem Harzzement und einer Goldlegierung gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 11 gezeigt.

[Härtungsdauer]

**[0097]** Die Härtungsdauer der Harzzemente 22-27 wurde gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 11 gezeigt.

Tabelle 11 Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

Element	Harzzement						
	22	23	24	25	26	27	
Scherbindungs- festigkeit (MPa)	Zahnschmelz	11.6	13.0	14.5	16.7	8.6	
		(3.5)	(2.2)	(3.5)	(1.9)	(3.3)	...
Mittelwert (SD)	Dentin	7.8	10.0	11.6	10.5	4.2	
		(1.0)	(2.3)	(2.8)	(1.2)	(1.8)	...
Zugbindungsfestig- keit (MPa)	Zirkonoxid	11.5	15.8	26.9	18.3		
		(3.1)	(2.8)	(3.8)	(1.1)	...	...
Mittelwert (SD)	Porzellan	4.1	15.9	22.7	19.9		
		(2.7)	(2.8)	(4.2)	(2.9)	...	...
Mittelwert (SD)	Gemischharz	3.0	12.8	13.0	16.1		
		(0.7)	(2.4)	(1.8)	(2.2)	...	...
Mittelwert (SD)	Goldlegierung	6.3	15.8	15.2	20.2		
		(1.2)	(2.2)	(3.2)	(3.6)	...	...
Härtungsdauer (Sekunden)		nicht weniger 1200	430	231	105	77	20

**[0098]** Aus der Bewertung von Eigenschaften des Harzzements 22 wurde festgestellt, dass ein Fehlen der Komponente (e)-(1), ein Amin, eine verminderte Klebefestigkeit und eine bedeutend verlängerte Härtungsdauer des Harzzements zur Folge hat.

**[0099]** Darüber hinaus wurde aus dem Vergleich der Harzzemente 23 bis 27 festgestellt, dass ein größerer Anteil der Komponente (e)-(1), ein Amin, eine kürzere Härtungsdauer und eine unzureichende Klebstoff-Manipulationsfähigkeit zur Folge hat.

**[0100]** Des Weiteren wies der Harzzement 26 eine kürzere Härtungsdauer und eine unzureichende Klebstoff-Manipulationsfähigkeit auf. Außerdem konnten bei dem Harzzement 27 keine Messdaten einer Klebefestigkeit und der Härtungsdauer erhalten werden, da er eine kürzere Härtungsdauer aufwies.

**[0101]** Dadurch wurde bestätigt, dass ein optimaler Anteil der Komponente (e)-(1), ein Amin, im Bereich 0, 1-0,5 Gewichtsanteile liegt.

Beispiel 6: Einfluss der Zusammensetzung von Harzzementen auf ihre Eigenschaften (6)

#### Herstellung von Harzzementen

**[0102]** Zwei-Pasten-Typ-Harzzemente 28-33, die aus einer ersten und einer zweiten Paste bestehen, wurden auf Basis einer Zusammensetzung von Tabelle 12 hergestellt. Bei diesem Beispiel wurde bewirkt, dass eine Gesamtmenge von Komponenten in jeder der ersten und zweiten Paste, die von der Komponente (f), ein Haltbarkeitsstabilisator, verschieden sind, 50 Gewichtsanteile auf Basis einer Gesamtmenge der Harzzementzusammensetzung beträgt, und eine geeignete Menge der Komponente (f) wurde jeder der Pasten hinzugefügt.

Tabelle 12 Zusammensetzung von Harzzementen (Gewichtsanteile)

Paste	Komponente	28	29	30	31	32	33	
Erste Paste	(a)	Bis-GMA	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4
		3G	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(d)	FASG Füllstoff	33.1	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2
		R-711	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	(e)-(1)	BPBA·Ca	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		DEPT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	(f)	BHT	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Zweite Paste	(a)	UDMA	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8
		3G	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
		2-HEMA	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
	(b)	6-MHPA	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	(c)	4-AET	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	(d)	FASG Füllstoff	31.1	31.0	30.9	30.6	30.4	30.1
		R-711	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(e)-(2)	BPO	...	0.1	0.2	0.5	0.7	1.0
		CQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(f)	BHT	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

## Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

## [Klebefestigkeit]

**[0103]** Bei den Harzzementen 28-33 wurden eine Scherbindungsfestigkeit für die Zahnprobe (Zahnschmelz und Dentin) und eine Zugbindungsfestigkeit für jede Probe aus Zirkonoxid, Porzellan, einem Harzzement und einer Goldlegierung gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 13 gezeigt.

