



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 101 24 029 B4** 2004.08.26

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 24 029.5**
(22) Anmeldetag: **16.05.2001**
(43) Offenlegungstag: **28.11.2002**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **26.08.2004**

(51) Int Cl.7: **C08F 4/40**
A61K 6/00, A61K 6/087, C09D 133/06,
C09J 133/06

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:
3M ESPE AG, 82229 Seefeld, DE

(72) Erfinder:
Hecht, Reinhold, Dr., 82266 Inning, DE; Ludsteck,
Manfred, 82538 Geretsried, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 197 57 277 A1
US 56 88 883 A

(54) Bezeichnung: **Initiatorsystem für saure Dentalformulierungen**

(57) Hauptanspruch: Redox-Initiatorsystem, geeignet zum
Härten von radikalisch polymerisierbaren, sauren Formu-
lierungen welches folgende Bestandteile umfasst:

(A) 14,9 bis 50 Gew.-% einer Barbitursäure oder Thiobarbi-
tursäure bzw. einem Barbitursäure- oder Thiobarbitursäu-
rederivat,

(B) 30 bis 75 Gew.-% einer Peroxodisulfatverbindung
und/oder Peroxodiphosphatverbindung

(C) 10 bis 35 Gew.-% einer Sulfinsäureverbindung und

(D) 0,1 bis 5 Gew.-% einer Kupferverbindung.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Redox-Initiatorsystem, welches die Aushärtung dentaler Formulierungen im sauren Milieu über eine radikalische Polymerisation ermöglicht und für eine hohe Haftung der polymerisierenden Massen an den Zahnhartsubstanzen Schmelz und insbesondere Dentin sorgt.

[0002] Materialien auf Basis von Acrylaten und Methacrylaten sind für viele zahnärztliche Anwendungen die Materialien der Wahl und als wesentliche Bestandteile der Formulierungen von Bondings und Compositen sowie den Compomeren und kunststoffverstärkten Glasionomern bekannt. Die Aushärtung dieser Systeme erfolgt üblicherweise über eine radikalische Polymerisation, wobei die Radikale über geeignete Initiatorsysteme photochemisch, thermisch und/oder durch Redoxreaktionen zur Verfügung gestellt werden. Das Polymerisationsinitiatorsystem hat dabei einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität des Dentalmaterials.

[0003] Es ist Stand der Technik, (meth)acrylathaltige Dentalmaterialien photochemisch zu härten. Insbesondere der Einsatz von Campherchinon in Kombination mit tertiären Aminen ist in zahlreichen Veröffentlichungen wie E. Andrzejewska et al., *Macromol. Chem. Phys.* 199, 441–449 (1998) und EP 0132 959 A1 oder EP 0047097 B1 beschrieben.

[0004] Eine weitere Möglichkeit eine radikalische Polymerisation zu starten besteht im thermischen Zerfall geeigneter Ausgangsmoleküle. So werden in der Zahntechnik für sogenannte Heißpolymerisate Peroxide wie Benzoylperoxid, Lauroylperoxid oder tert.-Butylperbenzoat sowie weitere, beispielsweise in der EP 0410199 A beschriebene Verbindungen, eingesetzt.

[0005] Der Einsatz thermisch arbeitender Initiatorsysteme ist in der Regel auf zahntechnische Produkte limitiert, da die erforderlichen Temperaturen für zahnmedizinische intraorale Anwendungen nicht akzeptabel sind. Auch für den Einsatz von Photoinitiatoren gibt es limitierende Faktoren. Beispielsweise ist bei der Zementierung von Metallrestorationen mit Zementen auf Composit-Basis eine Lichtinitiation nicht möglich. Ferner können mit Licht nicht beliebig dicke Schichten ausgehärtet werden, d.h. bei der Füllung von tiefen Kavitäten ist eine Bulkfüllung nicht möglich und es muß in der sogenannten Schichttechnik gearbeitet werden (siehe W. Geurtsen, *Klinik der Kompositfüllung*, Hanser Verlag München, Wien, 1989).

