



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 14 511 T2 2005.12.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 066 813 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 14 511.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 114 607.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **07.07.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.01.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **06.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.12.2005**

(51) Int Cl.7: **A61K 6/083**

**A61K 6/00**

(30) Unionspriorität:

**19445099      08.07.1999      JP**

**2000181729      16.06.2000      JP**

(73) Patentinhaber:

**Kabushiki Kaisha Shofu, Kyoto, JP**

(74) Vertreter:

**Eisenführ, Speiser & Partner, 80335 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**CH, DE, FR, GB, IT, LI**

(72) Erfinder:

**Wada, Tohru, Kyoto-shi, Kyoto-fu, JP; Ikemura, Kunio, c/o Kabushiki Kaisha Shofu, Kyoto-shi, Kyoto-fu, JP; Kouro, Yoshiaki, Kyoto-shi, Kyoto-fu, JP; Kimoto, Katsuya, Kyoto-shi, Kyoto-fu, JP; Shinno, Kazuya, Kyoto-shi, Kyoto-fu, JP**

(54) Bezeichnung: **Zahnärztliche Haftmittelzusammensetzung**

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

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

## Beschreibung

### Hintergrund der Erfindung

#### 1. Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine einstufige Dentaladhäsivzusammensetzung, mit der eine langzeitige Freisetzung von Fluor bewirkt werden kann. Genauer kann eine erfindungsgemäße Zusammensetzung, wenn sie angewendet wird, um eine Verbindung zwischen einem Zahnersatzmaterial, wie einem Verbundharz oder einem Compomer, und einem Substrat, wie einem biologischen harten Gewebe, insbesondere einem Schmelz oder Dentin eines natürlichen Zahns ebenso wie einem Glasionomerzement herzustellen, eine adhäsive Schicht bzw. Klebeschicht zwischen beiden bilden, sogar in einer angenehmen einzigen Stufe, um eine feste Bindung zu liefern, und gleichzeitig weist sie eine ausgezeichnete langzeitige Freisetzung von Fluor und eine ausgezeichnete Materialstabilität auf ebenso wie eine verminderte Wasserabsorption, vermindertes Quellen und eine verminderte Dimensionsveränderung. Die vorliegende Erfindung betrifft demnach eine Dentaladhäsivzusammensetzung, die in geeigneter Weise in einem einstufigen Arbeitsschritt gehandhabt werden kann, eine ausgezeichnete Dauerhaftigkeit aufweist, einen hohen Grad an langzeitiger Fluorfreisetzung liefert und von der somit erwartet wird, dass sie sekundäre Karies unterdrückt.

#### 2. Beschreibung des Standes der Technik

**[0002]** Auf dem Gebiet der Zahnheilkunde werden zunehmend adhäsive Wiederherstellungsverfahren unter Verwendung eines Verbundharzes eingesetzt als Reaktion auf die in letzter Zeit erfolgte Verbesserung der Dentalverbindungstechnologie. Eine solche adhäsive Wiederherstellungsmethode, die allgemein angewendet wird, ist ein klinisches Verfahren, bei dem die Oberfläche eines Zahns mit einem ätzenden Mittel behandelt wird, das eine Säure, wie Phosphorsäure, enthält und dann einer adhäsiven Grundierung und anschließend einer Behandlung mit einer adhäsiven Zusammensetzung, die ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit einer Säuregruppe enthält, unterzogen wird. Diese Methode beinhaltet jedoch ein problematisch kompliziertes dreistufiges Vorgehen und liefert eine ungenügende Adhäsion an Dentin, obwohl sie eine befriedigende Adhäsion an Schmelz liefert. Kürzlich wurde ein zweistufiges System unter Anwendung einer Behandlung mit einer so genannten selbstätzenden Grundierung und einer Haftzusammensetzung vorgeschlagen. Diese Methode wird zunehmend klinisch angewendet aufgrund der relativ leichten Handhabung und der hohen Adhäsivität für Dentin. JP 2634276 offenbart z.B. eine zweistufige Behandlung, bei der geschliffenes Dentin mit einer Grundierungszusammensetzung behandelt wird, die Wasser, eine polymerisierbare Verbindung mit einer Hydroxylgruppe, eine polymerisierbare Verbindung mit einer Säuregruppe und ein Härtungsmittel enthält, und dann mit einem fotopolymerisierbaren Verbindungsmittel, wodurch Schmelz und Dentin mit hoher Adhäsivität versehen werden. Nichtsdestotrotz besteht auf der klinischen Ebene der Zahnchirurgie immer noch Bedarf nach einem Dentalklebstoff oder Dentaladhäsiv, der/das eine stärkere Fähigkeit der Bindung an ein Substrat, wie Zahnschmelz oder Dentin, aufweist, und in einem einfacheren einstufigen Verfahren zu verarbeiten ist. Weiterhin ist es wünschenswert, ein Dentaladhäsiv, das nicht nur eine starke Zahnadhäsion, sondern auch eine langzeitige Freisetzung von Fluor liefern kann, die dazu führt, dass die Bildung von Sekundärkaries gehemmt wird, zu entwickeln.

**[0003]** Andererseits wird Glasionomer(Glaspolyalkenoat)-Zement zunehmend als klinisch wertvoll angesehen, da er eine langzeitige Freisetzung von Fluor und eine befriedigende Dentalhaftung aufweist. Ein solcher Glasionomerzement härtet aufgrund der Bildung eines Hydrogelsalzes als Ergebnis einer Säure-Base-Reaktion zwischen einem basischen Calciumaluminofluorsilicatglas und einem sauren Polymerelektrolyt, der ein Homopolymer oder Copolymer einer ungesättigten Carbonsäure ist. Ein Zement dieser Art ist besonders geeignet als Dentalzement, da er eine ausgezeichnete biologische Kompatibilität hat und an einem Zahn haften kann, wo er Fluorionen freisetzt. Er weist jedoch ein Problem auf im Hinblick auf die Materialeigenschaften, die sich durch langsame Härtung zwischen einem Glas und einem Ionomer ebenso wie durch Sprödigkeit eines gehärteten Körpers, dessen Matrix in einer Gelstruktur vorliegt, auszeichnen.

**[0004]** Kürzlich wurde so genannter ftohärtender Glasionomerzement vorgeschlagen. Er beinhaltet hauptsächlich eine Polyalkensäure, ein reaktives Glas und ein fotopolymerisierbares Monomer, und durch die Ftohärtung kann der Zeitraum, bis eine gewünschte Härte des Zements erreicht ist, reduziert werden im Vergleich zu einem üblichen Glasionomerzement, wie z.B. in JP-A-62-149715, JP-A-5-255033, JP-W-8-500080, JP-A-2-6358, JP-B-6-27047, JP-A-8-26925 und JP-A-8-30717 beschrieben. Nichtsdestotrotz kann keine der offenbarten Methoden tatsächlich eine starke Adhäsion an einem Substrat, wie Zahnschmelz oder Dentin, erreichen.

**[0005]** JP-B-6-89050 offenbart eine härtende Zusammensetzung (Compomer), die aus einem Vinylmonomer mit einer Säuregruppe, einem Ionen freisetzenden Füllstoff und einem Polymerisationsinitiator besteht, insbesondere eine härtende Zusammensetzung, die kein Bindemittel für die Adhäsion erfordert, eine starke Adhäsion an einen Zahn sicherstellt, sogar wenn sie nass härtet, und einen gehärteten Körper mit ausreichender Härte liefert. Da diese Zusammensetzung jedoch eine Instabilität gegenüber Wasser aufweist, wenn sie als Einzelpackung verwendet wird und auch eine schlechte Lagerstabilität aufweist, liefert sie ein Problem, wenn sie praktisch angewendet wird. Wenn sie aufgeteilt in zwei Komponenten verwendet wird, hat ein gehärteter Gegenstand eine problematisch hohe Wasserabsorption und Quellung. JP-A-10-236912 offenbart auch eine Haftzusammensetzung mit 100 Gewichtsteilen eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers, die 5 Gew.-% oder mehr eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers mit einer Säuregruppe enthält, 2 bis 30 Gewichtsteilen eines mehrwertigen Ionen freisetzenden Metallfüllstoffs, 3 bis 30 Gewichtsteilen Wasser und 0,01 bis 10 Gewichtsteilen eines Polymerisationsinitiators, die in geeigneter Weise gehandhabt werden soll, ohne irgendeine Vorbehandlung zu erfordern und eine starke Haftung sowohl an Zahnschmelz als auch Dentin ergibt, aber eine verminderte Haftungsfestigkeit zeigt, wenn die Menge an Wasser 30 Gewichtsteile übersteigt. Diese Zusammensetzung hat jedoch eine extrem geringe langzeitige Fluorfreisetzung aus einem gehärteten Klebstoff und hat eine problematisch schlechte Klebstoffdauerhaftigkeit, wegen ihrer hohen Wasserabsorption und Quellung.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0006]** Somit ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Dentaladhäsivzusammensetzung bereitzustellen, die bei einem einfachen einstufigen Arbeitsschritt fest an einem biologischen harten Gewebe, insbesondere Zahnschmelz oder Dentin eines natürlichen Zahns, ebenso wie an Glasionomerezement haften kann, eine ausgezeichnete langzeitige Freisetzung von Fluor aufweist, die dazu dienen kann, die Bildung von Sekundärkaries zu hemmen und die im Hinblick auf die Materialstabilität und die Klebstoffdauerhaftigkeit auch exzellent ist aufgrund der geringeren oralen Wasserabsorption und Quellung.

**[0007]** Somit betrifft die vorliegende Erfindung eine Dentaladhäsivzusammensetzung mit (A) 100 Gewichtsteilen eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers, das 5 Gew.-% oder mehr eines radikalisch polymerisierbaren Monomers mit einer Säuregruppe enthält; (B) 35 bis 100 Gewichtsteilen eines säurereaktiven Füllstoffs; (C) 35 bis 100 Gewichtsteilen Wasser; (D) 5 bis 100 Gewichtsteilen eines wasserlöslichen organischen Lösungsmittels, und (E) 0,1 bis 10 Gewichtsteilen eines Polymerisationskatalysators.

