



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 393 217 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 264/88

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **A61K 6/083**  
C08F 2/50

(22) Anmeldetag: 8. 2.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1991

(45) Ausgabetag: 10. 9.1991

(30) Priorität:

6. 2.1987 GB 8702716 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A2 189903 US-PS3047408

(73) Patentinhaber:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC  
SW1P 3JF LONDON (GB).

(54) ZAHNZEMENTMASSE

(57) Zahnzementmasse, die eine äthylenisch polymerisierbare Verbindung mit einer Salicylatgruppe mit mindestens einer Acrylat-, Alkacrylat-, Acrylamid- oder Alkacrylamidgruppe, Calciumhydroxid oder einen geeigneten Vorläufer von Calciumhydroxid und ein lichtempfindliches Initiatorsystem enthält.

AT 393 217 B

Die Erfindung betrifft eine Zahnzementmasse.

Wie bekannt, befindet sich im Inneren eines gesunden Zahnes die Pulpa. Oftmals ist die Pulpa freigelegt oder nahezu freigelegt, wenn der Zahn eine Cavität hat oder operativer Behandlung bedarf. Es ist bekannt, daß die Zahnpulpa besonders wärme- und druckempfindlich ist, da sie mit den Zahnnervenenden in Verbindung steht. Daher ist es üblich, während des Füllens von Cavitäten oder bei anderen zahnärztlichen Eingriffen die Pulpa zu schützen. Im allgemeinen kann dies beispielsweise durch das Füllen des Bodens der Cavität mit zementähnlichem Material erzielt werden. Für gewöhnlich bestehen die Materialien der Unterfüllung im wesentlichen aus zwei Komponenten, von welchen die eine Calciumhydroxid (oder ein Vorläufer von Calciumhydroxid wie etwa Calciumoxid) und die andere Komponente zum überwiegenden Teil ein Salicylat enthält.

Es wird im allgemeinen angenommen, daß das Abbinden der zementähnlichen Unterfüllung durch die Chelatbildung der Calciumionen in Form einer Ionengitterstruktur mit dem Salicylat erfolgt. Da die Masse wasserlöslich ist, erfolgt ein Herauslösen von Calcium- und Hydroxidionen, das wohlbekannte vorteilhafte Eigenschaften hat. Die Hydroxidionen helfen beim Aufbau eines alkalischen Milieus, woraus ein wirksames Abtöten von Bakterien resultiert. Die Calciumionen können der Wiederherstellung des Zahnes durch Einleiten eines Remineralisationsprozesses dienen.

In der US-PS 3 047 408 ist eine Zahnzementmasse beschrieben, in welcher ein stöchiometrischer Überschuß von Calciumhydroxid in einer ersten Paste mit einer zweiten Paste vermischt wird, welche einen Ester von Polyalkohol und Salicylsäure oder deren Ester enthält. Die Komponenten sollen unter Bildung einer festen und permeablen Masse aus Calciumphenolat mit darin verteiltem Calciumhydroxid reagieren.

Obwohl sich die oben beschriebenen Typen von zementähnlichen Zweikomponenten-Systemen für den Schutz der Zahnpulpa als zweckmäßig erwiesen, haben derartige Systeme spezielle Mängel. Beispielsweise weist der Zement eine relativ lange Abbindezeit auf. Ein Benutzer muß die beiden Komponenten mischen (ein derartiges Mischen kann mangelhaft sein), die Mischung an der gewünschten Stelle aufbringen und warten, bis die Abbindezeit eintritt. Es muß erwähnt werden, daß bei derartigen Präparaten keine Möglichkeit besteht, den Abbindezeitpunkt zu bestimmen, weil die Zementbildungsreaktion beginnt, sobald die Komponenten vermischt sind. Der Anwender verliert die Kontrolle über die Abbindezeit des Zements und muß somit ohne Unterbrechung arbeiten.

Außerdem sind die mechanischen Eigenschaften des Zements mit Ionengitterstruktur ziemlich schlecht. Im Hinblick auf den Druck, welchen der Anwender bei den Behandlungen oder beim Einbringen einer Füllung auf den Zahn ausübt, braucht eine Zementfüllung im wesentlichen hohe Festigkeit.

Aufgrund des ionischen Charakters der Struktur sind die Massen ziemlich wasserlöslich. Dies kann mit der Zeit zu einer Beschädigung der Zementunterfüllung führen.

Obwohl bekannt ist, daß Zement mit Ionengitterstruktur eine gute Verbindung mit dem Zahn eingeht, bildet er keine starke Bindung mit herkömmlichen Füllmaterialien wie Amalgam oder Mischungen und kann sich lockern.

Die Beimengung von Aluminiumoxid, wie in den GB-A 2 173 184 und 2 173 207 beschrieben, kann die mechanische Festigkeit des Zements verbessern, die jedoch aufgrund der Art des Ionengitters begrenzt ist.

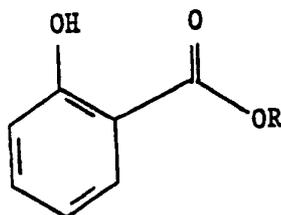
Eine im sichtbaren Licht aushärtende Unterfüllungsmasse weist einige Vorteile gegenüber den oben beschriebenen ausgehärteten Calciumhydroxid-Zementen auf. Beispielsweise hat der Anwender größere Kontrolle über die Abbindung der Masse, weil die Abbindezeit nur durch sichtbares Licht ausgelöst wird. Typischerweise arbeitet die Lichtquelle im sichtbaren Wellenlängenbereich von etwa 400 bis 600 nm. Wellenlängen im ultravioletten Bereich werden ebenso eingesetzt. Solche Massen enthalten im allgemeinen eine (Meth)acrylatgruppe. Es ist bekannt, daß in Anwesenheit eines lichtempfindlichen Katalysators (Meth)acrylat-Gruppen derart polymerisieren können, daß sie infolge der Bildung kovalenter Bindungen ein Polymer mit größerer Festigkeit bilden.

In der EP-A 189903 ist eine lichtaushärtende, polymerisierbare Masse mit niedriger Toxizität zur Verwendung in direktem Kontakt mit lebendem Pulpagewebe, z. B. Knochen und Dentin, beschrieben. Die Masse enthält mindestens ein polymerisierbares Monomer, welches eher mittels eines auf freien Radikalen beruhenden Mechanismus als durch Chelatbildung oder Verseifung polymerisiert. Die Masse kann Calciumhydroxid enthalten, seine Anwesenheit ist jedoch kein wesentliches Merkmal. Ein Produkt, welches in den Bereich der genannten EP-A fällt, ist unter der Bezeichnung „Prisma VLC“ auf dem Markt und soll eine lichtaushärtende Unterfüllungsmasse sein. Jedoch scheint es in diesem Material keine Möglichkeit einer echten „Zement“-bildungsreaktion zu geben. Das ausgehärtete Material scheint lediglich ein methacrylatfunktionalisiertes Harz mit Calciumhydroxid als Füllstoff zu sein. Das anwesende Calciumhydroxid wird nur als Füllstoff verwendet und nimmt an der Zementbildungsreaktion nicht teil. Das in der „Prisma VLC“ Masse verwendete Harz wird für ein Trimethylhexanmethylenendiisocyanat mit einer Hydroxypropylmethacrylatgruppe gehalten.

Die durch die lichtaushärtende Masse erzielten Vorteile werden durch mehrere Nachteile wieder zunichte gemacht. Beispielsweise kann die verminderte Löslichkeit der Masse, welche ein Auslaugen von Calciumionen aus der Masse begrenzt, eine Verringerung antibakterieller und remineralisierender Eigenschaften des Zements bewirken. Wegen des verhältnismäßig raschen Aushärtens der Unterfüllungsmasse und des sich bei kovalenten Bindungen entwickelnden höheren Energieniveaus ist die durch die Reaktion entstandene Wärmemenge viel größer als jene



Beispiele geeigneter Salicylate umfassen jede Verbindung mit der Struktur



worin R Wasserstoff oder ein C<sub>1-8</sub>-Alkyl, vorzugsweise ein C<sub>1-4</sub>-Alkyl ist. Insbesondere ist R Methyl.

15 Der Katalysator für die Reaktion kann vorzugsweise aus metallorganischen Verbindungen, z. B. Tetrabutyltitanat oder Dibutylzinn-dilaurat, oder Aminen z. B. Di-n-butylamin, oder irgendeinem anderen geeigneten Katalysator ausgewählt sein, jedoch werden Alkalimetall- oder Erdalkalimetallalkoxide, wie beispielsweise Natriummethoxid, besonders bevorzugt. Diese bevorzugten Katalysatoren scheinen im Zusammenhang mit verminderter Farbe bei der Reaktion zu stehen.

20 Die Salicylatgruppe reagiert mit den Hydroxygruppen des Polyalkohols unter Bildung einer Mischung von Polyalkohol- und Salicylatverbindungen. Vorzugsweise findet die Reaktion oberhalb etwa 130 °C unter atmosphärischem Druck statt. Die Anzahl der an den Alkohol gebundenen Salicylatgruppen hängt vom Verhältnis der verwendeten Ausgangskomponenten und von der Anzahl der Hydroxygruppen im Polyalkohol ab.

25 In der zweiten Stufe wird das Acrylosalicylat durch Reaktion des in der ersten Stufe erzeugten Hydroxyalkylsalicylatprodukts mit einer (Alk)acrylsäure, einem Derivat davon, vorzugsweise einem Halogenid, vorzugsweise in Lösung unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels, beispielsweise Methylenechlorid, hergestellt. Das (Alk)acryloylhalogenid kann ein C<sub>1-4</sub>-Alkacryloylhalogenid, vorzugsweise Methacryloylchlorid, sein. Ebenfalls bevorzugt läuft die Reaktion in Anwesenheit eines geeigneten Säureakzeptors, vorzugsweise eines Amins, z. B. Pyridin, ab.

30 Die molare Menge des bei der Reaktion der zweiten Stufe verwendeten (Alk)acryloylhalogenids hängt von dem in der Reaktion der ersten Stufe verwendeten molaren Verhältnis zwischen Polyalkohol und Salicylat ab. Die eingesetzte Menge an (Alk)acryloylhalogenid ist jene Menge, die ausreicht, um mit den restlichen Alkohol-Hydroxygruppen im Hydroxyalkylsalicylat zu reagieren. Die Anzahl der daher im Acrylosalicylat gebildeten (Alk)acrylatgruppen hängt vom Verhältnis des verwendeten Hydroxyalkylsalicylats zum Alkacryloylhalogenid ab, da das Methacryloylhalogenid mit den restlichen Hydroxygruppen des Alkohols reagiert. Durch Kontrolle des Verhältnisses der einzelnen Reaktionsteilnehmer kann die Beschaffenheit des Zements an die jeweiligen Erfordernisse angepaßt werden. Je höher das Verhältnis der (Alk)acrylatgruppen zu den Salicylatgruppen ist, umso schneller verläuft die Lichtaushärtung und umso größer ist die Festigkeit.

40 Als weitere Komponente enthält die erfindungsgemäße Zahnzementmasse Calciumhydroxid oder einen geeigneten Vorläufer von Calciumhydroxid. Da das Calciumhydroxid im allgemeinen als feines Pulver zugesetzt wird, wird vorzugsweise ein flüssiger Weichmacher eingearbeitet. Einige Beispiele bevorzugter Arten von Weichmachern sind Äthyl-p-toluolsulfonamid, Dialkylphthalat oder irgendein anderer Weichmacher. Diese Weichmacher können auch ein weiteres (Meth)acrylat oder (Dimeth)acrylat sein, welches auch als ein zusätzliches Monomer dient.

45 Die Zahnzementmasse enthält auch ein lichtempfindliches Initiatorsystem, welches entweder in einer oder in beiden Komponenten anwesend sein kann. Geeignete lichtempfindliche Initiatorsysteme bzw. Katalysatoren sind in der GB-PS 1 408 265, der DE-OS 2 251 041 und der EP-A 150952 beschrieben. Ein bevorzugt enthaltener lichtempfindlicher Katalysator ist Kampherchinon oder Dimethylaminoäthylmethacrylat.

Die Erfindung besteht ferner darin, daß der Zement einen zusätzlichen Füllstoff enthält, der vorzugsweise ein anorganischer Füllstoff, insbesondere Siliciumdioxid, ist.