[0006] Zur Lösung der genannten Probleme wurden im Dentalbereich sog. Redoxinitiatorsysteme vorgeschlagen. Es handelt sich hierbei um eine Kombination eines Raduktions- mit einem Oxidationsmittel, wobei die Bestandteile des Redoxsystems aus Stabilitätsgründen getrennt gelagert werden. Es resultieren daher Paste/Paste-, Pulver/Flüssigkeits- oder Flüssigkeit/Flüssigkeitssysteme. Nach dem Anmischen dieser Systeme werden durch das Redoxsystem Radikale bereits bei niedrigen Temperaturen gebildet.

[0007] Bekannte Redoxsysteme sind z.B. Kombinationen aus organischen Peroxiden wie Benzoyl- oder Lauroylperoxid mit tertiären aromatischen Aminen wie N,N-Dimethyl-p-toluidin oder anderen strukturverwandten Aminen wie sie z.B. in der US 3,541,068 oder DE 26 58 538 A beschrieben werden. Nachteilig an den Peroxid/Aminsystemen ist deren fehlende Fähigkeit saure Harzsysteme, wie sie im Dentalbereich beispielsweise bei Bondings vorliegen, optimal auszuhärten.

[0008] Weitere bekannte Redoxsysteme basieren auf Derivaten der Barbitur- bzw. Thiobarbitursäure. In der EP 0 480 785 A werden Thiobarbitursäure- oder Barbitursäureverbindungen in Kombination mit Kupfer- bzw. Eisenhalogeniden als Polymerisationsinitiatoren für die radikalische Polymerisation offenbart.

[0009] Die DE 42 19 700 A beschreibt ein Initiatorsystem, bestehend aus einem Thiobarbitursäurederivat, Kupfersalz und Chloridionen zur Aushärtung von 2-Hydroxyethylmethacrylat. In B. Bredereck et al., *Makromol. Chem.* 92, 70 (1966) und der DE 14 95 520 A werden Kombinationen von Barbitur- und Thiobarbitursäurederivaten mit Peroxiden, Kupferverbindungen und Chloridionen (sog. Bredereck-System) beschrieben. Alle genannten Systeme bewirken im sauren Milieu nur eine unzureichende Aushärtung der Massen, so dass hohe Löslichkeiten, niedrige mechanische Werte und geringe Farbstabilitäten resultieren.

[0010] Die US 5,688,883 beschreibt ein System, bestehend aus einem organischen Peroxid mit einer Halbwertszeit von 10 Stunden bei Temperaturen von über 75°C, einem Protonendonator (z.B. einem Barbitursäurederivat) und einer Metallverbindung (z.B. einer Kupferverbindung). Dieses System ist in der Lage auch saure Massen zu polymerisieren. Allerdings bewirkt dieses System keine Haftung zwischen dem polymerisierenden Material und der Zahnhartsubstanz.

[0011] Die DE 19 757 277 A1 offenbart ein Initiatorsystem, bestehend aus einem Kupfersalz, einer Sulfinsäureverbindung und einem Barbitur- bzw. Thiobarbitursäurederivat. Durch dieses System lassen sich saure Zahnharzsysteme aushärten und es wird eine Haftung an der Zahnhartsubstanz erreicht. Die Haftwerte bewegen sich allerdings auf einem vergleichsweise niedrigem Niveau.

[0012] Aus den vorher genannten Gründen wird ersichtlich, dass im Dentalbereich erheblicher Bedarf an einem Redox-Initiatorsystem besteht, welches eine effektive Aushärtung gefüllter und ungefüllter Formulierungen, vorzugsweise im sauren Milieu ermöglicht und zu hohen Haftwerten an Dentin und Schmelz beiträgt.