**[0008]** Die Erfinder der vorliegenden Erfindung wandten viel Mühe auf, um die oben beschriebenen Probleme zu lösen, die mit einem Dentalklebstoff verbunden sind, und um einen Dentalklebstoff zu erhalten, der eine starke Adhäsion bei einfacher Handhabung ausüben kann, und fanden schließlich, dass die Adhäsivzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bei einem einfachen einstufigen Arbeitsverfahren fest an einem Substrat, wie biologischem hartem Gewebe, insbesondere Zahnschmelz oder Dentin eines natürlichen Zahns, haften kann, eine ausgezeichnete langzeitige Freisetzung von Fluor aufweist, die dazu dienen kann, die Bildung von Sekundärkaries zu hemmen, und auch in Bezug auf die Materialstabilität und die Klebstoffdauerhaftigkeit ausgezeichnet ist aufgrund der geringen oralen Wasserabsorption oder Dimensionsveränderung, wodurch die vorliegende Erfindung entstand.

**[0009]** Im Rahmen der Erfindung bedeutet "Dentaladhäsiv" oder "Dentalklebstoff" ein Material, das mit einer klinisch bei Zahnchirurgie angewendeten adhäsiven Wiederherstellung in Beziehung steht, z.B. ein dentales Bindemittel, ein dentales Adhäsivharzzement, ein Dentalfissurenversiegelungsmittel, ein orthodontischer Dentalspangenklebstoff, ein temporäres Versiegelungsmaterial (temporär versiegelnder Klebstoff) und ein Wurzelkanalfüllmaterial und dgl.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

**[0010]** [Fig. 1](#) zeigt einen Querschnitt einer Höhle für einen Test auf Durchsickern am Rand, die auf einem vorderen Rinderzahn gebildet wurde.

**[0011]** [Fig. 2](#) zeigt die Kriterien, nach denen das Durchsickern am Rand bewertet wurde.

**[0012]** [Fig. 3](#) zeigt eine kumulative Fluoridfreisetzung.

**[0013]** In [Fig. 1](#) bedeutet die Ziffer **1** ein randständiges Loch im Zahnschmelz ( $\varnothing$  4,0 mm), die Ziffer **2** ein untertassenförmiges Loch im Zahnhals ( $\varnothing$  4,0 mm) und die Ziffer **3** Zahnpulpa.

## Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0014]** Ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit einer Säuregruppe wird in einer Menge von mindestens 5 Gew.-% eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers, das die Adhäsivzusammensetzung der vorliegenden Erfindung bildet, angewendet. Ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit einer Säuregruppe, das für die vorliegende Erfindung angewendet wird, ist ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit einer funktionellen Gruppe, die mit einem säurereaktiven Füllstoff reagieren kann, und eine besonders bevorzugte Säuregruppe ist eine Carboxylgruppe, ein Säureanhydridrest und eine Phosphatgruppe. Beispiele für radikalisch polymerisierbare Monomere mit einer solchen Säuregruppe sind 4-(Meth)acryloxyethyltrimellitsäure [diese Abkürzung steht für 4-Acryloxy-ethyltrimellitsäure und 4-Methacryloxyethyltrimellitsäure und wird analog in der folgenden Beschreibung angewendet], 4-(Meth)acryloxyethyltrimellitatanhydrid, 11-(Meth)acryloxy-1,1-undecandicarbonsäure, 2-(Meth)acryloxyethylphosphat, Bis-[2-(meth)acryloxyethyl]phosphat, 2-(Meth)acryloxyethylphenylhydrogenphosphat, 10-(Meth)acryloxydecyldihydrogenphosphat, Vinylphosphonsäure, p-Vinylbenzylphosphonsäure, (2-(Meth)acryloxy)ethyl-3-phosphonpropionat, (6-(Meth)acryloxy)hexyl-3-phosphonpropionat, (6-(Meth)acryloxy)hexylphosphonacetat, (10-(Meth)acryloxy)decyl-3-phosphonpropionat, Aminosäure-N-(meth)acrylatderivate, wie N-(Meth)acryloylanilin, N-(Meth)acryloyltyrosin, N-(Meth)acryloylasparaginsäure, N-Phenylglycidyl(meth)acrylat, N-Tolyglycinglycidyl(meth)acrylat, p-Vinylbenzoesäure, aromatische Amincarbonsäure-N-(meth)acrylatderivate, wie N-(Meth)acryloylaminobenzoessäure, N-(Meth)acryloylaminosalicylsäure, Säuresalze, wie Natriumsalze von (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und N-Phenylglycinglycidyl(meth)acrylat, Natriumsalz von N-Tolyglycinglycidyl(meth)acrylat und dgl. 4-(Meth)acryloxyethyltrimellitsäure, 4-(Meth)acryloxyethyltrimellitatanhydrid, (6-(Meth)acryloxy)hexyl-3-phosphonpropionat und (6-(Meth)acryloxy)hexyl-3-phosphonoacetat sind besonders bevorzugt. Nur eine der Verbindungen oder eine Kombination von zwei oder mehr der Verbindungen, die als radikalisch polymerisierbare Monomere aufgeführt sind, die eine Säuregruppe enthalten, können angewendet werden.

**[0015]** Ein solches radikalisch polymerisierbares Monomer, das eine Säuregruppe enthält, wie oben ausgeführt, reagiert mit einem säurereaktiven Füllstoff, insbesondere mit einem säurereaktiven Glas in Gegenwart von Wasser. Wenn ein solches säurereaktives Glas somit mit einem radikalisch polymerisierbaren Monomer, das eine Säuregruppe aufweist, vereinigt wird, werden die Bestandteile einer Adhäsivzusammensetzung bevorzugt in dem Zustand verwendet, in dem sie in zwei oder mehr Teile aufgeteilt sind.

**[0016]** Ein radikalisch polymerisierbares Monomer, das eine Säuregruppe enthält, wird in einer Menge von mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt 15 Gew.-%, bevorzugter 25 Gew.-% des polymerisierbaren ungesättigten Monomers, das eine Dentaladhäsivzusammensetzung bildet, verwendet. Eine Menge von weniger als 5 Gew.-% führt zu einer Reduktion der Klebrigkeit und dem Ausmaß der langzeitigen Fluoridfreisetzung und einer Erhöhung der Wasserabsorption und der Quellung.

**[0017]** Ein säurereaktiver Füllstoff, der in der vorliegenden Erfindung angewendet werden kann, ist ein Metalloxid, ein Metallsalz, Hydroxyapatit oder ein säurereaktives Glas und dgl., die in Silicatzementen, Zinkphosphatzementen, Zinkcarboxylatzementen und Glasionerzementen enthalten sind, die üblicherweise auf dem Gebiet der Zahnchirurgie angewendet werden. Ein säurereaktives Glas ist besonders bevorzugt. Ein bevorzugtes säurereaktives Glas ist ein säurereaktives Glas, das in einem Glasionerzement verwendet wird, wobei ein Fluoraluminosilicatglas besonders bevorzugt ist.

**[0018]** Ein Fluoraluminosilicatglas kann mit einem bekannten Glasherstellungsverfahren hergestellt werden. Zum Beispiel kann es aus einem Ausgangsmaterial für Glas hergestellt werden ausgewählt aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumsilicat, Mullit, Calciumsilicat, Strontiumsilicat, Natriumsilicat, Natriumcarbonat, Calciumfluorid, Aluminiumfluorid, Strontiumfluorid, Aluminiumphosphat, Natriumphosphat und dgl., indem bei einer hohen Temperatur von 1000°C oder mehr geschmolzen wird und anschließend gekühlt und vermahlen wird. Eine bevorzugte Zusammensetzung eines Fluoraluminosilicatglases, das erfindungsgemäß angewendet wird, ist unten gezeigt:

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

**[0019]** Der Fluorgehalt dieses Glases ist bevorzugt 5 bis 60 Mol-%. Obwohl Calciumoxid in der oben gezeigten Zusammensetzung angewendet wird, kann auch jedes andere Erdalkalimetalloxid angewendet werden.

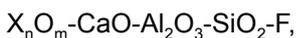
Mindestens ein Teil eines Erdalkalimetalls kann durch ein Lanthanidmetall, wie Lanthan, Gadolinium und Ytterbium ersetzt werden. Ein Teil des Aluminiumoxids oder das gesamte Aluminiumoxid in dem Glas kann auch durch ein anderes Metall der Gruppe III als Aluminium ersetzt werden. In gleicher Weise kann ein Teil des Siliciumdioxids in dem Glas auch durch Zirkoniumoxid oder Titanoxid ersetzt werden. Wenn ein Glas Strontium, Lanthan, Gadolinium, Ytterbium oder Zirkonium enthält, dann ist das Glas für Röntgenstrahlen undurchlässig.

**[0020]** Während ein fluoridhaltiges Glas, das erfindungsgemäß angewendet wird, mit jeder bekannten Methode erzeugt werden kann, wird es bevorzugt mit einer Schmelzmethode und einer Sol-Gel-Methode erzeugt. Bei einer solchen Methode wird z.B. eine erste Lösung, die eine lösliche Aluminiumverbindung und eine lösliche Siliciumverbindung enthält, mit einer zweiten Lösung, die eine lösliche Verbindung eines Metalls der Gruppe II enthält, umgesetzt, um ein Gel zu bilden, das durch Trocknen in einem Ofen oder durch Lyophilisierung gewonnen wird. Bei dieser Methode ist ein Additiv, das üblicherweise zur Herstellung eines Glases angewendet wird, wie ein Flussmittel, nicht erforderlich, und eine relativ geringe Temperatur kann verwendet werden. Demzufolge kann ein Glas mit einer höheren Transparenz als der von üblichem Glas erhalten werden.

**[0021]** Eine andere Verbindung, wie ein organisches Metall oder ein anorganisches Salz in einer Alkohollösung, kann einem Sol zugegeben werden, um ein divalentes oder trivalentes Glas zu erhalten.

**[0022]** Um ein Gelierungsverfahren zu beschleunigen, kann ein saures oder basisches Lösungsmittel zu dieser Sol-Gel-Reaktionsmischung zugegeben werden. In einem solchen Fall kann ein homogenes Glas bei relativ geringer Temperatur erhalten werden.

**[0023]** Diese Sol-Gel-Methode ist besonders geeignet für die Herstellung eines gadoliniumhaltigen Glases und das folgende 5-Komponentenglas:



worin  $X_nO_m$  ein Oxid einer für Röntgenstrahlen undurchlässigen Substanz ist.

