



(10) **DE 11 2006 001 049 B4** 2017.04.06

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2006 001 049.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2006/301845**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2007/088628**
(86) PCT-Anmeldetag: **03.02.2006**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **09.08.2007**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **11.12.2008**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **06.04.2017**

(51) Int Cl.: **A61K 6/00 (2006.01)**
A61K 6/08 (2006.01)
C08F 30/02 (2006.01)
C09J 185/02 (2006.01)

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

(73) Patentinhaber:
Kabushiki Kaisha Shofu, Kyoto-shi, Kyoto, JP

(74) Vertreter:
**Eisenführ Speiser Patentanwälte Rechtsanwälte
PartGmbH, 80335 München, DE**

(72) Erfinder:
**Torii, Keisuke, Kyoto, JP; Tanaka, Hisaki, Kyoto,
JP; Fujii, Toshihide, Kyoto, JP; Kohro, Yoshiaki,
Kyoto, JP; Deguti, Mikito, Kyoto, JP**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

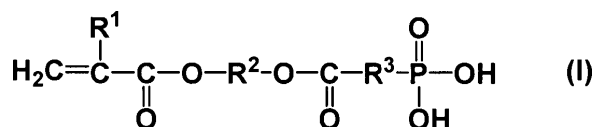
DE	600 14 511	T2
US	2004 / 0 077 746	A1
US	5 264 513	A
JP	2 865 794	B2

(54) Bezeichnung: **Dental-Klebstoff-Satz**

(57) Hauptanspruch: Dental-Klebstoff-Satz enthaltend ein dentales Zwei-Pasten-Komposit-Harz zement und einen Dentalprimer, wobei das dentale Zwei-Pasten-Komposit-Harz zement enthält:

20,0 bis 45,0 Gewichtsteile eines radikalisch polymerisierbaren Monomers als Komponente (a);
50,0 bis 80,0 Gewichtsteile eines Fluoroaluminiumsilikat-Glas Füllstoffs als Komponente (b);
0,1 bis 0,5 Gewichtsteile eines organischen Peroxids als Komponente (c)-(1);
0,1 bis 2,0 Gewichtsteile eines Alkalimetallsalzes oder eines Erdalkalimetallsalzes der Barbitursäure als Komponente (c)-(2);
0,05 bis 1,0 Gewichtsteile eines Photopolymerisationsinhibitors als Komponente (c)-(3),
0,1 bis 0,5 Gewichtsteile eines aromatischen sekundären oder tertiären Amins als Komponente (c)-(4); und
0,02 bis 0,2 Gewichtsteile eines Haltbarkeits-Stabilisators als Komponente (d), und frei von Wasser ist, wobei die Summe der jeweiligen Komponenten 100 Gewichtsteile nicht übersteigt und wobei der Dentalprimer enthält:

20,0 bis 60,0 Gewichtsteile Wasser als Komponente (e),
2,0 bis 10,0 Gewichtsteile eines polymerisierbaren Monomers dargestellt durch die allgemeine Formel (I) als Komponente (f):



wobei R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R² eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 5 bis 10 ist, R³ eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6 ist;
5,0 bis 25,0 Gewichtsteile eines polymerisierbaren Monomers enthaltend eine dibasische Carboxylsäuregruppe oder ein Säureanhydrid als Komponente (g);
1,0 bis 5,0 Gewichtsteile Barbitursäure als Komponente (h); und
1,0 bis 5,0 Gewichtsteile eines Amins als Komponente (i), wobei die Summe der jeweiligen Komponenten 100 Gewichtsteile nicht übersteigt, wobei der Dentalprimer ein Zwei-Flüssigkeiten-Typ ist.

Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung

[0001] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird ein Zwei-Pasten-Typ dental Komposit-Harzzement zum Verkleben von dentalen prosthetischen Materialien wie zum Beispiel Metallen, Keramik, Polymermaterialien oder dergleichen auf eine Matrix eines harten Biomaterials wie zum Beispiel Zahnschmelz und Dentin von natürlichen Zähnen und dergleichen, beschrieben. Im Besonderen ist der Komposit-Harzzement hervorragend in Bezug auf die Verarbeitbarkeit und die Lagerstabilität.

[0002] Zusätzlich wird ein Dentalprimer beschrieben, der die Adhäsion zwischen dem Zwei-Pasten-Typ dental Komposit-Harzzement und der Matrix des harten biologischen Gewebes wie zum Beispiel Zahnschmelz oder Dentin der natürlichen Zähne verbessert.

[0003] Die vorliegende Erfindung stellt einen Dental-Klebstoff-Satz enthaltend einen bestimmten Zwei-Pasten-Typ dental Komposit-Harzzement und einen bestimmten Dentalprimer zur Verfügung.

Allgemeiner Stand der Technik

[0004] Im Allgemeinen erleiden Zähne eine relativ intensive Beschädigung durch Karies oder ähnliches und werden durch Kronen, Brücken, Inlays, Onlays und dergleichen, die aus Keramiken, polymeren Materialien oder metallischen Materialien bestehen, unter Verwendung eines Harzzements wiederhergestellt.

[0005] Die Harzzemente müssen eine ausreichende mechanische Festigkeit und ausreichende Bindefestigkeit gegenüber dem dentalen harten Gewebe aufweisen. Andererseits ist es möglich, dass der Harzzement durch schwerwiegende orale Umstände austritt und dass sich Risse an der Verbindungsstelle zwischen dem Harzzement und dem dentalen Material bilden, wobei Bakterien in die Risse eintreten und das dentale Material zerstören.

[0006] Harzzemente können in Poly(methylmethacrylat) (PMMA) Typen und Komposittypen eingeteilt werden. Der PMMA-Typ Harzzement enthält PMMA und Methylmethacrylat und weist eine geringe mechanische Festigkeit auf, ist aber hervorragend in der Schlaghärte und der Klebkraft gegenüber einer Vielzahl von Materialien. Andererseits enthält der Komposittyp Harzzement dental polymerisierbare Monomere und organische Kompositmaterialien und Füllstoffe wie zum Beispiel Glas, Silica und dergleichen und weist eine hervorragende Klebkraft als auch Materialeigenschaften nach Härtung auf, wie zum Beispiel Biegesteifigkeit und Druckfestigkeit und dergleichen. Deshalb verwenden klinische Zahnärzte in Abhängigkeit des Zwecks und Falls zwei Typen des Harzzements.

[0007] Jüngst werden Harzzemente sehr häufig als Klebstoff für ästhetische dentale prosthetische Materialien verwendet. Harzzemente, die für diesen Zweck geeignet sind, sollten eine hohe mechanische Festigkeit aufweisen. Deshalb wird in diesem Bereich ein Komposittyp Harzzement verwendet, da er eine exzellente mechanische Festigkeit aufweist. Um eine hohe mechanische Festigkeit zu erzielen weisen solche Komposittyp Harzzemente üblicherweise einen Füllstoffgehalt von 50 Gewichtsteilen oder mehr auf.

[0008] Für konventionelle Komposittyp Harzzemente werden meistens Pulver-Flüssigkeit-Typen verwendet, die, zum Beispiel, Füllstoff (Zementpulver) und eine Monomerlösung in einer Zweipackungstypform zur Verfügung stellen, wobei das Pulver und die Flüssigkeit, kurz bevor sie verwendet werden, gemischt werden.

[0009] Das japanische Patent Nr. JP 1784478 B2 [Patentdokument 1] offenbart in der Beschreibung, dass eine dentale Wiederherstellungszusammensetzung radikalisch polymerisierbare Monomere wie zum Beispiel Methylmethacrylat und dergleichen und Härtungsmittel, die organische Peroxide, Amine, ein Barbitursäurederivat und Säureanhydrid oder Phosphat einschließen, enthält.

[0010] Allerdings sind solche Pulver-Flüssigkeit-Typ Harzzemente aus Sicht der Verarbeitbarkeit während der Mischung vom klinischen Gesichtspunkt aus nicht befriedigend.

[0011] Um die Komplexität des Mischens des Pulvers mit der Flüssigkeit zu vermeiden wächst dementsprechend der Bedarf an Zwei-Pasten-Typ Harzzementen, in denen zwei vorgefertigte Pasten gemischt werden. Dieser Zwei-Pasten-Typ Harzzement ist eine von Ärzten bevorzugte Form, da die Mischung von zwei Pasten die Mischzeit und individuelle Abweichungen im Vergleich zum Mischen von Pulver mit Flüssigkeiten reduziert.

[0012] Die Mechanismen der Aushärtung des Harzzementes schließen eine chemische Polymerisation und eine Photopolymerisation ein. Wenn ein Harzzement nur durch chemische Polymerisation gehärtet wird, ist der Aushärtungsgrad der Oberfläche des Harzzementes niedrig und eine nicht polymerisierte Schicht bildet sich auf der ausgesetzten Oberfläche des Zementes aus, da die Polymerisation durch Sauerstoff und Luft unterdrückt wird. Andererseits, falls der Harzzement nur durch Photopolymerisation gehärtet wird, also in den Fällen, wo prothetische Materialien einer niedrigen Lichtdurchlässigkeit, wie zum Beispiel Kronen, aufgebracht werden oder Kavitäten, die durch Karies verursacht wurden, gefüllt werden, ist es schwierig, den Harzzement ausreichend zu härten, da diese Bereiche durch Licht nicht erreicht werden.

[0013] Deshalb sind dual-härtbare Harzzementtypen weit verbreitet, in denen die Photopolymerisation als auch die chemische Polymerisation zur Erreichung einer ausreichenden Polymerisation in den Bereichen die von Licht nicht erreicht werden können durchgeführt wird, wie zum Beispiel zur Verwendung bei prothetische Materialien mit einer niedrigen Lichtdurchlässigkeit, wobei die Härtung der Oberflächenbereiche durch eine durch Bestrahlung ausgelöste Photopolymerisation eingeleitet wird.

[0014] Solche dual-härtbaren Harzzementtypen können eine Vielzahl von polymerisierbaren Monomeren und reaktiven Komponenten wie zum Beispiel Redox-Typ Polymerisationsinitiatoren oder dergleichen enthalten.

[0015] In Bezug auf konventionelle Pulver-Flüssigkeit-Harzzementtypen gibt es keine Bedenken über Reaktionen zwischen der Vielzahl von Komponenten, sofern sie vor dem Mischen verpackt sind. Allerdings ist es bei einem Zwei-Pasten-Typ Komposit-Harzzement möglich, dass die Vielzahl von Komponenten innerhalb der Pasten reagieren und hierdurch die Lagerstabilität der Pasten verringern.

[0016] Dementsprechend gibt es im Bereich der dentalen Prothetik und Restoration neuerdings den Wunsch, dual-härtbare Zwei-Pasten-Typ Komposit-Harze zu verwenden, die eine exzellente mechanische Festigkeit und Verarbeitbarkeit verbunden mit einer Lagerstabilität aufweisen.

[0017] Um die Klebkraft des Komposit-Harzzementes gegenüber biologisch harten Geweben, wie zum Beispiel Zahnmaterial, zu verbessern wird bevor der Komposit-Harz-Zement auf das Zahnmaterial aufgebracht wird die Zahnoberfläche mit Primern vorbehandelt.

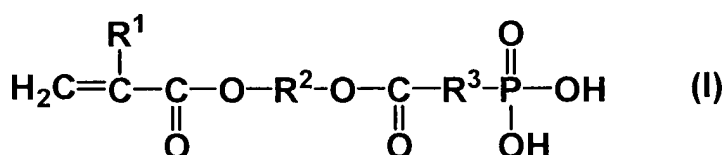
[0018] Das japanische Patent Nr. JP 2670522 B2 [Patentdokument 2] offenbart in der Beschreibung eine Primerverbindung, die für harte Gewebe wie zum Beispiel Zahnmaterialien verwendet wird. Der Primer demineralisiert den Zahn, um die Oberfläche des Zahns durch ein saures Ätzen aufzurauen. Als Klebmechanismus wird vorgeschlagen, dass der Harzzement in die feine Struktur der rauen Oberfläche penetriert und der Harzzement in dieser Form aushärtet und hierbei eine mechanische Verbindung zwischen dem Harzzement und der Zahnoberfläche ausbildet.

[0019] Wie weiter oben beschrieben, beschädigt die saure Ätzung die Zahnschmelzen. Außerdem enthält ein dentales hartes Gewebe Zahnschmelz und Dentin und Klebrigkeit gegenüber jeweils Zahnschmelz und Dentin wird klinisch benötigt, aber es wird nicht angenommen, dass die Klebkraft des Harzzementes gegenüber einer Oberfläche aus hydrophilem Dentin ausreichend ist.

[0020] Das japanische Patent Nr. JP 2634276 B2 [Patentdokument 3] offenbart in der Beschreibung einen Primer zur Verbesserung der Klebkraft eines Harzzementes gegenüber Zahnschmelz und Dentin, wobei die Behandlung die Zahnoberfläche nicht wie beim sauren Ätzen oder dergleichen geschädigt wird.

[0021] Der Primer enthält eine polymerisierbare Verbindung enthaltend Säuregruppen wie zum Beispiel eine Carboxylgruppe und eine Phosphatgruppe und dergleichen.

[0022] Das japanische Patent Nr. JP 2865794 B2 [Patentdokument 4] offenbart in der Beschreibung eine Klebstoffzusammensetzung enthaltend: (a) ein (Meth)Acrylsäureesterderivat enthaltend eine Phosphonatgruppe, die durch die allgemeine Formel (I) dargestellt wird:



wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R^2 eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 5 bis 10 ist, R^3 eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6 als polymerisierbare Komponente enthaltend Säuregruppen ist; (b) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer; (c) mindestens ein Polymerisationsinitiator ist. Wenn die Phosphonatgruppe in dem (Meth)Acrylsäureesterderivat auf die Zahnsubstanzen aufgebracht wird, bindet die Phosphonatgruppe chemisch mit den Calcium-Verbindungen in der Zahnschmelz und deshalb werden polymerisierbare Gruppen auf der Oberfläche der Zahnschmelz angeordnet. Durch Copolymerisation dieser polymerisierbaren Gruppen und anderer polymerisierbaren Monomere in dem Harzzement kann die Klebkraft gegenüber den Zahnschmelz verbessert werden.

[0023] Die Klebstoffzusammensetzung schließt eine dentale Klebstoffzusammensetzung, einen dentalen Füllstoff, ein hartes Harzklebemittel für Kronen und dergleichen ein. Um einen Klebstoff-Harzzement herzustellen können zum Beispiel pulverförmige Materialien wie Silica oder dergleichen zu der oben angegebenen Zusammensetzung zugegeben werden.

[0024] Das japanische Patent Nr. JP 3449755 B2 [Patentdokument 5] offenbart in der Beschreibung eine Primerzusammensetzung enthaltend: (a) eine Vinylverbindung enthaltend Säuregruppen, wie zum Beispiel eine Phosphonatgruppe und dergleichen als eine polymerisierbare Verbindung enthaltend Säuregruppen; (b) eine wasserlösliche Vinylverbindung enthaltend Hydroxidgruppen; (c) Wasser; (d) ein aromatisches Sulfinsäuresalz und (e) ein aromatisches sekundäres oder tertiäres Amin. Die Primerverbindung wird als Klebstoff-Satz mit spezifischen Acrylklebstoffen zur Verfügung gestellt, wobei Acrylmonomere als spezifische Acrylklebstoffe verwendet werden.

[0025] Gemäß dem Klebstoff-Satz wird eine hohe Klebkraft gegenüber Zahnschmelz und Dentin von Zähnen erreicht. Falls eine Vinylverbindung enthaltend Säuregruppen in dem Harzzement verwendet wird, existiert allerdings das Problem, dass die Polymerisationsaushärtung unterdrückt wird und dass ein ausreichend gehärtetes Material nicht erhalten wird.