## [Härtungsdauer]

**[0104]** Die Härtungsdauer der Harzzemente 28-33 wurde gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 13 gezeigt.

Tabelle 13 Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

Element	Harzzement						
		28	29	30	31	32	33
Scherbindungs- festigkeit (MPa)	Zahnschmelz	11.2 (3.5)	22.8 (3.5)	26.3 (4.2)	24.1 (3.9)	26.7 (5.1)	30.1 (4.5)
	Dentin	3.0 (1.3)	4.7 (1.2)	16.4 (2.8)	17.6 (3.2)	19.6 (2.1)	9.6 (2.8)
Mittelwert (SD)	Zirkonoxid	22.0 (2.7)	18.4 (2.7)	17.4 (2.6)	24.4 (1.4)	18.9 (2.6)	18.4 (1.8)
	Porzellan	10.7 (3.4)	14.5 (2.8)	13.8 (1.2)	18.0 (3.3)	21.3 (2.2)	24.8 (2.7)

Element	Harzzement						
		28	29	30	31	32	33
(MPa)	Gemischharz	5.2	16.6	15.9	15.1	14.2	14.6
Mittelwert		(0.4)	(2.7)	(1.5)	(2.1)	(2.3)	(1.6)
(SD)	Goldlegierung	12.5	14.8	18.2	20.1	22.1	20.3
		(1.1)	(3.4)	(1.1)	(2.5)	(4.0)	(1.6)
Härtungsdauer (Sekunden)		nicht we- niger als 1200	498	383	286	252	182

**[0105]** Aus der Bewertung von Eigenschaften des Harzzements 28 wurde festgestellt, dass ein Fehlen der Komponente (e)-(2), ein organisches Peroxid, eine verminderte Klebefestigkeit und eine bedeutend verlängerte Härtungsdauer des Harzzements zur Folge hat.

**[0106]** Dadurch wurde bestätigt, dass ein optimaler Anteil der Komponente (e)-(2), ein organisches Peroxid, im Bereich 0,1-1,0 Gewichtsanteile liegt.

Beispiel 7: Einfluss der Zusammensetzung von Harzzementen auf ihre Eigenschaften (7)

#### Herstellung von Harzzementen

**[0107]** Zwei-Pasten-Typ-Harzzemente 34-38, die aus einer ersten und einer zweiten Paste bestehen, wurden auf Basis einer Zusammensetzung von Tabelle 14 hergestellt. Bei diesem Beispiel wurde bewirkt, dass eine Gesamtmenge von Komponenten in jeder der ersten und zweiten Paste, die von der Komponente (f), ein Haltbarkeitsstabilisator, verschieden sind, 50 Gewichtsanteile auf Basis einer Gesamtmenge der Harzzementzusammensetzung beträgt, und eine geeignete Menge der Komponente (f) wurde jeder der Pasten hinzugefügt.

Tabelle 14 Zusammensetzung von Harzzementen (Gewichtsanteile)

Paste	Komponente	34	35	36	37	38	
Erste Paste	Bis-GMA	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	
	3G	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	(d)	FASG Füllstoff	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2
		R-711	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	(e)-(1)	BPBA·Ca	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		DEPT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	(f)	BHT	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	Zweite Paste	(a)	UDMA	9.5	9.5	9.5	9.5
		3G	5.2	4.9	4.4	3.4	2.4
		2-HEMA	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
(b)		6-MHPA	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0
(c)		4-AET	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
(d)		FASG Füllstoff	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0
		R-711	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(e)-(2)		BPO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		CQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(f)		BHT	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

## Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

[Klebefestigkeit]

**[0108]** Bei den Harzzementen 34-38 wurden eine Scherbindungsfestigkeit für die Zahnprobe (Zahnschmelz und Dentin) und eine Zugbindungsfestigkeit für jede Probe aus Zirkonoxid, Porzellan, einem Harzzement und einer Goldlegierung gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 15 gezeigt.

Tabelle 15 Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

Element	Harzzement					
		34	35	36	37	38
Scherbindungs- festigkeit (MPa)	Zahnschmelz	19.4 (3.1)	18.5 (3.5)	19.8 (3.1)	24.5 (1.9)	16.2 (2.5)
	Dentin	11.5 (2.0)	16.1 (1.6)	23.0 (3.2)	19.9 (2.6)	15.0 (2.5)
Zugbindungs- festigkeit (MPa) Mittelwert (SD)	Zirkonoxid	18.5 (1.4)	23.9 (3.2)	20.3 (2.4)	25.6 (2.8)	21.5 (1.8)
	Porzellan	15.1 (3.0)	16.9 (1.7)	17.6 (1.2)	19.2 (1.9)	17.8 (2.2)
	Gemischharz	14.8 (1.6)	15.3 (0.8)	12.9 (1.8)	16.0 (1.3)	15.2 (1.9)
	Goldlegierung	16.5 (3.3)	16.1 (1.5)	15.7 (0.8)	15.2 (1.5)	17.1 (2.8)

**[0109]** Durch Vergleichen der Harzzemente 34-38 wurde festgestellt, dass eine ausreichende Klebefestigkeit bei einem Anteil von 0,2-3,0 Gewichtsanteilen der Komponente (b), ein polymerisierbares Monomer mit einer Phosphonsäuregruppe und/oder einer Phosphorsäureestergruppe, erreicht werden kann.

**[0110]** Dadurch wurde bestätigt, dass ein geeigneter Anteil der Komponente (b), ein polymerisierbares Monomer mit einer Phosphonsäuregruppe und/oder einer Phosphorsäureestergruppe, im Bereich 0,2-3,0 Gewichtsanteile liegt.

Beispiel 8: Einfluss der Zusammensetzung von Harzzementen auf ihre Eigenschaften (8)

## Herstellung von Harzzementen

**[0111]** Zwei-Pasten-Typ-Harzzemente 39-43, die aus einer ersten und einer zweiten Paste bestehen, wurden auf Basis einer Zusammensetzung von Tabelle 16 hergestellt. Bei diesem Beispiel wurde bewirkt, dass in jeder der ersten und zweiten Paste eine Gesamtmenge von Komponenten, die von der Komponente (f), ein Haltbarkeitsstabilisator, verschieden sind, 50 Gewichtsanteile auf Basis einer Gesamtmenge der Harzzementzusammensetzung beträgt, und eine geeignete Menge der Komponente (f) wurde jeder der Pasten hinzugefügt.

Tabelle 16 Zusammensetzung von Harzzementen (Gewichtsanteile)

Paste	Komponente	39	40	41	42	43
Erste Paste	(a) Bis-GMA	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	3G	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(d) FASG Füllstoff	33.2	33.2	33.2	33.2	33.2
	R-711	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0



Paste	Komponente	39	40	41	42	43	
Zweite Paste	(e) - (1)	BPBA·Ca	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		DEPT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	(f)	BHT	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	(a)	UDMA	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9
		3G	5.8	5.2	4.2	2.2	0.2
		2-HEMA	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0
	(b)	6-MHPA	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	(c)	4-AET	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0
	(d)	FASG Füllstoff	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0
		R-711	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(e) - (2)	BPO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		CQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(f)	BHT	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

## Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

## [Klebefestigkeit]

**[0112]** Bei den Harzzementen 39-43 wurden eine Scherbindungsfestigkeit für die Zahnprobe (Zahnschmelz und Dentin) und eine Zugbindungsfestigkeit für jede Probe aus Zirkonoxid, Porzellan, einem Harzzement und einer Goldlegierung gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 17 gezeigt.

Tabelle 17 Bewertung von Eigenschaften von Harzzementen

Element	Harzzement					
	39	40	41	42	43	
Scherbindungs- festig- keit (MPa)	Zahnschmelz	15.2	21.8	21.4	28.9	33.2
		(2.2)	(2.2)	(2.2)	(2.6)	(1.4)
Mittelwert (SD)	Dentin	14.1	17.2	17.7	17.5	21.0
		(3.0)	(2.9)	(2.5)	(3.3)	(1.8)
Zugbindungs- festig- keit (MPa)	Zirkonoxid	21.9	24.2	21.4	25.4	28.2
		(3.5)	(3.1)	(2.2)	(2.1)	(2.0)
Mittelwert (SD)	Porzellan	21.4	21.3	21.6	20.5	26.0
		(3.3)	(3.1)	(2.6)	(2.6)	(2.1)
Mittelwert (SD)	Gemischharz	16.6	16.0	17.8	16.7	14.8
		(1.2)	(1.4)	(1.9)	(2.5)	(2.3)
	Goldlegierung	18.2	16.7	20.1	19.9	18.0
		(1.4)	(1.2)	(2.3)	(2.2)	(0.8)