50 Vorzugsweise ist jede der beiden Komponenten in Pastenform, damit sie einfach gemischt und bequem gelagert werden können. Acrylsalicylat ist im allgemeinen eine leichtflüssige, hellgelbe Flüssigkeit und Calciumhydroxid ist gewöhnlich in Pulverform. Die verschiedenen Füllstoffe oder Mischungen von Füllstoffen können zum Abstimmen der Viskosität oder aus anderen Gründen beigemischt werden.

55 Die Füllstoffe können beispielsweise jede Form von Siliciumdioxid, einschließlich pulverisiertes kristallisiertes Siliciumdioxid, z. B. Sand, aber auch kolloidale Formen wie ein pyrogenes, hitzebehandeltes oder gefälltes Siliciumdioxid sein. Jedes geeignete Silikatglas, z. B. Barium, anderes geeignetes Oxid oder ein Füllstoff, wie Aluminiumoxid, Titandioxid, Calciumdifluorid oder Zinkoxid, die eine gewünschte Eigenschaft wie Strahlen-

Opazität, Härte und Brechungsindex verleihen, können verwendet werden. Salze, z. B. Bariumsulfat, Calciumwolframat, Calciumphosphat, die üblicherweise in herkömmlichem Zweikomponenten-Zement verwendet werden, können ebenfalls enthalten sein. Mischungen einiger oder aller oben genannten Füllstoffe können in einer oder in beiden Komponenten des Zweikomponenten-Zements auftreten, in Abhängigkeit von der gewünschten Viskosität.

Zur Herstellung der Zahnzementmasse, in welcher der Füllstoff besonders gut am ausgehärteten Zement haftet, wird vorzugsweise der Füllstoff mit einem Kopplungsmittel behandelt, das sowohl mit dem verwendeten Füllstoff als auch mit den Komponenten des Zements reagieren kann. Das Kopplungsmittel soll die Festigkeit der Bindung zwischen Füllstoff und Zementkomponenten erhöhen.

Für die Verwendung bei Glas geeignete Kopplungsmittel sind Silane, z. B.  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltriäthoxysilan und  $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan.

Die Zahnzementmasse kann vorzugsweise auch irgendwelche geeigneten Dispergiermittel, z. B. Stearinsäure und Alkylstearate im allgemeinen, enthalten, um die Bildung einer pastenähnlichen Form zu unterstützen.

Geeignete flüssige (Meth)acrylate oder (Dimeth)acrylate können ebenfalls als copolymerisierbare äthylenisch ungesättigte Monomere eingearbeitet werden. Andere geeignete Monomere, deren Polymere wasserunlöslich sein sollen, umfassen Vinylmonomere, z. B. Vinylester wie n-Hexyl-, Cyclohexyl- und Tetrahydrofurfurylacrylate und -methacrylate. Die Monomeren sollen nicht toxisch sein. Ebenso umfaßt sind geeignete polyfunktionelle Vinylmonomere, d. h. Monomere, die zwei oder mehr Vinylgruppen enthalten. Geeignete Monomere sind z. B. Glykoldimethacrylate, Diallylphthalat und Trialkylcyanurat.

Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die angeschlossenen Beispiele erläutert.

#### BEISPIEL 1:

##### Herstellung von Hydroxyalkylsalicylat (Glycerinsalicylat)

Ein 500 ml Rundkolben wurde mit Glycerin (46,0 g; 0,5 mol), Methylsalicylat (119,7 g, 0,788 mol) und Natriummethoxid (0,82 g, 0,015 mol) gefüllt. Das Molverhältnis von Methylsalicylat zu Glycerin war 1,58:1. Der Kolben war mit einem Rührer, einem Thermometer und einem mit einem Destillierkolben und einem Destillierkondensator geschalteten Rückflußkühler ausgestattet. Wasser mit 70 °C wurde durch den Rückflußkühler und kaltes Wasser wurde durch den Destillationskühler gepumpt. Der Kolbeninhalt wurde gerührt, und die Temperatur auf etwa 210 °C gesteigert. Methanol destillierte über; der Reaktionsfortschritt wurde durch Beobachten des Methylsalicylatspiegels mit Hilfe von Gaschromatographie verfolgt. Nach Abfallen des Spiegels auf 17 % wurde der Kolben abkühlen gelassen.

##### Herstellung von Acrylsalicylat (Methacryl-glycerin-salicylat)

Ein Teil (123,5 g) des obigen Reaktionsproduktes wird zusammen mit Pyridin (57,8 g; 0,73 mol) und trockenem Methylenchlorid (250 ml) in einen Rundkolben eingewogen. Die Lösung wurde zum Rückfluß gebracht, und es wurde Methacryloylchlorid (72,4 g; 0,69 mol) in trockenem Methylenchlorid (150 ml) während 45 min beigemischt.

Der Inhalt des Kolbens wurde weitere 2 Stunden gerührt und anschließend über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde in einem Scheidetrichter gefiltert und dreimal mit dem gleichen Volumen destillierten Wassers gewaschen. Die Methylenchloridschicht wurde sodann in ein Becherglas laufen gelassen, ein gleiches Volumen destilliertes Wasser wurde zugesetzt, die Lösung wurde kräftig gerührt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die Methylenchloridschicht wurde abgetrennt, 0,1 g „Topanol“ 0 wurde zugesetzt, und die Methylenchloridschicht wurde auf einem Drehverdampfer beseitigt.

Ausbeute 130 g.

Methylsalicylatgehalt 14 % (Gasphasenchromatographie)

„Topanol“ - Marke der Imperial Chemical Industries PLC, London, England.

#### A. Lichtaushärtung

Eine Probe des obigen Methacryl-glycerinsalicylats wurde mit 0,75 % (Gew./Gew.) Kampferchinon und 0,5 % (Gew./Gew.) Dimethylaminoäthylmethacrylat gemischt.

Die Verfestigungszeit bei Bestrahlung mit einer 1000 Wm<sup>-2</sup>-Lampe und einer Wellenlänge im wesentlichen zwischen 440-490 nm wurde mit 60 Sekunden gemessen unter Verwendung eines Oszillations-Rheometers. Eine derartige Untersuchung wurde unter Verwendung des in British Standard 5199.1975, Absatz 6.4 beschriebenen Verfahrens durchgeführt. Es wurden Vorkehrungen getroffen, damit sichtbares Licht auf die Mischung gerichtet werden konnte.

B. Zementaushärtung

Ein Teil der obigen lichtausgehärteten Mischung (A) wurde von Hand mit einer Komponente gleichen Gewichts, umfassend 50 % Calciumhydroxid und 50 % Triäthylenglykoldimethacrylat, vermischt. Die Verfestigungszeit, gemessen mit dem Oszillations-Rheometer, war 4 min ohne Bestrahlung.

C. Oberflächenhärte des ausgehärteten Materials

Eine Probe der Mischung der beiden in (B) beschriebenen Komponenten wurde zwischen zwei einen Abstand von 1 mm aufweisende Glasplatten gegeben. Die Probe wurde 1 min mit einer Lampe mit  $1000 \text{ Wm}^{-2}$  und einer Wellenlänge des Lichts von im wesentlichen zwischen 440 und 490 nm bei 2 mm dicken Proben gemessen. Die Probe wurde dann 1 Woche unter Umgebungsbedingungen altern gelassen. Die Oberflächenhärte des Zements wurde unter Verwendung eines Zwick 3212 Härtesters mit 14 VHN bestimmt (VHN: Vickershärtezahl).

D. Vergleich mit herkömmlichen Zweikomponenten-Zementen

Aushärtezeiten und Oberflächenhärtemessungen wurden an drei im Handel erhältlichen Produkten wie oben beschrieben durchgeführt:

Zement-Aushärtezeit:	Dycal (L D Caulk)	3 min
	Life regular (Kerr-Sybron)	9 min
	Life fast set (Kerr-Sybron)	3 min

Aushärtezeit durch Licht:	Prisma VLC Dycal	2 min
---------------------------	------------------	-------

Oberflächenhärte:	Dycal	6,5 VHN
	Life regular	10,5 VHN
	Life fast set	10,0 VHN

BEISPIEL 2:

Triäthanolaminsalicylat wurde nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Glycerinsalicylat hergestellt, jedoch waren die Reaktionsteilnehmer Triäthanolamin (32,9 g; 0,22 mol), Methylsalicylat (67,1 g; 0,44 mol) und Natriummethoxid (0,82 g; 0,015 mol). Der endgültige Methylsalicylat Spiegel war 20,0 %.

Methacryltriäthanolaminsalicylat (MTS) wurde nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Methacrylglycerinsalicylat hergestellt, jedoch waren die Reaktionsteilnehmer Triäthanolaminsalicylat (wie oben) (69 g), Pyridin (32 g; 0,41 mol), gelöst in trockenem Methylenchlorid (140 ml). Hiezu wurde Methacryloylchlorid (40,6 g; 0,39 mol) in trockenem Methylenchlorid (84 ml) beigemischt. Das Produkt wurde wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet.

Unter Verwendung des gleichen Katalysatorsystems und Verfahrens wie in Beispiel 1 beschrieben, betrug die Verfestigungszeit 212 Sekunden. Die Zementaushärtezeit einer Mischung der gleichen Menge des oben genannten MTS mit „Dycal“ betrug 940 sek. Die Oberflächenhärte des aus dieser Mischung ausgehärteten Materials, welche nach dem Verfahren in Teil C des Beispiels 1 bestimmt wurde, betrug 14,9 VHN.

BEISPIEL 3:

Trimethyloläthansalicylat wurde nach dem im Beispiel 1 zur Herstellung von Glycerinsalicylat beschriebenen Verfahren hergestellt, jedoch waren die Reaktionsteilnehmer Trimethyloläthan (60,1 g; 0,5 mol); Methylsalicylat (119,7 g; 0,788 mol); Natriummethoxid (0,82 g; 0,015 mol). Der endgültige Methylsalicylat Spiegel betrug 10,0 %.

Methacryltrimethyloläthansalicylat (MES) wurde nach dem in Beispiel 1 zur Herstellung von Methacrylglycerinsalicylat beschriebenen Verfahren hergestellt, jedoch waren die Reaktionsteilnehmer Triäthanolaminsalicylat (wie oben) (138 g), Pyridin (58 g; 0,73 mol), gelöst in trockenem Methylenchlorid (250 ml). Hiezu wurde Methacryloylchlorid (72,4 g; 0,69 mol) in trockenem Methylenchlorid (150 ml) beigemischt. Das Produkt wurde wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet.

Unter Verwendung des gleichen Katalysatorsystems und des Verfahrens nach Beispiel 1 betrug die Verfestigungszeit 75 Sekunden. Die Zementaushärtezeit einer Mischung gleicher Menge von obigem MES mit „Dycal“ betrug 405 Sekunden; die Oberflächenhärte des ausgehärteten Materials aus jener Mischung wie nach dem in Punkt C des Beispiels 1 genannten Verfahren bestimmt, betrug 19,0 VHN.

BEISPIEL 4:

Pentaerythritolsalicylat wurde nach dem zur Herstellung von Glycerinsalicylat im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt, jedoch waren die Reaktionskomponenten Pentaerythritol (34,04 g; 0,25 mol), Methylsalicylat

(86,72 g; 0,57 mol) und Natriummethoxid (0,41 g; 0,0075 mol). Der endgültige Methylsalicylatspiegel betrug 12,5 %.

Methacrylpentaerythritolsalicylat (MPS) wurde nach dem in Beispiel 1 zur Herstellung von Methacrylglycerinsalicylat beschriebenen Verfahren hergestellt, jedoch waren die Reaktionsteilnehmer Triäthanolaminsalicylat (wie oben) (47 g), Pyridin (22 g; 0,28 mol), gelöst in trockenem Methylenchlorid (95 ml). Hiezu wurde Methacryloylchlorid (26,15 g; 0,25 mol) in trockenem Methylenchlorid (90 ml) beigemischt. Das Produkt wurde wie in Beispiel 1 beschrieben weiterverarbeitet.

Unter Verwendung des gleichen Katalysatorsystems und nach dem Verfahren des Beispiels 1 betrug die Verfestigungszeit 270 Sekunden. Die Zementaushärtezeit einer Mischung der gleichen Menge des obigen MPS mit „Dycal“ betrug 90 Sekunden; die Oberflächenhärte des aus dieser Mischung ausgehärteten Materials, bestimmt nach dem im Beispiel 1, Teil C, genannten Verfahren betrug 22,3 VHN.