[0026] JP 10-251115A [Patentdokument 6] offenbart in der Beschreibung einen Dentalprimer, der hauptsächlich (A) ein Phosphatgruppen enthaltendes polymerisierbares Monomer als polymerisierbares Monomer enthaltend Säuregruppen; (B) eine multi-valente Carboxylatgruppe enthaltend ein polymerisierbares Monomer und (C) Wasser enthält.

[0027] Der Dentalprimer weist eine Klebkraft von 20 MPa oder mehr gegenüber jeweils Dentin oder Zahnschmelz auf.

[0028] JP 2000-204010A [Patentdokument 7] offenbart in der Beschreibung eine Primerverbindung enthaltend (A) ein Sulfonatgruppe enthaltendes polymerisierbares Monomer als polymerisierbare Verbindung enthaltend Säuregruppen; (B) ein wasserlösliches polymerisierbares Monomer und (C) Wasser. Die Primerverbindung wird als Dentalklebstoff-Satz mit einem spezifischen Klebstoff zur Verfügung gestellt, wobei multi-funktionale polymerisierbare saure Phosphorsäureester als spezifischer Klebstoff verwendet werden.

[0029] Der Dentalklebstoff-Satz weist eine Klebkraft von 10 MPa oder mehr gegenüber jeweils Dentin und Zahnschmelz auf.

[0030] Gegenüber den dentalen Primerzusammensetzungen, die in den Patentdokumenten 4 bis 7 offenbart sind, ist es allerdings nicht naheliegend, dass eine ausreichende Klebkraft gegenüber jeweils Zahnschmelz und Dentin erzielt werden kann, wenn diese in einem Zwei-Pasten-Typ dual-härtbaren dentalen Komposit-Harz-Zement verwendet werden.

[Patentdokument 1]	JP 1784478 B2
[Patentdokument 2]	JP 2670522 B2
[Patentdokument 3]	JP 2634276 B2
[Patentdokument 4]	JP 2865794 B2
[Patentdokument 5]	JP 3449755 B2
[Patentdokument 6]	JP 10-251115A
[Patentdokument 7]	JP 2000-204010A

[0031] Im Zusammenhang mit dem vorliegenden Text sei auch auf DE60014511T2, US2004/0077746A1 und US5264513A verwiesen, die ebenfalls bestimmte Dentalhaftmittelzusammensetzungen und Primer zum Gegenstand haben.

Offenbarung der Erfindung

Durch die Erfindung zu lösendes Problem

[0032] Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Probleme wird im Rahmen des vorliegenden Textes ein Zwei-Pasten-Typ dual-härtbaren dentalen Komposit-Harzzement beschrieben, der eine exzellente mechanische Festigkeit, Verarbeitbarkeit und Lagerstabilität aufweist und der für prothetische restorative Materialien mit einer geringen Lichtdurchlässigkeit verwendet werden kann, und ein Dentalprimer, der die Klebkraft des dentalen Komposit-Harz-Zements jeweils zu Zahnschmelz und Dentin eines Zahnes signifikant verbessert.

Mittel zur Lösung des Problems

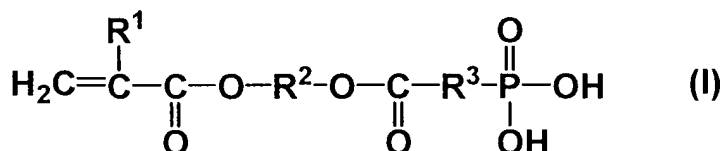
[0033] Die vorliegende Erfindung stellt einen Dental-Klebstoff-Satz gemäß den Patentansprüchen 1 bis 3 zur Verfügung. Als dentale Harzzement-Zusammensetzung mit exzellenter Verarbeitbarkeit und Lagerstabilität wird hierin ein Zwei-Pasten-Typ dentaler Komposit-Harz-Zement beschrieben, enthaltend:
 ein radikalisch polymerisierbares Monomer als Komponente (a);
 ein Fluoroaluminiumsilikat-Glas Füllstoff als Komponente (b);
 ein organisches Peroxid als Komponente (c)-(1);
 ein Alkalimetallsalz oder ein Erdalkalimetallsalz der Barbitursäure als Komponente (c)-(2);
 einen Photopolymerisationsinitiator als Komponente (c)-(3);
 ein aromatisches sekundäres oder tertiäres Amin als Komponente (c)-(4); und
 einen Haltbarkeits-Stabilisator als Komponente (d), und welcher frei von Wasser ist.

[0034] Der Zwei-Pasten-Typ Komposit-Harz-Zement enthält, basierend auf 100 Gewichtsteilen der gesamten Harzzement-Formulierung,
 20,0 bis 45,0 Gewichtsteile des radikalisch polymerisierbaren Monomers als Komponente (a);
 50,0 bis 80,0 Gewichtsteile des Fluoroaluminiumsilicat Glas Füllstoffs als Komponente (b);
 0,1 bis 0,5 Gewichtsteile des organischen Peroxids als Komponente (c)-(1);
 0,1 bis 2,0 Gewichtsteile des Alkalimetallsalzes oder eines Erdalkalimetallsalzes der Barbitursäure als Komponente (c)-(2);
 0,05 bis 1,0 Gewichtsteile eines Photopolymerisationsinitiators als Komponente (c)-(3);
 0,1 bis 0,5 Gewichtsteile des aromatischen sekundären oder tertiärenamins als Komponente (c)-(4); und
 0,02 bis 0,2 Gewichtsteile des Haltbarkeits-Stabilisators als Komponente (d), wobei die Summe der jeweiligen Komponenten 100 Gewichtsteile nicht übersteigt.

[0035] Zusätzlich ist hierin ein Dentalprimer zur Verbesserung der Klebkraft des oben angegebenen Harzementes gegenüber dentalem harten Gewebe einschließlich gegenüber Zahnschmelz und Dentin beschrieben, enthaltend:

Wasser als Komponente (e);

ein polymerisierbares Monomer dargestellt durch die allgemeine Formel (I):



wobei R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R² eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 5 bis 10 ist, R³ eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6 ist;
 ein polymerisierbares Monomer enthaltend eine dibasische Carboxylsäuregruppe oder ein Säureanhydrid als Komponente (g); Barbitursäure als Komponente (h); und
 ein Amin als Komponente (i).

[0036] Der hierin beschriebene Dentalprimer enthält, basierend auf 100 Gewichtsteilen der gesamten Harzzement-Formulierung
 20,0 bis 60,0 Gewichtsteile Wasser als Komponente (e);

2,0 bis 10,0 Gewichtsteile des polymerisierbaren Monomers dargestellt durch die allgemeine Formel (l) als Komponente (f);

5,0 bis 25,0 Gewichtsteile des polymerisierbaren Monomers enthaltend eine dibasische Carboxylsäuregruppe oder eine Säureanhydrid als Komponente (g);

1,0 bis 5,0 Gewichtsteile Barbitursäure als Komponente (h); und 1,0 bis 5,0 Gewichtsteile des Amins als Komponente (i), wobei die Summe der jeweiligen Komponenten 100 Gewichtsteile nicht übersteigt.

[0037] Um die Verarbeitbarkeit und Lagerstabilität des Zwei-Pasten-Typ Komposit-Harz-Zementes zu erhalten und um den Komposit-Harz-Zement mit einer hohen Adhäsion und hohen Widerstandsfähigkeit zu versehen, wobei die Behandlung des harten biologischen Materials, welches insbesondere Zahnschmelz oder Dentin ist, mittels einer Säurebehandlung oder dergleichen vermieden wird, stellt die vorliegende Erfindung einen dentalen Klebstoffsatz enthaltend den Zwei-Pasten-Typ dental Komposit-Harzzement und den Dentalprimer zur Verfügung.

[0038] Das radikalisch polymerisierbare Monomer der Komponente (a), welches in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist nicht begrenzt aber schließt Vinylacetat, Acrylonitril, Styrol, (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylat wie zum Beispiel Methyl(Meth)Acrylat, Ethyl(Meth)Acrylat und dergleichen ein, sowie deren Derivate, in denen eine Alkalseitengruppe mit einer Hydroxylgruppe oder einem Halogen substituiert ist, Methoxydiethylenglycol(Meth)Acrylat, Methoxypolyethylenglycol(Meth)Acrylat, Ethylenglycoldi(Meth)Acrylat, Triethylenglycoldi(Meth)Acrylat, Polyethylenglycoldi(Meth)Acrylat, Propylenglycol(Meth)Acrylat, Polypropylenglycoldi(Meth)Acrylat, Neopentylglycoldi(Meth)Acrylat, 2,2'-bis(4-(Meth)Acryloxidpropoxyphenyl)Propan, 2,2'-bis(4-(Meth)Acryloxyethoxyphenyl)Propan, 2,2'-bis[4-(3-(Meth)Acryloxyloxy-2-Hydroxypropoxy)Phenyl] Propan, Bisphenol A Diglycidyl(Meth)Acrylat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Trimethylolpropantri(Meth)Acrylat, Trimethyloethantri(Meth)Acrylat, Tetramethylolmethantetra(Meth)Acrylat, Epoxy(Meth)Acrylat und Urethandimethacrylat (UDMA) wie zum Beispiel Di-2-(Meth)Acryloxyethyl-2,2,4-Trimethylhexamethylendicarbamat oder ein polymerisierbares Monomer enthaltend eine Silanolgruppe, wie zum Beispiel γ -Methacryloyloxypropylmethoxysilan und dergleichen.

[0039] Diese radikal polymerisierbaren Monomere können alleine oder in einer geeigneten Kombination verwendet werden, wobei Kombinationen zwischen Di-2-(Meth)Acryloxyethyl-2,2,4-Trimethylhexamethylen dicarbonat und Triethylenglycoldi(Meth)Acrylat, und 2,2'-bis[4-(3-(meth)Acryloxyloxy-2-hydroxypropoxy-phenyl)]Propan und Triethylenglycoldi(Meth)Acrylat besonders bevorzugt sind.

[0040] Der Anteil des zugegebenen radikalisch polymerisierbaren Monomers ist 20,0 bis 45,0 Gewichtsteile, bevorzugt 20,0 bis 40,0 Gewichtsteile, weiter bevorzugt 20,0 bis 35,0 Gewichtsteile, basierend auf 100 Gewichtsteilen der gesamten Harzzement-Formulierung. Falls der zugegebene Anteil des radikalisch polymerisierbaren Monomers weniger als 20,0 Gewichtsteile ist, ist die Viskosität der erhaltenen Paste hoch und falls der Anteil mehr als 45,0 Gewichtsteile beträgt, ist die Viskosität der erhaltenen Paste niedrig und deshalb können in beiden Fällen keine geeigneten Pasten zur Verwendung als Harzzement erhalten werden.

[0041] Der Fluoroaluminiumsilikat Glas (FASG) Füllstoff als Komponente (b) kann entsprechend bekannter Glas-Herstellungsverfahren erhalten werden. Zum Beispiel kann eine Glaszusammensetzung durch Schmelzen von Glasmaterialien ausgewählt aus Silica, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumsilikat, Mullit, Calciumsilikat, Strontiumsilikat, Natriumsilikat, Natriumcarbonat, Calciumfluorid, Aluminiumfluorid, Strontiumfluorid, Aluminiumphosphat, Natriumphosphat und dergleichen bei hohen Temperaturen von 1000°C oder höher, Abkühlen und Pulverisierung erhalten werden.

[0042] Eine bevorzugte Formulierung der Glaszusammensetzung, die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, enthält die folgenden Oxide:

Kalziumoxid (CaO)	5 bis 40 Mol%;
Silica (SiO ₂)	15 bis 70 Mol%;
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)	10 bis 50 Mol%;
Natriumoxid (Na ₂ O)	0 bis 7 Mol%;
Phosphorpentaoxid (P ₂ O ₅)	0 bis 7 Mol%; und
Fluorid (als F)	5 bis 20 Mol%,

wobei die Summe der entsprechenden Komponenten 100 Gewichtsteile nicht überschreitet.

[0043] In den oben angegebenen Glaszusammensetzungen kann anstatt Calciumoxid jedes Erdalkalimetall-oxid verwendet werden. Zusätzlich kann wenigstens ein Teil des Erdalkalimetalls durch ein Lanthanidmetall wie zum Beispiel Lanthan, Gadolinium, Ytterbium oder dergleichen ausgetauscht werden.

[0044] Außerdem kann in der Glaszusammensetzung ein Teil oder das gesamte Aluminiumoxid durch ein Oxid der Gruppe III Metalle, anders als Aluminium, ausgetauscht werden. Entsprechend kann ein Teil des Silicas in der Glaszusammensetzung durch Zirkoniumoxid oder Titanoxid ausgetauscht werden. Um die Glaszusammensetzung Röntgenstrahlen undurchlässig zu erhalten, können Strontium, Lanthan, Gadolinium, Ytterbium oder Zirkonium in der Glaszusammensetzung eingesetzt werden.

[0045] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Fluor-haltige Glas kann durch jedes konventionelle Verfahren hergestellt werden, aber es ist bevorzugt, dass ein Fusionsverfahren oder ein Sol-Gel-Verfahren verwendet wird. Das Sol-Gel-Verfahren enthält: Umsetzung einer ersten Lösung enthaltend eine lösliche Aluminiumverbindung und eine lösliche Siliziumverbindung mit einer zweiten Lösung enthaltend eine lösliche Verbindung eines Gruppe II Metalls, Trocknung des erhaltenen Gels durch Hitzetrocknung oder Gefrieretrocknung und Sammeln. Gemäß dieses Verfahrens wird die Verwendung von Additiven, die in der konventionellen Glasherstellung verwendet werden, wie zum Beispiel Flussmittel, vermieden und relativ niedrige Temperaturen können angewendet werden. Deshalb können verglichen mit konventionellen Typen Gläser mit einer höheren Transparenz erhalten werden.

[0046] Andere chemische Substanzen wie zum Beispiel eine Alkohollösung eines organischen Metalls oder eines anorganischen Salzes können zu dem Sol gegeben werden, um ein divalentes oder trivalentes Glas zu erhalten.

[0047] Um die Gelierungsgeschwindigkeit zu erhöhen kann ein saures oder basisches Lösungsmittel zu der Sol-Gel-Reaktionsmischung gegeben werden. Gemäß diesem Verfahren wird ein homogenes feuerfestes Glas bei einer relativ niedrigen Temperatur erhalten.

[0048] Das Sol-Gel-Verfahren ist insbesondere zur Herstellung eines Glases enthaltend Gadolinium und eines Glases enthaltend die nachfolgenden fünf Komponenten: $X_nO_m-CaO-Al_2O_3-SiO_2-F$, wobei X_nO_m ein Oxid einer Röntgenstrahlen undurchlässigen Substanz ist, geeignet.

[0049] Allgemein ist es schwierig, ein solches 5-Komponenten Glas herzustellen. Allerdings erlaubt das Sol-Gel-Verfahren eine einfache Herstellung.

[0050] Die CaO-Quelle kann durch Aluminium sec-Butoxid in Isobutylalkohol oder Ethanol ersetzt werden, die SiO_2 -Quelle kann durch Tetraethylsilikat ersetzt werden, die F-Quelle kann durch 40%-ige Fluorwasserstoffsäure ersetzt werden, die Gd_2O_3 -Quelle kann durch eine Ethanol-lösliches $Gd(NO_3)_3$ oder Methanollösung hiervon ersetzt werden.

[0051] Außerdem kann Calciumoxid durch $Ca(NO_3)_2$ Anhydrid gelöst in Ethanol bei 50°C ersetzt werden. Diese Lösungen werden unter Rühren bei 50°C gemischt. Die Mischung kann dann bei 70°C unter Rückfluß erhitzt werden. Nach Trocknung wird das erhaltene Material gemahlen, solange es noch weich ist und dann wird das gemahlene Material bei einer Temperatur zwischen 400 und 500°C gemahlen. Es wird nachfolgend in die gewünschte Größe pulverisiert. Das in der vorliegenden Erfindung verwendete FASG kann solches sein, welches durch eine konventionelle Fusionsmethode erhältlich ist.