[0013] Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäße Aufgabe durch ein Redox-Initiatorsystem, welches folgende Bestandteile umfasst, lösen lässt:

(A) 14,9 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 45 Gew.-% einer Barbitursäure oder Thiobarbitursäure bzw. einem

Barbitursäure- oder Thiobarbitursäurederivat,

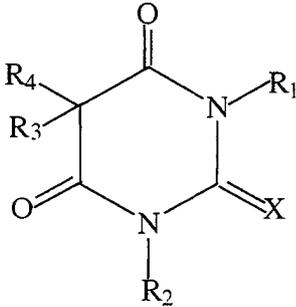
(B) 30 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 67,8 Gew.-% einer Peroxodisulfatverbindung und/oder Peroxodiphosphatverbindung.

(C) 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 30 Gew.-% einer Sulfinsäureverbindung und

(D) 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 4 Gew.-% einer Kupferverbindung.

[0014] Mit den Begriffen "umfassen", "aufweisen" oder "enthalten" wird eine nicht abschließende Aufzählung von Merkmalen eingeleitet. Gleichmaßen ist der Begriff "ein" im Sinne von "mindestens eins" zu verstehen.

[0015] Bei der Komponente (A) handelt es sich um eine Barbitursäure oder Thiobarbitursäure bzw. ein Barbitursäure- oder Thiobarbitursäurederivat bzw. Mischungen davon der allgemeinen Struktur:



[0016] Dabei bedeutet X = O oder S. R₁, R₂, R₃ und R₄, die gleich oder verschieden sein können, bedeuten: Wasserstoff, Alkyl-, substituiertes Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, substituiertes Cycloalkyl-, Arylalkyl-, Aryl- oder substituiertes Arylrest. R₁, R₂, R₃ und R₄ können ferner einen Halogenrest wie Chlor oder eine Hydroxy-, Amino- oder Nitrogruppe verkörpern.

[0017] Wenn einer der Reste R₁ bis R₄ unsubstituiertes Alkyl bedeutet, so kann dieser Rest gerade oder verzweigt sein und beispielsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für niedermolekulare Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl und Isoamyl.

[0018] Wenn einer der Reste R₁ bis R₄ einen substituierten Alkylrest darstellt, so weist der Alkylteil dieses Restes vorzugsweise die Anzahl von Kohlenstoffatomen auf, die oben für unsubstituiertes Alkyl angegeben sind. Ist einer der Reste R₁ bis R₄ Alkoxyalkyl oder Alkoxy-carbonylalkyl, so enthält der Alkoxyrest beispielsweise 1 bis 5 Kohlenstoffatome und ist vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl oder Isoamyl. Ist einer der Reste R₁ bis R₄ Halogenalkyl, so wird unter Halogen Fluor, Chlor, Brom oder Jod verstanden.

[0019] Bedeutet einer der Reste R₁ bis R₄ Alkenyl, so sind C₃ bis C₅-Alkenylreste, insbesondere Allyl, bevorzugt.

[0020] Wenn einer der Reste R₁ bis R₄ unsubstituiertes Cycloalkyl bedeutet, so sind C₄ bis C₇-Cycloalkylreste bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Cyclopentyl und Cyclohexyl.

[0021] Bedeutet einer der Reste R₁ bis R₄ substituiertes Cycloalkyl, so sind die vorstehend angegebenen Cycloalkylreste bevorzugt, wobei der oder die Substituenten am Cycloalkylrest z.B. C₁ bis C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl oder i-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod oder C₁ bis C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy sein können.

[0022] Wenn einer der Reste R₁ bis R₄ Aryl oder Aralkyl bedeutet, so sind Phenyl und Naphthyl als Aryl bevorzugt. Besonders bevorzugte Arylalkylreste sind Benzyl und Phenylethyl.

[0023] R₁ bis R₄ können gegebenenfalls auch substituierte Arylreste sein. Hier sind Phenyl und Naphthyl bevorzugt und als Ringsubstituenten C₁ bis C₄-Alkyl, besonders Methyl, Halogen oder C₁ bis C₄-Alkoxy, besonders Methoxy.