**[0024]** Obwohl ein solches 5-Komponentenglas schwierig herzustellen ist, kann es leicht mit der Sol-Gel-Methode hergestellt werden. Aluminium-sec.-butoxid (Asb) in Isobutylalkohol und Ethanol als CaO-Quelle, Tetraethylsilicat als  $SiO_2$ -Quelle, 40%-ige Flußsäure als F-Quelle, ethanollösliches  $Gd(NO_3)_3$  oder eine Lösung in Methanol als  $Gd_2O_3$ -Quelle können ersatzweise angewendet werden.

**[0025]** Calciumoxid kann auch durch ein wasserfreies  $Ca(NO_3)_2$ , gelöst in Ethanol bei 50°C, ersetzt werden. Eine solche Lösung wird bei 50°C unter Rühren gemischt. Danach kann sie bei 70°C am Rückfluss erhitzt werden. Nach dem Trocknen wird das Material, während es immer noch weich ist, gemahlen und dann bei einer Temperatur von 400 bis 500°C getrocknet. Dann kann es weiter auf die gewünschte Größe pulverisiert werden. Ein erfindungsgemäß angewendetes Fluoraluminosilicatglas kann auch eines sein, das mit einem üblichen Schmelzverfahren erhalten wurde.

**[0026]** Die Menge an Fluoraluminosilicatglas als säurereaktiver Füllstoff in einer Dentaladhäsivzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung bildet 35 bis 100 Gewichtsteile, bevorzugt 35 bis 80 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers, das 5 Gew.-% oder mehr eines radikalpolymerisierbaren Monomers mit einer Säuregruppe enthält, als Komponente (A). Eine Menge von weniger als 35 Gewichtsteilen oder mehr als 100 Gewichtsteilen führt zu einer Reduktion der Haftung und dem Ausmaß der langzeitigen Fluoridfreisetzung und einem Anstieg der Wasserabsorption und der Quellung.

**[0027]** Ein erfindungsgemäß angewendeter säurereaktiver Füllstoff hat eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 10  $\mu m$ , bevorzugt 0,5 bis 5  $\mu m$ .

**[0028]** Erfindungsgemäß angewendetes Wasser ist bevorzugt ein Wasser, das eine klinisch annehmbare Lagerstabilität und pharmazeutische Komponenten aufweist und keine Verunreinigung enthält, durch die die Komponenten der Zusammensetzung und die Haftfähigkeit negativ beeinflusst werden, und ein destilliertes Wasser (oder gereinigtes Wasser) oder Ionenaustauschwasser (oder deionisiertes Wasser) wird bevorzugt angewendet.

**[0029]** Die erfindungsgemäß zugegebene Wassermenge ist 35 bis 100 Gewichtsteile, bevorzugt 35 bis 80 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers, das 5 Gew.-% oder mehr eines radikalisch polymerisierbaren Monomers mit einer Säuregruppe enthält. Eine Menge von weniger

als 35 Gewichtsteilen oder von mehr als 100 Gewichtsteilen führt zu einer Reduktion der Haftfähigkeit und dem Ausmaß einer langzeitigen Fluoridfreisetzung und einem Anstieg der Wasserabsorption und der Quellung.

**[0030]** JP-A-10-236912 offenbart auch eine Haftzusammensetzung mit 100 Gewichtsteilen eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers, das 5 Gew.-% oder mehr eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers mit einer Säuregruppe enthält, 2 bis 30 Gewichtsteile eines mehrwertigen Metallionen freisetzenden Füllstoffs, 3 bis 30 Gewichtsteile Wasser und 0,01 bis 10 Gewichtsteile eines Polymerisationsinitiators, die angeblich in einfacher Weise gehandhabt werden kann, ohne irgendeine Vorbehandlung zu erfordern und eine starke Haftung sowohl an Zahnschmelz als auch Dentin ergibt, aber eine verminderte Haftfestigkeit zeigt, wenn die Wassermenge 30 Gewichtsteile übersteigt. Diese Zusammensetzung zeigt jedoch eine extrem geringe langzeitige Fluoridfreisetzung aus einem gehärteten Adhäsiv und hat eine problematisch schlechte Adhäsivdauerhaftigkeit wegen der hohen Wasserabsorption (168,0 bis 285,5  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ) und Quellung (2,32 bis 6,24%). Es wurde in intensiven Studien des Erfinders der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass die Erhöhung der Wassermenge und des säurereaktiven Füllstoffs pro 100 Gewichtsteile eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers, das 5 Gew.-% oder mehr eines radikalisch polymerisierbaren Monomers mit einer Säuregruppe enthält, auf 35 bis 100 Gewichtsteile bzw. 35 bis 100 Gewichtsteile und eine zusätzliche Einarbeitung von 5 bis 100 Gewichtsteilen eines wasserlöslichen organischen Lösungsmittels stattdessen zu einer erhöhten Adhäsion an einem Zahn führte. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die Wasserabsorption auf einen Bereich von 10 bis 90  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$  verringert wurde, dass die Dimensionsveränderung eines gehärteten Klebstoffs aufgrund der Quellung vermindert war und dass das Ausmaß an langzeitiger Fluoridfreisetzung erhöht war. Zusätzlich wurde festgestellt, dass die Dauerhaftigkeit der Adhäsion an einem Zahn und die Randversiegelungsleistung auch verbessert waren.

**[0031]** Ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel, das erfindungsgemäß angewendet wird, dient dazu, die Löslichkeit eines radikalisch polymerisierbaren Monomers mit einer Säuregruppe in Wasser zu verbessern, wodurch eine homogene Lösung bereitgestellt wird, und die Adhäsionsleistung zu verbessern. Beispiele für solche wasserlöslichen organischen Lösungsmittel sind Alkoholverbindungen, wie Methylalkohol, Ethylalkohol, 1-Propanol, Isopropylalkohol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Propen-1-ol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2,6-Hexantriol, Trimethylolpropan, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Propylenglycol, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-(Methoxyethoxy)ethanol, 2-(Ethoxyethoxy)ethanol, 2-(Ethoxyethoxy)ethanol und dgl., ebenso wie Ketonverbindungen, wie Aceton, Methylethylketon und dgl. Von diesen Substanzen werden Aceton, Ethylalkohol und Isopropylalkohol bevorzugt angewendet. Eine Mischung von zwei oder mehr der wasserlöslichen organischen Lösungsmittel, die oben aufgeführt sind, kann auch angewendet werden.

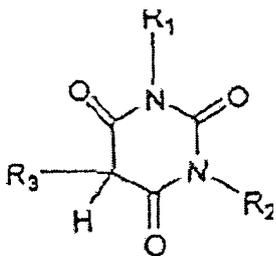
**[0032]** Die Menge eines solchen wasserlöslichen organischen Lösungsmittels, das zugegeben wird, ist 5 bis 100 Gewichtsteile, bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers, das 5 Gew.-% oder mehr eines radikalisch polymerisierbaren Monomers mit einer Säuregruppe enthält. Eine Menge von weniger als 5 Gewichtsteilen führt zu einer ungenügenden Fähigkeit des Lösungsmittels, ein polymerisierbares ungesättigtes Monomer in Wasser zu dispergieren, während eine Menge von mehr als 100 Gewichtsteilen zu einer verminderten Haftung an Zahnschmelz oder Dentin führt.

**[0033]** Bei der vorliegenden Erfindung kann ein anderes radikalisch polymerisierbares Monomer als ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit einer Säuregruppe als polymerisierbares ungesättigtes Monomer eingearbeitet werden, und ein solches radikalisch polymerisierbares Monomer ohne Säuregruppe ist nützlich, da es dazu dient, die kohäsive Kraft der Schicht eines einstufigen Klebstoffs zu verbessern, wodurch eine höhere Adhäsivität oder Klebekraft vermittelt wird. Ein solches radikalisch polymerisierbares Monomer ist jedes radikalisch polymerisierbare Monomer ohne Säuregruppe, wie z.B. (Meth)acrylatesterderivate, Alkylenglycol-di(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, Si-Gruppen tragende (Meth)acrylate, SH-Gruppen- oder -S-S-Gruppen tragende (Meth)acrylate und Styrolerivate, typischerweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylenglycol-di(meth)acrylat, Triethylenglycol-di(meth)acrylat, Hexamethylenglycol-di(meth)acrylat, 1,6-Hexandi(meth)acrylat, Bisphenol-A-diglycidyl(meth)acrylat, Di(meth)acryloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethylendiurethan, Di(meth)acryloxyisophorondiurethan, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Glyceroldi(meth)acrylat, Styrol, Urethanacrylat, Alkylenglycoldimethacrylat,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan und dgl. Die bevorzugten Monomere sind Ethylenglycol, Di(meth)acrylat, Triethylenglycol-di(meth)acrylat, Hexamethylenglycol-di(meth)acrylat, 1,6-Hexandi(meth)acrylat, Bisphenol-A-diglycidyl(meth)acrylat, Di(meth)acryloxyethyl-2,2,4-trimethylhexamethylendiurethan, Di(meth)acryloxyisophorondiurethan, 1,1,1-Tri[6-[(1-acryloxy-3-phenoxy)-2-isopropoxycarbonylamino]hexylcarbamoxyloxymethyl]propan, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat,

2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Glyceroldi(meth)acrylat und dgl. Von diesen sind 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Bisphenol-A-diglycidyl(meth)acrylat, Urethanacrylate, Alkylenglycoldimethacrylate besonders bevorzugt. Jedes dieser Monomere kann verwendet werden, soweit es mit Wasser und einem Monomer mit Säuregruppe kompatibel ist. Nur eines der oben aufgeführten Monomere oder eine Mischung von zwei oder mehr der oben aufgeführten Monomere können angewendet werden.

**[0034]** Während ein erfindungsgemäß verwendeter Polymerisationskatalysator jeder bekannte Polymerisationskatalysator sein kann, sind spezielle ein Radikalpolymerisationsinitiator und Promotor für eine Redoxpolymerisation und eine Fotopolymerisation, wie Barbitursäurederivate, organische Peroxide,  $\alpha$ -Diketone, Amine, Sulfinsäuren, Organozinnverbindungen und dgl. Nur eine der oben aufgeführten Substanzen oder eine Mischung von zwei oder mehr der oben aufgeführten Substanzen können angewendet werden.