[0052] In der vorliegenden Erfindung hat der FASG Füllstoff eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise 0,1 bis 5 µm können verwendet werden. Zusätzlich wird der FASG Füllstoff als Füllstoff zur Verstärkung des Zementmaterials verwendet. Um die Affinität mit der Harzkomponente wie zum Beispiel dem polymerisierbaren Monomer zu verbessern, ist es erwünscht, eine Silanbehandlung des FASG Füllstoffes durch ein konventionelles Verfahren durchzuführen. Die Silanbehandlungsagentien schließen, zum Beispiel, Vinyltrimethoxysilan, Vinylethoxysilan, Vinyltrichlorosilan, Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan und γ -Aminopropyl triethoxysilan ein.

[0053] Der Anteil an zugegebenen FASG Füllstoff ist 50,0 bis 80,0 Gewichtsteile, vorzugsweise 50,0 bis 77,0 Gewichtsteile, basierend auf 100 Gewichtsteilen der gesamten Harzzement-Formulierung. Falls der Anteil des zugegebenen FASG Füllstoffes weniger als 50,0 Gewichtsteile beträgt, tritt eine Füllstoffsedimentation oder ein sogenanntes Flüssigkeitsschwebephänomen (floating liquid phenomenon) auf und falls der Anteil mehr

als 80,0 Gewichtsteile beträgt, wird die Fluidität der Paste signifikant reduziert, wobei die Funktionalität des Zementes nachteilig beeinflusst wird.

[0054] Zusätzlich, um die Füllstoff-Sedimentation zu verhindern, können ultrafeine partikuläre Füllstoffe als Komponente (b') Additive, anders als Fluoroaluminiumsilikate, in der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0055] Das organische Peroxid der Komponente (c)-(1), das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist nicht limitiert, aber schließt Benzoylperoxid, 4,4'-Dichlorobenzoylperoxid, 2,4-Dichlorobenzoylperoxid, Di-laurylperoxid, Methylethylketonperoxid, t-Butylperoxymaleinsäure und Succinsäure und Peroxide und dergleichen ein. Unter diesen sind t-Butylperoximaleinsäure Succinsäureperoxid, Benzoylperoxid und 4,4'-Dichlorobenzoylperoxid insbesondere bevorzugt.

[0056] Das Alkalimetallsalz oder Erdalkalimetallsalz der Barbitursäure der Komponente (c)-(2) der vorliegenden Erfindung ist nicht limitiert, schließt aber Natriumsalze der 5-n-Butylbarbitursäure, eines Calciumsalz der 5-n-Butylbarbitursäure, ein Natriumsalz der 1-Benzyl-5-Vinyl Barbitursäure, ein Calciumsalz der 1-Benzyl-5-Vinylbarbitursäure oder ein Natriumsalz der 1,3,5-Trimethylbarbitursäure, ein Calciumsalz der 1,3,5-Trimethylbarbitursäure und dergleichen ein.

[0057] Der Photopolymerisationsinitiator, der als Komponente (c)-(3) in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist nicht limitiert, schließt aber Ultraviolettlichtsensibilisatoren oder sichtbares Licht Sensibilisatoren wie zum Beispiel Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzoin, Benzophenon, Thioxanthon, 2-Chrolothioxanthon, 2-Hydroxy-3-(3,4-Dimethyl-9H-Thioxanthen-2-Yloxy-N,N,N-Trimethyl-1-Propanaluminiumchlorid, 9,10-Anthrachinon, Campherchinon, Benzil, 4,4'-Dicyclobenzil, Diacetil und dergleichen ein.

[0058] Das aromatische sekundäre oder tertiäre Amin als Komponente (c)-(4), das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist eines, das wenigstens eine aromatische Gruppe am Stickstoffatom aufweist, wobei die aromatische Gruppe substituiert sein kann. Insbesondere sind N-Dimethylanilin, N-Dimethyl-p-Toluidin, N,N-di(2-Hydroxyethyl)-p-Toluidin, N-Methyl-p-Toluidin und dergleichen insbesondere bevorzugt.

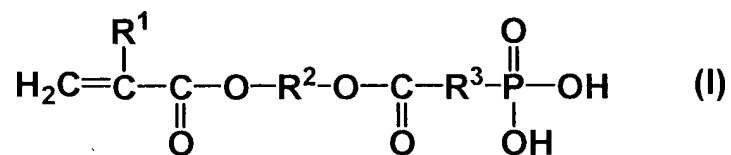
[0059] Der Anteil des verwendetenamins ist 0,05 bis 0,8 Gewichtsteile, weiter bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gewichtsteile basierend auf 100 Gewichtsteilen der gesamten Harzzement-Formulierung. Falls der Anteil des verwendetenamins weniger als 0,05 Gewichtsteile ist, härtet die Paste nicht ausreichend aus und falls der Anteil des verwendetenamins mehr als 0,8 Gewichtsteile ist, verfärbt sich der Harzzement und härtet außerdem sehr schnell, so dass die Topfzeit des Harzzementes verkürzt wird und eine ausreichende Verarbeitbarkeitsdauer nicht sichergestellt werden kann.

[0060] Der in der vorliegenden Erfindung verwendete Haltbarkeits-Stabilisator als Komponente (d) schließt Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Hydroxymethoxybenzophenon, butyliertes Hydroxytoluol und dergleichen ein.

[0061] Der Anteil an verwendetem Haltbarkeits-Stabilisator ist 0,02 bis 0,2 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,03 bis 0,06 Gewichtsteile, basierend auf 100 Gewichtsteile der gesamten Harzzement-Formulierung. Falls der Anteil an verwendetem Haltbarkeits-Stabilisator weniger als 0,03 Gewichtsteile ist, ist die Haltbarkeitsdauer der Paste unzureichend und wenn der Anteil mehr als 0,2 Gewichtsteile beträgt, härtet die Paste nicht ausreichend aus.

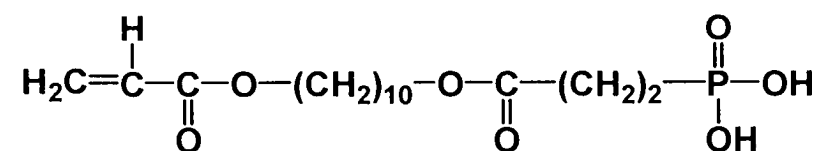
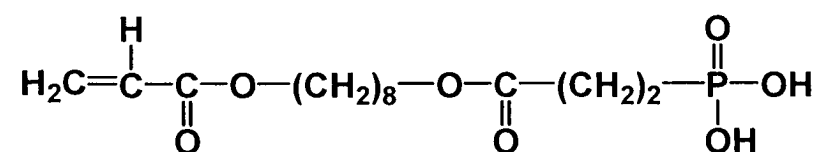
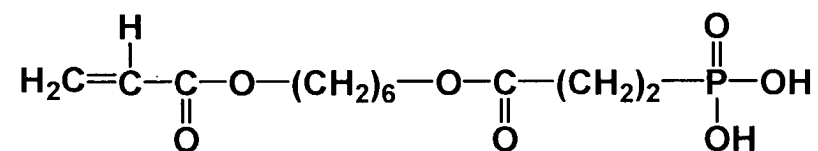
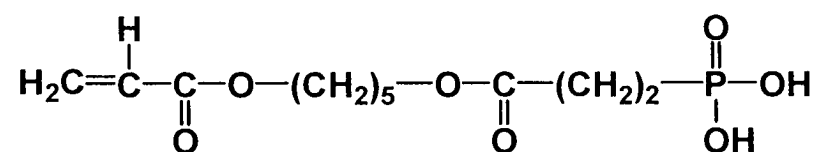
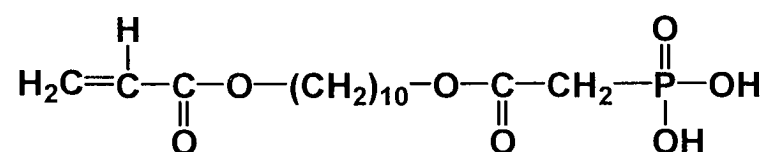
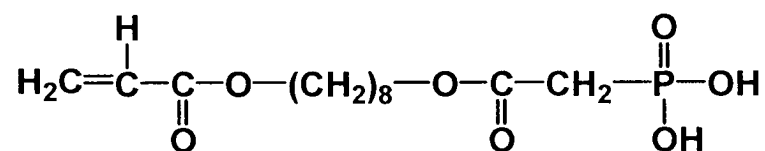
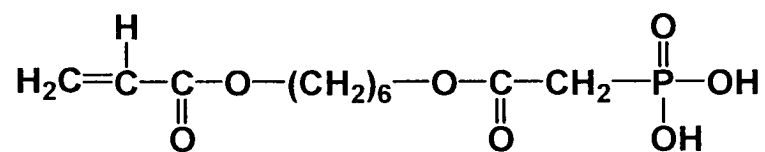
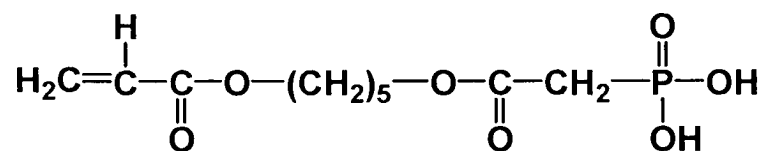
[0062] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Wasser als Komponente (e) ist vorzugsweise als dentale Hilfs-Komponente klinisch akzeptabel und ist im Wesentlichen frei von Verunreinigungen, die gesundheitsgefährdend gegenüber den in den Formulierungen verwendeten Komponenten und gegenüber Adhäsionseffekten ist. Destilliertes oder Ionen-getauschtes Wasser ist bevorzugt. Der Anteil an zugegebenem Wasser ist normalerweise 20,0 bis 60,0 Gewichtsteile, vorzugsweise 25 bis 50,0 Gewichtsteile, weiter bevorzugt 30,0 bis 45,0 Gewichtsteile, basierend auf 100 Gewichtsteilen der gesamten Primerformulierung. Falls der Anteil an zugegebenem Wasser weniger als 20,0 Gewichtsteile beträgt, verringert sich die Klebkraft und falls der Anteil mehr als 60 Gewichtsteile beträgt, verringert sich die Klebkraft auch.

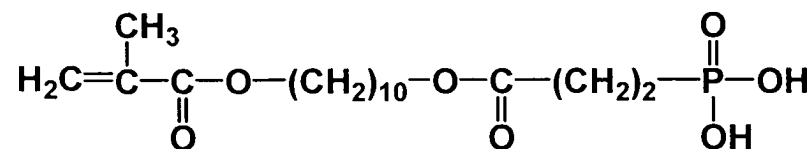
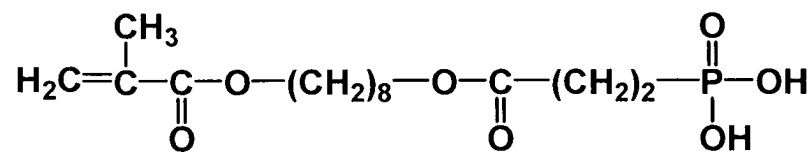
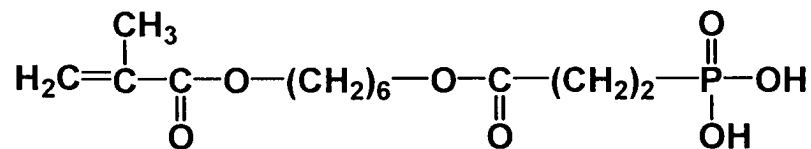
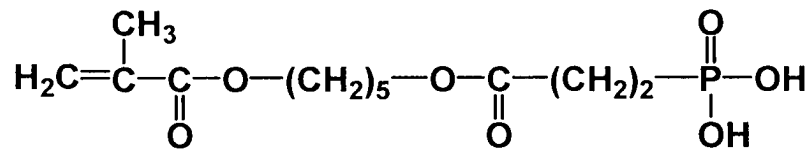
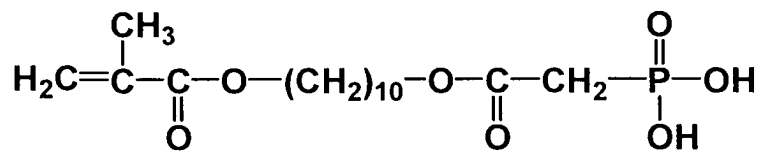
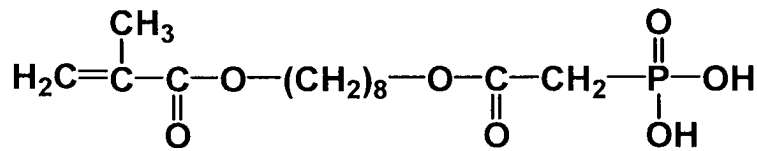
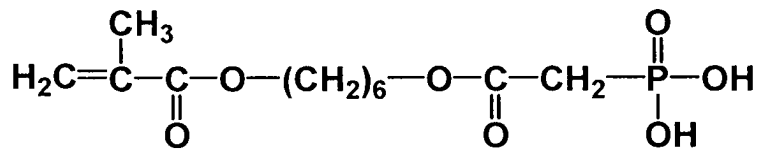
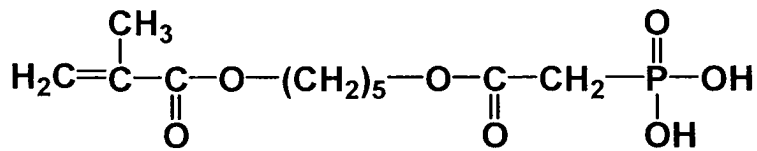
[0063] Das polymerisierbare Monomer als Komponente (f) wird durch die allgemeine Formel (I) wiedergegeben:



wobei R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R² eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 5 bis 10 ist, R³ eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6 ist. Dieses polymerisierbare Monomer kann entsprechend dem in Patentdokument 7 offenbarten Verfahren hergestellt werden.

[0064] Das durch die allgemeine Formel (I) dargestellte polymerisierbare Monomer ist nicht weiter limitiert, aber schließt die folgenden Komponenten ein:





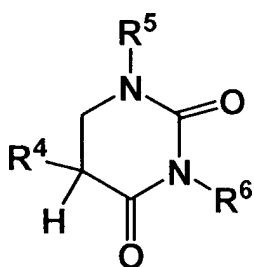
[0065] Das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte polymerisierbare Monomer, dargestellt durch die allgemeine Formel (I) als Komponente (f), weist eine Phosphonatgruppe auf, aber unterdrückt niemals die Polymerisation und ist mit anderen radikalisch polymerisierbaren Monomeren copolymerisiert und kann in radikalisch polymerisierbaren Härtungstyp Dentalprimern verwendet werden.

[0066] Der Anteil an zugegebenem polymerisierbarem Monomer enthaltend eine Phosphonatgruppe ist normalerweise 0,5 bis 25,0 Gew-%, vorzugsweise 1,0 bis 20,0 Gew-%, weiter bevorzugt 2,0 bis 10,0 Gew-%. Falls der Anteil weniger als 0,5 Gew-% oder mehr als 25,0 Gew-% ist, sinkt die Klebkraft.

[0067] Das polymerisierbare Monomer enthaltend eine dibasische Säure Carboxylgruppe und das polymerisierbare Monomer enthaltend ein Säureanhydrid als Komponente (g) sind nicht limitiert, aber schließen 1,4-Di(Meth)Acryloxyethylpyromellitsäure, 4-(Meth)Acryloxybutyltrimellitsäure, 4-(Meth)Acryloxyhexyltrimellitsäure, 4-(Meth)Acryloxydecyltrimellitsäure, 4-Acryloxybutyltrimellinsäure, 11-(Meth)Acryloxy-1,1-Undecandicarbonsäure und dergleichen ein. Besonders bevorzugt ist 4-(Meth)Acryloxyethyltrimellinsäure und 4-(Meth)Acryloxyethyltrimellinsäure Anhydrid. In diesem Kontext wird der Ausdruck „(Meth)Acryloxy“ für Acryloxy oder Methacryloxy verwendet.