[0024] Als Vertreter der Komponente (A) seien exemplarisch genannt: Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3,5-Trimethylbarbitursäure, 1-Phenyl-5-benzyl-barbitursäure, 1-Benzyl-5-phenyl-barbitursäure, 1,3-Dimethylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-phenyl-barbitursäure, 1-Cyclohexyl-5-ethyl-barbitursäure, 5-Laurylbarbitursäure, 5-Butylbarbitursäure, 5-Allylbarbitursäure, 5-Hydroxy-5-butylbarbitursäure, 5-Phenylthiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 5,5-Dibrombarbitursäure, Trichlorbarbitursäure, 5-Nitrobarbitursäure, 5-Amino-barbitursäure, 5-Hydroxybarbitursäure und 5,5-Dihydroxybarbitursäure.

[0025] Die Peroxodisulfatverbindungen und/oder Peroxodiphosphatverbindung der Komponente (B) bzw. Mischungen davon können organischer bzw. anorganischer Natur sein, wobei salzartige Verbindungen, insbesondere wasserlösliche Verbindungen bevorzugt sind. Wasserlöslich in diesem Zusammenhang heißt, eine Löslichkeit von mindestens 4g Substanz/100 ml Wasser bei 20°C, vorzugsweise von mindestens 10 g Substanz/100 ml Wasser bei 20°C, besonders bevorzugt von mindestens 20 g Substanz/100 ml Wasser bei 20°C.

[0026] Exemplarisch seien genannt die Ammonium-, Natrium- und Kaliumperoxodisulfatverbindungen bzw.

-peroxodiphosphatverbindungen. Besonders bevorzugt ist Natriumperoxodisulfat.

[0027] Es hat sich gezeigt, daß andere Peroxoverbindungen, insbesondere organische Peroxoverbindungen zu keinen brauchbaren Resultaten führen.

[0028] Bei der Komponente (C) handelt es sich um eine Sulfinsäureverbindung bzw. Mischungen davon der allgemeinen Formel R_1SOO-R_2 , wobei R_1 ein Alkyl-, substituierter Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, substituierter Cycloalkyl-, Arylalkyl-, Aryl- oder substituierter Arylrest ist und $R_2 = H$, Metall wie z.B. Lithium, Natrium oder Kalium oder ein Alkyl-, substituierter Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, substituierter Cycloalkyl-, Arylalkyl-, Aryl- oder substituierter Arylrest ist.

[0029] Wenn einer der Reste R_1 oder R_2 unsubstituiertes Alkyl bedeutet, so kann dieser Rest gerade oder verzweigt sein und beispielsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele für niedrigmolekulare Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl und Isoamyl.

[0030] Wenn einer der Reste R_1 oder R_2 einen substituierten Alkylrest darstellt, so weist der Alkylteil dieses Restes vorzugsweise die Anzahl von Kohlenstoffatomen auf, die oben für unsubstituiertes Alkyl angegeben sind. Ist einer der Reste R_1 oder R_2 Alkoxyalkyl oder Alkoxy-carbonylalkyl, so enthält der Alkoxyrest beispielsweise 1 bis 5 Kohlenstoffatome und ist vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl oder Isoamyl. Ist einer der Reste R_1 oder R_2 Halogenalkyl, so wird unter Halogen Fluor, Chlor, Brom oder Jod verstanden.

[0031] Bedeutet einer der Reste R_1 oder R_2 Alkenyl, so sind C_3 bis C_5 -Alkenylreste, insbesondere Allyl, bevorzugt.

[0032] Wenn einer der Reste R_1 oder R_2 unsubstituiertes Cycloalkyl bedeutet, so sind C_4 bis C_7 -Cycloalkylreste bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Cyclopentyl und Cyclohexyl.

[0033] Bedeutet einer der Reste R_1 oder R_2 substituiertes Cycloalkyl, so sind die vorstehend angegebenen Cycloalkylreste bevorzugt, wobei der oder die Substituenten am Cycloalkylrest z.B. C_1 bis C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl oder i-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod oder C_1 bis C_4 -Alkoxy, insbesondere Methoxy sein können.