**[0113]** Durch Vergleichen der Harzzemente 39-43 wurde festgestellt, dass eine ausreichende Klebefestigkeit bei einem Anteil von 0,2-3,0 Gewichtsanteilen der Komponente (c), ein polymerisierbares Monomer mit einer zweibasigen Carboxylsäuregruppe, erreicht werden kann.

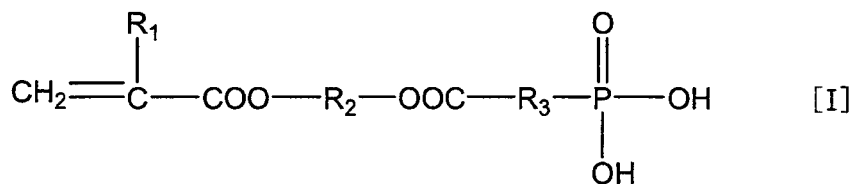
**[0114]** Dadurch wurde bestätigt, dass ein geeigneter Anteil der Komponente (c), ein polymerisierbares Monomer mit einer zweibasigen Carboxylsäuregruppe, im Bereich 0,2-3,0 Gewichtsanteile liegt.

**[0115]** Gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein Zahnmaterial geschaffen werden, das ohne eine Behandlung mit einem Haftvermittler, der verschiedenen Füge-teilen entspricht, eine ausgezeichnete Klebefestigkeit besitzt.

### Patentansprüche

1. Selbstklebender Zwei-Pasten-Typ-Gemischharzzahnzement, der aus einer ersten Paste und einer zweiten Paste besteht, die eine effektive Scherbindungsfestigkeit oder Zugbindungsfestigkeit sowohl für Zähne als auch für Zahnporzellan, Zirkonoxid, Gemischharze und Goldlegierungen aufweist, wobei die erste Paste, basierend auf der Gesamtmenge des Gemischharzzahnzements, umfasst:

- (a) 8,0-22,5 Gew.-% eines radikal-polymerisierbaren Monomers,
- (d) 27,45-40,0 Gew.-% eines Füllstoffes, und
- (e)-(1) 0,025-2,0 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes oder eines Erdalkalimetallsalzes der Barbitursäure und/oder 0,025-0,5 Gew.-% eines aromatischen sekundären oder tertiären Amins, und wobei die zweite Paste, basierend auf der Gesamtmenge des Gemischharzzahnzements, umfasst:
- (a) 5,0-22,5 Gew.-% eines Radikalpolymerisations-Monomers,
- (b) 0,05-3,0 Gew.-% eines polymerisierbaren Monomers, das eine Phosphonsäuregruppe und/oder eine Phosphorsäureestergruppe aufweist,
- (c) 0,05-3,0 Gew.-% eines polymerisierbaren Monomers, das eine zweibasige Säurecarboxylgruppe aufweist,
- (d) 27,3-40,0 Gew.-% eines Füllstoffes, und
- (e)-(2) 0,1-1,0 Gew.-% eines chemischen Polymerisationsinitiators und/oder eines Photopolymerisationsinitiators; wobei beide Pasten wasserfrei sind, und wobei die Komponente (b), ein polymerisierbares Monomer mit einer Phosphonsäuregruppe und/oder einer Phosphorsäureestergruppe, ein Monomer mit einer Phosphonsäuregruppe ist, das durch die folgende allgemeine Formel [I] repräsentiert wird:



wobei  $\text{R}_1$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist,  $\text{R}_2$  eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffatomanzahl von 5 bis 10 ist und  $\text{R}_3$  eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffatomanzahl von 1 bis 6 ist.

2. Selbstklebender Zwei-Pasten-Typ-Gemischharzzahnzement nach Anspruch 1, der ferner eine Komponente (f), einen Haltbarkeitsstabilisator, umfasst.

Es folgen keine Zeichnungen