[0068] Der Anteil an zugesetztem polymerisierbarem Monomer enthaltend eine dibasische Säurecarboxylgruppe und polymerisierbares Monomer enthaltend ein Säureanhydrid ist normalerweise 2,0 bis 40,0 Gew-%, vorzugsweise 5,0 bis 35,0 Gew-%, weiter bevorzugte 5,0 bis 25,0 Gew-% basierend auf 100 Gewichtsteilen der gesamten Primerformulierung. Falls der Anteil des zugegebenen polymerisierbaren Monomers weniger als 2,0 Gew-% oder mehr als 25,0 Gew-% ist, nimmt die Klebkraft ab und falls der Anteil mehr als 40,0 Gew-% ist, sinkt die Löslichkeit.

[0069] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Barbitursäure als Komponente (h) ist nicht limitiert, aber schließt Barbitursäurederivate dargestellt durch die folgende Formel ein:

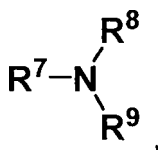


wobei R^4 , R^5 und R^6 gleich oder unterschiedlich sein können und unabhängig voneinander alle anderen ein Wasserstoffatom oder eine aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe, eine alicyclische Gruppe oder eine heterozyklische Gruppe darstellen können und jede dieser Gruppen einen Substituenten, wie ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Arylgruppe, eine Cyclohexylgruppe oder dergleichen aufweisen können.

[0070] Diese Barbitursäuren schließen zum Beispiel Barbitursäure, 1,3-Dimethylbarbitursäure, 1-Methylbarbitursäure, 1,3-Diphenylbarbitursäure, 5-Butylbarbitursäure, 1,5-Dimethylbarbitursäure, 5-Ethylbarbitursäure, 5-Isopropylbarbitursäure, 5-Cyclohexylbarbitursäure, 1,3,5-Trimethylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-Ethylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-n-Butylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-sec-Butylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-Isobutylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-tert-Butylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-Cyclobenylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-Cyclohexylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-Phenylbarbitursäure, 1-Benzyl-5-Phenylbarbitursäure, 1-Cyclohexyl-5-Ethylbarbitursäure, 5-Aminobarbitursäure und 2-Chlorobarbitursäure und dergleichen ein. Besonders bevorzugt sind 5-Butylbarbitursäure, 1,3,5-Trimethylbarbitursäure, 1,3-Dimethyl-5-Isobutylbarbitursäure, 1-Benzyl-5-phenylbarbitursäure und 1-Cyclohexyl-5-Ethylbarbitursäure.

[0071] Der Anteil der zugegebenen Barbitursäuren ist normalerweise 1,0 bis 5,0 Gew-%, vorzugsweise 0,8 bis 4,0 Gew-%, weiter bevorzugt 1,0 bis 3,0 Gew-%, basierend auf 100 Gewichtsteilen der gesamten Primerformulierung. Falls der Anteil der zugegebenen Barbitursäure weniger als 1,0 Gew-% beträgt, sinkt die Klebkraft und falls der Anteil mehr als 5,0 Gew-% beträgt, sinkt die Klebkraft auch, wobei die Topfzeit des Harzzementes verkürzt wird und eine ausreichende Verarbeitbarkeitsdauer nicht sichergestellt werden kann.

[0072] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Amin als Komponente (i) ist nicht limitiert, aber schließt Verbindungen dargestellt durch die allgemeine Formel ein:



wobei R^7 , R^8 und R^9 gleich oder unterschiedlich sein können und unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom; eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 10 oder eine Cycloalkylgruppe mit einer Kohlen-

stoffanzahl von 6 bis 12 sein können, wobei jede dieser einen Substituenten, wie zum Beispiel eine Hydroxylgruppe oder eine (Meth)Acryloylgruppe oder dergleichen aufweisen können; oder eine Phenylgruppe, die einen Substituenten wie zum Beispiel ein Halogen, eine Alkylgruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 10, eine Hydroxylgruppe, eine (Meth)Acryloylgruppe oder dergleichen aufweisen können, unter der Voraussetzung, dass R¹ bis R³ nicht gleichzeitig Wasserstoffatome sind.

[0073] Zusätzlich werden als zyklische Amine oder di- oder höher-valente Amine, zum Beispiel Diamine, eingeschlossen. Diese Amintypen schließen n-Butylamin, Propylamin, Pentylamin, Hexylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Di-n-Butylamin, Dipentylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tri-n-Butylamin, Tripentylamin, Trihexylamin, Phenylethylamin, Ethyleneamin, Tetramethyleneamin, N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylat, N,N-Diethylaminoethyl Methacrylat, Monoethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, Triethanolamin, Anilin, Methylanilin, Dimethylanilin, Diphenylamin, Triidin, Anisidin, N,N-Dimethyl-m-Anisidin, N,N-Dimethyl-p-Anisidin, N,N-Dimethyl-m-Aminophenol, N,N-Diethyl-m-Aminophenol, N,N-Diethyl-p-Anisidin, p-Propoxy-N,N-Dimethylanilin, p-Hexyloxy-N,N-Dimethylanilin, p-Butoxy-N,N-Dimethylanilin, Chroloanilin, Bromoanilin, Dimethyl-p-Toluidin, N,N-di(2-Hydroxyethyl)-p-Toluidin, p-Aminophenyl Methacrylat, N,N-Dimethylaminophenyl Methacrylat, N,N-di(2-Hydroxyethyl)Phenyl Methacrylat, p-(2-Hydroxy-3-Methacryloxypropoxy)Phenylamin, N,N-di(2-Hydroxyethyl)Phenyl-Glycidyl (Meth)Acrylat, N-Methylmorpholin, Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 2-Methyl-4-Methylimidazol, Ethylenediamin, Methylenedianilin, Phenylenediamin, N,N-bis(Hydroxyethyl)Diethylen Triamin, N,N-bis(Hydroxyethyl)Diethylenetriamin, N,N-bis(Hydroxyethyl)Triethylen Tetramin, 3-Amino-1,2-Propanediol, DL-1-Amino-2-Propanol, 2-Amino-4-Phenylphenol, 2-Amino-2-Phenylethanol, L-2-Amino-1-Propanol, 3-Amino-1-Propanol, 2-Anilin-o-Ethanol, N,N-Dihydroxyethylanilin, o- oder p-Aminophenetylalkohol, 5-Amino-1-Pentanol, 5-Amino-2-Methylphenol, 2-Amino-5-Methylphenol, Aminobenzaot, wie zum Beispiel, Methyl p-Aminobenzaot, Ethyl p-Aminobenzaot, Butyl p-Aminobenzaot, Propyl p-Aminobenzaot, Isopropyl p-Aminobenzaot, Ethyl 4-Dimethylaminobenzaot, Isopropyl 4-Dimethylaminobenzaot und dergleichen. N,N-di(2-Hydroxyethyl)-p-Toluidin, N,N-Dimethylaminoethyl Methacrylat, p-Aminophenyl Methacrylat, p-(β -Hydroxy- γ -Methacryloxypropoxy)Phenylamin, Triethanolamin, Monoethanolamin, Isopropyl 4-Dimethylaminobenzaot, Ethyl 4-Dimethylaminobenzaot und dergleichen sind bevorzugt, N,N-di(2-Hydroxyethyl)-p-Toluidin oder Dimethyl-p-Toluidin sind insbesondere bevorzugt.

[0074] Der Anteil an zugesetztem Amin ist normalerweise 0,01 bis 10,0 Gew-%, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Gew-%, weiter bevorzugt 0,8 bis 4,0 Gew-%, basierend auf 100 Gew-% der gesamten Primerformulierung. Falls der Anteil an zugesetzten Aminen weniger als 1,0 Gew-% beträgt, sinkt die Klebkraft und falls der Anteil mehr als 5,0 Gew-% beträgt, sinkt die Klebkraft auch und da die Topfzeit des Harzzementes reduziert wird, kann eine ausreichende Verarbeitbarkeitsdauer nicht sichergestellt werden.

[0075] Der hierin beschriebene dentale Harzzement und der hierin beschriebene dentale Primer kann zusätzlich eine polymerisierbare Verbindung enthaltend eine Hydroxylgruppe als Komponente (j) enthalten. Die polymerisierbare Gruppe enthaltend eine Hydroxylgruppe schließt polymerisierbare Monomere, Oligomere oder Polymere enthaltend eine Hydroxylgruppe und eine polymerisierbare ungesättigte Gruppe wie zum Beispiel eine Acryloylgruppe, eine Methacryloylgruppe, eine Vinylgruppe oder eine Allylgruppe und dergleichen ein. Monomere sind insbesondere bevorzugt. Diese Verbindungen schließen 2-Hydroxyethyl (Meth)Acrylat, 2- oder 3-Hydroxypropyl(Meth)Acrylat, 4-Hydroxybutyl(Meth)Acrylat, 5-Hydroxypentyl(Meth)Acrylat, 6-Hydroxyhexyl(Meth)Acrylat, 10-Hydroxydecyl(Meth)Acrylat, Dialkylenglycolmono(Meth)Acrylat, wie zum Beispiel, Diethylenglycolmono(Meth)Acrylat, Triethylenglycolmono (Meth)Acrylat, Tetraethylenglycolmono(Meth)Acrylat, Polyethyleneglycolmono(Meth)Acrylat, Dipropylenglycolmono(Meth)Acrylat, Polypropylenglycolmono(Meth)Acrylat, und weiterhin 1,2- oder 1,3- und 2,3-Dihydroxypropyl(Meth)Acrylat, 2-Hydroxypropyl-1, 3-di(Meth)Acrylat, 3-Hydroxypropyl-1,2-di(Meth)Acrylat, N-(Meth)Acryloyl-1,2-Dihydroxypropylamin, N-(Meth)Acryloyl-1,3-Dihydroxypropylamin, Addukte von Phenol und Glycidyl(Meth)Acrylat, wie zum Beispiel 1-Phenoxy-2-Hydroxypropyl(Meth)Acrylat, 1-Naphthoxy-2-Hydroxypropyl(Meth)Acrylat, Bisphenol A Diglycidyl(Meth)Acrylat und dergleichen, 2-Hydroxyethyl(Meth)Acrylat, 2-Hydroxypropyl(Meth)Acrylat und 2,3-Dihydroxypropyl (Meth)Acrylat sind insbesondere bevorzugt. Optional können die Verbindungen enthaltend eine Hydroxylgruppe durch entsprechendes Mischen von zweien oder mehreren dieser verwendet werden.

[0076] Der Anteil der zugegebenen Verbindung enthaltend eine Hydroxylgruppe ist normalerweise 2,0 bis 20,0 Gew-%, vorzugsweise 5,0 bis 15,0 Gew-%, basierend auf 100 Gew-% der gesamten Primerformulierung. Falls der Anteil der zugegebenen Verbindung enthaltend eine Hydroxylgruppe weniger als 2,0 Gew-% oder mehr als 20,0 Gew-% beträgt, sinkt die Klebkraft.

[0077] Die Primerzusammensetzung kann optional ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel als Komponente (k) enthalten. Die wassermischbaren organischen Lösungsmittel werden zur Erhöhung der Lös-

lichkeit der polymerisierbaren Monomere enthaltend eine dibasische Säurecarboxylgruppe und das polymerisierbare Monomer enthaltend ein Säureanhydrid oder dergleichen als Komponente (g) zugegeben, um eine homogene Lösung zu erhalten und um die Klebkraft zu verbessern. Die wasserlöslichen organischen Lösungsmittel sind nicht eingeschränkt, schließen aber Alkoholverbindungen wie zum Beispiel 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-(Methoxy)Ethoxyethanol, 2-Ethoxymethoxyethanol und dergleichen oder Ketonverbindungen wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon und dergleichen ein. Unter diesen sind Ethylalkohol, Isopropylalkohol und Aceton bevorzugt.

[0078] Diese wasserlöslichen organischen Lösungsmittel können durch Mischen von zwei oder mehreren dieser verwendet werden, falls dies gewünscht ist.

[0079] Der Anteil der zugesetzten wasserlöslichen organischen Lösungsmittel ist normalerweise 0,0 bis 50,0 Gewichts-%, vorzugsweise 0,0 bis 35,0 Gewichts-%, weiter bevorzugt 0,0 bis 30,0 Gewichts-%, basierend auf 100 Gewichtsteilen der gesamten Primerformulierung. Falls der Anteil der zugegebenen wasserlöslichen organischen Lösungsmittel mehr als 50,0 Gew-% ist, sinkt die Viskosität der Paste signifikant und dann ist es schwierig, eine abgemessene Menge aus der Verpackung zu erhalten.

[0080] Der hierin beschriebene Komposit-Harz-Zement und der hierin beschriebene Primer kann in aufgeteilten Verpackungen verwendet werden, wobei die Komponenten in zwei oder mehr Verpackungen aufgeteilt werden können. Zum Beispiel ist eine Kombination eines organischen Peroxids und eines aromatischen tertiären Amins und eine Kombination von Amin und polymerisierbarem Monomer enthaltend eine Säuregruppe unvorteilhaft, da die Komponenten dieser Kombination miteinander reagieren. Deshalb ist es gewünscht, dass die Komponenten so kombiniert werden, dass sie nicht in der Paste oder der Primerflüssigkeit miteinander reagieren. Zum Beispiel, falls die Härtungsmittelkomponente einen Initiator und einen Promotor oder dergleichen enthält, werden diese in zwei oder mehr Verpackungen aufgeteilt, so dass sie vor Verwendung gemischt werden können. Die Mischverfahren in Bezug auf den Primer sind entsprechend des Verfahrens zur Mischung der Komponenten in einem Container, wie zum Beispiel einem kleinen Teller, in der Kavität eines Zahns eines Patienten, der wiederhergestellt werden soll oder dergleichen durch den Zahnarzt vor der Verwendung auszuwählen. Die aufgeteilten Formen können entsprechend ihrer Kombination ausgewählt werden.

Effekt der Erfindung

[0081] Der dentale Klebstoffsatz der vorliegenden Erfindung ermöglicht eine exzellente Haftung zu Dentin, was für konventionelle Klebstoffe schwer zu erzielen ist, da der Klebstoff eine hohe Klebkraft aufweist und der Primer insbesondere eine hohe Hydrophilie aufweist.

[0082] Obwohl der dental Komposit-Harz-Zement als Zwei-Pasten-Typ vorliegt, soll außerdem eine exzellente Lagerstabilität erzielt werden.

Bevorzugtes Verfahren zur Durchführung der Erfindung

[0083] Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung detailliert erklärt, aber die vorliegende Erfindung wird nicht auf diese Beispiele beschränkt.

[0084] Abkürzungen und Akronyme, die in den Beispielen verwendet werden, sind die folgenden:

(1) Polymerisierbare Monomere

[Polymerisierbare Monomere, die durch die allgemeine Formel (I) dargestellt werden].