**[0035]** Ein Barbitursäurederivat ist eine Verbindung der Formel:



worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  gleich oder verschieden sind und jeweils einen aliphatischen, aromatischen, alicyclischen oder heterocyclischen Rest bedeuten, der gegebenenfalls mit einem Halogenatom, einer Alkylgruppe, einer Alkoxygruppe, einer Allylgruppe und einer Cyclohexylgruppe oder einem Wasserstoff substituiert ist. Typisch sind Barbitursäure, 1,3-Dimethylbarbitursäure, 1,3-Diphenylbarbitursäure, 1,5-Dimethylbarbitursäure, 5-Butylbarbitursäure, 5-Ethylbarbitursäure, 5-Isopropylbarbitursäure, 5-Cyclohexylbarbitursäure, 1,3,5-Trimethylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-ethylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-n-butylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-isobutylbarbitursäure, 1,3-Dimethylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-cyclopentylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-cyclohexylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-phenylbarbitursäure, 1-Cyclohexyl-5-ethylbarbitursäure, 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure und Thiobarbitursäuren ebenso wie Salze davon (bevorzugt Alkalisalze und Erdalkalisalze), z.B. Natrium-5-butylbarbiturat, Natrium-1,3,5-trimethylbarbiturat und Natrium-1-cyclohexyl-5-ethylbarbiturat.

**[0036]** Ein organisches Peroxid kann z.B. Benzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, t-Butylhydroperoxid, Bernsteinsäureperoxid, t-Butylperoxymaleinsäure, t-Butylperoxyisobutyrat und t-Butylperbenzoat sein.

**[0037]** Ein Fotopolymerisationskatalysator kann ein Fotopolymerisationsinitiator für UV-Licht und sichtbares Licht sein, wie Benzoinalkylether, Thioxanthon und  $\alpha$ -Diketone, was Benzoinmethylether, Benzoinisopropylether, Thoxanthon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9H-thioxanthen-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid, Dibenzyl, Campherchinon und dgl. einschließt.

**[0038]** Ein Amin ist ein aliphatisches und aromatisches primäres, sekundäres und tertiäres Amin, wie Ethanolamin, Triethylamin, Dimethyl-p-toluidin, N,N-Di(hydroxyethyl)-p-toluidin, N-Phenylglycin, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat und dgl. Wenn diese Amine in Kombination mit organischen Peroxiden und Sulfinsäuren verwendet werden, sollten sie aufgeteilt auf zwei oder mehr Teile vorgesehen werden und direkt vor der Verwendung vermischt werden, da sie miteinander sehr reaktiv sind.

**[0039]** Eine Sulfinsäure kann z.B. eine Sulfinsäure, ein Alkalisulfinat und ein Sulfinylamid sein, wie z.B. Benzolsulfinsäure, p-Toluolsulfinsäure, Dodecylbenzolsulfinsäure, Natriumbenzolsulfinat, Natrium-p-toluolsulfinat, Natriumdodecylbenzolsulfinat, Benzolsulfinylamid, N,N-Dimethyl-p-toluolsulfinylamid, Benzolsulfinylmorpholid, p-Toluolsulfinylmorpholid und dgl. Wenn eines dieser Metallsulfinate in Kombination mit einem radikalisch polymerisierbaren Monomer mit einer Säuregruppe verwendet wird, sollten Metallsulfinat und radikalisch polymerisierbares Monomer mit einer Säuregruppe vorgesehen sein, sollten sie getrennt und nicht vermischt vorgesehen werden und anschließend direkt vor der Verwendung vermischt werden, oder eines sollte auf die Oberfläche eines Zahns aufgetragen werden und das andere dann aufgetragen werden, wodurch die vorliegende Erfindung ausgeführt wird, da sie miteinander reagieren.

**[0040]** Eine Organozinnverbindung ist Di-n-butylzinndimalat, Di-n-octylzinndimalat, Di-n-octylzinndilaurat, Di-n-butylzinndilaurat ebenso wie eine Mischung davon.

**[0041]** Andere Polymerisationskatalysatoren können z.B. Ascorbinsäure, Tributylboran und dgl. sein.

**[0042]** Jeder der oben aufgeführten Polymerisationskatalysatoren kann allein verwendet werden, oder zwei oder mehr Barbitursäurederivate, organische Peroxide,  $\alpha$ -Diketone, Amine, Sulfinsäuren und Organozinnverbindungen, die oben aufgeführt wurden, können in Kombination angewendet werden.

**[0043]** Ein erfindungsgemäß angewendeter Polymerisationskatalysator ist bevorzugt 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure, 1-Cyclohexyl-5-ethylbarbitursäure, 5-Butylbarbitursäure, 1,3,5-Trimethylbarbitursäure, Benzoylperoxid, t-Butylperoxymaleinsäure, Bernsteinsäureperoxid, Campherchinon, Natriumbenzolsulfinat, Natrium-p-toluolsulfinat, Di-n-butylzinnmalat, Di-n-octylzinnmalat, Di-n-octylzinnlaurat, Di-n-butylzinnlaurat oder eine Mischung davon.

**[0044]** Die Menge des erfindungsgemäß angewendeten Polymerisationskatalysators ist 0,1 bis 10 Gewichtsteile, bevorzugt 0,5 bis 7 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers mit 5 Gew.-% oder mehr eines radikalisch polymerisierbaren Monomers mit einer Säuregruppe. Eine Menge von weniger als 0,1 Gewichtsteilen oder mehr als 10 Gewichtsteilen führt zu einer Reduktion der Adhäsivität.

**[0045]** Zu einer Adhäsivzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann auch eine andere Säure als das radikalisch polymerisierbare Monomer mit einer Säuregruppe, falls notwendig, zugegeben werden, in einer Menge, die die adhäsiven Eigenschaften der Erfindung nicht negativ beeinflusst. Eine solche Säure kann z.B. eine Monocarbonsäure, Dicarbonsäure, Tricarbonsäure und Tetracarbonsäure sein. Eine Monocarbonsäure kann z.B. Ameisensäure, Milchsäure, Brenztraubensäure, Glycolsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Cyanoessigsäure und dgl. sein. Eine Dicarbonsäure kann z.B. Weinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Citraconsäure, (o,m,p)-Phthalsäure und dgl. sein. Eine Tricarbonsäure kann z.B. Citronensäure, Tricarballysäure, 1,3,5-Pentatricarbonsäure, Trimellitsäure und dgl. sein. Säureanhydride der oben aufgeführten Säuren sind auch eingeschlossen.

**[0046]** Zusätzlich zu einem säurereaktiven Füllstoff kann auch ein anderer Füllstoff als der säurereaktive Füllstoff in einer Menge zugegeben werden, durch die die adhäsiven Eigenschaften der Erfindung nicht negativ beeinflusst werden. Während ein solcher Füllstoff selbst nicht reaktiv ist mit dem radikalisch polymerisierbaren Monomer mit einer Säuregruppe, kann er verschiedenen Zwecken dienen, z.B. einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit eines gehärteten Klebstoffs, der Röntgenundurchlässigkeit oder einem Maskierungseffekt. Ein solcher Füllstoff kann z.B. Siliciumdioxid, gebranntes Siliciumdioxid, Quarzglas, Aluminiumoxid, Alumino-silicat, kolloidales Siliciumdioxid, Bariumsulfat, Titanoxid, ein organischer Füllstoff oder ein vorgebildeter Glastionomerfüllstoff sein, der erzeugt wird, indem ein Fluoralumino-silicatglas, Polyacrylsäure und Wasser einer Säure-Base-Reaktion unterzogen werden und anschließend das entstehende Gel getrocknet wird, wie in U.S.-Patent Nr. 5 883 153 offenbart.

**[0047]** Bei einer Adhäsivzusammensetzung der vorliegenden Erfindung können verschiedene Additive, wie ein Antioxidans, ein Tensid und ein Verdickungsmittel zusätzlich zu den oben diskutierten Komponenten, falls notwendig, zugegeben werden. Ein Antioxidans kann z.B. Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, butyliertes Hydroxytoluol und dgl. sein.

**[0048]** Ein Tensid kann geeigneterweise zugegeben werden, um die Kompatibilität eines Fluids zu verbessern. Beispiele für diesen Zweck sind Tenside, z.B. Sorbitanfettsäureester, Glycerinfettsäureester, Dekaglycerinfettsäureester, Diglycerinfettsäureester, Tetraglycerinfettsäureester, Hexaglycerinfettsäureester, Propylenglycolfettsäureester, Pentaerythritfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylen-polyoxypropylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenrizinusöle, gehärtete Polyoxyethylenrizinusöle, Polyoxyethylenlanoline, Polyoxyethylenlanolinalkohole, Polyoxyethylenbienenwachsderivate, Polyoxyethylenalkylamine, Polyoxyethylenfettsäureamide, Polyoxyethylenalkylphenylformaldehydkondensate, Alkylsulfate, Lecithin, Polyoxyethylenalkyletheracetate, Alkylethercarbon-säuren, Alkylphosphate, Polyoxyethylenalkyletherphosphate, aliphatische Amine, Benzalkoniumchlorid und dgl.

**[0049]** Ein Verdickungsmittel, wie kolloidales Siliciumdioxid, Polyethylenglycol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose, kann auch zugegeben werden, um eine geeignete Viskosität zu erhalten oder um das Absetzen eines säurereaktiven Füllstoffs zu verhindern.

**[0050]** Wenn ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit einer Säuregruppe getrennt von Wasser in einer

Ausführungsform eines Dentalklebstoffs der vorliegenden Erfindung vorgesehen wird, können das radikalisch polymerisierbare Monomer und ein säurereaktives Glas getrennt voneinander vorgesehen werden, anstatt vermischt zu werden, und Wasser kann zu jedem oder beiden zugegeben oder alternativ können radikalisch polymerisierbares Monomer, säurereaktives Glas und Wasser getrennt vorgesehen werden, anstatt vermischt, und danach kann jede Komponente direkt vor der Anwendung zugemischt werden, oder eine Komponente wird zuerst auf einen Zahn aufgetragen und dann danach die anderen aufeinander folgend, wodurch die vorliegende Erfindung ausgeführt wird.

**[0051]** In einem typischen Fall werden Flüssigkeit A, die Wasser, einen säurereaktiven Füllstoff, ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel und einen Polymerisationskatalysator enthält, und Flüssigkeit B, die ein radikalisch polymerisierbares Monomer mit einer Säuregruppe, ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel und einen Polymerisationskatalysator enthält, vorgesehen. In einem solchen Fall wird bei Zugabe des säurereaktiven Füllstoffs zu Flüssigkeit B Flüssigkeit B eine Säure-Base-Reaktion zwischen säurereaktivem Füllstoff und polymerisierbarer Verbindung mit einer Säuregruppe durchlaufen, aufgrund der Gegenwart einer Spurenmenge an Wasser, was zu einem graduellen Anstieg der Viskosität führt. Der säurereaktive Füllstoff sollte somit getrennt von dem Monomer mit einer Säuregruppe sein und zu Flüssigkeit A zugegeben werden, und diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die am meisten bevorzugte im Hinblick auf die Lebensdauer eines erfindungsgemäßen Dentaladhäsivs. Wenn eine erfindungsgemäße Zusammensetzung in dieser Art und Weise als Dentalklebstoff oder Dentaladhäsivharzzement verwendet wird, kann sie auf die Oberfläche eines Zahns direkt oder nach einer ätzenden Behandlung mit Säure aufgebracht werden.

**[0052]** Während die vorliegende Erfindung hauptsächlich zur Verwendung auf dem Gebiet der Zahnchirurgie vorgesehen ist, kann sie auch als Klebstoff für biologisches hartes Gewebe auf dem Gebiet der Chirurgie, Orthopädie und plastischen Chirurgie angewendet werden.

**[0053]** Die vorliegende Erfindung wird weiter im Detail in den folgenden Beispielen beschrieben, die aber die Erfindung nicht beschränken sollen.

#### Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsbeispiele 1 bis 8

**[0054]** Die Komponenten (A) bis (E) in den jeweils in Tabelle 1 gezeigten Mengen wurden verwendet, um verschiedene Adhäsivzusammensetzungen zu bilden (Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsbeispiele 1 bis 8), die jeweils als Grenzfläche zwischen einem Zahn und einem Verbundharz verwendet wurden und bezüglich ihrer Adhäsivfestigkeit bzw. Adhäsionskraft, dem Ausmaß der langzeitigen Fluoridfreisetzung daraus und dem Grad der Wasserabsorption und der Quellung ausgewertet wurden. Komponente (E) als Polymerisationskatalysator bestand aus 1,5 Gew.-% Natrium-p-toluolsulfonat, 1,0 Gew.-% 1,3,5-Trimethylbarbitursäure und 0,2 Gew.-% Campherchinon, bezogen auf das Gesamtgewicht von (A + B + C + D).

**[0055]** In Tabelle 1 bedeuten die Komponenten (A), (B), (C) und (D) ein polymerisierbares ungesättigtes Monomer, einen säurereaktiven Füllstoff, Wasser bzw. ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel.

**[0056]** Die Ergebnisse der getesteten Adhäsive sind in Tabelle 2 gezeigt.

**[0057]** Die Eigenschaften eines Adhäsivs wurden wie folgt ausgewertet:

#### (1) Methode des Adhäsionstests

**[0058]** Die Scherbindungsfestigkeit zwischen einem fotopolymerisierbaren Verbundharz LITE-FIL IIA (erhältlich von K.K. Shofu) und einem Zahnschmelz oder Dentin unter Verwendung eines hergestellten Adhäsivs wurde gemessen. Der angewendete Zahn war ein frisch extrahierter vorderer Rinderzahn anstelle eines menschlichen Zahns und wurde dem Test unterzogen, nachdem die Wurzel des Zahns entfernt worden war nach Einbetten des Zahns in ein Epoxyharz. In dem Bindungstest wurde die labiale Oberfläche des Rinderzahns mit einem wasserfesten Sandpapier abgerieben, um den Zahnschmelz oder Dentin freizusetzen, der/das dann einem Abreiben mit Nr. 600 ausgesetzt wurde und dann für die Haftfläche vorbereitet wurde, indem ein doppelseitiges Klebeband mit einem Loch, dessen Durchmesser 4 mm war, aufgebracht wurde und dann dieser Bereich mit dem Adhäsiv, das in Tabelle 1 gezeigt ist, beschichtet wurde, 30 Sekunden lang stehen gelassen wurde und dann 5 Sekunden vorsichtig mit komprimierter Luft luftgetrocknet wurde. Anschließend wurde 30 Sekunden lang mit sichtbarem Licht bestrahlt unter Verwendung von SHOFU GLIP-LIGHT II (erhältlich von K.K. SHOFU). Nach der Fotohärtung wurde eine Plastikform mit einem inneren Durchmesser von 4 mm und einer Höhe von 2 mm fixiert und mit LITE-FIL IIA gepackt und dann mit sichtbarem Licht 30 Sekunden lang unter

Verwendung von SHOFU GLIP-LIGHT II (erhältlich von K.K. SHOFU) bestrahlt. Nach der Fotohärtung wurde die Form entfernt und die Bindungstestprobe erhalten. Diese Bindungstestprobe wurde 24 Stunden in destilliertes Wasser mit 37°C eingetaucht und dann die Scherbindungsfestigkeit gemessen unter Verwendung einer Instron-Testvorrichtung (Instron Modell 5567) bei einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 1 mm/min.

**[0059]** Für einen Test zur Temperaturwechselbeanspruchung wurde die Bindungstestprobe 24 Stunden lang in destilliertes Wasser mit 37°C eingetaucht, anschließend 1 Minute bei 4°C und anschließend 1 Minute bei 60°C, was 5000 Mal wiederholt wurde. Danach wurde die Bindungsfestigkeit wie oben gemessen.

#### (2) Messung der Menge der Fluoridfreisetzung

**[0060]** Ein Ring aus rostfreiem Stahl, dessen innerer bzw. äußerer Durchmesser 15 bzw. 20 mm war und dessen Höhe 1 mm war, wurde auf einen Glasträger montiert und dann das Loch mit einer leicht überschüssigen Menge an Dentaladhäsivzusammensetzung vorsichtig gefüllt, um den Einschluss von Luftblasen zu vermeiden. Ein Glasträger wurde auf einer Form fixiert und 30 Sekunden mit einer Lichtquelle, die in engem Kontakt war, bestrahlt. Dieses Verfahren wurde mehrere Male wiederholt, um sicherzustellen, dass die gesamte Probe bestrahlt war. Nachdem die Probe, deren Durchmesser 15 mm und deren Dicke 1 mm war, 30 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen worden war, wurde sie aus dem Ring genommen. Nachdem sie 24 Stunden in einem nassen Behälter bei 37°C gestanden war, wurde die Menge an aus der Probe in 15 ml Ionenaustauschwasser innerhalb von einer Woche bei 37°C freigesetzten Fluoridionen gemessen unter Verwendung einer Fluoridionenelektrode F-125 (hergestellt von TOA DENPA Co.), einer Referenzelektrode HS-305 DP (hergestellt von TOA DENPA Co.), einem Ionenmesser (TDA, pH-Meter), wobei 1 ml TISAB 11 (ORION, USA) als den Ionengehalt einstellendes Mittel pro 10 ml Probenlösung zugegeben wurde. Die Menge an Fluoridfreisetzung pro Flächeneinheit wurde ausgedrückt in  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

#### (3) Messung der Menge an Wasserabsorption

**[0061]** Eine Probe, deren Durchmesser 15 mm und deren Dicke 1 mm war, wurde in gleicher Weise hergestellt und in einem Nassbehälter 24 Stunden bei 37°C stehen gelassen und dann für das Anfangsgewicht gewogen. Nach 5-tägigem Eintauchen in 15 ml Wasser mit 37°C wurde die Probe mit einem Papiertuch abgewischt und nach 1 Minute gewogen. Der Anteil an Wasserabsorption pro Volumeneinheit wurde ausgedrückt in  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ .

#### (4) Messung der Quellung

**[0062]** Eine zylindrische Probe mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Höhe von 6 mm wurde auf gleiche Weise hergestellt und in einem Nassbehälter 24 Stunden bei 37°C stehen gelassen und dann die vertikale Dimension ( $L_0$ ) untersucht.

**[0063]** Nach 2-tägigem Eintauchen in 15 ml Wasser mit 37°C wurde die Probe mit einem Papiertuch abgerieben und die vertikale Dimension ( $L$ ) bestimmt. Basierend auf der folgenden Gleichung wurde die Veränderung der Dimension als % Quellung berechnet:

$$\text{Quellung} = \{(L - L_0)/L_0\} \times 100.$$

Tabelle 1

	Komponente (A) (100 Gewichtsteile)			Komponente (B) (pro Gew.)	Komponente (C) (pro Gew.)	Komponente (D) (pro Gew.)	
	4-AET	2-HEMA	UTA	FC	Wasser	Aceton	
Bsp.	1	35	48	17	48	43	26
	2	39	56	5	83	72	22
	3	35	50	15	75	50	25
	4	35	50	15	75	45	30
	5	31	47	22	62	35	33
Vgl. bsp.	1	29	54	17	39	4	36
	2	29	54	17	39	0	39
	3	27	69	4	59	8	29
	4	25	64	11	55	0	27
	5	25	37	38	25	8	33
	6	30	44	26	25	5	37
	7	25	36	39	25	0	39
	8	35	50	15	10	45	30

Abkürzungen:

4-AET: 4-Acryloxyethyltrimellitsäure

2-HEMA: 2-Hydroxyethylmethacrylat

UTA: Urethantriacyrlat, 1,1,1-Tri-{6-[(1-acryloxy-3-phenoxy)-2-isopropoxycarbonylamino]hexylcarbamoyloxy-methyl}propan

Tabelle 2

		Scherbindungsfestigkeit (MPa)		Menge an Fluoridfreisetzung ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Anteil an Wasserabsorption ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ )	Quellung (%)
		Zahnschmelz	Dentin			
Bsp.	1	19,4	16,5	32,30	30,6	0,82
	2	14,6	13,9	37,61	40,6	0,06
	3	18,3	14,4	17,00	39,6	0,07
	4	14,4	13,9	10,15	56,1	0,09
	5	19,5	18,6	8,00	85,9	0,84
Vgl.- bsp.	1	9,8	10,1	13,69	227,6	3,51
	2	9,5	13,0	13,38	257,6	4,66
	3	7,6	10,6	8,00	180,5	3,15
	4	9,0	9,4	9,75	261,3	4,07
	5	9,6	10,2	11,43	183,4	3,91
	6	5,0	9,8	13,40	182,3	5,12
	7	8,0	5,9	13,94	254,8	5,40
	8	7,1	6,6	5,23	268,5	6,24

**[0064]** Die Scherbindungsfestigkeit des Klebstoffs der Vergleichsbeispiele 1 bis 8 an Zahnschmelz und Dentin lag in einem Bereich von 5,0 bis 9,8 MPa bzw. 5,9 bis 13,0 MPa, während die der Beispiele 1 bis 5, die erfindungsgemäße Zusammensetzungen waren, an Zahnschmelz und Dentin jeweils 14,4 bis 19,5 MPa bzw. 13,9 bis 18,6 MPa war. Außerdem lag der Anteil an Wasserabsorption und Quellung bei den Vergleichsbeispielen 1 bis 8 in einem Bereich von 180,5 bis 268,5  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$  bzw. 3,15 bis 6,25%, während diese bei den Beispielen

1 bis 5 extrem gering waren mit 30,6 bis 85,9  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$  bzw. 0,07 bis 0,84%. Die Menge der Fluoridfreisetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen war eher höher.

#### Beispiel 6 und Vergleichsbeispiele 9 bis 12

**[0065]** Unter Verwendung der in Tabelle 3 gezeigten Dentaladhäsivzusammensetzungen wurden die Scherbindungsfestigkeit des Adhäsivs an einem Zahn, der Anteil an Fluoridfreisetzung, der Anteil an Wasserabsorption und der Quellung gemessen unter Verwendung der gleichen Testmethoden, wie bei Beispiel 1. Komponente (E) als Polymerisationskatalysator bestand aus 1,5 Gew.-% Natrium-p-toluolsulfonat, 1,0 Gew.-% 1,3,5-Trimethylbarbitursäure und 0,2 Gew.-% Campherchinon, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

**[0066]** Vergleichsbeispiel 9 war ähnlich wie Beispiel 6, außer dass es keine Komponente (C), die Wasser war, enthielt, und Vergleichsbeispiel 10 war ähnlich wie Beispiel 6, außer dass es weder Komponente (C) noch Komponente (D) enthielt. Vergleichsbeispiel 11 war ähnlich wie Beispiel 6, außer dass es keine Komponente (B) enthielt, und Vergleichsbeispiel 12 war ähnlich wie Beispiel 6, außer dass es Siliciumdioxidfüllstoff anstelle von Komponente (B) enthielt.

**[0067]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt:

Tabelle 3

	Komponente (A) (100 Gewichtsteile)			Komponente (B) (pro Gew.)	Komponente (C) (pro Gew.)	Komponente (D) (pro Gew.)
	4-AET	2-HEMA	UTA			
Bsp. 6	38	50	12	63	50	38
Vgl.bsp. 9	25	33	42	42	0	25
Vgl.bsp. 10	20	27	53	63	0	0
Vgl.bsp. 11	38	50	12	0	50	38
Vgl.bsp. 12	30	50	12	63	50	38

\* Siliciumdioxidfüllstoff

Tabelle 4

	Scherbindungs- festigkeit (0 Zyklen) (MPa)		Scherbindungs- festigkeit u. Tem- peraturwechsel (MPa)		Menge an Fluoridfrei- setzung ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Anteil an Wasserab- sorption ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ )	Quellung (%)
	Zahn- schmelz	Den- tin	Zahn- schmelz	Den- tin			
Bsp. 6	19,4	16,2	20,7	19,1	25,29	32,5	1,02
Vgl.bsp. 9	12,5	10,9	8,2	7,4	8,32	256,7	4,43
Vgl.bsp. 10	9,5	9,4	8,0	6,8	7,10	285,5	4,81
Vgl.bsp. 11	10,2	11,3	3,3	4,1	keine	168,0	2,32
Vgl.bsp. 12	8,2	4,4	3,1	2,0	keine	-	-

\* nicht getestet

**[0068]** Die Adhäsivzusammensetzungen, die oben beschrieben wurden, wurden auch einem Randundichtigkeittest mit der unten beschriebenen Methode unterzogen.

#### (5) Randundichtigkeittest

##### Herstellung eines Versuchsverbundharzes

**[0069]** 18,8 Gew.-% Aluminiumoxid, 34,4 Gew.-% Siliciumdioxid, 22,4 Gew.-% Calciumfluorid, 8,4 Gew.-% Aluminiumphosphat und 16,0 Gew.-% Aluminiumfluorid wurden in einer Form zu einem Glas zusammengesmolzen, das auf eine mittlere Teilchengröße von 5  $\mu\text{m}$  pulverisiert wurde. Zu 60,0 g dieses Glases, suspendiert in 524 ml deionisiertem Wasser, wurde eine wässrige Lösung von Polyacrylsäure, die aus 96,0 g einer wässrigen Lösung von Polyacrylsäure (% Feststoff: etwa 40 Gew.-%, Polymerisationsgrad: etwa 1100) und 238 ml deionisiertem Wasser bestand, 1 Stunde lang zugegeben. Dann wurde die Mischung 3,5 Stunden lang auf 48 bis 52°C gehalten. Diese Mischung wurde bei 115°C unter Verwendung eines Sprühtrockners getrocknet und dann weiterhin einen Tag unter Verwendung eines Gefriertrockners getrocknet, wodurch ein vorgeformter Glasionomerfüllstoff erhalten wurde. Im Folgenden wird dieser als PRG-Füllstoff bezeichnet. Andererseits wurde eine Harzzusammensetzung vorbereitet, indem 45 Gew.-% Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat, 43 Gew.-% Triethylenglycoldimethacrylat, 10 Gew.-% 2-Hydroxyethylmethacrylat, 0,7 Gew.-% Campherchinon und 1,3 Gew.-% N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat vermischt wurden. 33,0 Gew.-% der Harzzusammensetzung, die erhalten wurde, und 67,0% des oben beschriebenen PRG-Füllstoffs wurden vermischt, um ein Versuchsverbundharz zu erhalten.

**[0070]** In dem Undichtigkeitstest wurde ein frisch extrahierter vorderer Rinderzahn verwendet, und es wurden ein Loch vollständig im Zahnschmelz am Rand und ein Loch im Zahnhals, wie in [Fig. 1](#) gezeigt, bei fließendem Wasser unter Verwendung eines runden Diamantbohrers HP 42 (hergestellt von K.K. Shofu) (Durchmesser 3,3 mm) vorbereitet.

**[0071]** Das Verfahren der Adhäsivwiederherstellung beinhaltete das Aufbringen jedes Adhäsivs, dessen Zusammensetzung in Tabelle 3 gezeigt ist, in die gesamte Höhle, gefolgt von einem Intervall von 30 Sekunden vor einem 5 Sekunden langen Lufttrocknen mit komprimierter Luft und anschließender Bestrahlung mit sichtbarem Licht 20 Sekunden lang. Nach der Fotohärtung wurde die Kavität mit dem Versuchsverbundharz, das oben beschrieben wurde, gefüllt und mit sichtbarem Licht 30 Sekunden lang unter Verwendung von Shofu Clip-light II bestrahlt. Nach der Fotohärtung wurde die Randundichtigkeitsstestprobe in destilliertes Wasser mit 37°C 24 Stunden lang eingetaucht und dann die Verbundharzoberfläche und der Rand aufeinander folgend mit White Point (hergestellt von K.K. Shofu) und Supersnap (hergestellt von K.K. Shofu) poliert. Anschließend wurde die Probe einer Temperaturwechselbeanspruchung unterzogen, die in 1 Minute Eintauchen in Wasser mit 4°C und anschließend 1 Minute bei 60°C bestand, was 2000 Mal wiederholt wurde. Vor dieser Temperaturwechselbeanspruchung wurde die Spitze der Wurzel des Zahns mit einem selbsthärtenden Acrylharz verschlossen. Nachdem das Acrylharz gehärtet war, wurde die Probe 24 Stunden lang in 0,5% basische wässrige Fuchsinlösung bei 37°C eingetaucht. Nach der Lufttrocknung wurde die Probe entlang des Zentrums der Kavität aufgeschnitten unter Verwendung einer Diamantscheibe 62 TD (hergestellt von K.K. Shofu). Der Schnittbereich wurde mit SiC 1200 trocken geschmiegelt. Die Querschnittsfläche der Kavität wurde mikroskopisch ( $\times 60$ ) betrachtet, und die Randundichtigkeit wurde bewertet auf Basis der in [Fig. 2](#) gezeigten Kriterien. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5

	Zahnschmelzrandkavität ①		Zahnschmelzrandkavität ②		Zahnhalskavität	
	Schneidefläche	Hals	Schneidefläche	Hals	Schneidefläche	Wurzel
Bsp. 6	0,8	0,8	1,0	0,2	0,7	0,5
Vgl.bsp. 9	1,3	2,0	1,2	1,3	2,0	0,2
Vgl.bsp. 10	0,8	1,0	2,0	1,3	0,7	1,0
Vgl.bsp. 11	2,0	1,7	2,0	1,7	3,0	1,8
Vgl.bsp. 12	1,7	1,7	2,0	2,0	3,0	1,7

**[0072]** Da in Vergleichsbeispiel 9 die Ionendissoziation eines radikalisch polymerisierbaren Monomers mit einer Säuregruppe, die durch Komponente (C), d.h. Wasser, bewirkt werden sollte, ungenügend war, waren Adhäsivität und Menge an Fluoridfreisetzung schlecht und der Anteil an Wasserabsorption und Quellung erhöht. Vergleichsbeispiel 10 war ähnlich wie Vergleichsbeispiel 9. Eine ähnliche Tendenz wurde auch im Randundichtigkeitstest festgestellt. Die Ergebnisse des Randundichtigkeitstests bewiesen auch, dass die erfindungsgemäßen Dentaladhäsivzusammensetzungen ausgezeichnet waren.

**[0073]** Vergleichsbeispiel 11, eine Zusammensetzung, die keinen säurereaktiven Füllstoff enthielt, zeigte eine geringe Zahl für die Scherbindungsfestigkeit sowohl an Zahnschmelz als an Dentin. Es wurde auch beobachtet, dass bei einigen Proben die Qualität des Verbundstoffs sank, insbesondere nach der Temperaturwechselbeanspruchung, was eine extrem schlechte Adhäsivdauerhaftigkeit zeigt. Vergleichsbeispiel 12, eine Zusammensetzung, die einen Siliciumdioxidfüllstoff anstelle eines säurereaktiven Füllstoffs enthielt, zeigte eine schlechte Adhäsivdauerhaftigkeit nach der Temperaturwechselbeanspruchung, die zu einem hohen Wert bei dem Randundichtigkeitstest führte, wobei einige Ausfälle beobachtet wurden. Die Vergleichsbeispiele 11 und 12 zeigten keine langzeitige Freisetzung von Fluoridionen aus den gehärteten Klebstoffen.

**[0074]** Wenn die Menge an Wasserabsorption und Quellung zwischen Beispiel 6 und den Vergleichsbeispielen 9 bis 12 verglichen wurde, so waren diese bei den Vergleichsbeispielen 9 bis 12 168,0 bis 285,5  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$  bzw. 2,32 bis 4,81%; aber die von der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Beispiel 6 waren nur 32,5  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$  bzw. 1,02%, was einer Reduktion auf 1/5 bis 1/9 bzw. 1/2 bis 1/5 entsprach.

## Beispiele 7 bis 10

**[0075]** Adhäsivzusammensetzungen wurden auf gleiche Weise, wie in Beispiel 1, hergestellt, außer dass eine in Tabelle 6 gezeigte Verbindung anstelle von 4-AET als radikalisch polymerisierbares Monomer mit einer Säuregruppe (Komponente A) verwendet wurde und auf Scherbindungsfestigkeit, Anteil an Fluoridfreisetzung, Anteil an Wasserabsorption und Quellung untersucht wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt:

Tabelle 6

Bsp.	Komponente (A)  Gewichtsteile	Scherbindungsfestigkeit (MPa)		Menge an Fluoridfreisetzung ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Anteil an Wasserabsorption ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ )	Quellung (%)
		Zahnschmelz	Dentin			
Bsp. 7	6-MHPA	18,4	16,4	42,37	26,97	0,97
Bsp. 8	6-MHPP	14,5	15,9	53,76	32,72	0,68
Bsp. 9	4-MET	17,6	17,4	24,50	24,06	1,20
Bsp. 10	4-AETA	19,9	18,0	19,93	38,61	0,88

Abkürzungen:

6-MHPA: (6-Methacryloxy)hexylphosphonacetat

6-MHPP: (6-Methacryloxy)hexyl-3-phosphonpropionat

4-MET: 4-Methacryloxyethyltrimellitsäure

4-AETA: 4-Acryloxyethyltrimellitatanhydrid

**[0076]** Die Beispiele 7 bis 10 sind ausgezeichnet im Hinblick auf die Scherbindungsfestigkeiten, den Anteil an Fluoridfreisetzung, den Anteil an Wasserabsorption und Quellung.

## Beispiel 11

**[0077]** Eine Adhäsivzusammensetzung, die aus 100 Gewichtsteilen eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers (Komponente A), das aus 38 Gew.-% 4-AET, 50 Gew.-% 2-HEMA und 12 Gew.-% UTA bestand, 62 Gewichtsteilen FG (Komponente B), 1 Gewichtsteil PRG-Füllstoff, 50 Gewichtsteilen Wasser (Komponente C) und 38 Gewichtsteilen Aceton (Komponente D) bestand, wurde hergestellt. Bezogen auf die Gesamtzusammensetzung wurden 1,5 Gew.-% Natrium-p-toluolsulfonat, 1,0 Gew.-% 1,3,5-Trimethylbarbitursäure und 0,2 Gew.-% Campherchinon als Polymerisationskatalysator (Komponente E) zugegeben. Die Scherbindungsfestigkeit an einem Zahn, der Anteil an Fluoridfreisetzung, der Anteil an Wasserabsorption und Quellung für die oben beschriebene Adhäsivzusammensetzung wurde mit Methoden, wie denen von Beispiel 1, gemessen. Diese Zusammensetzung zeigte Scherbindungsfestigkeiten an Zahnschmelz und Dentin von 17,8 MPa bzw. 15,5 MPa und war ausgezeichnet im Hinblick auf den Anteil an langzeitiger Fluoridfreisetzung, Wasserabsorp-

tion und Quellung, die jeweils  $21,51 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,  $31,5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$  bzw. 0,88% waren.

## Beispiel 12

**[0078]** Eine Adhäsivzusammensetzung, die aus 100 Gewichtsteilen eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers (Komponente A), das aus 38 Gew.-% 4-AET, 50 Gew.-% 2-HEMA und 12 Gew.-% UTA bestand, 58 Gewichtsteilen FG (Komponente B), 5 Gewichtsteilen PRG-Füllstoff, 50 Gewichtsteilen Wasser (Komponente C) und 38 Gewichtsteilen Aceton (Komponente D) bestand, wurde hergestellt. Bezogen auf die Gesamtzusammensetzung wurden 1,5 Gew.-% Natrium-p-toluolsulfonat, 1,0 Gew.-% 1,3,5-Trimethylbarbitursäure und 0,2 Gew.-% Campherchinon als Polymerisationskatalysator (Komponente E) zugegeben. Diese Zusammensetzung wurde auf Scherbindungsfestigkeit an einem Zahn, Anteil an Fluoridfreisetzung, Anteil an Wasserabsorption und Quellung mit Methoden, wie denen von Beispiel 1, untersucht. Diese Zusammensetzung zeigte Scherbindungsfestigkeiten an Zahnschmelz und Dentin von 18,2 MPa bzw. 15,8 MPa und war auch ausgezeichnet im Hinblick auf den Anteil an Fluoridfreisetzung, den Anteil an Wasserabsorption und Quellung, die jeweils  $35,02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,  $33,8 \mu\text{g}/\text{mm}^3$  bzw. 0,95% waren.

Tabelle 7

	Anzahl der Stufen in Adhäsionsverfahren	Adhärens an dem haften soll	Scherbindungsfestigkeit (MPa)		
			Nach 24 h	2.000 Zyklen	10.000 Zyklen
Beispiel 11	1	Zahnschmelz	17,8	17,3	21,6
		Dentin	15,5	15,0	15,9
Referenzbeispiel Fluorobond	2	Zahnschmelz	19,3	20,3	17,7
		Dentin	22,2	18,1	20,4

**[0079]** Tabelle 7 zeigt die Dauerhaftigkeit der Haftung von Beispiel 11 und von Fluorobond (erhältlich von K.K. Shofu) an Zahnschmelz und Dentin. Die Methode der Haftung war wie die in Beispiel 1. Fluorobond war ein zweistufiges Adhäsivsystem, das aus einer Grundierung und einem Bindemittel bestand und kein FG (Komponente B) enthielt, das eine Komponente der vorliegenden Erfindung ist. Trotz eines einfachen einstufigen Vorgehens bei Beispiel 11 der Erfindung war die Adhäsionsdauerhaftigkeit, die 10.000 Temperaturzyklen aushielt, mit dem zweistufigen Fluorobond vergleichbar, was eine verbesserte Technologie der Erfindung beweist.

## Beispiel 13

**[0080]** Es wurde eine Adhäsivzusammensetzung hergestellt, ähnlich wie in Beispiel 6, außer dass 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9H-thioxanthen-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propan-aminiumchlorid anstelle von Campherchinon in dem Polymerisationskatalysator von Komponente (E) verwendet wurde. Diese Zusammensetzung wurde auf Scherbindungsfestigkeit an einem Zahn, Anteil an Fluoridfreisetzung, Anteil an Wasserabsorption und Quellung mit Methoden, wie denen von Beispiel 1, untersucht, außer dass ein Versuchsverbundharz anstelle von Lightfill II verwendet wurde. Diese Zusammensetzung zeigte Scherbindungsfestigkeiten an Zahnschmelz und Dentin von 15,1 MPa bzw. 19,6 MPa, und sie waren auch ausgezeichnet im Hinblick auf den Anteil an Fluoridfreisetzung, den Anteil an Wasserabsorption und Quellung, die  $33,68 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,  $30,6 \mu\text{g}/\text{mm}^3$  bzw. 0,83% waren.

## Beispiel 14

**[0081]** Eine Adhäsivzusammensetzung wurde hergestellt, ähnlich wie in Beispiel 6, außer dass eine Hälfte Campherchinon in dem Polymerisationskatalysator von Komponente (E) durch 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9H-thioxanthen-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propan-aminiumchlorid ersetzt wurde. Diese Zusammensetzung wurde auf Scherbindungsfestigkeit an einem Zahn, Anteil an Fluoridfreisetzung, Anteil an Wasserabsorption und Quellung untersucht mit Methoden, wie denen von Beispiel 1, außer dass ein Versuchsverbundharz anstelle von Lightfill II verwendet wurde. Diese Zusammensetzung zeigte Scherbindungsfestigkeiten an Zahnschmelz und Dentin von 14,3 MPa bzw. 16,1 MPa, und sie war auch ausgezeichnet im Hinblick auf den Anteil an Fluoridfreisetzung, den Anteil an Wasserabsorption und Quellung, die jeweils 35,62 µg/cm<sup>2</sup>, 29,8 µg/mm<sup>3</sup> bzw. 0,91% waren.

## Beispiel 15

**[0082]** Eine Adhäsivzusammensetzung, die aus 100 Gewichtsteilen eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers (Komponente A), das aus 41 Gew.-% 4-AET, 53 Gew.-% 2-HEMA und 6 Gew.-% UTA bestand, 65 Gewichtsteilen FG (Komponente B), 1 Gewichtsteil PRG-Füllstoff, 53 Gewichtsteilen Wasser (Komponente C) und 40 Gewichtsteilen Aceton (Komponente D) bestand, wurde hergestellt. Bezogen auf die Gesamtzusammensetzung wurden 1,5 Gew.-% Natrium-p-toluolsulfonat, 1,0 Gew.-% 1,3,5-Trimethylbarbitursäure und 0,2 Gew.-% Campherchinon als Polymerisationskatalysator (Komponente E) zugegeben.