[0034] Wenn einer der Reste R_1 oder R_2 Aryl oder Aralkyl bedeutet, so sind Phenyl und Naphthyl als Aryl bevorzugt. Besonders bevorzugte Arylalkylreste sind Benzyl und Phenylethyl.

[0035] R_1 oder R_2 können gegebenenfalls auch substituierte Arylreste sein. Hier sind Phenyl und Naphthyl bevorzugt und als Ringsubstituenten C_1 bis C_4 -Alkyl, besonders Methyl, Halogen oder C_1 bis C_4 -Alkoxy, besonders Methoxy.

[0036] Exemplarisch als Vertreter der Komponente (C) seien genannt: Benzolsulfinsäure, Natriumbenzolsulfinat, Natriumbenzolsulfinatdihydrat, Natriumtoluolsulfinat, Formamidinsulfinsäure, Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsalz der 2,5-Dichlorbenzolsulfinsäure, 3-Acetamido-4-methoxybenzolsulfinsäure.

[0037] Besonders bevorzugte Verbindungen der Komponente (C) sind Natriumtoluolsulfinat oder Natriumbenzolsulfinat bzw. deren Hydrate.

[0038] Die Kupferverbindung (D) bzw. Mischungen davon besitzen die allgemeine Formel CuX_n , wobei X ein anorganisches und/oder organisches Anion ist und $n = 1$ oder 2 ist. Geeignete Kupferverbindungen sind z.B. Kupferchlorid, Kupferacetat, Kupferacetylacetonat, Kupfernaphtenat, Kupfersalicylat oder Komplexe von Kupfer mit Thioharnstoff oder Ethylendiamintetraessigsäure. Besonders bevorzugt ist Kupferacetat.

[0039] Der Anteil des erfindungsgemäßen Initiatorsystems, umfassend die Komponenten (A) bis (D), in den dentalen Formulierungen beträgt 0,5 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%. Bei den dentalen Formulierungen handelt es sich um Pulver/Flüssigkeits-, Paste/Paste- bzw. Flüssigkeits/Flüssigkeitssysteme. Besonders bevorzugt sind Pulver/Flüssigkeits-Systeme. Aus Gründen der Lagerstabilität können die Bestandteile des erfindungsgemäßen Initiatorsystems mikroverkapselt werden. Verfahren zur Mikroverkapselung sind beispielsweise in der US 5 154 762 und EP 0 588 878 B1 beschrieben.

[0040] Die dentalen Formulierungen weisen unmittelbar nach dem Mischen einen pH-Wert von kleiner 5, bevorzugt von kleiner 3 und ganz besonders bevorzugt von kleiner 1 auf. Der pH-Wert wurde gemäß der aktuellen Version der PH. EUR., Kapitel 2.2.3: pH-Wert – Potentiometrische Methode bestimmt. Das erfindungsgemäße Initiatorsystem ermöglicht die Aushärtung von sauren Zahnharzsystemen in einer anwendungsfreundlichen Abbindezeit, die im Bereich von 0,5 bis 15 min, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 min liegt, gemessen bei 37°C gemäß ISO 4049:2000.

[0041] Die Abbindezeit im Sinne der Erfindung beginnt mit Mischen der Komponenten. An die Abbindezeit schließt sich die Bearbeitungszeit an, in der die Formulierung soweit ausgehärtet ist, dass sie bearbeitet, beispielsweise poliert werden kann.

[0042] Das Initiatorsystem funktioniert auf trockenem bis nassem Untergrund und bewirkt eine hohe Haftung des polymerisierten Materials an der Zahnhartsubstanz.

[0043] Das erfindungsgemäße Polymerisationsinitiatorsystem kann zur Herstellung und Anwendung von haftvermittelnden Stoffen, dentalen Befestigungsmassen und Zahnfüllmaterialien mit variablem Füllstoffgehalt verwendet werden. Das erfindungsgemäße Polymerisationsinitiatorsystem eignet sich auch zum Härten von

Lacken und/oder Klebstoffen auf Basis ethylenisch ungesättigter Monomere.