2-MEPA: (2-Methacryloxy)Ethylphosphonoacetat
 2-MEPP: (2-Methacryloxy)Ethyl-3-Phosphonopropionat
 6-MHPA: (6-Methacryloxy)Hexylphosphonoacetat
 6-MHPP: (6-Methacryloxy)Hexyl-3-Phosphonopropionat
 10-MDPA: (10-Methacryloxy)Decylphosphonoacetat
 10-MDPP: (10-Methacryloxy)Decyl-3-Phosphonopropionat

[Polymerisierbare Monomere enthaltend eine dibasische Carboxylgruppe oder Säureanhydrid]

4-AET: 4-Acryloxyethyltrimellitsäure
4-META: 4-Methacryloxyethyltrimellitsäureanhydrid

[Andere polymerisierbare Monomere]

UDMA: Di-2-Methacryloyloxyethyl-2,2,4-Trimethylhexamethyldicarbamat
3G: Triethylenglycoldimethacrylat
Bis-GMA: 2,2'-bis[4-(3-(Meth)Acryloyloxy-2-Hydroxypropoxy)Phenyl]Propan

(2) Polymerisierbare Katalysatoren

[Barbitursäuren]

BBA: 5-n-Butylbarbitursäure
BPBA: 1-Benzyl-5-Phenylbarbitursäure
TMBA: 1,3,5-Trimethylbarbitursäure

[Salze der Barbitursäuren]

BBA-Na: Natrium 5-n-Butylbarbiturat
BBA-Ca: Calcium 5-n-Butylbarbiturat
BPBA-Na: Natrium-1-Benzyl-5-Phenylbarbiturat
BPBA-Ca: Calcium-1-Benzyl-5-Phenylbarbiturat
TMBA-Na: Natrium-1,3,5-Trimethylbarbiturat
TMBA-Ca: Calcium-1,3,5-Trimethylbarbiturat

[Amine]

DEPT: N,N-di(2-Hydroxyethyl)-p-Toluidin

[Andere polymerisierbare Katalysatoren]

p-TSNa: Natrium-p-Toluolsulphinat

(3) Füllstoffe

[Glas Füllstoffe]

FASG Füllstoffe: Fluoroaluminiumsilikat Glas Füllstoffe
Mittlerer Teilchendurchmesser 1,8 μm , γ -Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan 8% Silan behandelte Füllstoff

[Andere Füllstoffe]

R-711: Silica Füllstoff mit ultrafeinen Partikeln
R-972: Silica Füllstoff mit ultrafeinen Partikeln
R-974: Silica Füllstoff mit ultrafeinen Partikeln

[Beispiele]

[0085] Die Messmethoden zur Bestimmung der Eigenschaften der in den Beispielen angegebenen Harzzeramente und Primer werden nachfolgend angegeben.

(1) Bestimmung der TG (Thermogravimetrische Analyse)/DTA (Differential Thermo Analyse)

[0086] Die zu analysierende Probe wird in einen Aluminiumprobenbehälter (eine Aluminiumpfanne) gegeben und nachfolgend in eine Thermogravimetrie/Differential Thermo Analysator (hergestellt von Seiko Instrument

Inc.) gegeben. Die Messung wurde bei einer Aufheizrate von 10°C pro Minute durchgeführt, wobei Stickstoffgas mit 200 ml pro Minute zugegeben wurde und Aluminiumoxid als Referenz verwendet wurde.

(2) Bestimmung de pH-Wertes

[0087] Eine zwei Gew-%ige wäßrige Lösung wurde hergestellt und nachfolgend wurde der pH-Wert der Lösung nach fünfminütigem Eintauchen der Elektroden unter Verwendung eines pH Meters F-22 (hergestellt von Horiba Ltd.) bestimmt, welches an zwei Punkten kalibriert wurde.

(3) Lagerstabilität der Pasten

[0088] In einer kolbenartigen Containerspritze US-18C (hergestellt durch Unicosmo Corporation) wurden etwa 4,5 g der zu untersuchenden Paste gefüllt. Dieser kolbenartige Container weist einen Mechanismus auf, mit dem eine vorbestimmte Menge des Inhaltes durch Rotation des hinteren Teils, um einen Kolben auszufahren, extrudiert wird. Durch diesen Mechanismus wird die Grenzfläche zwischen dem Inhalt und Luft minimiert.

[0089] Dieser kolbenartige Container wird mit der Paste gefüllt und in einem Inkubator MIR-153 gelagert (hergestellt durch Mitsubishi Electric Corporation) und die Gelierung wurde alle 24 Stunden überwacht. Falls durch eine visuelle Überprüfung nach Extrudieren eines vorbestimmten Anteils der Paste von dem Container und Verschmieren dieser mit einem Spatel wird die Anwesenheit von Feststoffen bestimmt und es wurde festgestellt, ob eine Gelierung der Paste auftrat.

(4) Bestimmung der Aushärtzeit des Harzzements

[0090] Die Aushärtzeit einer Mischung einer Paste A und Paste B wurde gemäß der ISO 4049:2000(E) bestimmt.

[0091] Insbesondere wurden 0,8 g einer Pastenmischung in einen Probenschacht gefüllt (4 mm φ × 6 mm) und mit einem Thermoelement versehen, wobei die exotherme Kurve der Aushärtungsreaktion aufgenommen wurde. Die Aushärtzeit wird definiert als die Zeitspanne vom Startpunkt des Mischens bis zum Zeitpunkt, bei dem ein Peak in der exothermen Kurve auftritt. Der Mittelwert wird aus drei Messungen berechnet.

(5) Bestimmung der Klebkraft

[0092] Die Klebkraft wird als der Bruchwiderstand zwischen Zahnschmelz oder Dentin und einem rostfreien Stab mit einem Durchmesser von 4,55 mm, der an der Verbindungsstelle mit Harzzement umgeben ist, bestimmt.

[0093] Anstatt menschlicher Zähne werden frisch gezogene Zähne älterer Rinder als Zahnschmelz verwendet. Ihre Zahnwurzeln wurden entfernt und in ein Epoxyharz eingebracht. In dem Klebkrafttest wird eine Randseite desselben Rinderzahns mit einem wasserresistenten Schleifpapier abgeschabt (SiC #600), um den Zahnschmelz oder das Dentin freizulegen. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Luft wird diese Oberfläche durch Aufbringung einer Mischung der dental Klebstoff Primerflüssigkeiten I und II auf der Oberfläche behandelt und mit Luft für 20 Sekunden getrocknet.

[0094] Andererseits wird der rostfreie Stab nach vorhergehender Anrauhung der Oberfläche, die angeklebt werden soll, mit einem wasserresistenten Schmirgelpapier (SiC #600), Sandstrahlen mit Aluminiumoxid Pulver mit einer Partikelgröße von etwa 50 μ m und Aufbringung eines Metall-Primers Metal Link (hergestellt durch Shofu Inc.) und durch normales Trocknen für 10 Sekunden verwendet.

[0095] Ein äquivalenter Anteil der Paste A und der Paste B des Harzzementes werden auf eine Papiermischplatte gegeben und für 15 Sekunden mit einem Plastikspatel gemischt. Die Zahnschmelz und der rostfreie Stahl werden unter Aufbringung einer 200 g hohen Belastung mit den vermischten Pasten verklebt.

[0096] Ein Überschuss an Pasten wird mit einer Mikrobürste entfernt und dann wird nachfolgend entlang der Zement-Linie mit Licht für 10 Sekunden unter Verwendung der Lichtquelle Grip Light II (hergestellt von Shofu Inc.) bestrahlt. Das Gewicht wird 10 Minuten nach Bestrahlung entfernt. Nach Eintauchen der Klebkrafttestkörper in destilliertes Wasser bei einer Temperatur von $37 \pm 2^\circ\text{C}$ für 24 Stunden, um die oralen Verhältnisse zu simulieren, wird die Bruchkraft unter Verwendung eines Instron Universal Tester (Instron 5567, hergestellt durch Instron Corp.) bei einer Geschwindigkeit der Traverse von 1 mm pro Minute bestimmt.

[0097] Nachdem derselbe Testkörper in destilliertes Wasser bei $37 \pm 2^\circ\text{C}$ für 24 Stunden eingetaucht wurde und nach Durchführung von 2000 Zyklen der Eintauchung in 4°C warmes Wasser für 1 Minute und ein Eintauchung in 60°C warmes Wasser für 1 Minute wird die Bruchkraft nach dem Alterungstest bestimmt.

(6) Bestimmung der Verarbeitbarkeitsdauer

[0098] Um die Topfzeit des Harzzementes zu bestimmen, wird die Verarbeitbarkeitsdauer als Parameter zur Bestimmung der Verarbeitbarkeit des Harzzementes eingeführt. Die Verarbeitbarkeitszeit wird als die Zeitspanne definiert innerhalb derer der Harzzements mittels einer Handpresse von einer mit dem Primer behandelten Oberfläche in einem klinischen Simulationstest nicht mehr entfernt werden kann.

[0099] In der vorliegenden Erfindung liegt der Zeitraum für die Verarbeitbarkeitszeit zwischen 20 und 60 Sekunden.

Zahnproben:

[0100] Frisch gezogene Zähne älterer Rinder wurden als Ersatz für menschliche Zähne verwendet. Ihre Zahnwurzeln wurden entfernt und nachfolgend in Epoxyharz eingebettet. Um einen Testzahn zu erhalten wurden die Proben angeschliffen, um den Zahnschmelz freizulegen und die Oberfläche wurde mit einem wasserfesten Schmirgelpapier angeraut (SiC #600) und nachfolgend mit Wasser gewaschen und die freigelegte Oberfläche getrocknet.

Primerbehandlung:

[0101] Äquivalente Mengen einer Primerflüssigkeit I und Primerflüssigkeit II wurden ausgebracht und nachfolgend mit einer kleinen Bürste oder dergleichen vermischt. Nachfolgend wurde die Oberfläche der Proben durch Aufbringung einer Mischung für 20 Sekunden und nachfolgender Lufttrocknung behandelt.

Aufgebrachtes Metall:

[0102] Ein rostfreier Stab (SUS303) mit einem Durchmesser von 4,55 mm wurde als Metallbelag verwendet. Die Oberfläche des aufzuklebenden rostfreien Stabs wurde durch Sandstrahlen für 10 Sekunden mit Aluminiumoxidpulver mit einer Partikelgröße von etwa $50 \mu\text{m}$ unter Verwendung von ca. 0,5 MPa Pressluft gesandstrahlt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknung wird ein Metalladhäsions-fördernder Primer Metal Link (hergestellt durch Shofu Inc.) aufgebracht, gefolgt von normaler Trocknung für 10 Sekunden.

Klebung:

[0103] Der gemischte Harzzement wurde zwischen dem Zahnmuster, das mit dem Primer vorbehandelt wurde und dem mit Metal Link behandelten Metall gegeben, um diese zu verbinden.

Bestimmung der Verarbeitbarkeitsdauer:

[0104] Die verbundenen Muster wurden auf einem Trockentyp Thermostatischen Kammer bei $37 \pm 2^\circ\text{C}$ unter Berücksichtigung des oralen Milieus eingebracht und es wurde alle 5 Sekunden beobachtet, ob der rostfreie Stab durch eine Handpresse bewegt werden konnte, wobei die Verarbeitbarkeitsdauer dadurch bestimmt wurde, dass festgestellt wurde, ab wann der Stab nicht mehr bewegt werden konnte. Der Mittelwert wurde durch Messung von drei Proben bestimmt.

(7) Bestimmung der Biegefestigkeit

[0105] Die Biegefestigkeit (σ , MPa) wurde gemäß der nachfolgenden Gleichung nach ISO 4049:2000(E) bestimmt

$$\sigma = 3F \cdot l / 2bh^2$$

wobei

- F: die maximale Belastung, die auf die Probe (N) aufgebracht wurde
 l: der Abstand zwischen den Auflagestäben (mm)
 b: die Breite einer Probe vor dem Test (mm)
 h: die Höhe einer Probe vor dem Test (mm) ist

[0106] Insbesondere wurde die Harzzement-Mischung in eine rostfreie Form auf einem Diaglas gefüllt und ein weiteres Diaglas wurde gegen die rostfreie Form gepreßt. Ein gehärtetes Material wurde durch 5-malige Bestrahlung für 20 Sekunden auf einer Seite und 5-malige Bestrahlen auf der anderen Seite für 20 Sekunden erhalten, wobei die Mündung des Lichtgenerators Grip Light II (hergestellt von Shofu Inc.) auf das Diaglas aufgesetzt wurde. Die gesamte Fläche beider Seiten wurde durch Bewegung des Lichtgenerators bestrahlt.

[0107] Der Pressgrad wurde durch vorsichtiges Schleifen mit #320 Schleifpapier entfernt, um einen 2 × 2 × 25 mm rechteckigen Stab zu erhalten. Nach Eintauchen dieses Stabes in Wasser bei 37 ± 2°C für 24 Stunden zur Berücksichtigung der oralen Verhältnisse wurde eine Drei-Punkt Biegefestigkeit unter Verwendung eines Instron Universal Tester (Instron 5567, hergestellt von Instron Corp.) mit einem Abstand zwischen den Aufnahmen von 20 mm und einer Traversen-Geschwindigkeit von 1 mm/min bestimmt, wobei der Mittelwert durch Messung von 5 Proben bestimmt wurde.

Herstellungsbeispiel 1: Herstellung von Natrium 5-n-Butylbarbiturat

[0108] In einem 100 ml konischem Kolben werden 25 g destilliertes Wasser und 3,11 g Natriumcarbonat Anhydrid (29,34 mmol) unter Rühren gegeben und in einem 30°C Wasserbad gelöst, um eine wässrige Natriumcarbonatlösung zu erhalten.

[0109] Getrennt hiervon werden in einem 200 ml konischen Kolben 20 g destilliertes Wasser und 10,82 g 5-n-Butylbarbitursäure (BBA) (58,74 mmol) unter Rühren gegeben und einheitlich dispergiert, um eine BBA Suspension zu erhalten.

[0110] Die wässrige Na₂CO₃ Lösung wurde vorsichtig in die BBA Suspension gegeben und die Mischung wurde in einem 30°C warmen Wasserbad für 1 Stunde umgesetzt. Nachfolgend wurde die Reaktionsmischung bei 70 cmHg in einem 40 bis 50°C warmen Wasserbad bis auf 40 g eingeeengt. Zu dem Rückstand wurden 200 ml Aceton zur Kristallisation gegeben und eine Feststoffflüssigkeitsseparierung durchgeführt. Um nicht reagiertes BBA zu entfernen, wurden die erhaltenen weißen Kristalle gründlich mit Aceton gewaschen und die verbleibenden Kristalle wurden im Vakuum getrocknet, um das Natriumsalz von 5-n-Butylbarbitursäure (BBA·Na) zu erhalten.

[0111] Gemäß der thermogravimetrischen Analyse (TG) und der Differential Thermo Analyse (DTA) wurden der Schmelzpunkt und die Zersetzungstemperatur des erhaltenen Salzes, sowie der pH einer 2 Gew-%igen wässrigen Lösung des erhaltenen Salzes bestimmt. Basierend auf diesen Resultaten wurde bestätigt, dass reines Barbiturat gebildet wurde. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Herstellungsbeispiel 2: Herstellung von Calcium 5-n-Butylbarbiturat

[0112] In einen 100 ml konischen Kolben werden 25 g destilliertes Wasser und 5,88 g Calciumcarbonat Anhydrid (58,75 mmol) unter Rühren gegeben und in einem 30°C warmen Wasserbad gelöst, um eine CaCO₃ Suspension zu erhalten.

[0113] Getrennt hiervon werden in einem 200 ml konischen Kolben 20 g destilliertes Wasser und 10,82 g 5-n-Butylbarbitursäure (BBA) (58,74 mmol) unter Rühren gegeben und gleichmäßig dispergiert, um eine BBA Suspension zu erhalten.

[0114] Die CaCO₃-Suspension wurde vorsichtig in die BBA Suspension gegeben und die Mischung wurde unter Rühren in einem 30°C Wasserbad für 1 Stunde umgesetzt. Nachfolgend wurde die Reaktionsmischung bei 70 cmHg in einem 40 bis 50°C Wasserbad auf etwa 40 g eingeeengt. Zu dem Rückstand wurden ca. 200 ml Aceton zur Kristallisation gegeben und eine Feststoffflüssigkeitstrennung wurde durchgeführt. Um nicht reagiertes BBA zu entfernen, wurden die erhaltenen weißen Kristalle gründlich mit Aceton gewaschen und die verbleibenden Kristalle wurden im Vakuum getrocknet, um das Calciumsalz von 5-n-Butylbarbitursäure (BBA·Ca) zu erhalten.

[0115] Gemäß der thermogravimetrischen Analyse (TG) und Differential Thermo Analyse (DTA) wurden der Schmelzpunkt und die Zersetzungstemperatur des erhaltenen Salzes und der pH einer 2 Gew-%igen wässrigen Lösung des erhaltenen Salzes bestimmt. Basierend auf diesen Resultaten konnte bestätigt werden, dass ein reines Barbiturat gebildet wurde. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 dargestellt.

Herstellungsbeispiel 3: Herstellung von Natrium 1-Benzyl-5-Phenylbarbiturat

[0116] In einem 100 ml konischen Kolben werden 25 g destilliertes Wasser und 3,11 g Natriumcarbonat Anhydrid (29,34 mmol) unter Rühren gegeben und bei 30°C in einem Wasserbad gelöst, um eine Na₂CO₃ wässrige Lösung zu erhalten.

[0117] Unabhängig hiervon werden in einem 200 ml konischen Kolben 40 g destilliertes Wasser, 6 g Aceton und 17,29 g 1-Benzyl-5-Phenylbarbitursäure (58,75 mmol, BPBA) unter Rühren gegeben, um eine wässrige BPBA Acetonlösung zu erhalten.

[0118] Die wässrige Na₂CO₃ Lösung wurde vorsichtig in die BPBA wässrige Acetonlösung gegeben und die Mischung wurde unter Rühren in einem 30°C Wasserbad für 1 Stunde umgesetzt. Nachfolgend wurde die Reaktionsmischung bei 70 cmHg in einem 40 bis 50°C Wasserbad auf 40 g eingeeengt. Zu dem Rückstand wurden ca. 200 ml Aceton zur Kristallisation gegeben und nachfolgend wurde eine Fest-Flüssig-Trennung ausgeführt. Um nicht reagiertes BPBA zu entfernen, wurden die erhaltenen weißen Kristalle gründlich mit Aceton gewaschen und die verbleibenden Kristalle wurden im Vakuum getrocknet, um das Natriumsalz von 1-Benzyl-5-Phenylbarbitursäure (BPBA-Na) zu erhalten.

[0119] Gemäß einer thermogravimetrischen Analyse (TG) und einer Differential Thermo Analyse (DTA) wurde der Schmelzpunkt und die Zersetzungstemperatur des erhaltenen Salzes und der pH einer 2 Gew-%igen wässrigen Lösung des erhaltenen Salzes bestimmt. Basierend auf diesen Ergebnissen konnte bestätigt werden, dass reines Barbiturat gebildet wurde. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 dargestellt.

Herstellungsbeispiel 4: Herstellung von Calcium 1-Benzyl-5-Phenylbarbiturat

[0120] In einen 100 ml konischen Kolben werden 25 g destilliertes Wasser und 5,88 g Calciumcarbonat Anhydrid (58,75 mmol) unter Rühren eingebracht und in einem 30°C Wasserbad gelöst, um eine CaCO₃ Suspension zu erhalten.

[0121] Separat hiervon werden in einem 200 ml konischen Kolben 40 g destilliertes Wasser und 6 g Aceton eingebracht und 17,29 g 1-Benzyl-5-Phenylbarbitursäure (BPBA) (58,75 mmol) unter Rühren zugegeben, um eine wässrige Aceton BPBA Lösung zu erhalten.

[0122] Die CaCO₃-Suspension wurde vorsichtig in die BPBA wässrige Acetonlösung gegeben und die Mischung wurde unter Rühren in einem 30°C warmen Wasserbad für 1 Stunde umgesetzt. Nachfolgend wurde die Reaktionsmischung bei 70 cmHg in einem 40 bis 50°C Wasserbad auf etwa 40 g eingeeengt. Zu diesem Rückstand wurden ca. 200 ml Aceton zur Kristallisation gegeben und eine Feststoffflüssigkeitstrennung wurde durchgeführt. Um nicht reagiertes BPBA zu entfernen, wurden die erhaltenen weißen Kristalle gründlich mit Aceton gewaschen und die verbleibenden Kristalle wurden nachfolgend im Vakuum getrocknet, um das Calciumsalz von 1-Benzyl-5-Phenylbarbitursäure (BPBA-Ca) zu erhalten.

Herstellungsbeispiel 5: Herstellung von Natrium 1,3,5-Trimethylbarbiturat

[0123] In einem 100 ml konischen Kolben werden 25 g destilliertes Wasser vorgelegt und 3,11 g Natriumcarbonat Anhydrid (29,34 mmol) unter Rühren zugegeben und in einem 30°C Wasserbad gelöst, um eine wässrige Na₂CO₃ Lösung zu erhalten.

[0124] Separat hiervon werden in einem 200 ml konischen Kolben 20 g destilliertes Wasser vorgelegt und 10,00 g 1,3,5-Trimethylbarbitursäure (TMBA) (58,76 mmol) unter Rühren zugegeben und es wurde einheitlich dispergiert, um eine TMBA Suspension zu erhalten.

[0125] Die wässrige Na₂CO₃ Lösung wurde vorsichtig in die TMBA Suspension gegeben und die Mischung wurde unter Rühren in einem 30°C warmen Wasserbad für 1 Stunde umgesetzt. Nachfolgend wurde die Reaktionsmischung bei etwa 70 cmHg in einem 40 bis 50°C warmen Wasserbad auf etwa 40 g eingeeengt. Zu dem Rückstand wurden ca. 200 ml Aceton zur Kristallisation gegeben und nachfolgend wurde eine Feststoff-

flüssigkeitstrennung durchgeführt, um nicht reagiertes TMBA zu entfernen. Die erhaltenen weißen Kristalle wurden gründlich mit Aceton gewaschen und die verbleibenden Kristalle wurden im Vakuum getrocknet, um das Natriumsalz von 1,3,5-Trimethylbarbitursäure (TMBA-Na) zu erhalten.

[0126] Mittels einer thermogravimetrischen Analyse (TG) und einer Differential Thermo Analyse (DTA) wurden der Schmelzpunkt und die Zersetzungstemperatur des erhaltenen Salzes und der pH einer 2 Gew-%igen wässrigen Lösung des erhaltenen Salzes bestimmt. Basierend auf diesen Resultaten konnte bestätigt werden, dass reines Barbiturat gebildet wurde. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Herstellungsbeispiel 6: Herstellung von Calcium 1,3,5-Trimethylbarbiturat

[0127] In einem 100 ml konischen Kolben werden 25 g destilliertes Wasser vorgelegt und 5,88 g Calciumcarbonat Anhydrid (58,75 mmol) unter Rühren zugegeben und in einem 30°C warmen Wasserbad gelöst, um eine CaCO₃-Suspension zu erhalten.

[0128] Separat hiervon wurden in einem 200 ml konischen Kolben 20 g destilliertes Wasser vorgelegt, 10,00 g 1,3,5-Trimethylbarbitursäure (TMBA) (58,76 mmol) unter Rühren zugegeben und es wurde einheitlich dispergiert, um eine TMBA Suspension zu erhalten.

[0129] Die CaCO₃-Suspension wurde vorsichtig in die TMBA Suspension gegeben und die Mischung wurde unter Rühren in einem 30°C warmen Wasserbad für 1 Stunde umgesetzt. Nachfolgend wurde die Reaktionsmischung bei etwa 70 cmHg in einem 40 bis 50°C warmen Wasserbad auf etwa 40 g eingeeengt. Zu diesem Rückstand wurden ca. 200 ml Aceton zur Kristallisation gegeben und nachfolgend eine Feststoffflüssigkeitstrennung durchgeführt. Um nicht reagiertes TMBA zu entfernen, wurden die erhaltenen weißen Kristalle gründlich mit Aceton gewaschen und die verbleibenden Kristalle nachfolgend im Vakuum getrocknet, um das Calciumsalz von 1,3,5-Trimethylbarbitursäure (TMBA-Ca) zu erhalten.

[0130] Gemäß einer thermogravimetrischen Analyse (TG) und einer Differential Thermo Analyse (DTA) wurden der Schmelzpunkt und die Zersetzungstemperatur des erhaltenen Salzes und der pH einer 2 Gew-%igen wässrigen Lösung des erhaltenen Salzes bestimmt. Basierend auf diesen Resultaten konnte bestätigt werden, dass reines Barbiturat gebildet wurde. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

[Tabelle 1]

Schmelzpunkt, Zersetzungstemperatur und pH für die Barbitursäureverbindung

		MP (°C)	Zersetz. temp. (°C)	pH
Herstellungsbeispiel 1	BBA·Na	---	377.6	7.2
Herstellungsbeispiel 2	BBA·Ca	---	410.4	7.6
	BBA	152.3	239.8	---
Herstellungsbeispiel 3	BPBA·Na	---	368.4	7.3
Herstellungsbeispiel 4	BPBA·Ca	---	346.0	7.4
	BPBA	155.0	232.3	---
Herstellungsbeispiel 5	TMBA·Na	---	497.1	7.8
Herstellungsbeispiel 6	TMBA·Ca	---	588.2	7.5
	TMBA	74.6	176.3	---

Beispiel 1: Einfluss der Barbitursäureverbindungen auf die Lagerstabilität des Harzzements

(1) Herstellung des Harzzements

[0131] Basierend auf einer Formulierung, die in Tabelle 2 gezeigt wird, wurde ein Zwei-Pasten-Typ Harzzement bestehend aus einer Paste A und einer Paste B hergestellt.

[0132] In diesem Beispiel ist die Summe anderer Komponenten als der Komponente (c)-(2) in der Paste A auf 50 Gew-% gesetzt und 0,001 Mol einer Barbitursäureverbindung wurden zu der Paste A gegeben. Die Summe aller Komponenten der Paste B wurde auf 50 Gew-% festgelegt.

[0133] Harzzemente 1 bis 6 wurden unter Verwendung des jeweiligen Barbitursäuresalzes gemäß der Herstellungsbeispiele 1 bis 6 der Tabelle 3 als Barbitursäureverbindungen gemäß Tabelle 2 hergestellt. Zum Vergleich wurden die Harzzemente 7 bis 9 unter Verwendung der entsprechenden Barbitursäuren, die den Barbitursäuresalzen hergestellt in den Herstellungsbeispielen 1 bis 6 in Tabelle 3 entsprechen als Barbitursäureverbindung in Tabelle 2 gezeigt. Außerdem war die Formulierung der Paste B für alle Harzzemente gleich.

[Tabelle 2]

Formulierung des Harzzements

Paste	Inhaltsstoffe		Inhalt (Gew-%)
A	(a)	Bis-GMA	9.60
		3G	6.40
	(b)	FASG Füllstoff	32.33
	(b')	R-711	1.50
	(c)-(2)	Barbitursäureverbindung	0.001 Mol
	(c)-(4)	DEPT	0.15
	(d)	BHT	0.02
B	(a)	UDMA	9.60
		3G	5.30
	(b)	FASG Füllstoff	33.38
	(b')	R-711	1.50
	(c)-(1)	BPO	0.10
	(c)-(3)	CQ	0.10
	(d)	BHT	0.02

*1: Die Salze der Barbitursäuren gemäß den Herstellungsbeispielen 1 bis 6 und der entsprechenden Barbitursäuren sind eingeschlossen.

[Tabelle 3]

Barbitursäureverbindung in Paste A

Harzzement	Barbitursäureverbindung	
1	Herstell. Bsp. 1	BBA·Na
2	Herstell. Bsp. 2	BBA Ca
7		BBA
3	Herstell. Bsp. 3	BPBA·Na
4	Herstell. Bsp. 4	BPBA·Ca

8		BPBA
5	Herstell. Bsp. 5	TMBA·Na
6	Herstell. Bsp. 6	TMBA·Ca
9		TMBA

(2) Charakterisierung der Harzzemente

[Lagerungsstabilität der Paste A]

[0134] Die Ergebnisse der Messung der Lagerstabilität für jede der Pasten A bei 30°C und 50°C wird in Tabelle 4 angegeben.

[Tabelle 4] Lagerstabilität der Paste A

Harzzement	Barbitursäureverbindung	Gelierungszeit	
		30°C	50°C
1	BBA·Na	über 20 Tage	9 Tage
2	BBA·Ca	über 20 Tage	12 Tage
7	BBA	6 Tage	2 Tage
3	BPBA·Na	über 20 Tage	12 Tage
4	BPBA·Ca	über 20 Tage	12 Tage
8	BPBA	2 Tage	1 Tag
5	TMBA·Na	über 20 Tage	11 Tage
6	TMBA·Ca	über 20 Tage	24 Tage
9	TMBA	5 Tage	2 Tage

[0135] Wenn die Lagertemperatur 30°C war, zeigten die entsprechenden Pasten A für Harzzemente 7 bis 9, welche Barbitursäure verwenden, eine Gelierungszeit von 2 bis 6 Tagen, während die entsprechenden Pasten A für den Harzzement 1 bis 6, die ein Salz der Barbitursäure verwenden, eine Gelierungszeit von 9 bis 24 Tagen zeigen.

[0136] Durch die Verwendung eines Salzes der Barbitursäure anstatt der Barbitursäure konnte die Lagerstabilität der Paste A signifikant verbessert werden.

[Aushärtungszeit für Harzzement]

[0137] Für die entsprechenden Harzzemente ist die Aushärtzeit der Zeitraum vom Mischen der Paste A mit der Paste B bis zur Aushärtung, wobei die initiale Phase unmittelbar nach der Pastenherstellung und 30 und 90 Tage nach Lagerung bei $23 \pm 1^\circ\text{C}$ oder $30 \pm 1^\circ\text{C}$, was einer normalen Lagerbedingung entspricht, gemessen wird. Die Resultate der Messung der Aushärtzeit sind in Tabelle 5 angegeben.

[Tabelle 5]

Aushärtzeit für Harzzement (Sekunden)

Harzzement	Initial	23°C		30°C	
		Nach 30 Tagen	nach 90 Tagen	nach 30 Tagen	nach 90 Tagen
1	225	195	234	218	269
2	252	250	235	195	272
7	192	195	324	Gel	--
3	274	212	286	228	312

4	225	231	294	238	318
8	318	323	438	Gel	--
5	190	195	333	286	388
6	415	428	489	431	569
9	318	205	362	Gel	--

[0138] Die Aushärtzeiten der Harzzemente 1–6, die Salze der Barbitursäure in der Paste A verwenden sind im Wesentlichen von der initialen Phase bis 90 Tage nach einer Lagerung bei $23 \pm 1^\circ\text{C}$ oder $30 \pm 1^\circ\text{C}$ konstant. Andererseits sind die Aushärtzeiten der Harzzemente 7–8, die Barbitursäure in der Paste A verwenden nach 90 Tagen bei einer Lagerung bei 23°C nicht im Wesentlichen verändert. Trotzdem tritt nach Lagerung bei 30°C nach 30 Tagen eine Gelierung auf und deshalb war die Bestimmung der Aushärtzeit nicht möglich.

[0139] Durch die Verwendung des Salzes der Barbitursäure anstatt der Barbitursäure wurde die Lagerstabilität des Harzzementes signifikant verbessert.

Beispiel 2: Einfluss der Primer Formulierung auf die Harzzementeigenschaften (1)

(1) Herstellung des Harzzementes

[0140] Gemäß der in Tabelle 6 gezeigten Formulierungen wurde der Harzzement 10 bestehend aus einer Paste A und einer Paste B hergestellt.

[0141] In diesem Beispiel ist die Summe anderer Komponenten als der Komponente (d) des Haltbarkeitsstabilisators im Bezug auf die gesamte Harzzementformulierung 50 Gewichtsteile und der angegebene Anteil an Haltbarkeitsstabilisator wurde zu jeder Paste gegeben.

[Tabelle 6]

Formulierung des Harzzementes 10

Paste	Inhaltsstoff		Content (Gew-%)
A	(a)	Bis-GMA	10.0
		3G	5.0
	(b)	FASG Füllstoff	33.1
	(b')	R-972	1.5
	(c)-(2)	BBA·Na	0.2
	(c)-(4)	DEPT	0.2
(d)	BHT	0.01	
B	(a)	UDMA	10.0
		3G	5.0
	(b)	FASG Füllstoff	33.3
	(b)	R-711	1.5
	(c)-(1)	BPO	0.1
	(c)-(3)	CQ	0.1
(d)	BHT	0.03	

(2) Herstellung des Primers

[0142] Basierend auf den Formulierungen gemäß Tabelle 7 wurden die Primer 1 bis 8 bestehend aus einer Flüssigkeit I und einer Flüssigkeit II hergestellt.

[0143] In diesem Beispiel wird die Summe der Komponenten in der Flüssigkeit I oder der Flüssigkeit II auf 50 Gewichtsteile in Bezug auf die gesamte Primerformulierung festgelegt. Außerdem ist die Formulierung der Flüssigkeit II üblich für Primer.

[Tabelle 7]

Formulierung der Primer

Inhaltsstoff		Primer							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Flüssigkeit I (Gew-%)	(e) Destilliertes Wasser	37	42	40	37	39	40	32	22
	(h) TMBA	2	---	2	---	---	1	5	10
	<i>p</i> -TSNa	---	---	---	2	---	---	---	---
	(i) DEPT	3	---	---	3	3	1	5	10
	(x) Aceton	8	8	8	8	8	8	8	8
Flüssigkeit II (Gew-%)	(f) 6-MHPA	8	8	8	8	8	8	8	8
	(g) 4-AET	15	15	15	15	15	15	15	15
	(j) 2-HEMA	20	20	20	20	20	20	20	20
	(k) Aceton	7	7	7	7	7	7	7	7

(3) Bestimmung der Harzzement-Eigenschaften

[Trennkraft]

[0144] Mit den Primern 1 bis 8 Oberflächen-behandelte Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) wurden zur Bestimmung der Trennkraft des Harzzementes 10 der vorliegenden Erfindung verwendet. Zum Vergleich wurden Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin), die nicht Oberflächen-behandelt wurden, zur Bestimmung der Klebkraft des Harzzementes 10 der vorliegenden Erfindung entsprechend verwendet. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 8 angegeben.

[Verarbeitungsdauer]

[0145] Mit den Primern 1 bis 8 Oberflächen-behandelte Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) wurden zur Bestimmung der Verarbeitungsdauer des Harzzementes 10 der vorliegenden Erfindung verwendet. Zum Vergleich wurden Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) ohne Oberflächenbehandlung zur Bestimmung der Verarbeitungszeit des Harzzementes 10 der vorliegenden Erfindung entsprechend verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 8 angegeben.

[Tabelle 8]

Bestimmung der Eigenschaften des Harzzements

Bestimmte Eigenschaft		Primer								
		Keine	1	2	3	4	5	6	7	8
Mittlere (SD) Klebkraft Strength (MPa)	Zahnschmelz	7.09 (2.43)	14.08 (4.39)	11.08 (4.96)	15.11 (5.84)	11.20 (3.91)	9.45 (2.66)	18.24 (3.67)	12.52 (2.46)	7.98 (2.20)
	Dentin	0.51 (0.32)	8.11 (2.15)	1.89 (0.63)	3.92 (0.96)	4.14 (3.71)	5.19 (1.85)	8.76 (2.24)	9.62 (1.23)	7.62 (2.17)
Verarbeitungsdauer (Sekunden)		236	25	241	95	30	37	33	23	15

[0146] Verglichen mit dem Fall, in dem irgendein Primer verwendet wurde und dem Primer 1, nahm die Klebkraft gegenüber Zahnschmelz und Dentin zu und die Verarbeitungsdauer lag in einem angemessenen Bereich.

[0147] Wenn man Primer 1 mit den Primern 2, 3, 4 und 5 vergleicht, wurde gefunden, dass entweder die Komponente (h) Barbitursäure oder die Komponente (i) Amin zu einer reduzierten Klebkraft gegenüber jeweils Zahnschmelz und Dentin führt.

[0148] Somit wurde bestätigt, dass sowohl die Komponente (h) Barbitursäure als auch die Komponente (i) Amin essentiell ist.

[0149] Zusätzlich, durch Vergleich des Primers 1, des Primers 6, des Primers 2, des Primers 7 und des Primers 8 wurde gefunden, dass das Weglassen von jeweils der Komponente (h) Barbitursäure und der Komponente (i) Amin (Primer 2) in einer niedrigen Klebkraft resultiert und extrem lange Verarbeitungszeiten erreicht werden und dass die Anteile der oben angegebenen Bestandteile größer wurde, sowie die Klebkraft gegenüber Zahnschmelz graduell niedriger wurde und die Verarbeitungsdauer geringer wurde. Der Primer 8 (10 Gew-% TMBA und 10 Gew-% DEPT) zeigte Verarbeitungsdauern, die von einem akzeptablen Bereich abwichen.

[0150] Hierdurch wurde bestätigt, dass die entsprechenden angemessenen Bereiche für die Komponente (h) Barbitursäure und die Komponente (i) Amine im Bereich von 1 Gew-% bis 5 Gew-% liegen.

Beispiel 3: Einfluss der Primerformulierungen auf die Harzzement-Eigenschaften (2)

(1) Herstellung der Primer

[0151] Basierend auf den Formulierungen, die in Tabelle 9 angegeben werden, werden die Primer 9 bis 16 bestehend aus Flüssigkeit I und der Flüssigkeit II hergestellt.

[0152] In diesem Beispiel ist die Summe der Komponenten in der Flüssigkeit I oder der Flüssigkeit II auf 50 Gew-% in Bezug auf die gesamte Primerformulierung festgesetzt. Zusätzlich ist die Formulierung der Flüssigkeit I üblich für einen Primer.

[Tabelle 9]

Formulierung der Primer

	Inhaltsstoff	Primer							
		9	10	11	12	13	14	15	16
Flüssigkeit I (Gew-%)	(e) Destilliertes Wasser	37	37	37	37	37	37	37	37
	(h) TMBA	3	3	3	3	3	3	3	3
	(i) DEPT	3	3	3	3	3	3	3	3
	(x) Aceton	7	7	7	7	7	7	7	7
Flüssigkeit II (Gew-%)	(f) 6-MHPA	7	---	7	---	2	5	10	7
	(g) 4-AET	15	---	---	15	5	10	25	---
	4-META	---	---	---	---	---	---	---	15
	(j) 2-HEMA	20	35	30	25	35	25	10	20
	(k) Aceton	8	15	13	10	8	10	5	8

(2) Bestimmung der Harzzement-Eigenschaften

[Klebkraft]

[0153] Mit den Primern 9 bis 16 Oberflächen-behandelte Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) wurden zur Messung der Klebkraft des erfindungsgemäßen Harzzements 10 verwendet. Die Ergebnisse der Messungen werden in Tabelle 10 aufgeführt.

[Verarbeitungsdauer]

[0154] Mit den Primern 9 bis 16 Oberflächen-behandelte Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) wurden zur Bestimmung der Verarbeitungsdauer des Harzzementes 10 der vorliegenden Erfindung verwendet. Die Ergebnisse der Messungen werden in Tabelle 10 angegeben.

[Tabelle 10]

Bestimmung der Eigenschaften des Harzzementes

Bestimmte Eigenschaft		Primer							
		9	10	11	12	13	14	15	16
Mittlere (SD) Klebkraft (MPa)	Zahn- schmelz	14.05 (2.18)	9.08 (2.84)	6.55 (2.22)	10.68 (3.68)	13.51 (3.24)	13.08 (2.75)	18.02 (2.80)	18.54 (3.98)
	Dentin	11.25 (2.68)	4.56 (1.38)	4.23 (0.94)	5.74 (2.55)	9.83 (2.19)	9.05 (2.93)	8.59 (2.33)	8.13 (2.09)
Verarbeitungsdauer (Sekunden)		20	43	37	20	43	27	23	27

[0155] Wenn die Primer 9 und 16 mit den Primern 10, 11 und 12 verglichen werden, findet man, dass das Fehlen von entweder der Komponente (f) polymerisierbares Monomer dargestellt durch die allgemeine Formel (I) oder der Komponente (g) polymerisierbares Monomer enthaltend eine dibasische Säurecarboxylgruppe oder Säureanhydrid, die Klebkraft gegenüber jeweils Zahnschmelz und Dentin verringert.

[0156] Hierdurch wird bestätigt, dass sowohl die Komponente (f) polymerisierbares Monomer dargestellt durch die allgemeine Formel (I) und die Komponente (g) polymerisierbares Monomer enthaltend eine dibasische Säurecarboxylgruppe oder Säureanhydrid essentiell ist.

[0157] Zusätzlich findet man durch Vergleich der Primer 13, der Primer 14, der Primer 9 und der Primer 15, dass alle diese Primer eine gute Klebkraft und gute Verarbeitbarkeit aufweisen.

[0158] Hierdurch wird bestätigt, dass der entsprechende Anteil für die Komponente (f) polymerisierbares Monomer dargestellt durch die allgemeine Formel (I) 2 Gew-% bis 10 Gew-% ist und für die Komponente (g) polymerisierbares Monomer enthaltend eine dibasische Säurecarboxylgruppe oder Säureanhydrid 5 Gew-% bis 25 Gew-% ist.

Beispiel 4: Einfluss der Primerformulierung auf die Harzzement-Eigenschaften (3)

(1) Herstellung der Primer

[0159] Basierend auf den Formulierungen, die in Tabelle 11 gezeigt werden, werden die Primer 17 bis 24 bestehend aus einer Flüssigkeit I und einer Flüssigkeit II hergestellt.

[0160] In diesem Beispiel ist die Summe der Komponenten in der Flüssigkeit I oder der Flüssigkeit II auf 50 Gewichtsteile in Bezug auf die gesamte Primerformulierung festgelegt. Zusätzlich war die Formulierung für die Flüssigkeit I üblich für Primer.

[Tabelle 11]

Formulierung der Primer

Inhaltsstoffe		Primer							
		17	18	19	20	21	22	23	24
Flüssigkeit I (Gew-%)	(e) Destilliertes Wasser	37	37	37	37	37	37	37	37
	(h) TMBA	2	2	2	2	2	2	2	2
	(i) DEPT	3	3	3	3	3	3	3	3
	(x) Aceton	8	8	8	8	8		8	8
Flüssigkeit II (Gew-%)	(f) 6-MHPA	7	---	---	---	---	---	---	---
	6-MHPP	---	7	---	---	---	---	---	---
	5-MPPA	---	---	7	---	---	---	---	---
	5-MPPP	---	---	---	7	---	---	---	---
	10-MDPA	---	---	---	---	7	---	---	---
	10-MDPP	---	---	---	---	---	7	---	---
	2-MEPA	---	---	---	---	---	---	7	---
	2-MEPP	---	---	---	---	---	---	---	7
	(g) 4-AET	15	15	15	15	15	15	15	15
	(j) 2-HEMA	20	20	20	20	20	20	20	20
(k) Aceton	8	8	8	8	8	8	8	8	

(2) Bestimmung der Harzzement-Eigenschaften

[Klebkraft]

[0161] Mit den Primern 17 bis 24 Oberflächen-behandelte Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) wurden zur Bestimmung der Klebkraft des Harzzements 10 der vorliegenden Erfindung verwendet. Um die Alterungsbeständigkeit festzustellen wurde die Klebkraft in der initialen Phase und nach einem beschleunigten Alterstest (2000 thermische Zyklen) durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 12 angegeben.

[Tabelle 12]

Auswertungen der Harzzement-Eigenschaften

Bestimmte Eigenschaft		Primer							
		17	18	19	20	21	22	23	24
Mittlere (SD) Klebkraft (MPa)	Zahn- schmelz	16.64 (2.84)	16.03 (3.20)	15.70 (2.12)	16.11 (2.56)	15.84 (1.89)	13.68 (3.02)	10.76 (2.28)	11.20 (1.17)
	Dentin	8.72 (2.24)	9.32 (2.59)	10.02 (2.05)	9.65 (3.02)	8.22 (2.61)	7.59 (2.05)	8.07 (1.52)	9.60 (1.45)
Mittlere (SD) Klebkraft nach Alte- rung (MPa)	Zahn- schmelz	12.05 (2.60)	11.34 (3.47)	11.21 (2.12)	13.08 (1.77)	8.33 (0.75)	12.04 (2.57)	5.02 (1.45)	4.32 (1.28)
	Dentin	7.81 (1.77)	8.89 (2.02)	9.05 (1.96)	8.87 (1.45)	8.01 (2.11)	8.12 (1.98)	3.71 (1.10)	2.02 (0.21)
Verarbeitbarkeit (Sekunden)		37	25	27	37	25	27	20	30

[0162] Durch Vergleich der Primer 17 bis 22 mit den Primern 23 und 24 kann festgestellt werden, dass eine äquivalente Klebkraft und Verarbeitbarkeit in der initialen Phase erzielt wird und dass die Primer 23 und 24 eine signifikant reduzierte Klebkraft nach dem beschleunigten Alterungstest aufweisen.

[0163] Hierdurch kann bestätigt werden, dass der angemessene Bereich für die Kohlenstoffanzahlen von R² in der Komponente (f) des polymerisierbaren Monomers dargestellt durch die allgemeine Formel (I) 5 bis 10 ist.

Beispiel 5: Einfluss der Harzzement-Formulierungen auf die Harzzement-Eigenschaften (1)

(1) Herstellung des Harzzements

[0164] Basierend auf den Formulierungen, die in Tabelle 13 angegeben werden, wird ein Zwei-Pasten-Typ Harzzement 11 bis 15 bestehen aus einer Paste A und einer Paste B hergestellt.

[0165] In diesem Beispiel ist jeweils die Summe anderer Komponenten als die Komponente (d) des Haltbarkeits-Stabilisators in der Paste A und der Paste B auf 50 Gew-% festgesetzt und der übliche Anteil der Komponente (d) wurde zu den jeweiligen Pasten hinzugegeben.

[Tabelle 13]

Formulierung des Harzzements (Gewichtsteile)

Paste	Inhaltsstoffe		Harzzement				
			11	12	13	14	15
A	(a)	UDMA	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
		3G	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(b)	FASG Füllstoff	33.1	33.3	33.3	33.1	33.1
	(b')	R-974	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	(c)-(2)	BBA·Na	0.2	---	0.2	0.2	0.2
	(c)-(4)	DEPT	0.2	0.2	---	0.2	0.2
	(d)	BHT	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
B	(a)	Bis-GMA	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
		3G	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(b)	FASG Füllstoff	33.1	33.1	33.1	33.2	33.2
	(b')	R-711	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	(c)-(1)	BPO	0.1	0.1	0.1	---	0.1
	(c)-(3)	CQ	0.1	0.1	0.1	0.1	---
	(d)	BHT	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

(2) Bestimmung der Harzzement-Eigenschaften

[Klebkraft]

[0166] Mit dem Primer 1 Oberflächen-behandelte Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) wurden zur Bestimmung der Klebkraft der Harzzemente 11 bis 15 verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 14 angegeben.

[Biegefestigkeit]

[0167] Die Biegefestigkeit für die Harzzemente 11 bis 15 wurde bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 14 angegeben.

[Aushärtzeit]

[0168] Die Aushärtzeiten der Harzzemente 11 bis 15 wurden bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 14 angegeben.

[Verarbeitbarkeitsdauer]

[0169] Mit dem Primer 1 Oberflächen-behandelte Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) wurden zur Bestimmung der Verarbeitbarkeitsdauer der Harzzemente 11 bis 15 verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 14 angegeben.

[Tabelle 14]

Bestimmung der Eigenschaften des Harzzements

Bestimmte Eigenschaft	Harzzement				
	11	12	13	14	15
Mittlere (SD) Klebkraft (MPa)					
Zahn-schmelz	17.97 (3.09)	8.12 (2.09)	14.59 (4.52)	17.93 (5.27)	13.69 (4.34)
Dentin	13.97 (3.09)	8.87 (1.11)	9.80 (1.17)	5.95 (1.25)	7.52 (1.34)
Mittlere (SD) Biegefestigkeit (MPa)	111.60 (6.31)	120.94 (12.76)	10.63 (1.83)	89.00 (13.13)	67.16 (13.97)
Aushärtzeit (Sekunden)	211	253	Mehr als 1 Stunde	Mehr als 1 Stunde	188
Verarbeitungsdauer (Sekunden)	25	20	22	90	20

[0170] Der Vergleich des Harzzementes 11 mit den Harzzementen 12 und 13 zeigt, dass das Weglassen der Komponente (c)-(2) des Salzes der Barbitursäure in der Paste A zu einer reduzierten Klebkraft führt und das Weglassen der Komponente (c)-(4) des Amins zu einer extremen Verlängerung der Aushärtzeit und zu einer extremen Reduzierung der Biegefestigkeit führt, was eine nicht ausreichende Aushärtung bedingt.

[0171] Hierdurch konnte bestätigt werden, dass sowohl die Komponente (c)-(2) das Salz der Barbitursäure und der Komponente (c)-(4) Amin essentiell als Komponenten für den Harzzement sind.

[0172] Durch Vergleich des Harzzementes 11 mit den Harzzementen 14 und 15 konnte gefunden werden, dass das Weglassen der Komponente (c)-(1) organisches Peroxid in Paste B zu einer extremen Verlängerung der Aushärtzeit und zu einer reduzierten Klebkraft gegenüber Zahnschmelz und Dentin und Biegefestigkeit führt, was durch eine nicht ausreichende Aushärtung resultiert und das Weglassen der Komponente (c)-(3) Photopolymerisation Initiator zu einer reduzierten Klebkraft gegenüber Dentin und einer Biegefestigkeit führt.

Beispiel 6: Einfluss der Harzzement-Formulierung auf die Harzzement-Eigenschaften (2)

(1) Herstellung des Harzzements

[0173] Basierend auf einer Formulierung, die in Tabelle 15 angegeben wird, werden die Zwei-Pasten-Typ Harzzemente 16 bis 20 bestehend aus einer Paste A und einer Paste B hergestellt. In diesem Beispiel ist jeweils die Summe anderer Komponenten als die Komponente (d) des Haltbarkeits-Stabilisators in der Paste A und der Paste B auf 50 Gew-% festgesetzt und ein üblicher Anteil der Komponente (d) wurde zu den entsprechenden Pasten hinzugefügt. Zusätzlich war die Formulierung der Paste B gebräuchlich für die entsprechenden Harzzemente.

[Tabelle 15]

Formulierung der Harzzemente (Gewichtsteile)

Paste	Inhaltsstoff		Harzzement				
			16	17	18	19	20
A	(a)	Bis-GMA	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
		3G	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(b)	FASG Füllstoff	32.7	32.6	32.3	31.8	30.8
	(b')	R-974	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55
	(c)-(2)	TMBA·Na	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
	(c)-(4)	DEPT	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	(d)	BHT	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
B	(a)	UDMA	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2
		3G	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(b)	FASG Füllstoff	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1
	(b')	R-711	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(c)-(1)	BPO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(c)-(3)	CQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(d)	BHT	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

(2) Bestimmung der Harzzement-Eigenschaften

[Klebkraft]

[0174] Mit dem Primer 1 Oberflächen-behandelte Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) wurden zur Bestimmung der Klebkraft der Harzzemente 16 bis 20 verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 16 angegeben.

[Biegefestigkeit]

[0175] Die Biegefestigkeit der Harzzemente 16 bis 20 wurde bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 16 angegeben.

[Aushärtzeit]

[0176] Die Aushärtzeiten der Harzzemente 16 bis 20 wurden bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 16 angegeben.

[Verarbeitungszeit]

[0177] Mit dem Primer 1 Oberflächen-behandelte Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) wurden zur Bestimmung der Verarbeitbarkeitsdauer der Harzzemente 16 bis 20 verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 16 aufgeführt.

[Tabelle 16]

Bestimmung der Eigenschaften des Harzzements

Bestimmte Eigenschaft	Harzzement					
	16	17	18	19	20	
Mittlere (SD) Klebkraft (MPa)	Zahn-schmelz	15.30 (3.67)	14.55 (1.72)	16.29 (4.87)	13.71 (1.50)	14.52 (4.58)
	Dentin	10.84 (1.98)	10.64 (3.90)	9.54 (0.87)	12.01 (2.11)	10.08 (1.02)
Mittlere (SD) Biegefestigkeit (MPa)		102.07 (15.11)	112.50 (8.11)	108.62 (9.15)	105.17 (8.89)	112.07 (5.50)
Aushärtzeit (Sekunden)		229	224	208	217	198
Verarbeitbarkeitsdauer (Sekunden)		22	22	25	22	34

[0178] Durch Vergleich der Harzzemente 16 bis 20 konnte festgestellt werden, dass alle Harzzemente eine gute Klebkraft, Biegefestigkeit, Aushärtzeit und Verarbeitbarkeit aufweisen. Hierdurch konnte bestätigt werden, dass der günstigste Anteil der Komponente (c)-(2) Salz der Barbitursäure 0,1 bis 2,0 Gewichtsteile ist.

Beispiel 7: Einfluss der Harzzement-Formulierung auf die Harzzement-Eigenschaften (3)

(1) Herstellung des Harzzements

[0179] Basierend auf den Formulierungen, die in Tabelle 17 angegeben werden, werden die Zwei-Pasten-Typ Harzzemente 21 bis 25 bestehend aus einer Paste A und einer Paste B hergestellt. In diesem Beispiel ist die Summe der Komponenten außer der Komponente (d) Lebensdauer-Stabilisator in der Paste A und der Paste B auf 50 Gew.-% festgesetzt und der entsprechende Anteil der Komponente (d) wurde zu den entsprechenden Pasten gegeben. Zusätzlich ist die Formulierung der Paste B üblich für die entsprechenden Harzzemente.

[Tabelle 17]

Formulierung des Harzzements (Gewichtsteile)

Paste	Inhaltsstoff		Harzzement				
			21	22	23	24	25
A	(a)	UDMA	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
		3G	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(b)	FASG Füllstoff	32.7	32.6	32.3	31.8	30.8
	(b')	R-974	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(c)-(2)	BBA·Ca	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	(c)-(4)	DEPT	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
(d)	BHT	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
B	(a)	Bis-GMA	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2
		3G	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(b)	FASG Füllstoff	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1
	(b')	R-711	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(c)-(1)	BPO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(c)-(3)	CQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(d)	BHT	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

(2) Bestimmung der Harzzement-Eigenschaften

[Klebkraft]

[0180] Mit dem Primer 1 Oberflächen-behandelte Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) wurden zur Bestimmung der Klebkraft der Harzzemente 21 bis 25 verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 18 angegeben.

[Biegefestigkeit]

[0181] Die Biegefestigkeit der Harzzemente 21 bis 25 wurde bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 18 angegeben.

[Aushärtdauer]

[0182] Die Aushärtdauer für die Harzzemente 21 bis 25 wurde bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 18 angegeben.

[Verarbeitungsdauer]

[0183] Mit dem Primer 1 Oberflächen-behandelte Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) wurden zur Bestimmung der Verarbeitbarkeitsdauer der Harzzemente 21 bis 25 verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 18 angegeben.

[Tabelle 18]

Bestimmung der Eigenschaften des Harzzements

Bestimmte Eigenschaft	Harzzement					
	21	22	23	24	25	
Mittlere (SD) Klebkraft (MPa)	Zahn-schmelz	13.30 (2.38)	14.55 (3.53)	18.74 (1.87)	15.77 (3.78)	---
	Dentin	12.04 (3.27)	13.68 (3.68)	12.93 (1.01)	9.22 (2.22)	---
Mittlere (SD) Biegefestigkeit (MPa)		108.87 (9.21)	112.65 (10.08)	114.08 (10.96)	---	---
Aushärtzeit (Sekunden)		326	234	181	108	---
Verarbeitungsdauer (Sekunden)		22	22	20	18	---

[0184] Hinweis: Das Symbol "---" gibt an, dass die entsprechenden Werte nicht bestimmt werden konnten.

[Verarbeitungsdauer]

[0185] Durch Vergleich der Harzzemente 21 bis 25 konnte gefunden werden, dass eine Anhebung des Anteils der Komponente (c)-(4) Amin zu einer verkürzten Aushärtdauer führt und dass weder die Verarbeitbarkeitszeit die Klebkraft noch die Biegefestigkeit in ausreichendem Maße erzielt wurde.

[0186] Zusätzlich konnte die Biegefestigkeit des Harzzementes 24 aufgrund seiner kurzen Aushärtdauer nicht bestimmt werden. Die Klebkraft, Biegefestigkeit, Aushärtdauer und Verarbeitungszeit des Harzzementes 25 konnte aufgrund seiner kurzen Aushärtzeit und Verarbeitungsdauer nicht bestimmt werden.

[0187] Hierdurch wurde bestätigt, dass der günstigste Bereich für die Komponente (c)-(4) Amin 0,1 bis 0,5 Gewichtsteile ist.

Beispiel 8: Einfluss der Harzzement-Formulierung auf die Harzzement-Eigenschaften (4)

(1) Herstellung des Harzzements

[0188] Basierend auf den Formulierungen, die in Tabelle 19 angegeben werden, werden die Zwei-Pasten-Typ Harzzemente 26 bis 30 bestehend aus einer Paste A und einer Paste B hergestellt. In diesem Beispiel ist jeweils die Summe der Komponenten mit Ausnahme der Komponente (d) Lebensdauer-Stabilisator in der Paste A und der Paste B auf 50 Gewichtsteile festgesetzt und ein angemessener Anteil der Komponente (d) wurde zu den entsprechenden Pasten gegeben. Zusätzlich war die Formulierung der Paste A üblich für die entsprechenden Harzzemente.

[Tabelle 19]

Formulierung des Harzzements (Gewichtsteile)

Paste	Inhaltsstoff		Harzzement				
			26	27	28	29	30
A	(a)	UDMA	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
		3G	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(b)	FASG Füllstoff	32.7	32.7	32.7	32.7	32.7
	(b')	R-974	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(c)-(2)	TMBA·Na	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	(c)-(4)	DEPT	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(d)	BHT	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
B	(a)	Bis-GMA	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2
		3G	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	(b)	FASG Füllstoff	33.1	33.0	32.7	32.5	32.2
	(b')	R-974	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	(c)-(1)	BPO	0.1	0.2	0.5	0.7	1.0
	(c)-(3)	CQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(d)	BHT	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05

(2) Bestimmung der Harzzement-Eigenschaften

[Klebkraft]

[0189] Mit dem Primer 1 Oberflächen-behandelte Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) wurden zur Bestimmung der Klebkraft der Harzzemente 26 bis 30 verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 20 angegeben.

[Biegefestigkeit]

[0190] Die Biegekraft für die Harzzemente 26 bis 30 wurde bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 20 angegeben.

[Aushärtduer]

[0191] Die Aushärtduer der Harzzemente 26 bis 30 wurde bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 20 angegeben.

[Verarbeitbarkeitsdauer]

[0192] Mit dem Primer 1 Oberflächen-behandelte Zahntestkörper (Zahnschmelz und Dentin) wurden zur Bestimmung der Verarbeitbarkeitsdauer der Harzzemente 26 bis 30 verwendet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 20 angegeben.

[Tabelle 20]

Bestimmung der Eigenschaften des Harzzements

Bestimmte Eigenschaft	Harzzement					
	26	27	28	29	30	
Mittlere (SD) Klebkraft (MPa)	Zahn-schmelz	16.01 (4.25)	18.52 (3.81)	18.26 (2.36)	19.59 (3.01)	19.59 (3.01)
	Dentin	10.27 (3.45)	10.03 (1.27)	14.30 (2.01)	13.45 (2.70)	16.04 (4.53)
Mittlere (SD) Biegefestigkeit (MPa)		114.23 (9.68)	109.56 (8.89)	112.23 (9.51)	111.42 (9.09)	...
Aushärtzeit (Sekunden)		375	204	224	105	72
Verarbeitbarkeitsdauer (Sekunden)		25	22	22	17	10

Hinweis: Das Symbol "..." gibt an, dass die entsprechenden Werte nicht bestimmt werden konnten.

[0193] Durch Vergleich der Harzzemente 26 bis 30 konnte gefunden werden, dass eine Anhebung des Anteils der Komponente (c)-(1) organisches Peroxid zu einer ausreichenden Klebkraft führt, dass aber die Aushärt-dauer und die Verarbeitbarkeitsdauer verkürzt werden.

[0194] Hierdurch wurde bestätigt, dass der günstigste Anteil für die Komponente (c)-(1) organisches Peroxid 0,1–0,5 Gewichtsteile ist.

Patentansprüche

1. Dental-Klebstoff-Satz enthaltend ein dentales Zwei-Pasten-Komposit-Harzzement und einen Dentalprimer,

wobei das dentale Zwei-Pasten-Komposit-Harzzement enthält:

20,0 bis 45,0 Gewichtsteile eines radikalisch polymerisierbaren Monomers als Komponente (a);

50,0 bis 80,0 Gewichtsteile eines Fluoroaluminiumsilikat-Glas Füllstoffs als Komponente (b);

0,1 bis 0,5 Gewichtsteile eines organischen Peroxids als Komponente (c)-(1);

0,1 bis 2,0 Gewichtsteile eines Alkalimetallsalzes oder eines Erdalkalimetallsalzes der Barbitursäure als Komponente (c)-(2);

0,05 bis 1,0 Gewichtsteile eines Photopolymerisationsinitiators als Komponente (c)-(3),

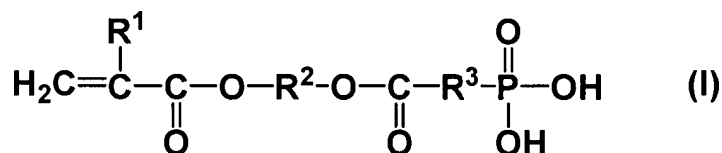
0,1 bis 0,5 Gewichtsteile eines aromatischen sekundären oder tertiären Amins als Komponente (c)-(4); und

0,02 bis 0,2 Gewichtsteile eines Haltbarkeits-Stabilisators als Komponente (d), und frei von Wasser ist, wobei die Summe der jeweiligen Komponenten 100 Gewichtsteile nicht übersteigt und

wobei der Dentalprimer enthält:

20,0 bis 60,0 Gewichtsteile Wasser als Komponente (e),

2,0 bis 10,0 Gewichtsteile eines polymerisierbaren Monomers dargestellt durch die allgemeine Formel (I) als Komponente (f):



wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R^2 eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 5 bis 10 ist, R^3 eine Alkylengruppe mit einer Kohlenstoffanzahl von 1 bis 6 ist;
5,0 bis 25,0 Gewichtsteile eines polymerisierbaren Monomers enthaltend eine dibasische Carboxylsäuregruppe oder ein Säureanhydrid als Komponente (g);
1,0 bis 5,0 Gewichtsteile Barbitursäure als Komponente (h); und
1,0 bis 5,0 Gewichtsteile eines Amins als Komponente (i), wobei die Summe der jeweiligen Komponenten 100 Gewichtsteile nicht übersteigt, wobei der Dentalprimer ein Zwei-Flüssigkeiten-Typ ist.

2. Dental-Klebstoff-Satz gemäß Anspruch 1, wobei der Dentalprimer weiterhin 50,0 oder weniger Gewichtsteile einer polymerisierbaren Verbindung enthaltend eine Hydroxylgruppe als Komponente (j) enthält.

3. Dental-Klebstoff-Satz gemäß Anspruch 1, wobei der Dentalprimer weiterhin 50 oder weniger Gewichtsteile eines organischen Lösungsmittels als Komponente (k) enthält.

Es folgen keine Zeichnungen