#### BEISPIEL 5:

Ein geeignetes Präparat zur klinischen Beurteilung wurde wie folgt hergestellt:

##### Komponente A

Methacrylglycerinsalicylat (Beispiel 1)	50	g
Bariumsulfat	35	g
„Aerosil“ OX 50 (Degussa)	15	g

##### Komponente B

Vinylurethanharz (a)	22,5	g
Triäthylenglykoldimethacrylat	22,5	g
Calciumhydroxid	22	g
Bariumsulfat	25	g
„Aerosil“ OX 50	5	g
Kampferchinon	0,38	g
Dimethylaminoäthylmethacrylat	0,23	g

(a) wie im Beispiel 1 des EP-A 53442 hergestellt

Beide Komponenten wurden durch Mischen in einer Doppelwalzenmühle bis zum Eintreten von Homogenität gemischt. Zur Beurteilung im Laboratorium wurden Mengen gleichen Gewichts der beiden Komponenten händisch gemischt. Die Zementaushärtezeit betrug 210 Sekunden. Jederzeit bis zu drei Minuten konnte die Masse durch sichtbares Licht ausgehärtet werden. Die Lichtaushärtezeit betrug 30 Sekunden, bei beiden Aushärtezeiten wurde das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren verwendet.

Ausgehärtetes Material hatte einen Biegemodul von 5,52 GPa, eine Biegefestigkeit von 49,7 MPa und eine Oberflächenhärte von 20 VHN.

#### BEISPIEL 6:

Eine Probe der in Beispiel 5 erhaltenen Mischung wurde ebenfalls klinisch beurteilt.

Es wurde festgestellt, daß unmittelbar beim Mischen der beiden Komponenten die Mischung in eine Zahncavität floß, da die Viskosität niedrig war. Bei Verwendung als Unterfüllung haftete die Mischung rasch am Dentin, sogar unter schwach feuchten Bedingungen, im Gegensatz zu herkömmlichen Zweikomponentenmaterialien. Nach etwa 90 Sekunden wurde ein Ansteigen der Viskosität beobachtet; dies wurde als die Phase der besten Bearbeitbarkeit festgestellt, während welcher überschüssiges Material vom Zahnschmelzrand entfernt und die endgültige Form gegeben werden konnte. Nach dem Lichtaushärten mittels Bestrahlung im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm wurde das Material sehr hart mit hinreichenden Eigenschaften zur Verwendung unter Amalgam, Gold oder einer Mischung. Die Haftfähigkeit des ausgehärteten Materials war hoch, und es war sehr schwierig, überschüssigen ausgehärteten Zement zu entfernen. Die Zweistufenviskosität wird für einen Vorteil gehalten, da die niedrige ursprüngliche Viskosität das Einbringen des Materials erleichtert, wohingegen die zweite höhere Viskosität die Ausbildung des Materials für eine Unterfüllung ermöglicht.

5

**PATENTANSPRÜCHE**

10

1. Zahnzementmasse, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine äthylenisch polymerisierbare Verbindung mit einer Salicylatgruppe mit mindestens einer Acrylat-, Alkacrylat-, Acrylamid- oder Alkacrylamidgruppe (im folgenden mit Acrylsalicylat bezeichnet), Calciumhydroxid oder einen geeigneten Vorläufer von Calciumhydroxid und ein lichtempfindliches Initiatorsystem enthält.

15

2. Zementmasse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Salicylat ein Ester der Salicylsäure mit einem mehrwertigen Alkohol ist, der 2 bis 8 Hydroxylgruppen enthält.

3. Zementmasse nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der mehrwertige Alkohol ein Triol ist.

20

4. Zementmasse nach einem der Ansprüche 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis von aus Salicylsäure abgeleiteten Einheiten zu aus dem mehrwertigen Alkohol abgeleiteten Einheiten 0,1:1 bis m:1 beträgt, wobei m die Zahl der Hydroxylgruppen im Alkohol ist.

25

5. Zementmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis der (Alk)acrylylgruppen zu den Salicylatgruppen im Acrylsalicylat 0,3:1 bis 3:1 beträgt.

6. Zementmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkacrylat ein Methacrylat ist.

30

7. Zementmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Zement einen zusätzlichen Füllstoff enthält, der vorzugsweise ein anorganischer Füllstoff, insbesondere Siliciumdioxid ist.

35

40

45

50

55