**[0083]** [Fig. 3](#) zeigt die kumulative Fluoridfreisetzung von Beispiel 11, Beispiel 15, Fluorobond und Glasionomer CX. Beispiele 11 und 15 haben eine bessere Fluoridfreisetzungsfunktion als Fluorobond, das keinen säurereaktiven Füllstoff als Komponente B, wie die vorliegende Erfindung, enthält. Andererseits wurde Dentalglasionomer ausgewertet in Bezug auf die Verfügbarkeit für die Chirurgie, wie Wirksamkeit der Hemmung von Sekundärkaries durch den hohen Grad an langzeitiger Fluoridfreisetzung. Die Adhäsivzusammensetzung der vorliegenden Erfindung hat eine sehr langzeitige Fluoridfreisetzungsfunktion, vergleichbar mit Glasionomer CX, das ein Dentalglasionomerzement ist.

**[0084]** Eine Dentaladhäsivzusammensetzung der Erfindung ermöglicht eine ausgezeichnete Haftung an einem Substrat, wie Zahnschmelz und Dentin, von einem Zahn, nur durch ein einfaches einstufiges Vorgehen und hat eine bemerkenswert langzeitige, Fluorid freisetzende Funktion, um das Zahnsubstrat zu stärken, und es wird daher erwartet, dass es die Bildung von Sekundärkaries hemmt. Während die Erfindung hauptsächlich für das Gebiet der Zahnchirurgie vorgesehen ist, kann es auch als Adhäsiv für ein biologisches hartes Gewebe auf dem Gebiet der Chirurgie, Orthopädie und plastischen Chirurgie verwendet werden.

### Patentansprüche

1. Einstufige Dentalhaftmittelzusammensetzung enthaltend:

- (A) 100 Gewichtsteile eines polymerisierbaren ungesättigten Monomers mit 5 Gew.-% oder mehr eines radikalisch polymerisierbaren Monomers mit einer Säuregruppe;
- (B) 35 bis 100 Gewichtsteile Fluoroaluminosilicatglas;
- (C) 35 bis 100 Gewichtsteile Wasser;
- (D) 5 bis 100 Gewichtsteile wasserlösliches organisches Lösungsmittel und
- (E) 0,1 bis 10 Gewichtsteile Polymerisationskatalysator.

2. Dentalhaftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Säuregruppe des radikalisch polymerisierbaren Monomers eine Säuregruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer Carboxylgruppe und einem Säureanhydridrest davon und einer Phosphatgruppe.

3. Dentalhaftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das wasserlösliche organische Lösungsmittel Aceton, Ethylalkohol oder Isopropylalkohol ist.

4. Dentalhaftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Polymerisationskatalysator ein Barbitursäurederivat, ein organisches Peroxid, ein α-Diketon, ein Amin, eine Sulfinsäure, eine Organozinnverbindung oder eine Mischung davon ist.

5. Dentalhaftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das radikalisch polymerisierbare Monomer mit einer Säuregruppe mindestens eines ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 4-(Meth)acryloxyethyltrimellitsäure, 4-(Meth)acryloxyethyltrimellitatanhydrid, (6-(Meth)acryloxy)hexyl-3-phos-

phonopropionat und (6-(Meth)acryloxy)hexyl-3-phosphonoacetat.

6. Dentalhaftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei ein anderes polymerisierbares ungesättigtes Monomer als das radikalisch polymerisierbare Monomer mit einer Säuregruppe, die in dem polymerisierbaren ungesättigten Monomer enthalten ist, mindestens eines ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, Bisphenol-A-diglycidyl(meth)acrylat, Urethanacrylaten und Alkylenglycoldimethacrylaten.

7. Dentalhaftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Polymerisationskatalysator 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure, 1-Cyclohexyl-5-ethylbarbitursäure, 5-Butylbarbitursäure, 1,3,5-Trimethylbarbitursäure, Benzoylperoxid, t-Butylperoxymaleinsäure, Bernsteinsäureperoxid, Campherchinon, Natriumbenzolsulfinat, Natrium-p-Toluolsulfinat, Di-n-butylzinndimalat, Di-n-octylzinndimalat, Di-n-octylzinndilaurat, Di-n-butylzinndilaurat, 2-Hydroxy-3-(3,4-dimethyl-9H-thioxanthen-2-yloxy)-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid oder eine Mischung davon ist.

8. Dentalhaftmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei außer Fluoroaluminosilicatglas ein vorgeformter Glasionomerfüllstoff und/oder kolloidales Siliciumdioxid zugefügt werden können.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

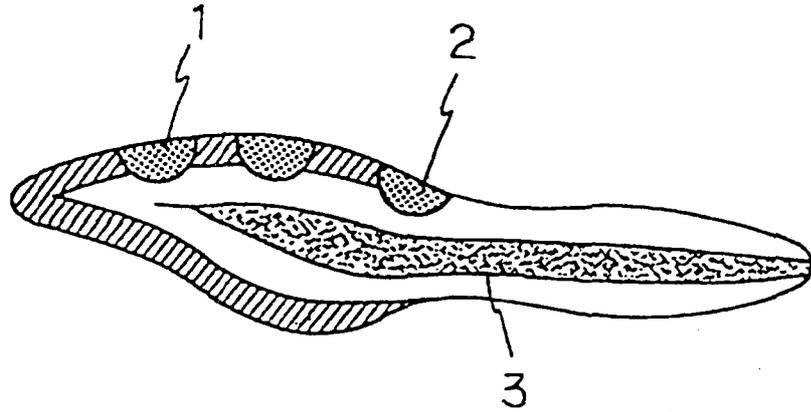


Fig. 2

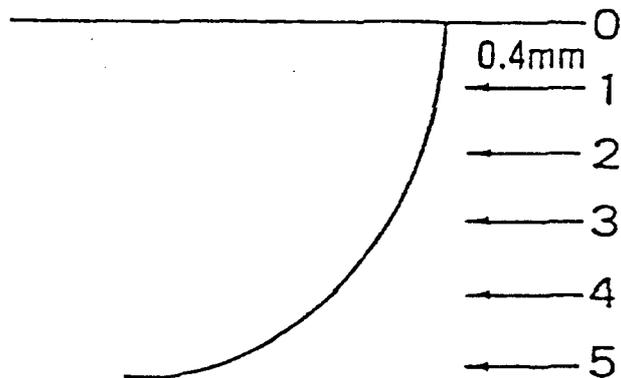
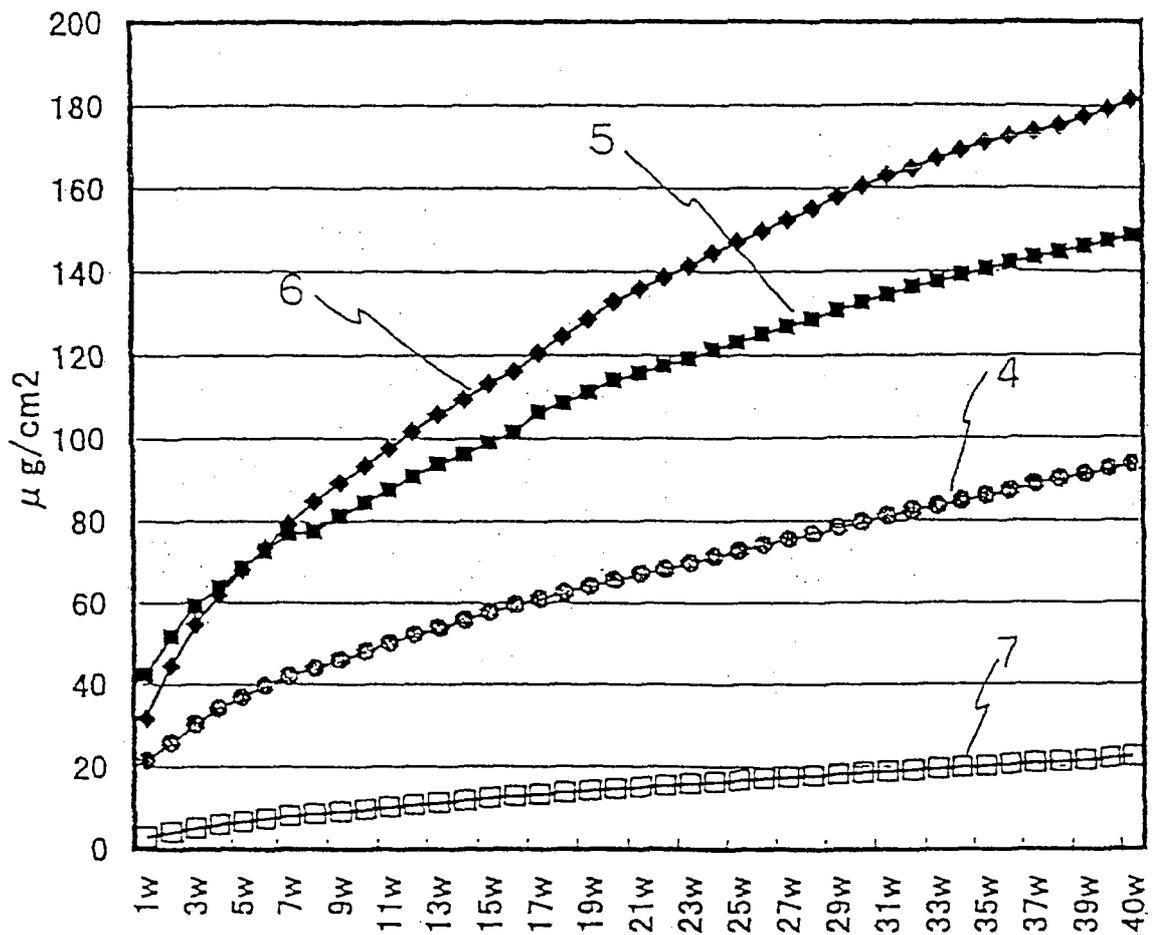


Fig. 3



Zeitraum des Eintauchens in mit Ionenaustauscher  
behandeltes Wasser (Wochen)