[0044] Das erfindungsgemäße Polymerisationsinitiatorsystem eignet sich insbesondere zum Härten von sauren Formulierungen auf Basis ethylenisch ungesättigter Monomere, beispielsweise (Meth)acrylate.

[0045] Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert, ohne dass sie durch diese beschränkt werden soll.

Beispiel 1: Redoxhärtendes 2 K-System (3 Teile Pulver/1 Teil Flüssigkeit)

[0046] Pulver:

88,6 Gew.-% Strontiumaluminiumfluorosilikatglas, silanisiert mit 0,3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

1,6 Gew.-% Calciumhydroxid

0,8 Gew.-% Natriumtoluolsulfinat

1,2 Gew.-% 1,3-Dimethyl-5-phenylbarbitursäure

2,4 Gew.-% Natriumperoxodisulfat

5,4 Gew.-% pyrogene Kieselsäure (Aerosil OX 50) silanisiert mit 3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

[0047] Flüssigkeit:

49,9 Gew.-% 1,3-Glycerindimethacrylatphosphat

20 Gew.-% propoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat

30 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat

0,1 Gew.-% Cu(II)-Acetat

Beispiel 2: Redoxhärtendes 2 K-System (3 Teile Pulver/1 Teil Flüssigkeit)

[0048] Pulver:

93,0 Gew.-% Strontiumaluminiumfluorosilikatglas, silanisiert mit 0,3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

1,6 Gew.-% Calciumhydroxid

0,8 Gew.-% Natriumtoluolsulfinat

1,2 Gew.-% 1,3-Dimethyl-5-phenylthiobarbitursäure

2,4 Gew.-% Natriumperoxodisulfat

1,0 Gew.-% pyrogene Kieselsäure (Aerosil OX 50), silanisiert mit 3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

[0049] Flüssigkeit:

41,9 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat-phosphat

40 Gew.-% propoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat

18 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat

0,1 Gew.-% Cu(II)-Acetat

Vergleichsbeispiel 1: Wie Beispiel 1, aber ohne Natriumperoxodisulfat

[0050] Pulver:

91,0 Gew.-% Strontiumaluminiumfluorosilikatglas silanisiert mit 0,3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

1,6 Gew.-% Calciumhydroxid

0,8 Gew.-% Natriumtoluolsulfinat

1,2 Gew.-% 1,3-Dimethyl-5-phenylbarbitursäure

5,4 Gew.-% pyrogene Kieselsäure (Aerosil OX 50) silanisiert mit 3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

[0051] Flüssigkeit:

49,9 Gew.-% 1,3-Glycerindimethacrylatphosphat

20 Gew.-% propoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat

30 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat

0,1 Gew.-% Cu(II)-Acetat

Vergleichsbeispiel 2: Wie Beispiel 1, aber ohne 1,3-Dimethyl-5-phenylbarbitursäure

[0052] Pulver:

89,8 Gew.-% Strontiumaluminiumfluorosilikatglas silanisiert mit 0,3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

1,6 Gew.-% Calciumhydroxid

0,8 Gew.-% Natriumtoluolsulfinat

2,4 Gew.-% Natriumperoxodisulfat

5,4 Gew.-% pyrogene Kieselsäure (Aerosil OX 50) silanisiert mit 3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

[0053] Flüssigkeit:

49,9 Gew.-% 1,3-Glycerindimethacrylatphosphat

20 Gew.-% propoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat
30 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat
0,1 Gew.-% Cu(II)-Acetat

Vergleichsbeispiel 3: Wie Beispiel 1, aber ohne Natriumtoluolsulfinat

[0054] Pulver:

89,4 Gew.-% Strontiumaluminiumfluorosilikatglas silanisiert mit 0,3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan
1,6 Gew.-% Calciumhydroxid
1,2 Gew.-% 1,3-Dimethyl-5-phenylbarbitursäure
2,4 Gew.-% Natriumperoxodisulfat
5,4 Gew.-% pyrogene Kieselsäure (Aerosil OX 50) silanisiert mit 3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

[0055] Flüssigkeit:

49,9 Gew.-% 1,3-Glycerindimethacrylatphosphat
20 Gew.-% propoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat
30 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat
0,1 Gew.-% Cu(II)-Acetat

Vergleichsbeispiel 4: Wie Beispiel 1, aber ohne Cu(II)-Acetat

[0056] Pulver:

88,6 Gew.-% Strontiumaluminiumfluorosilikatglas silanisiert mit 0,3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan
1,6 Gew.-% Calciumhydroxid
0,8 Gew.-% Natriumtoluolsulfinat
1,2 Gew.-% 1,3-Dimethyl-5-phenylbarbitursäure
2,4 Gew.-% Natriumperoxodisulfat
5,4 Gew.-% pyrogene Kieselsäure (Aerosil OX 50) silanisiert mit 3 Gew.-% Methacryloxypropyltrimethoxysilan

[0057] Flüssigkeit:

50 Gew.-% 1,3-Glycerindimethacrylatphosphat
20 Gew.-% propoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat
30 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat

Beschreibung der durchgeführten Messungen

Bestimmung der Haftung:

[0058] Zur Durchführung von Haftversuchen werden Rinderzähne verwendet. Pro Versuch werden fünf nach dem Extrahieren tiefgefrorene Rinderzähne aufgetaut, von restlichem Zahnfleisch gereinigt und die Wurzel durch Absägen mit einer Diamantsäge abgetrennt. Die noch verbleibende Pulpa wird mit Hilfe einer Pulpanadel entfernt und die Zähne dann mit Leitungswasser gespült. Planes Dentin bzw. Schmelz wird durch labiales Schleifen der Zähne an einer wassergekühlten Diamantschleifscheibe erhalten. Die Zähne werden dann so in Silikon eingebettet, dass die abgeschliffene, gut feucht gehaltene Oberfläche nach oben zeigt und anschließend mit einem feinen Siliziumcarbidschleifpapier nass nachbearbeitet. Dann wird auf jeden Zahn ein Wachsplättchen aufgeklebt, welches eine runde Ausstanzung von 6 mm Durchmesser hat (Prüffeld). Dieses Prüffeld wird nach relativer Trockenlegung mit dem zu testenden Material plan gefüllt und 1 h bei 36°C und 100% rel. Feuchte gehärtet. Nach der Aushärtung wird das Wachsplättchen entfernt, eine Schraube im rechten Winkel zur Zahnoberfläche auf das zu testende Material aufgeklebt und nach einer Lagerung von einem Tag bei 36°C und 100% rel. Feuchte, im Abzugsversuch die Haftung an einer Zwick UPM mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 1 mm/min gemessen.

Bestimmung der Biegefestigkeit (3-Punktbiegeversuch nach EN ISO 4049:2000)

[0059] Die Ergebnisse der Biegefestigkeits- und Haftmessungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Material	Biegefestigkeit [MPa]	Haftung Dentin [MPa]	Haftung Schmelz [MPa]
Beispiel 1	58	4,1	4,4
Beispiel 2	54	4,7	5,1
Vergleichsbeispiel 1	56	0,0	0,0
Vergleichsbeispiel 2	9	0,0	0,0
Vergleichsbeispiel 3	nicht messbar	nicht messbar	nicht messbar
Vergleichsbeispiel 4	nicht messbar	nicht messbar	nicht messbar

[0060] Vergleichsbeispiel 1 (ohne Natriumperoxodisulfat) zeigt im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 keine Haftung auf der Zahnhartsubstanz. Ein Weglassen von anderen Initiatorbestandteilen wie des Barbitursäure(derivats) oder der Sulfinat- oder Kupferverbindung hat zur Folge, dass keine Haftung erzielt wird und/oder dass das Material unvollständig oder gar nicht aushärtet.

Haftung auf trockenem und nassem Dentin:

[0061] Beschreibung der durchgeführten Messungen:

Die Messungen erfolgten an dem 2K-System gemäß Beispiel 1 wie unter „Bestimmung der Haftung“ beschrieben. Anstelle der relativen Trockenlegung wurde jedoch in einem Fall das Dentin unter einem Luftstrom vollständig trocken geblasen, im anderen Fall wurde ein Wasserfilm auf dem Dentin belassen. Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Oberfläche	Haftung [MPa]
Relativ trockengelegtes Dentin	4,1
Getrocknetes Dentin	4,0
Wasserfilm auf dem Dentin	3,6

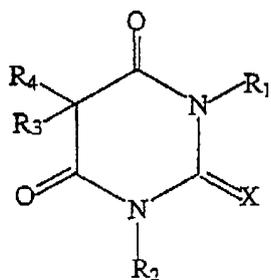
[0062] Die in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass das erfindungsgemäße System sehr tolerant gegenüber der Zahnvorbehandlung ist, da auch in Extremfällen sehr gute Haftungen erzielt werden.

Patentansprüche

1. Redox-Initiatorsystem, geeignet zum Härten von radikalisch polymerisierbaren, sauren Formulierungen welches folgende Bestandteile umfasst:

- (A) 14,9 bis 50 Gew.-% einer Barbitursäure oder Thiobarbitursäure bzw. einem Barbitursäure- oder Thiobarbitursäurederivat,
- (B) 30 bis 75 Gew.-% einer Peroxodisulfatverbindung und/oder Peroxodiphosphatverbindung
- (C) 10 bis 35 Gew.-% einer Sulfin säureverbindung und
- (D) 0,1 bis 5 Gew.-% einer Kupferverbindung.

2. Redox-Initiatorsystem nach Anspruch 1, wobei die Komponente (A) die Struktur aufweist:



wobei

X = O oder S;

R₁, R₂, R₃ und R₄, die gleich oder verschieden sein können Wasserstoff, Alkyl-, substituierter- Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, substituierter Cycloalkyl-, Arylalkyl-, Aryl- oder substituierter Arylrest, einen Halogenrest wie Chlor oder eine Hydroxy-, Amino- oder Nitrogruppe bedeuten.

3. Redox-Initiatorsystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Komponente (B) eine Wasserlöslichkeit von größer 4 g/100 ml Wasser bei 20°C aufweist.

4. Redox-Initiatorsystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Komponente (B) gewählt ist aus: Ammonium- und/oder Natriumperoxodisulfat.

5. Redox-Initiatorsystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Komponente (C) um eine Sulfinsäureverbindung der allgemeinen Formel R₁SOO-R₂ handelt, mit R₁ = Alkyl-, substituierter Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, substituierter Cycloalkyl-, Arylalkyl-, Aryl- oder substituierter Arylrest ist und R₂ = H, Metall oder Alkyl-, substituierter Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, substituierter Cycloalkyl-, Arylalkyl-, Aryl- oder substituierter Arylrest.

6. Redox-Initiatorsystem nach Anspruch 5, wobei die Komponente (C) gewählt ist aus: Natriumbenzolsulfonat und/oder Natriumtoluolsulfonat bzw. deren Hydrate.

7. Redox-Initiatorsystem nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Komponente (D) gewählt ist aus: Kupferchlorid, Kupferacetat, Kupferacetylacetonat, Kupfernaphtenat, Kupfersalicylat oder Komplexe von Kupfer mit Thioharnstoff oder Ethylendiamintetraessigsäure.

8. Redox-Initiatorsystem nach einem der vorstehenden Ansprüche als Bestandteil einer radikalisch polymerisierbaren Masse mit pH-Werten kleiner 5 nach dem Mischen mit dem Redox-Initiatorsystem.

9. Redox-Initiatorsystem nach Anspruch 8, wobei die Masse säurefunktionelle (Meth)acrylate umfasst.

10. Redox-Initiatorsystem nach einem der vorstehenden Ansprüche als Bestandteil von Dentalformulierungen, Klebstoffen oder Lacken.

11. Verwendung eines Redox-Initiatorsystem nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 7 zum Härten von radikalisch polymerisierbaren, sauren Formulierungen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen