



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 06 561 T2** 2006.07.06

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 269 968 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 06 561.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 012 498.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **12.06.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.07.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **A61K 6/083** (2006.01)  
**A61K 6/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**2001195704 28.06.2001 JP**

(73) Patentinhaber:

**KURARAY CO., LTD., Okayama, JP**

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European  
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**Kawashima, Mitsunobu, Kurashiki-city,  
Okayama-pref., JP; Omura, Ikuo, Kurashiki-city,  
Okayama-pref., JP; Yamashita, Mayumi,  
Kurashiki-city, Okayama-pref., JP**

(54) Bezeichnung: **Zahnzementzusammensetzung**

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

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Zahnzementzusammensetzung. Genauer gesagt bezieht sich die Erfindung auf eine Zahnzementzusammensetzung, die nach der Härtung stabil ist und eine gute Bindung an harte Gewebe, wie Zahnschmelz und Zahnbein, sowie an Prothesen, wie Inlays, Onlays, Kronen, Kerne, Stützen und Brücken, die aus Metall, Porzellan, Keramik und Verbundharzen bestehen, aufweist und die daher bei der Rekonstruktion verfallener oder verletzter Zähne sowie beim Haften von Prothesen nützlich ist.

**[0002]** Für die Rekonstruktion verfallener oder verletzter Zähne werden häufig Amalgam, Glasionomerzement und Verbundharzfüllstoffe verwendet. Andererseits werden zum Haften von Prothesen wie Kronen, Inlays und Brücken an verfallene oder verletzte Zähne weitgehend Zinkphosphatzement, Glasionomerzement und Verbundharz zement verwendet. Auf diese Art werden verschiedene Materialien bei der Rekonstruktion verfallener oder verletzter Zähne verwendet, und eines davon ist Glasionomerzement.

**[0003]** Die Grundbestandteilkomponenten des Glasionomerzements sind Polyalkensäure, Wasser und ein Ionen-auswaschbares Glasfüllmittel. Es ist versucht worden, die Eigenschaften dieses Glasionomerzements durch Hinzufügen von einigen anderen Komponenten zu verbessern, wie zum Beispiel in den japanischen offengelegten Patenten Nr. 164807/1990, 6358/1990, 255033/1993, 26925/1996 und in den internationalen Patentveröffentlichungen Nr. 505868/1998, 506127/1998. Der verbesserte Glasionomerzement dieser Arten wird im Allgemeinen als harzmodifizierter Glasionomerzement bezeichnet und ist in der Technik bekannt geworden.

**[0004]** Das japanische offengelegte Patent Nr. 26225/2000 offenbart eine haftende Zahnzusammensetzung, die aus den zwei Komponenten A und B besteht. Die Komponente A enthält eine polymerisierbare (Meth)acrylsäure und/oder ein (Meth)acrylatmonomer (25 bis 95%) und Fluoraluminiumsilikatglas (5 bis 75%), und die Komponente B enthält eine polymerisierbare (Meth)acrylsäure und/oder ein (Meth)acrylatmonomer, ein alpha, beta-ungesättigtes Carbonsäurepolymer (Acrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, usw.; 5 bis 67%; Mw 5.000 bis 40.000) und destilliertes Wasser (2 bis 20%). Ein Polymerisationskatalysator (0,1 bis 10%) ist sowohl in der Komponente A als auch in Komponente B enthalten und kann Reduktionsmittel und Initiatoren enthalten, beispielsweise N,N-Dimethyl-para-toluidin, Benzoylperoxid und Sulfinsäurenatriumcarbonatderivate, beispielsweise Benzolsulfinsäurenatriumcarbonat. Die haftende Zusammensetzung wird stets durch das Miteinandervermischen der zwei Komponenten verwendet.

**[0005]** Das Grundprinzip der Rekonstruktion schadhafter Zähne ist, ein ästhetisches Material mit gewisser Stärke in das Loch des schadhaften Zahnes oder in den Zwischenraum zwischen einem schadhaften Zahn und einer Prothese zu füllen, um dadurch die dauerhafte Funktion des rekonstruierten Zahnes sicherzustellen, anstatt nur die Funktion und die Form des rekonstruierten Zahnes für den Moment zu verbessern, und weiterhin die Vorbeugung wiederauftretender Karies sicherzustellen.

**[0006]** Es ist im Allgemeinen bekannt, daß aus Sicht der Kariesvorbeugung der Glasionomerzement Fluor freisetzt, welches die Zähne effektiv säureresistent macht, aber es sollte angenommen werden, daß diese Fluorfreisetzung nur eine Zusatzfunktion des Glasionomerzements ist. Besonders wenn der Grund für Sekundärkaries nicht beseitigt ist, kann die Fluorfreisetzung, insofern vorhanden, zur Verstärkung der Zähne nicht die wesentliche Lösung gegen Karies sein. Um das Problem der Karies im Wesentlichen zu lösen, ist es zunächst nötig, die Grenzfläche zwischen einem rekonstruierten Zahn und einer Prothese mit Zement sicher zu versiegeln. Dadurch soll das Eindringen von Karies verursachenden Bakterien in die zuvor genannte Grenzfläche sowie das Eindringen von Essensresten, die die Nährstoffe für Bakterien sein können, verhindert werden, um dadurch das Wiederauftreten von Sekundärkaries zu verhindern. Daher kann die Funktion von Fluor ausschließlich als eine zusätzliche Vorbeugungsmaßnahme gegen Haftungsfehler in dem rekonstruierten Zahn angesehen werden. Wie in the Quintessence, Bd. 16, Nr. 4 (1997), S. 69–72 berichtet, stellt Sekundärkaries etwa 50% der Gründe für eine Rekonstruktion von zuvor mit Glasionomerzement behandelten Zähnen dar und ist signifikant. Der Grund dafür liegt letztendlich in der falschen Anwendung der Maßnahmen, indem Fluor nur zur Kariesvorbeugung verwendet wird.

**[0007]** Die Mundhöhle, der die Zahnrekonstruktionen ausgesetzt sind, wird beschrieben. Die Mundhöhle wird ständig mit darin zirkulierendem Speichel befeuchtet, und es ist allgemein bekannt, daß, wenn Zahnstein an den Zähnen haftet, die Umgebung der Zähne aufgrund der durch Bakterien im Zahnstein produzierten Säure sauer wird. Einige Lebensmittel, die aufgenommen werden, sind an sich schon sauer. Die Mundtemperatur entspricht im Allgemeinen der Körpertemperatur und beträgt rund 37°C, aber variiert von rund 0°C bis zu rund 60°C in Abhängigkeit der aufgenommenen Lebensmittel. Dies bedeutet, daß die Zähne derartigen Hitze-

schocks ausgesetzt werden. Außerdem müssen die Zähne gewisser mechanischer Beanspruchung standhalten, während sie aufeinander treffen oder während Nahrungsmittel dazwischen zerkaut werden. Dementsprechend befinden sich Zahnrekonstruktionen stets in solch sehr ernsthaften Zuständen. In der Mundhöhle, die im allgemeinen in einem solch feuchten und sauren Zustand ist, wird sich der Glasionomerzement zersetzen, und die Zersetzung des Zements ist an sich ein Problem, das besprochen werden muß, bevor die Haftungskraft des Zements an den Zähnen und den Prothesen besprochen wird, um verfallene Zähne zu versiegeln. Folglich ist es zunächst wichtig, den Zementzerfall in diesem Zustand zu verhindern. Zusätzlich dazu werden durch eine Erhöhung der Haftungskraft des Zements an der Haftungsgrenzfläche höherwertigere Zahnrekonstruktionen erreicht. Jedoch kann der konventionelle harzmodifizierte Glasionomerzement die Probleme nicht vollständig lösen.

**[0008]** Die betreffenden Erfinder haben gewissenhaft Studien durchgeführt, um die oben erwähnten Probleme zu lösen, und im Ergebnis haben sie herausgefunden, daß sich eine Glasionomerzementzusammensetzung, die spezielle Inhaltstoffe umfaßt, in der Mundhöhle wenig zersetzt und gut an harten Geweben wie Zahnschmelz und Zahnbein und an Prothesen, die aus verschiedenen Materialien gebildet sind, haften. Auf der Grundlage dieser Entdeckung haben wir die vorliegende Erfindung fertiggestellt.

**[0009]** Die Erfindung stellt eine Zahnzementzusammensetzung bereit, umfassend (a) ein Säuregruppen-aufweisendes, polymerisierbares Monomer, (b) eine Polyalkensäure, (c) ein Ionen-auswaschbares Glasfüllmittel ausgewählt aus Fluoraluminiumsilikatglas, Calciumfluoraluminiumsilikatglas, Strontiumfluoraluminiumsilikatglas, Bariumfluoraluminiumsilikatglas oder Strontiumcalciumfluoraluminiumsilikatglas, (d) ein polymerisierbares Monomer ohne eine Säuregruppe, (e) Wasser, (f) ein Peroxid, (g) ein Salz einer aromatischen Sulfinssäure und (h) ein aromatisches sekundäres Amin und/oder ein aromatisches tertiäres Amin.

**[0010]** Die erfindungsgemäße Zahnzementzusammensetzung zersetzt sich nur wenig in der Mundhöhle und haftet gut an Zähnen und Prothesen und ist daher bei der Rekonstruktion verfallener oder verletzter Zähne nützlich.

**[0011]** Die Erfindung wird hierin nachstehend ausführlich beschrieben.

**[0012]** Das Säuregruppen-aufweisende, polymerisierbare Monomer (a) in der erfindungsgemäßen Zahnzementzusammensetzung ist, um die Haftungskraft der Zementzusammensetzung an Zähne sicherzustellen, unerläßlich. Das polymerisierbare Monomer weist mindestens eine Säuregruppe von beispielsweise einer Phosphorsäuregruppe, Pyrophosphorsäuregruppe, Carbonsäuregruppe, Sulfonsäuregruppe oder Thiophosphorsäuregruppe auf, und weist eine polymerisierbare ungesättigte Gruppe, wie beispielsweise eine Acryloylgruppe, Methacryloylgruppe, Vinylgruppe oder Styrolgruppe, auf. Beispiele der Verbindungen werden unten aufgeführt. (Meth)acryl beinhaltet Methacryl und Acryl.

**[0013]** Beispiele der Phosphorsäuregruppen-aufweisenden polymerisierbaren Monomere sind

2-(Meth)acryloyloxyethyl-dihydrogenphosphat,  
 3-(Meth)acryloyloxypropyl-dihydrogenphosphat,  
 4-(Meth)acryloyloxybutyl-dihydrogenphosphat,  
 5-(Meth)acryloyloxy-pentyl-dihydrogenphosphat,  
 6-(Meth)acryloyloxy-hexyl-dihydrogenphosphat,  
 7-(Meth)acryloyloxy-heptyl-dihydrogenphosphat,  
 8-(Meth)acryloyloxy-octyl-dihydrogenphosphat,  
 9-(Meth)acryloyloxy-nonyl-dihydrogenphosphat,  
 10-(Meth)acryloyloxy-decyl-dihydrogenphosphat,  
 11-(Meth)acryloyloxy-undecyl-dihydrogenphosphat,  
 12-(Meth)acryloyloxy-dodecyl-dihydrogenphosphat,  
 16-(Meth)acryloyloxy-hexadecyl-dihydrogenphosphat,  
 20-(Meth)acryloyloxy-eicosyl-dihydrogenphosphat,  
 Di[2-(meth)acryloyloxyethyl]hydrogenphosphat,  
 Di[4-(meth)acryloyloxybutyl]hydrogenphosphat,  
 Di[6-(meth)acryloyloxyhexyl]hydrogenphosphat,  
 Di[8-(meth)acryloyloxyoctyl]hydrogenphosphat,  
 Di[9-(meth)acryloyloxynonyl]hydrogenphosphat,  
 Di[10-(meth)acryloyloxydecyl]hydrogenphosphat,  
 1,3-Di(meth)acryloyloxypropyl-2-dihydrogenphosphat,  
 2-(Meth)acryloyloxyethylphenylhydrogenphosphat,

2-(Meth)acryloyloxyethyl-2'-bromethylhydrogenphosphat,  
 2-(Meth)acryloyloxyethylphenylphosphonat;  
 (5-Methacryloxy)pentyl-3-phosphonopropionat,  
 (6-Methacryloxy)hexyl-3-phosphonopropionat,  
 (10-Methacryloxy)decyl-3-phosphonopropionat,  
 (6-Methacryloxy)hexyl-3-phosphonoacetat,  
 (10-Methacryloxy)decyl-3-phosphonoacetat;  
 2-Methacryloyloxyethyl-4-methoxyphenylhydrogenphosphat,  
 2-Methacryloyloxypropyl-4-methoxyphenylhydrogenphosphat,  
 Glycerolphosphat-di(meth)acrylat,  
 Dipentaerythritolphosphatpenta(meth)acrylat;  
 und deren Säurechloride.

**[0014]** Beispiele der Pyrophosphorsäure-aufweisenden polymerisierbaren Monomere sind

Di[2-(meth)acryloyloxyethyl]pyrophosphat,  
 Di[4-(meth)acryloyloxybutyl]pyrophosphat,  
 Di[6-(meth)acryloyloxyhexyl]pyrophosphat,  
 Di[8-(meth)acryloyloxyoctyl]pyrophosphat,  
 Di[10-(meth)acryloyloxydecyl]pyrophosphat;  
 und deren Säurechloride.

**[0015]** Beispiele der Carbonsäuregruppen-aufweisenden polymerisierbaren Monomere sind

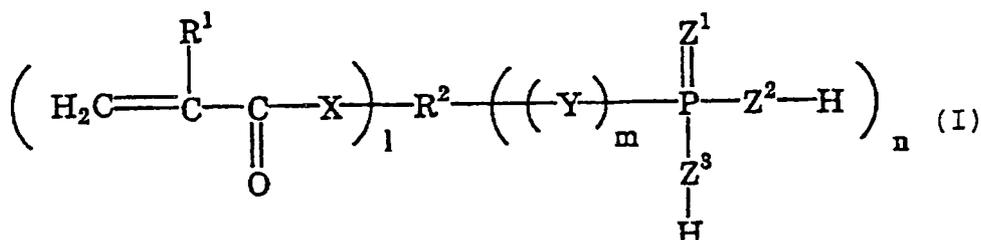
Maleinsäure,  
 Methacrylsäure,  
 4-[(Meth)acryloyloxyethoxycarbonyl]phthalsäure,  
 4-[(Meth)acryloyloxybutyloxycarbonyl]phthalsäure,  
 4-[(Meth)acryloyloxyhexyloxycarbonyl]phthalsäure,  
 4-[(Meth)acryloyloxyoctyloxycarbonyl]phthalsäure,  
 4-[(Meth)acryloyloxydecyloxycarbonyl]phthalsäure  
 und deren Säureanhydride;  
 5-(Meth)acryloylaminopentylcarbonsäure,  
 6-(Meth)acryloyloxy-1,1-hexandicarbonsäure,  
 8-(Meth)acryloyloxy-1,1-octandicarbonsäure,  
 10-(Meth)acryloyloxy-1,1-decandicarbonsäure,  
 11-(Meth)acryloyloxy-1,1-undecandicarbonsäure;  
 und deren Säurechloride.

**[0016]** Beispiele der Sulfonsäuregruppen-aufweisenden polymerisierbaren Monomere sind

2-(Meth)acrylamido-2-methylpropansulfonsäure,  
 Styrolsulfonsäure,  
 2-Sulfoethyl(meth)acrylat;  
 und deren Säurechloride.

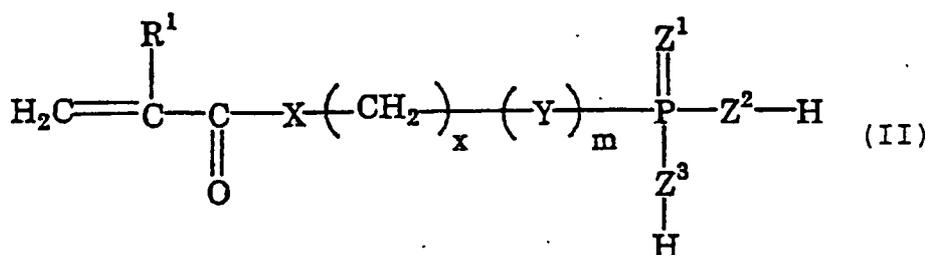
**[0017]** Beispiele der Thiophosphorsäuregruppen-aufweisenden polymerisierbaren Monomere sind  
 10-(Meth)acryloyloxydecyldihydrogendithiophosphat und seine Säurechloride.

**[0018]** Von diesen Säuregruppen-aufweisenden polymerisierbaren Monomeren werden Phosphorsäuregruppen- oder Thiophosphorsäuregruppen-aufweisende polymerisierbare Monomere als Zementzusammensetzung, die das Monomer des Typs enthält, der gut an Zähne und Prothesen haftet, bevorzugt. Stärker bevorzugt sind polymerisierbare Monomere der folgenden allgemeinen Formel (I); und noch stärker bevorzugt sind die der folgenden allgemeinen Formel (II) und/oder (III).

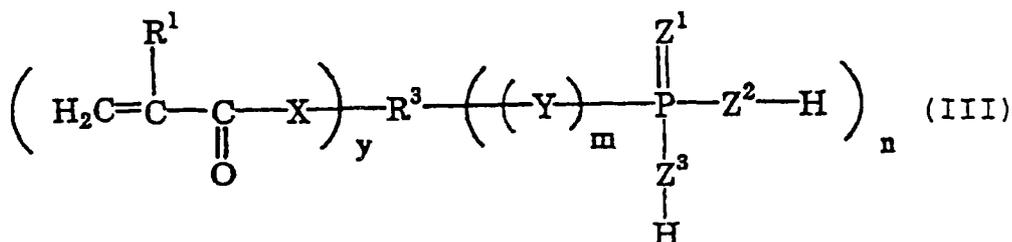


worin  $\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,  $\text{R}^2$  eine organische Gruppe mit 2 bis 40 Koh-

lenstoffatomen darstellt; X eine Gruppe von -O- oder -NH- darstellt; l eine ganze Zahl von 1 bis 5 angibt; m eine ganze Zahl von 0 oder 1 angibt, n eine ganze Zahl von 1 bis 4 angibt; Y eine Gruppe von -O- oder -S- darstellt und Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und Z<sup>3</sup> jeweils ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen;



wobei R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt; X eine Gruppe von -O- oder -NH- darstellt; x eine ganze Zahl von 4 bis 20 angibt; m eine ganze Zahl von 0 oder 1 angibt; Y eine Gruppe von -O- oder -S- darstellt und Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und Z<sup>3</sup> jeweils ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen;



wobei R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt; R<sup>3</sup> eine organische Gruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt; X eine Gruppe von -O- oder -NH- darstellt; y eine ganze Zahl von 2 bis 5 angibt; m eine ganze Zahl von 0 oder 1 angibt; n eine ganze Zahl von 1 bis 4 angibt; Y eine Gruppe von -O- oder -S- darstellt und Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und Z<sup>3</sup> jeweils ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen.

**[0019]** In Formel (I) stellt R<sup>2</sup> eine organische Gruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen dar und ist vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen. In Formel (III) stellt R<sup>3</sup> eine organische Gruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen dar und ist vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen.

**[0020]** Die Polyalkensäure (b) zur Verwendung in der Erfindung ist ein organisches Polymer mit einer Carboxylgruppe oder irgendeiner anderen Säuregruppe, die zur Reaktion mit dem Kation fähig ist, welches durch das Ionen-auswaschbare Glasfüllmittel (c) freigesetzt wird, um ein Polysalz zu bilden. Das Füllmittel (c) wird hierin nachstehend ausführlich beschrieben. Vorzugsweise ist die Säure (b) ein Polymer einer ungesättigten Monocarbonsäure oder einer ungesättigten Dicarbonsäure, einschließlich beispielsweise Homopolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Chloracrylsäure, 2-Cyanoacrylsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Glutaconsäure oder Zitronensäure, und Copolymere von diesen ungesättigten Carbonsäureeinheiten vorzugsweise mindestens 50 Mol-% der gesamten konstitutiven Einheiten. Die Comonomere sind vorzugsweise ethylenisch ungesättigte, polymerisierbare Comonomere, einschließlich beispielsweise Styrol, Acrylamid, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Salze von Acrylsäure, Vinylchlorid, Allylchlorid, Vinylacetat, 1,1,6-Trimethylhexamethyldimethacrylat. Von diesen Polyalkensäuren sind Homopolymere und Copolymere von Acrylsäure oder Maleinsäure bevorzugt. Wenn das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Polyalkensäure nicht höher als 5.000 ist, wird die Festigkeit des gehärteten Produktes der Zementzusammensetzung, die die Säure enthält, niedrig sein und die Dauerhaftigkeit davon wird schlecht sein. Wenn das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Polyalkensäure andererseits höher als 40.000 ist, wird die Viskosität der Zementzusammensetzung, die die Säure enthält, zu hoch sein, um die Zementzusammensetzung in der klinischen Praxis zu handhaben, und ihre Verarbeitbarkeit wird schlecht sein. Folglich ist es wünschenswert, daß die Polyalkensäure ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 5.000 bis 40.000 aufweist.

**[0021]** Das Ionen-auswaschbare Glasfüllmittel (c) zur Verwendung in der Erfindung setzt zweiwertige oder mehrwertige Kationen von beispielsweise Strontium, Calcium oder Aluminium frei, die zur Reaktion mit Polyalkensäure (b) fähig sind; es umfaßt Fluoraluminiumsilikatglas, Calciumfluoraluminiumsilikatglas, Strontiumfluoraluminiumsilikatglas, Bariumfluoraluminiumsilikatglas und Strontiumcalciumfluoraluminiumsilikatglas. Von diesen sind Fluoraluminiumsilikatglas und Bariumfluoraluminiumsilikatglas bevorzugt. Wenn die mittlere Teilchengröße des Ionen-auswaschbaren Glasfüllmittels größer als 20 µm ist, wird die Oberfläche des gehärteten Produktes der Zementzusammensetzung, die das Füllmittel aus diesen groben Teilchen enthält, angeraut

und wird deshalb ein rauhes Gefühl aufweisen, und außerdem wird die Verarbeitbarkeit der Zementzusammensetzung schlecht sein. Wenn andererseits die mittlere Teilchengröße des Ionen-auswaschbaren Glasfüllmittels kleiner als 0,02 µm ist, wird die Menge des Glasfüllmittels von solchen feinen Teilchen, die mit anderen flüssigen Inhaltsstoffen gemischt werden können, um Zementzusammensetzungen zu formulieren, gering sein, und wenn dies so ist, werden die physikalischen Eigenschaften der Zementzusammensetzung, die das Glasfüllmittel von solchen feinen Teilchen enthält, nicht gut sein. Folglich ist es wünschenswert, daß das Ionen-auswaschbare Glasfüllmittel eine mittlere Teilchengröße von 0,02 bis 20 µm aufweist.

**[0022]** Wenn gewünscht, kann das Ionen-auswaschbare Glasfüllmittel (c) vorher mit irgendeinem bekannten Oberflächenbehandlungsmittel, wie Silanhaftvermittler, oberflächenbehandelt werden. Das Oberflächenbehandlungsmittel umfaßt beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrichlorsilan, Vinyltri(β-methoxyethoxy)silan, γ-Methacryloylpropyltrimethoxysilan, γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, γ-mercaptopropyltrimethoxysilan, γ-Aminopropyltriethoxysilan.

**[0023]** Das polymerisierbare Monomer (d) ohne eine Säuregruppe, welches in der erfindungsgemäßen Zahnzementzusammensetzung vorliegt, umfaßt beispielsweise Ester, wie α-Cyanoacrylate, (Meth)acrylate, α-Halogenacrylate, Crotonate, Cinnamate, Sorbate, Maleate, Itaconate und (Meth)acrylamidderivate, Vinylester, Vinylother, Mono-N-vinyl-derivate, Styrol-derivate. Von diesen sind (Meth)acrylate bevorzugt.

**[0024]** Beispiele des polymerisierbaren Monomers (d) ohne eine Säuregruppe zur Verwendung in der Erfindung werden nachstehend genannt. Monomere mit einer olefinischen Doppelbindung in dem Molekül werden als monofunktionelle Monomere bezeichnet; und die mit zwei oder mehreren olefinischen Doppelbindungen in dem Molekül werden als difunktionelle, trifunktionelle oder polyfunktionelle Monomere in Abhängigkeit der Anzahl an olefinischen Doppelbindungen darin bezeichnet.

#### Monofunktionelle Monomere:

**[0025]** Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, 2,3-Dibrompropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,3-Dihydroxypropyl(meth)acrylat, 2,3-Dihydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan, 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan, (Meth)acrylamid.

#### Difunktionelle Monomere:

**[0026]** Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylate (mit mindestens 9 Oxyethylengruppen), Neopentylglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat, Dipentaerythritoldi(meth)acrylat, 2,2-Bis[4-(meth)acryloyloxyethoxyphenyl]propan, 2,2-Bis[4-(meth)acryloyloxypropoxyphenyl]propan, 2,2-Bis[4-[3-(meth)acryloyloxy-2-hydroxypropoxy]phenyl]propan, 1,2-Bis[3-(meth)acryloyloxy-2-hydroxypropoxy]ethan, Pentaerythritoldi(meth)acrylat, 1,2-Bis(3-methacryloyloxy-2-hydroxypropoxy)ethan, [2,2,4-Trimethylhexamethylenbis(2-carbamoyloxyethyl)]di(meth)acrylat, 1,3-Di(meth)acryloyloxy-2-hydroxypropan.

#### Trifunktionelle oder polyfunktionelle Monomere:

**[0027]** Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethyloethantri(meth)acrylat, Tetramethylolmethantri(meth)acrylat, Pentaerythritotetra(meth)acrylat, N,N'-(2,2,4-Trimethylhexamethylen)bis[2-(aminocarboxy)-propan-1,3-diol]tetramethacrylat, 1,7-Diacryloyloxy-2,2,6,6-tetraacryloyloxymethyl-4-oxyheptan.

**[0028]** Wasser (e) zur Verwendung in der Erfindung kann irgendwelches sein, das keine Verunreinigungen enthält, die gewissen negativen Einfluß auf die Härtebarkeit der Zementzusammensetzung und auf die Haftkraft des gehärteten Produktes der Zementzusammensetzung an Zähne haben kann, wofür jedoch destilliertes Wasser oder ionenausgetauschtes Wasser bevorzugt ist.

**[0029]** Die erfindungsgemäße Zahnzementzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie unentbehrlich zusätzliche drei Bestandteile enthält, (f) ein Peroxid, (g) ein Salz einer aromatischen Sulfinsäure und (h) ein aromatisches sekundäres Amin und/oder ein aromatisches tertiäres Amin. In der allgemeinen erfindungsgemäßen Zahnzementzusammensetzung sind diese drei Bestandteile für das effektive Copolymerisieren des Säuregruppen-aufweisenden polymerisierbaren Monomers (a) mit dem polymerisierbaren Monomer (d) ohne eine Säuregruppe in Gegenwart der sauren Bestandteile, das Säuregruppen-aufweisende polymeri-

sierbare Monomer (a) und die Polyalkensäure (b), unentbehrlich.

**[0030]** Das Peroxid (f) zur Verwendung in der Erfindung umfaßt beispielsweise Diacylperoxide, Peroxyester, Dialkylperoxide, Peroxyketale, Ketonperoxide, Hydroperoxide. Konkret umfassen die Diacylperoxide Benzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, m-Toluoylperoxid, Lauroylperoxid. Die Peroxyester umfassen beispielsweise t-Butylperoxybenzoat, Bis-t-butylperoxyisophthalat, 2,5-Dimethyl-2,5-bis(benzoylperoxy)hexan, t-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, t-Butylperoxyisopropylcarbonat. Die Dialkylperoxide umfassen beispielsweise Dicumylperoxid, Di-t-butylperoxid. Die Peroxyketale umfassen beispielsweise 1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(t-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-bis(t-hexylperoxy)cyclohexan. Die Ketonperoxide umfassen beispielsweise Methylethylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Methylacetatperoxid. Die Hydroperoxide umfassen beispielsweise t-Butylhydroperoxid, Cumenhydroperoxid, p-Diisopropylbenzoylperoxid.

**[0031]** Das Salz einer aromatischen Sulfinsäure (g) zur Verwendung in der Erfindung umfaßt beispielsweise Lithiumsalze, Natriumsalze, Kaliumsalze, Rubidiumsalze, Cäsiumsalze, Magnesiumsalze, Calciumsalze, Strontiumsalze, Eisensalze, Kupfersalze, Zinksalze, Ammoniumsalze, Tetramethylammoniumsalze und Tetraethylammoniumsalze von Benzolsulfinsäure, p-Toluolsulfinsäure, o-Toluolsulfinsäure, Ethylbenzolsulfinsäure, Decylbenzolsulfinsäure, Dodecylbenzolsulfinsäure, 2,4,6-Trimethylbenzolsulfinsäure, 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfinsäure, Chlorbenzolsulfinsäure, Naphthalinsulfinsäure.

**[0032]** Das aromatische sekundäre Amin und/oder aromatische tertiäre Amin (h) zur Verwendung in der Erfindung umfaßt beispielsweise N-Methylanilin, N-Methyl-p-toluidin, N-Methyl-m-toluidin, N-Methyl-o-toluidin, N-Ethanol-p-toluidin, N-Ethanol-m-toluidin, N-Ethanol-o-toluidin, Ethyl-p-methylaminobenzoat, Ethyl-m-methylaminobenzoat, Ethyl-o-methylaminobenzoat, p-Methylaminoanisol, m-Methylaminoanisol, o-Methylaminoanisol, 1-Methylaminonaphthalin, 2-Methylaminonaphthalin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dimethyl-m-toluidin, N,N-Dimethyl-o-toluidin, N,N-Diethanol-p-toluidin, N,N-Diethanol-m-toluidin, N,N-Diethanol-o-toluidin, Ethyl-p-dimethylaminobenzoat, Ethyl-m-dimethylaminobenzoat, Ethyl-o-dimethylaminobenzoat, p-Dimethylaminoanisol, m-Dimethylaminoanisol, o-Dimethylaminoanisol, 1-Dimethylaminonaphthalin, 2-Dimethylaminonaphthalin.

**[0033]** Die erfindungsgemäße Zahnzementzusammensetzung umfaßt das Säuregruppen-aufweisende polymerisierbare Monomer (a), die Polyalkensäure (b), das Ionen-auswaschbare Glasfüllmittel (c), ausgewählt aus Fluoraluminiumsilikatglas, Calciumfluoraluminiumsilikatglas, Strontiumfluoraluminiumsilikatglas, Bariumfluoraluminiumsilikatglas oder Strontiumcalciumfluoraluminiumsilikatglas, das polymerisierbare Monomer (d) ohne eine Säuregruppe, Wasser (e), das Peroxid (f), das Salz einer aromatischen Sulfinsäure (g) und das aromatische sekundäre Amin und/oder aromatische tertiäre Amin (h).

**[0034]** In der erfindungsgemäßen Zahnzementzusammensetzung beträgt der Gehalt des Säuregruppen-aufweisenden polymerisierbaren Monomers (a) vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%, stärker bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%. Nicht nur einer, sondern ebenso zwei oder mehrere unterschiedliche Typen von Säuregruppen-aufweisenden polymerisierbaren Monomeren (a) können in der Zusammensetzung vorliegen. Für das Säuregruppen-aufweisende polymerisierbare Monomer (a) sind die polymerisierbaren Monomere der obengenannten Formel (I) bevorzugt, und stärker bevorzugt sind die der Formel (II) oder (III), die ebenso oben genannt werden, aus Sicht der Haftungskraft des gehärteten Produktes der Zementzusammensetzung, die das Monomer des Typs enthält. Noch stärker bevorzugt ist das Kombinieren des polymerisierbaren Monomers der Formel (II) und des polymerisierbaren Monomers der Formel (III) zur Verwendung in der Zementzusammensetzung. In dem Fall, wo das polymerisierbare Monomer der Formel (II) mit dem polymerisierbaren Monomer der Formel (III), das in der Zementzusammensetzung vorliegen soll, kombiniert wird, ist das Mischverhältnis der beiden nicht speziell definiert. Vorzugsweise fällt jedoch das Mischverhältnis (bezogen auf das Gewicht) des polymerisierbaren Monomers der Formel (II)/polymerisierbaren Monomer der Formel (III) zwischen 0,1/99,9 und 99,9/0,1, stärker bevorzugt zwischen 1/99 und 99/1.

**[0035]** Vorzugsweise beträgt der Gehalt der Polyalkensäure (b) in der Zementzusammensetzung 0,5 bis 50 Gew.-%, stärker bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%. Nicht nur einer, sondern ebenso zwei oder mehrere unterschiedliche Typen von Polyalkensäuren (b) können geeignet in der Zusammensetzung verwendet werden.

**[0036]** Der Gehalt des Ionen-auswaschbaren Glasfüllmittels (c) in der Zementzusammensetzung beträgt vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, stärker bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%. Nicht nur einer, sondern ebenso zwei oder mehrere unterschiedliche Typen an Ionen-auswaschbaren Glasfüllmitteln (c) können geeignet in der Zusammensetzung verwendet werden.

**[0037]** Der Gehalt des polymerisierbaren Monomers (d) ohne eine Säuregruppe in der Zementzusammensetzung beträgt vorzugsweise 1 bis 70 Gew.-%, stärker bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%. Nicht nur einer, sondern ebenso zwei oder mehrere unterschiedliche Typen an polymerisierbaren Monomeren (d) ohne eine Säuregruppe können geeignet in der Zusammensetzung verwendet werden.

**[0038]** Der Gehalt an Wasser (e) in der Zementzusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, stärker bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%.

**[0039]** Der Gehalt des Peroxids (f) in der Zementzusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%. Nicht nur einer, sondern ebenso zwei oder mehrere unterschiedliche Typen an Peroxiden (f) können geeignet in der Zusammensetzung verwendet werden.

**[0040]** Der Gehalt des Salzes einer aromatischen Sulfinsäure (g) in der Zementzusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%. Nicht nur einer, sondern ebenso zwei oder mehrere unterschiedliche Typen an Salzen von aromatischen Sulfinsäuren (g) können geeignet in der Zusammensetzung verwendet werden. In dem Fall, wo die erfindungsgemäße Zahnzementzusammensetzung ein Kit ist, ist es wünschenswert, daß das Salz einer aromatischen Sulfinsäure (g) separat von einer Verpackung, die das Säuregruppen-aufweisende polymerisierbare Monomer (a), die Polyalkensäure (b) und das Peroxid (f) enthält, verpackt wird.

**[0041]** Der Gehalt des aromatischen sekundären Amins und/oder aromatischen tertiären Amins (h) in der Zementzusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-%. Nicht nur einer, sondern ebenso zwei oder mehrere unterschiedliche Typen von aromatischen sekundären Aminen und/oder aromatischen tertiären Aminen (h) können geeignet in der Zusammensetzung verwendet werden. In dem Fall, wo die erfindungsgemäße Zahnzementzusammensetzung ein Kit ist, ist es wünschenswert, daß das aromatische sekundäre Amin und/oder aromatische tertiäre Amin (h) separat von einer Verpackung, die das Peroxid (f) enthält, das keine identische Komponente ist, verpackt wird.

**[0042]** Wenn gewünscht, kann die erfindungsgemäße Zahnzementzusammensetzung gegebenenfalls ein nicht auswaschbares Füllmittel enthalten. Das nicht-auswaschbare Füllmittel kann irgendeines von anorganischen Füllmitteln, organischen Füllmitteln und deren Verbundstoffe sein. Die anorganischen Füllmittel umfassen beispielsweise Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-basierende Mineralien, wie Kaolin, Ton, Glimmer; und Siliciumdioxid-basierende Keramiken und Glas, zusätzlich enthaltend irgendeines von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Besonders bevorzugt sind Lanthanglas, Bariumglas, Strontiumglas. Ebenso nutzbar sind kristalliner Quarz, Hydroxyapatit, Aluminiumdioxid, Titanoxid, Yttriumoxid, Zirkoniumdioxid, Bariumsulfat. Die organischen Füllmittel können von organischem Harz sein, einschließlich beispielsweise Polymethylmethacrylate, Polyamide, Polystyrole, Polyvinylchloride, Chloroprenkautschuk, Nitrilkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk. Ebenso einsetzbar hierin sind anorganische/organische Verbundglasfüllmittel, die durch Dispergieren eines nicht-auswaschbaren Glasfüllmittels in dem organischen Harz oder durch Beschichten eines nicht-auswaschbaren Glasfüllmittels mit dem organischen Harz hergestellt werden kann. Wenn gewünscht, können die Glasfüllmittel zuvor mit irgendeinem bekannten Oberflächenbehandlungsmittel, wie einem Silanhaftvermittler, oberflächenbehandelt werden. Das Oberflächenbehandlungsmittel umfaßt beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrichlorsilan, Vinyltri( $\beta$ -methoxyethoxy)silan,  $\gamma$ -Methacryloylpropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan.

**[0043]** Die Menge des nicht-auswaschbaren Glasfüllmittels beträgt, wenn sie in die erfindungsgemäße Zahnzementzusammensetzung gegeben wird, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, stärker bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%.

**[0044]** Zur Erhöhung der Menge der Fluoridionen, die daraus freigesetzt werden sollen, kann die erfindungsgemäße Zahnzementzusammensetzung irgendeine bekannte wasserlösliche Fluoridverbindung enthalten, vorausgesetzt, daß sie keinen bestimmten negativen Einfluß auf die Haftungskraft des gehärteten Produktes der Zementzusammensetzung ausübt. Beispielsweise ist die wasserlösliche Fluoridverbindung ein wasserlösliches Metallfluorid, das Lithiumfluorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Rubidiumfluorid, Cäsiumfluorid, Berylliumfluorid, Magnesiumfluorid, Calciumfluorid, Strontiumfluorid, Bariumfluorid, Zinkfluorid, Aluminiumfluorid, Manganfluorid, Kupferfluorid, Bleifluorid, Silberfluorid, Antimonfluorid, Kobaltfluorid, Bismuthfluorid, Zinnfluorid, Silberdiamminfluorid, Natriummonofluorophosphat, Kaliumtitanfluorid, Fluorstannate, Fluorsilikate umfaßt. Ein oder mehrere von diesen können hierin verwendet werden. Vorzugsweise wird das Metallfluorid, das zu der Zementzusammensetzung zugegeben werden soll, zu Pulver zerkleinert oder mit Polysiloxan beschichtet.

**[0045]** Wenn ebenso gewünscht, kann die erfindungsgemäße Zahnzementzusammensetzung irgendeinen bekannten Stabilisator, Photopolymerisationsinitiator, Farbstoff und/oder Pigment enthalten.

**[0046]** In dem Fall, wo die erfindungsgemäße Zahnzementzusammensetzung ein Kit ist, ist es wünschenswert, daß die konstitutiven Bestandteile in mindestens zwei Verpackungen, wie beispielsweise in der nachstehend genannten Verpackungsausführungsform (1) oder (2), aus Sicht der Lagerstabilität und der Nutzbarkeit des Kits vorliegen.

#### Verpackungsausführungsform (1):

**[0047]** Diese ist ein Pulver/Flüssigkeits-Kit der erfindungsgemäßen Zahnzementzusammensetzung, in dem (A) eine flüssige Zusammensetzung, die (a) ein Säuregruppen-aufweisendes polymerisierbares Monomer, (b) eine Polyalkensäure, (d) ein polymerisierbares Monomer ohne eine Säuregruppe, (e) Wasser und (f) ein Peroxid enthält, separat von (B) einer Pulverzusammensetzung, die (c) ein Ionen-auswaschbares Glasfüllmittel, (g) ein Salz einer aromatischen Sulfinsäure und (h) ein aromatisches sekundäres Amin und/oder ein aromatisches tertiäres Amin enthält, verpackt ist.

#### Verpackungsausführungsform (2):

**[0048]** Diese ist ein Zweikomponenten-Pastenkit der erfindungsgemäßen Zahnzementzusammensetzung, in dem (C) eine Pastenzusammensetzung, die (a) ein Säuregruppen-aufweisendes polymerisierbares Monomer, (b) eine Polyalkensäure, (d) ein polymerisierbares Monomer ohne eine Säuregruppe, (e) Wasser, (f) ein Peroxid und (i) ein nicht-auswaschbares Glasfüllmittel enthält, separat von (D) einer Pastenzusammensetzung, die (c) ein Ionen-auswaschbares Glasfüllmittel, (d) ein polymerisierbares Monomer ohne eine Säuregruppe, (g) ein Salz einer aromatischen Sulfinsäure und (h) ein aromatisches sekundäres Amin und/oder ein aromatisches tertiäres Amin enthält, verpackt ist.

**[0049]** Die erfindungsgemäße Zahnzementzusammensetzung kann beispielsweise folgendermaßen verwendet werden: In dem Fall, wo sie bei der Rekonstruktion von verfallenen oder verletzten Zähnen verwendet wird, wird der Hohlraum des Zahns, der rekonstruiert werden soll, in einer üblichen Weise gereinigt, und die Zementzusammensetzung wird, nachdem sie in eine Einzelpaste geformt wurde, in den Hohlraum des Zahns gefüllt. In dem Fall, wo die Zementzusammensetzung in Haftungsprothesen, wie Kronen oder Inlays, für den Hohlraum eines verfallenen oder verletzten Zahns oder für eine Stütze verwendet wird, werden der Hohlraum des Zahns und die Oberfläche der Prothesen gereinigt, dann wird die Zementzusammensetzung, nachdem sie zu einer Einzelpaste geformt wurde, auf den Zahnhohlraum, die Stützoberfläche und/oder die Prothesenoberfläche aufgetragen, und die Prothese wird an den Zahnhohlraum oder die Stützoberfläche geklebt. Die erfindungsgemäße Zahnzementzusammensetzung kann verfallene oder verletzte Zähne gut rekonstruieren, und die Rekonstruktion ist beinahe vollständig.

#### BEISPIELE

**[0050]** Die Erfindung wird in bezug auf die folgenden Beispiele ausführlicher beschrieben, die jedoch den Umfang der Erfindung nicht einschränken sollen.

#### Löslichkeits- und Auflösungsstestverfahren

**[0051]** Eine Edelstahlform mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 2 mm wurde auf eine Polyethylenfolien-beschichtete Glasplatte gegeben. Eine Paste der Zementzusammensetzung, die getestet werden soll, wurde in die Form gegossen. Diese wurde mit einer Polyethylenfolie abgedeckt und eine Glasplatte wurde darauf gelegt und dagegen gedrückt. Nylonfaden mit einem bekannten Gewicht wurde in die Form mit der Zementzusammensetzung darin geführt. Nachdem die Zementzusammensetzung gehärtet war, wurden die Glasplatte, die Polyethylenfolie und die Form entfernt, und das Gewicht des gehärteten Zements wurde gemessen. 50 ml von 0,001 M Milchsäure wurden in eine Glasflasche mit einem eingeschliffenen Stopfen mit einem bekannten Gewicht gegeben, und zwei gehärtete Zemente, die oben hergestellt worden sind, wurden in der Flasche mittels des Nylonfadens suspendiert und bei 37°C für 24 Stunden gehalten. Damit wurden die gehärteten Zemente herausgenommen und die wässrige Lösung in der Glasflasche wurde zunächst bei 100°C und dann bei 150°C getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde das Gewicht der Glasflasche gemessen. Das ursprüngliche Gewicht der Glasflasche vor dem Test wurde von dem Gewicht davon nach dem Test subtrahiert, um das Gewicht des Verdampfungsrestes zu erhalten. Dies gibt den Grad der Löslichkeit und Auflösung des gehärteten Zements in bezug auf den Prozentsatz des ursprünglichen Gewichts des gehärteten Ze-

ments von dem Test an.

Substanzen, die in dem Haftungstest haften sollen:

<1> Gold-Silver-Palladium-Legierung:

**[0052]** Cast Well MC (von GC) wurde in eine Größe von 10 mm × 10 mm × 1 mm gegossen, und dies ist ein Legierungsprüfkörper, der haften soll.

<2> Goldlegierung:

**[0053]** Casting Gold Type IV (von GC) wurde in eine Größe von 10 mm × 10 mm × 1 mm gegossen, und diese ist ein anderer Legierungsprüfkörper, der haften soll.

<3> Porzellan:

**[0054]** Eine Oberfläche eines Porzellanblocks Vita Celay (von Vita) wurde durch Polieren mit #600-Körnung Siliciumcarbidschleifpapier (von Nippon Kenshi Co. Ltd.) geglättet, um einen Porzellanprüfkörper, der haften soll, herzustellen.

<4> Verbundharz:

**[0055]** Clearfill Photocure (von Kuraray) wurde in eine Teflonform von 10 mm × 10 mm × 1 mm gefüllt, auf eine glatte Glasplatte gelegt, mit einer anderen Glasplatte abgedeckt und dagegen gedrückt. Damit wurde das Harz aus einer Licht-härtenden Einheit,  $\alpha$ -Light II (von J. Morita Tokyo MFG Corp.) belichtet, um das gehärtete Harz zu erhalten, und dies stellt ein Verbundharzprüfkörper, der haften soll, her.

Haftungstestverfahren:

**[0056]** Eingelegt in einen Edelstahlring wurde der Prüfkörper in dem Zahnverbundharz darin fixiert und seine Oberfläche wurde mit Schleifpapier von bis zu #1000-Körnung Siliciumcarbide (von Nippon Kenshi Co. Ltd.) unter laufendem Wasser, das darauf aufgetragen wird, poliert. In dieser Weise wurde die Oberfläche von jedem Prüfkörper geglättet. Eine zylinderförmige Teflonform mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Höhe von 2 mm wurde auf die glatte Oberfläche jedes Prüfkörpers gelegt, und mit einer einheitlichen Paste der Zementzusammensetzung, die getestet werden soll, gefüllt. Damit wurde die Zementzusammensetzung wie sie war für 30 Minuten zum Härten stehengelassen. Dann wurde die Teflonform entfernt, um die Testprobe freizugeben. Die Testprobe wurde in Wasser bei 37°C für 24 Stunden eingetaucht. Unter Verwendung einer universellen Testmaschine (von Instron) wurde die Messung der Scherhaftungsfestigkeit bei einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 2 mm/min durchgeführt. Acht Testproben wurden hergestellt und für eine Zementzusammensetzung getestet, und die Daten wurden gemittelt, um die Scherhaftungsfestigkeit des gehärteten Zements zu erhalten.

Beispiele 1, 2 und Vergleichsbeispiele 1, 2:

**[0057]** 6-Methacryloyloxyhexyldihydrogenphosphat (MHP) und 10-Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphat (MDP) wurden für das Säuregruppen-aufweisende polymerisierbare Monomer (a); Polyacrylsäure mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 25.000 wurde für die Polyalkensäure (b); Alumofluorsilikatglas GM35429 (von Shott Glas) wurde für das Ionen-auswaschbare Glasfüllmittel (c); 2,2-Bis[4-[3-methacryloyloxy-2-hydroxypropoxy]phenyl]propan (Bis-GMA), Neopentylglykoldimethacrylat (NPG) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) wurden für das polymerisierbare Monomer (d) ohne eine Säuregruppe; Benzoylperoxid (BPO) wurde für das Peroxid (f); Natriumbenzolsulfonat (BSS) wurde für das Salz einer aromatischen Sulfinsäure (g); und Diethanol-p-toluidin (DEPT) wurde für das aromatische sekundäre Amin und/oder aromatische tertiäre Amin (h) verwendet. Die Bestandteile wurden in einem Verhältnis, wie in Tabelle 1 nachstehend gezeigt, gemischt, um pulvrige/flüssige Zementzusammensetzungen A-1 (Beispiel 1) und A-2 (Beispiel 2) herzustellen. Die Zementzusammensetzungen wurden hinsichtlich ihrer Löslichkeit und Auflösungsbeständigkeit und hinsichtlich ihrer Haftungsfestigkeit davon an verschiedene Adhärenzen gemäß dem obengenannten Löslichkeits- und Auflösungsstestverfahren und dem Haftungstestverfahren getestet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angegeben.

**[0058]** Außerdem wurde eine Zusammensetzung B-1 (Vergleichsbeispiel 1) durch Entfernen von BSS aus der

Zementzusammensetzung A-1 von Beispiel 1 hergestellt; und eine Zusammensetzung B-2 (Vergleichsbeispiel 2) wurde durch Entfernen von BPO aus der Zementzusammensetzung A-1 hergestellt. Diese wurden ebenso hinsichtlich ihrer Löslichkeit und Auflösungsbeständigkeit und hinsichtlich ihrer Haftungsfestigkeit an verschiedene Adhärenden gemäß den obengenannten Testverfahren getestet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angegeben.

**[0059]** Die Ergebnisse bestätigen, daß der Grad der Löslichkeit und Auflösung der erfindungsgemäßen Zahnzementzusammensetzungen signifikant niedriger ist als die der Vergleichszusammensetzungen.

Tabelle 1

		Beispiel 1 (A-1)	Beispiel 2 (A-2)	Vergleichs- beispiel 1 (B-1)	Vergleichs- beispiel 2 (B-2)
Flüssigkeit	MHP (Gew.-Teile)	10	-	10	10
	MDP (Gew.-Teile)	-	10	-	-
	Polyacrylsäure (Gew.-Teile)	30	30	30	30
	Bis-GMA (Gew.-Teile)	5	10	5	5
	NPG (Gew.-Teile)	5	-	5	5
	HEMA (Gew.-Teile)	10	10	10	10
	Wasser (Gew.-Teile)	40	40	40	40
	BPO (Gew.-Teile)	1	1	1	-
Pulver	GM35429 (Gew.-Teile)	200	200	200	200
	BSS (Gew.-Teile)	3	3	-	3
	DEPT (Gew.-Teile)	1	1	1	1
Löslichkeit und Auflösung (%)		0,02	0,04	0,58	0,42
Haftungsfestigkeit an einer Gold- Silber-Palladium-Legierung (MPa)		17,1	21,3	5,0	4,2
Haftungsfestigkeit an einer Goldle- gierung (MPa)		16,2	22,6	6,1	6,7
Haftungsfestigkeit an Porzellan (MPa)		15,6	18,0	3,3	5,4
Haftungsfestigkeit an einem Ver- bundharz (MPa)		14,1	16,2	3,8	4,2

Abkürzungen:

MHP: 6-Methacryloyloxyhexyldihydrogenphosphat  
MDP: 10-Methacryloyloxydetyldihydrogenphosphat

Bis-GMA:	2,2-Bis[4-[3-methacryloyloxy-2-hydroxypropoxy]phenyl]propan
NPG:	Neopentylglykoldimethacrylat
HEMA:	2-Hydroxyethylmethacrylat
BPO:	Benzoylperoxid
GM35429:	Alumofluorsilikatglas (von Shott Glas)
BSS:	Natriumbenzolsulfinat
DEPT:	Diethanol-p-toluidin

Beispiele 3 bis 5, Vergleichsbeispiele 3, 4:

**[0060]** 4-Acryloyloxybutylidihydrogenphosphat (ABP), 10-Methacryloyloxydecylidihydrogendithiophosphat (MDPS) und 20-Methacryloyloxyeicosylidihydrogenphosphat (MEIP) wurden für das Säuregruppen-aufweisende polymerisierbare Monomer (a); Polyacrylsäure mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 25.000 wurde für die Polyalkensäure (b); Alumofluorsilikatglas GM35429 (von Shott Glas) wurde für das Ionen-auswaschbare Glasfüllmittel (c); 2,2-Bis[4-[3-methacryloyloxy-2-hydroxypropoxy]phenyl]-propan (Bis-GMA) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) wurden für das polymerisierbare Monomer (d) ohne eine Säuregruppe; Benzoylperoxid (BPO) wurde für das Peroxid (f); Natriumbenzolsulfinat (BSS) wurde für das Salz einer aromatischen Sulfinsäure (g); und Diethanol-p-toluidin (DEPT) wurde für das aromatische sekundäre Amin und/oder aromatische tertiäre Amin (h) verwendet. Die Bestandteile wurden in einem Verhältnis, wie in Tabelle 2 nachstehend, gemischt, um pulvrige/flüssige Zementzusammensetzungen A-3 (Beispiel 3), A-4 (Beispiel 4) und A-5 (Beispiel 5) herzustellen. Die Zementzusammensetzungen wurden hinsichtlich ihrer Haftungsfestigkeit an verschiedene Adhärenden gemäß dem obengenannten Testverfahren getestet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 angegeben.

**[0061]** Außerdem wurden die Zementzusammensetzungen B-3 (Vergleichsbeispiel 3) und B-4 (Vergleichsbeispiel 4) wie in Tabelle 2 hergestellt, und diese wurden ebenso hinsichtlich ihrer Haftungsfestigkeit an verschiedene Adhärenden gemäß dem obengenannten Testverfahren getestet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 angegeben.

**[0062]** Die Ergebnisse bestätigen, daß die Haftungsfestigkeit der erfindungsgemäßen Zahnzementzusammensetzungen an verschiedene Adhärenden hoch ist.

Tabelle 2

		Beispiel 3 (A-3)	Beispiel 4 (A-4)	Beispiel 5 (A-5)	Vergleichs- beispiel 3 (B-3)	Vergleichs- beispiel 4 (B-4)
Flüssig- keit	ABP (Gew.-Teile)	10	-	-	-	-
	MDPS (Gew.-Teile)	-	10	-	-	-
	MEIP (Gew.-Teile)	-	-	10	-	-
	Polyacrylsäure (Gew.-Teile)	30	30	45	30	30
	Bis-GMA (Gew.-Teile)	10	15	-	15	10
	HEMA (Gew.-Teile)	10	15	10	15	10
	Wasser (Gew.-Teile)	40	40	55	40	40
	BPO (Gew.-Teile)	1	1	1	1	-
Pulver	GM35429 (Gew.-Teile)	200	200	200	200	200
	BSS (Gew.-Teile)	3	3	3	3	-
	DEPT (Gew.-Teile)	1	1	1	1	-
Haftungsfestigkeit an einer Gold-Silber-Palladium- Legierung (MPa)		15,3	24,9	22,5	3,3	1,1
Haftungsfestigkeit an einer Goldlegierung (MPa)		16,0	25,1	23,8	4,2	2,0
Haftungsfestigkeit an Porzellan (MPa)		13,3	16,5	17,9	4,0	0,8
Haftungsfestigkeit an einem Verbundharz (MPa)		12,2	16,8	17,1	3,1	1,2

Abkürzungen:

ABP:	4-Acryloyloxybutyldihydrogenphosphat
MDPS:	10-Methacryloyloxydecyldihydrogendithiophosphat
MEIP:	20-Methacryloyloxyeicosyldihydrogenphosphat
Bis-GMA:	2,2-Bis[4-[3-methacryloyloxy-2-hydroxypropoxy]phenyl]propan
HEMA:	2-Hydroxyethylmethacrylat
BPO:	Benzoylperoxid
GM35429:	Alumofluorsilikatglas (von Shott Glas)
BSS:	Natriumbenzolsulfonat
DEPT:	Diethanol-p-toluidin

Beispiele 6 bis 8, Vergleichsbeispiele 5, 6:

**[0063]** 6-Methacryloyloxyhexyldihydrogenphosphat (MHP), 10-Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphat (MDP) und 20-Methacryloyloxyeicosyldihydrogenphosphat (MEIP) wurden für das Säuregruppen-aufweisende polymerisierbare Monomer (a); Polyacrylsäure mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 25.000 wurde für Polyalkensäure (b); Alumofluorsilikatglas GM35429 (von Shott Glas) wurde für das Ionen-auswaschbare

Glasfüllmittel (c); 2,2-Bis[4-[3-methacryloyloxy-2-hydroxypropoxy]phenyl]-propan (Bis-GMA), Neopentylglykoldimethacrylat (NPG) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) wurden für das polymerisierbare Monomer (d) ohne eine Säuregruppe; Benzoylperoxid (BPO) wurde für das Peroxid (f); Natrium-2,4,6-triisopropylbenzolsulfonat (TPBSS) wurde für das Salz einer aromatischen Sulfinsäure (g); Diethanol-p-toluidin (DEPT) wurde für das aromatische sekundäre Amin und/oder aromatische tertiäre Amin (h); und ein Siliciumdioxidfüllmittel (mit einer mittleren Teilchengröße von 2,5 µm, oberflächenbehandelt mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan) wurde für das nicht-auswaschbare Füllmittel (i) verwendet. Die Bestandteile wurden in einem Verhältnis, wie in Tabelle 3 nachstehend gezeigt, gemischt, um Zweipastenzementzusammensetzungen C-1 (Beispiel 6), C-2 (Beispiel 7) und C-3 (Beispiel 8) herzustellen. Die Zementzusammensetzungen wurden hinsichtlich ihrer Haftungsfestigkeit an verschiedenen Adhärenden gemäß dem obengenannten Testverfahren getestet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 gezeigt.

**[0064]** Außerdem wurden Zementzusammensetzungen D-1 (Vergleichsbeispiel 5) und D-2 (Vergleichsbeispiel 6) wie in Tabelle 3 hergestellt, und diese wurden ebenso hinsichtlich ihrer Haftungsfestigkeit an verschiedene Adhärenden gemäß dem obengenannten Testverfahren getestet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 angegeben.

**[0065]** Die Ergebnisse bestätigen, daß die Haftungsfestigkeit der erfindungsgemäßen Zahnzementzusammensetzungen an verschiedene Adhärenden hoch ist.

Tabelle 3

		Beispiel 6 (C-3)	Beispiel 7 (C-2)	Beispiel 8 (C-3)	Vergleichs- beispiel 5 (D-1)	Vergleichs- beispiel 6 (D-2)
Paste A	MHP (Gew.-Teile)	25	-	-	-	20
	MDP (Gew.-Teile)	-	20	-	-	-
	MEIP (Gew.-Teile)	-	-	25	-	-
	Polyacrylsäure (Gew.-Teile)	25	30	25	30	30
	Bis-GMA (Gew.-Teile)	10	10	10	15	10
	HEMA (Gew.-Teile)	10	10	15	15	-
	Wasser (Gew.-Teile)	30	30	25	30	30
	BPO (Gew.-Teile)	1	1	1	1	-
	Siliciumdioxidfüll- mittel (Gew.-Teile)	250	250	250	250	250
Paste B	Bis-GMA (Gew.-Teile)	40	40	40	40	40
	NPG (Gew.-Teile)	40	40	40	40	40
	HEMA (Gew.-Teile)	20	20	20	20	20
	GM35429 (Gew.-Teile)	200	200	200	200	200
	TPBSS (Gew.-Teile)	1	1	1	1	-
	DEPT (Gew.-Teile)	1	1	1	1	-
Haftungsfestigkeit an einer Gold-Silber-Palladium- Legierung (MPa)	17,9	22,8	25,5	3,0	4,1	
Haftungsfestigkeit an einer Goldlegierung (MPa)	16,7	25,6	24,8	3,9	5,2	
Haftungsfestigkeit an Porzellan (MPa)	16,3	19,2	20,0	3,5	3,0	
Haftungsfestigkeit an einem Verbundharz (MPa)	16,2	19,0	18,1	2,0	3,3	

