



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: A 61 K 6/02

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



**PATENTSCHRIFT** A5

**632 667**

① Gesuchsnummer: 38/78

③ Inhaber:  
Espe Fabrik pharmazeutischer Präparate GmbH,  
Seefeld/Obb. (DE)

② Anmeldungsdatum: 03.01.1978

⑦ Erfinder:  
Dr. Werner Schmitt, Starnberg (DE)  
Dr. Robert Purmann, Starnberg (DE)  
Dr. Peter Jochum, Hechendorf a. Pilsensee (DE)  
Dr. Heinz-Joachim Hübner, Seefeld/Obb. (DE)

④ Patent erteilt: 29.10.1982

⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 29.10.1982

⑧ Vertreter:  
Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ **Opakes, durch UV-Licht polymerisierbares Zahnfüllmaterial.**

⑤⑦ Das Zahnfüllmaterial basiert auf Acrylsäureestern.  
Es enthält mono- und/oder polyfunktionelle Acryl-  
oder Methacrylester, UV-Initiatoren und Pigmente. Als  
Weisspigment enthält es fein verteiltes Calciumfluorid in  
einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Fül-  
lungsmischung.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Opakes, durch UV-Licht polymerisierbares Zahnfüllmaterial auf Basis von Acrylsäureestern enthaltend mono- und/oder polyfunktionelle Acryl- oder Methacrylester, UV-Initiatoren und Pigmente, dadurch gekennzeichnet, dass es als Weisspigment fein verteiltes Calciumfluorid in einer Menge von 1–20 Gew.-%, bezogen auf die Füllungsmischung, enthält.

2. Zahnfüllmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Weisspigment in einer Menge von 2–15 Gew.-% darin enthalten ist.

3. Zahnfüllmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchengrösse des Weisspigments weniger als 60  $\mu$ , vorzugsweise weniger als 10  $\mu$  beträgt.

4. Zahnfüllmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Siliciumdioxid- oder Silikat-Füllmittel darin enthalten sind.

5. Zahnfüllmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Aktivatoren darin enthalten sind.

Zahnfüllmaterialien auf Basis von ungesättigten Polyester, z. B. Acrylat oder Dimethacrylatesterverbindungen, die durch UV-Strahlen in Gegenwart bestimmter UV-Polymerisationsinitiatoren in situ schnell ausgehärtet werden können, sind seit langem bekannt. So sind in der GB-PS 569 974 photopolymerisierbare Dentalmassen für Zahnfüllungen beschrieben, die aus einem Gemisch aus Polyacrylaten und Acrylatestermonomeren bestehen und als Photoinitiator Benzoin enthalten. Durch eine Bestrahlung mittels einer UV-Lichtquelle werden diese Massen dann nach Applizierung im Munde gehärtet. Auch in der DE-OS 2 126 419 bzw. der entsprechenden US-PS 3 709 866, ebenso wie in der DE-OS 2 315 645 sind solche durch UV-Licht polymerisierbaren Dentalmassen beschrieben, die noch zusätzliche Polymerisationskatalysatoren enthalten, um die schnelle und vollständige Aushärtung zu erreichen. Durch bestimmte Aktivatoren, insbesondere aliphatische oder aromatische bzw. Gemische aliphatischer/aromatischer Phosphite kann die UV-Empfindlichkeit der polymerisierbaren Massen auf Basis von Acrylsäureestern noch gesteigert werden, wie dies in der DE-OS 2 646 416 offenbart ist.

Um eine sichere und insbesondere vollständige Polymerisation und Aushärtung der Zahnfüllungen zu erreichen, muss das durch die Bestrahlung in situ härtbare Material eine gute Durchlässigkeit für das UV-Licht besitzen, damit die Strahlen nicht nur im Oberflächenbereich, sondern auch tief in die Masse bis zu ihrer rückwärtigen Oberfläche eindringen können, um auch dort die Polymerisation in gleicher Intensität zu initiieren, wie dies an der der Strahlenquelle zugewandten Oberfläche der Füllungen der Fall ist.

Diese gute Lichtdurchlässigkeit der Zahnfüllmassen hat nun aber kosmetische Nachteile, wenn sie im Frontzahnbereich für Approximalkavitäten, deren palatinale Wand nicht mehr vorhanden ist, Verwendung finden, da dann dort diese durchscheinenden Füllungen infolge des dunklen Hintergrunds der Mundhöhle dunkel erscheinen. Eine ähnliche Problematik ergibt sich bei Füllungen dünner Schichtdicke mit nicht zahnfarbenem Hintergrund, z. B. mit durchscheinender Unterfüllung. Ersichtlich ergibt sich hier nun ein schwieriges Problem bei den durch UV-Licht härtenden Zahnfüllmassen. Wenn man nämlich aus kosmetischen Gründen für die Füllungen an diesen Stellen ein weisspigmentiertes Material, z. B. eine mit Lithopone, Titandioxid bzw. Zinkoxid gefüllte Masse verwendet, wird nur eine dünne Oberflächenschicht des Zahnfüllmaterials bei der Bestrahlung mit UV-Licht gehärtet, weil diese Pigmente nicht nur das sichtbare, sondern mehr oder weniger stark auch die

Strahlung im UV-Lichtbereich absorbieren. Infolgedessen muss man diese Füllung schichtweise aufbauen und nach jedem dünnen Schichtauftrag erneut die Härtung mit der Bestrahlung durch die UV-Quellen durchführen. Hierdurch wird aber der Zahnarzt stark belastet und die Behandlung so sehr verzögert, dass dadurch die Vorteile des UV-härtbaren Zahnfüllmaterials bei diesen Anwendungen im Frontbereich der Zähne zunichte gemacht werden. Sie konnten sich daher für diese seitlichen Zahnfüllungen im Frontbereich des Gebisses bisher nicht durchsetzen.

Es wurde nun überraschenderweise festgestellt, dass eine ausreichend tiefgreifende Härtung dann erreicht werden kann, wenn man als pigmentierenden Füllstoff für diese UV-härtbaren Dentalmassen fein zerteiltes Calciumfluorid verwendet. Vorzugsweise wird dieses Pigment erfindungsgemäss bei dem Zahnfüllmaterial für den Frontbereich in einer Menge von 1–20 Gew.-%, besonders vorzugsweise 2–15 Gew.-%, bezogen auf die Füllungsmischung, verwendet. Das Calciumfluorid ist geeignet, da es physiologisch unbedenklich ist. Die Teilchengrösse soll vorzugsweise unter 60  $\mu$  liegen; besonders geeignet ist Calciumfluorid < 10  $\mu$ . Gegebenenfalls kann auch zusätzlich zur Vermeidung von Absetzerscheinungen im Füllungsmaterial noch fein verteilte, sogenannte kolloidale Kieselsäure als Verstärkungsmittel vorhanden sein, da dieses reine Siliciumoxidmaterial bekanntlich UV-lichtdurchlässig ist, was auch mehr oder weniger für den sichtbaren Bereich gilt, wenn es fein genug und gleichmässig in der Harzmasse verteilt ist. Die Massen können ferner die üblichen Füllstoffe auf Basis von SiO<sub>2</sub> oder Silikaten enthalten.

Durch den ausgewählten und pigmentierenden erfindungsgemäss zu verwendenden Füllstoff ist das Zahnfüllmaterial ausreichend durchlässig für die UV-Strahlen, welche die Härtung in Verbindung mit den Photosensibilisatoren und gegebenenfalls vorhandenen Aktivatoren initiieren, und besitzt dennoch eine ausreichende Absorptions- bzw. Reflektionsfähigkeit für die Strahlen des sichtbaren Teils des Lichtspektrums, so dass das oben erwähnte dunkle Durchscheinen bei seiner Verwendung nicht auftritt, sondern das Zahnfüllmaterial die übliche mattweisse Färbung der Zähne besitzt.

Zum Nachweis der besonderen Wirkung des erfindungsgemässen Weisspigmentzusatzes wurden Vergleichsversuche durchgeführt. Es wurde hierbei unter Verwendung sonst identischer Bestandteile des Zahnfüllmaterials jeweils so viel Weisspigment zugegeben, dass die Polymerisationstiefe (Schichtdicke) bei einer Belichtung während 20 Sekunden mit einem Standard UV-Polymerisationsgerät (Uviolite) stets  $3,2 \pm 0,1$  mm betrug.

Diese Schichtdickenbestimmung erfolgte in der Weise, dass ein Ring mit einer lichten Weite von 5 mm und einer Dicke von 5 mm mit der zu polymerisierenden Masse beschickt wurde; zur Abdeckung der Oberflächen wurden jeweils dünne Glasplatten verwendet. Für alle Versuche wurde folgende Standardmischung verwendet:

Tabelle I

Substanz	Gew.-Teile
2,2-Bis-[p-( $\gamma$ -hydroxy-propoxy)-phenyl]-propan-dimethacrylat	100
p-Methoxy-phenol	0,02
Benzil-dimethylketal	0,5
Didecyl-phenyl-phosphit	0,5
Mikrofeine, pyrogene Kieselsäure (silanisiert)	5
Quarz (< 60 $\mu$ ) zahnfarben pigmentiert (silanisiert)	420

Die Polymerisation erfolgt mit dem UV-Gerät in der Weise, dass der Quarzstab, an dessen Ende die UV-Strahlen austreten, unmittelbar auf die obere Glasplatte senkrecht aufgesetzt wurde. Anschliessend wurde die Dicke der polymerisierten Schicht gemessen. Durch mehrere Versuche wurde dann die Menge an dem jeweiligen Pigment ermittelt, die den gleichen Wert der Polymerisationstiefe von ca. 3,2 mm unter sonst gleichen Bedingungen ergibt. Die Mengen der zu dieser Paste jeweils zugegebenen Weisspigmente sind in Spalte 2 der folgenden Tabelle II aufgeführt. Für die Transparenzmessung wurden jeweils runde Plättchen mit einem Durchmesser von 14,5 mm und einer Dicke von 0,6 mm verwendet. Zur Messung der Lichtdurchlässigkeit diente das Dr. Lange Transparenzmessgerät, mittels dessen der Anteil des durchgehenden sichtbaren Lichts bestimmt werden kann. In der Tabelle II finden sich diese Angaben in Prozent in der letzten Spalte.

Tabelle II

Weisspigment	% auf Paste	Lichtdurchlässigkeit
Lithopone	0,08	13,6%
Titanweiss R 25 (Kronos)	0,05	17,9%
Calciumfluorid (Merck)	10	3,0%
Zinkoxid G 6	0,017	29,1%
Zinkdioxid (Merck)	0,32	9,2%

Trotz der zum Teil mehr als 100fachen Menge an Pigment wird bei dem erfindungsgemässen Stoff die gewünschte Härtung erreicht. Aus der letzten Spalte der Tabelle II ist zu

ersehen, dass die Durchlässigkeit für sichtbares Licht bei Verwendung der erfindungsgemässen Substanz Calciumfluorid nur etwa  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{5}$  derjenigen beträgt, die sich mit den üblicherweise verwendeten Weisspigmenten Lithopone oder Titanweiss ergibt. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass bei den erfindungsgemässen Massen sogar bei dünnen Füllungen das oben erwähnte kosmetisch unerwünschte dunkle Durchscheinen der Mundhöhle nicht mehr beobachtet wird.

## Beispiel

Es wird ein Gemisch hergestellt, enthaltend

Substanz	Gew.-Teile
2,2-Bis-[p-( $\gamma$ -hydroxy-propoxy)-phenyl]-propan-dimethacrylat	100
p-Methoxy-phenol	0,02
Benzil-dimethylketal	0,5
Didecyl-phenyl-phosphit	0,5
Mikrofeine, pyrogene Kieselsäure (silanisiert)	5

42 g dieses Gemisches werden dann mit 189 g zahnfarben pigmentiertem Quarz ( $< 60 \mu$ ), der in üblicherweise silanisiert ist, sowie mit 11 g feinkörnigem  $\text{CaF}_2$  zu einer Zahnfüllmischung verknetet.

Durch Bestrahlen mit dem UV-Polymerisationsgerät Uviolite erhält man Polymerisate, die eine Druckfestigkeit von  $3600 \text{ kp/cm}^2$  aufweisen. Zahnfüllungen, die aus dieser Masse hergestellt werden, sind kosmetisch hervorragend; auch bei durchgehenden Füllungen im Frontzahnbereich erscheinen sie völlig zahnähnlich.