## Abkürzungen:

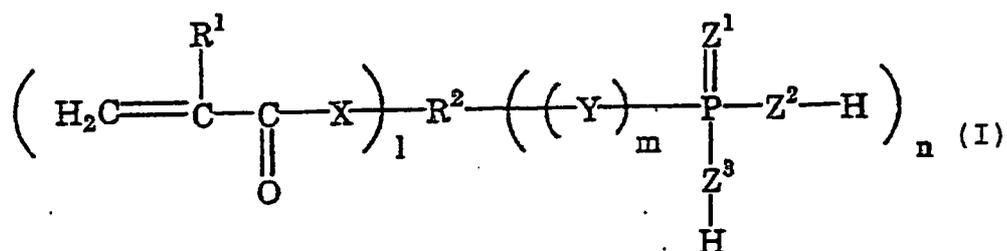
MHP:	6-Methacryloyloxyhexyldihydrogenphosphat
MDP:	10-Methacryloyloxydetyldihydrogenphosphat
MEIP:	20-Methacryloyloxyeicosyldihydrogenphosphat
Bis-GMA:	2,2-Bis[4-[3-methacryloyloxy-2-hydroxypropoxy]phenyl]propan
HEMA:	2-Hydroxyethylmethacrylat
BPO:	Benzoylperoxid
NPG:	Neopentylglykoldimethacrylat
GM35429:	Alumofluorsilikatglas (von Shott Glas)
TPBSS:	Natrium-2,4,6-triisopropylbenzolsulfonat
DEPT:	Diethanol-p-toluidin

## Patentansprüche

1. Zahnzementzusammensetzung, umfassend (a) ein Säuregruppen-aufweisendes, polymerisierbares Monomer, (b) eine Polyalkensäure, (c) ein Ionen-auswaschbares Glasfüllmittel, ausgewählt aus Fluoroaluminiumsilikatglas, Calciumfluoroaluminiumsilikatglas, Strontiumfluoroaluminiumsilikatglas, Bariumfluoroaluminiumsilikatglas oder Strontiumcalciumfluoroaluminiumsilikatglas, (d) ein polymerisierbares Monomer ohne eine Säuregruppe, (e) Wasser, (f) ein Peroxid, (g) ein Salz einer aromatischen Sulfinsäure und (h) ein aromatisches sekundäres Amin und/oder ein aromatisches tertiäres Amin.

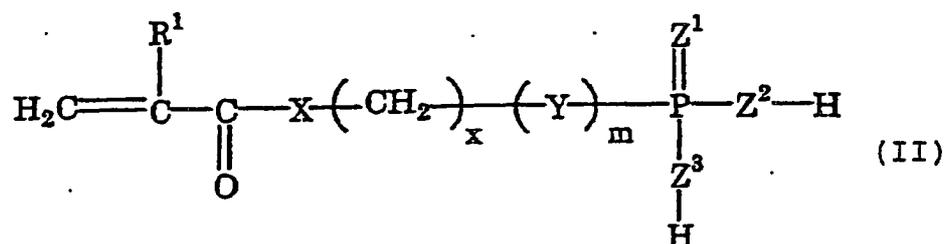
2. Zahnzementzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Gehalt des Säuregruppen-aufweisenden, polymerisierbaren Monomers (a) von 0,1 bis 50 Gew.-% ist, der Gehalt der Polyalkensäure (b) von 0,5 bis 50 Gew.-% ist, der Gehalt eines Ionen-auswaschbaren Glasfüllmittels, ausgewählt aus Fluoroaluminiumsilikatglas, Calciumfluoroaluminiumsilikatglas, Strontiumfluoroaluminiumsilikatglas, Bariumfluoroaluminiumsilikatglas oder Strontiumcalciumfluoroaluminiumsilikatglas, (c) von 10 bis 90 Gew.-% ist, der Gehalt des polymerisierbaren Monomers (d) ohne eine Säuregruppe von 1 bis 70 Gew.-% ist, der Gehalt von Wasser (e) von 0,5 bis 50 Gew.-% ist, der Gehalt des Peroxids (f) von 0,01 bis 10 Gew.-% ist, der Gehalt des Salzes einer aromatischen Sulfinsäure (g) von 0,01 bis 10 Gew.-% ist und der Gehalt des aromatischen sekundären Amins und/oder aromatischen tertiären Amins (h) von 0,01 bis 20 Gew.-% ist.

3. Zahnzementzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Säuregruppen-aufweisende, polymerisierbare Monomer (a) ein polymerisierbares Monomer der folgenden allgemeinen Formel (I) ist:

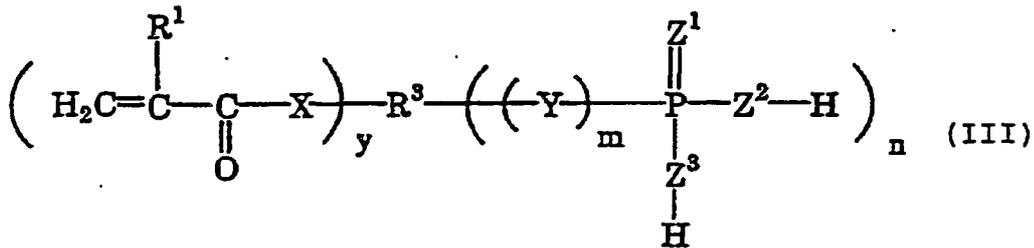


wobei R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, R<sup>2</sup> eine organische Gruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen darstellt, X eine Gruppe von -O- oder -NH- darstellt, l eine ganze Zahl von 1 bis 5 angibt, m eine ganze Zahl von 0 oder 1 angibt, n eine ganze Zahl von 1 bis 4 angibt, Y eine Gruppe von -O- oder -S- darstellt und Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und Z<sup>3</sup> jeweils ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen.

4. Zahnzementzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Säuregruppen-aufweisende, polymerisierbare Monomer (a) ein polymerisierbares Monomer der folgenden allgemeinen Formel (II) und/oder (III) ist:



wobei R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, X eine Gruppe von -O- oder -NH- darstellt, x eine ganze Zahl von 4 bis 20 angibt, m eine ganze Zahl von 0 oder 1 angibt, Y eine Gruppe von -O- oder -S- darstellt und Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und Z<sup>3</sup> jeweils ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen,



wobei R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, R<sup>3</sup> eine organische Gruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, X eine Gruppe von -O- oder -NH- darstellt, y eine ganze Zahl von 2 bis 5 angibt, m eine ganze Zahl von 0 oder 1 angibt, n eine ganze Zahl von 1 bis 4 angibt, Y eine Gruppe von -O- oder -S- darstellt und Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> und Z<sup>3</sup> jeweils ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellen.

5. Zahnzementzusammensetzungs-Kit, umfassend

(A) eine flüssige Zusammensetzung, enthaltend (a) ein Säuregruppen-aufweisendes, polymerisierbares Monomer, (b) eine Polyalkensäure, (d) ein polymerisierbares Monomer ohne eine Säuregruppe, (e) Wasser und (f) ein Peroxid, und

(B) eine Pulverzusammensetzung, enthaltend (c) ein Ionen-auswaschbares Glasfüllmittel, ausgewählt aus Fluoroaluminiumsilikatglas, Calciumfluoroaluminiumsilikatglas, Strontiumfluoroaluminiumsilikatglas, Bariumfluoroaluminiumsilikatglas oder Strontiumcalciumfluoroaluminiumsilikatglas, (g) ein Salz einer aromatischen Sulfinssäure und (h) ein aromatisches sekundäres Amin und/oder ein aromatisches tertiäres Amin, und wobei die zwei Zusammensetzungen voneinander getrennt verpackt sind.

6. Zahnzementzusammensetzungs-Kit, umfassend

(C) eine Pastenzusammensetzung, enthaltend (a) ein Säuregruppen-aufweisendes, polymerisierbares Monomer, (b) eine Polyalkensäure, (d) ein polymerisierbares Monomer ohne eine Säuregruppe, (e) Wasser, (f) ein Peroxid und (i) ein nicht-auswaschbares Füllmittel, und

(D) eine Pastenzusammensetzung, enthaltend (c) ein Ionen-auswaschbares Glasfüllmittel, ausgewählt aus Fluoroaluminiumsilikatglas, Calciumfluoroaluminiumsilikatglas, Strontiumfluoroaluminiumsilikatglas, Bariumfluoroaluminiumsilikatglas oder Strontiumcalciumfluoroaluminiumsilikatglas, (d) ein polymerisierbares Monomer ohne eine Säuregruppe, (g) ein Salz einer aromatischen Sulfinssäure und (h) ein aromatisches sekundäres Amin und/oder ein aromatisches tertiäres Amin, und

wobei die zwei Zusammensetzungen voneinander getrennt verpackt sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen