



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 053 775 A1** 2007.05.10

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 053 775.8**

(22) Anmeldetag: **09.11.2005**

(43) Offenlegungstag: **10.05.2007**

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

(71) Anmelder:

Heraeus Kulzer GmbH, 63450 Hanau, DE

(74) Vertreter:

Kühn, H., Pat.-Ass., 63450 Hanau

(72) Erfinder:

**Grundler, Andreas, Dr., 42117 Wuppertal, DE;
Hoffmann, Marcus, Dr., 61250 Usingen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE10 2004 031524 A1

US2003/01 75 660 A1

US2003/01 75 659 A1

US 48 86 843

EP 13 93 705 A1

EP 3 29 268 A2

EP 6 84 034 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Reduktion der Schrumpfkraft bei Zahnfüllungen**

(57) Zusammenfassung: Ein selbsthärtendes oder dualhär-
tendes, dünnfließendes Komposit wird eingesetzt zur Her-
stellung eines dentalen Liners mit Polymerisation in zwei
Stufen mit zwei Abbindezeiten und verzögerter Polymerisa-
tionscharakteristik, der zum Einsatz im Bereich der Kavitä-
tenwand in einer dünnen Schicht vorgesehen ist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Reduktion der Schrumpfkraft bei Zahnfüllungen.

[0002] Lichthärtende Werkstoffe auf Acrylat-/Methacrylatbasis erfahren bei radikalischer Polymerisation aufgrund des sich bei der Polymerisation reduzierenden Molekülabstandes und der damit einhergehenden Dichteerhöhung einen Volumenschrumpf. Dieser kann durch Zugabe von anorganischen Füllstoffen, wie z.B. Dentalgläsern oder pyrogenen Kieselsäuren, deutlich reduziert werden, da sich ein reduzierter Monomeranteil pro Volumeneinheit ergibt und die Füllstoffe während der Polymerisation nicht schrumpfen.

[0003] Bei Dentalanwendungen ist der Volumenschrumpf von großer klinischer Bedeutung, da durch die Materialschrumpfung Zugkräfte auf die Kavitätenwand übertragen werden. Bei Überschreitung einer Maximalkraft kann diese Schrumpfkraft im Extremfall zur Ablösung von der Kavitätenwand führen. In den dadurch entstandenen Randspalt können Bakterien und/oder deren saure Stoffwechselprodukte eindringen und in der Folge Sekundärkaries entstehen.

[0004] Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Schrumpfkraft, zeigt sich folgender typischer Befund: Direkt nach der Polymerisation ergibt sich durch die Volumenschrumpfung ein Initialwert für die Schrumpfkraft, der dann durch Nachpolymerisation innerhalb von ca. 24 h auf einen Maximalwert ansteigt. Anschließend kommt es durch Wasseraufnahme (im Labor bei einer Lagerung in Wasser bzw. im Mund aus dem Speichel) nach einigen Tagen bis Wochen zu einer leichten Volumenexpansion des Komposits; hierdurch können die Spannungskräfte wieder relaxieren und werden auf ein niedrigeres Niveau zurückgeführt.

[0005] Hieraus ergibt sich, dass die entscheidende Einflussgröße der maximale Schrumpfspannungswert nach ca. 24 h ist, da dieser die maximale Kraftbelastung des Verbundsystems Komposit/Adhäsiv/Zahn darstellt.

Stand der Technik

[0006] Es hat nicht an Versuchen gefehlt, schrumpfsarme Dentalmaterialien zur Verfügung zu stellen: DE 199 05 093 A1 empfiehlt den Einsatz via ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) härtender, bicyclischer Monomere. Laut DE 198 51 038 A1 ist die Schrumpfung durch Zugabe von Acryloylmorpholin, Cumaronharz, Vinylstearat, Polyvinylacetat oder Alkoholtensiden vor der Polymerisation zu bekämpfen. Gemäß US 5,750,590 schrumpfen kationisch polymerisierbare "Oxetane" (Trimethylenoxide) nur in geringem Maß und eignen sich daher ebenfalls für schrumpfreduzierte Dentalmaterialien. US 6,855,197 B2 beschreibt schrumpfreduzierte Füllungswerkstoffe auf Epoxidharzbasis, die nanoskalige anorganische Oxide als Füllstoffe enthalten. Gemäß US 6,709,271 B2 führt die Verwendung einer Füllstoffmischung mit kugelförmigem Füller der Teilchengröße 200-500 nm und Submikron-Füller der Teilchengröße 20-80 nm zu Schrumpf von bis 1,8% nach der Polymerisation.

[0007] Der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung bezieht sich in erster Linie auf die Schrumpfkraft und deren Reduktion: Neben den oben beispielhaft erörterten werkstofflichen Eigenschaften beeinflussen auch Verarbeitungsparameter die Schrumpfkraft:

Lichtleistung

[0008] In DE 199 13 890 A1 wurde ein Lichthärtegerät mit Pulsbetrieb zur Behebung von Schrumpfkraftproblemen vorgeschlagen.

Polymerisationskinetik

[0009] Bei identischem Kompositmaterial können geringere Schrumpfkraften durch eine anfänglich langsamere Polymerisation bei geringerer Lichtleistung und späterer Anhebung der Lichtleistung auf den Maximalwert erzielt werden (Soft-Start Polymerisation). Durch die geringere Lichtleistung zu Beginn bleibt das Komposit-Material länger fließfähig und kann damit Spannungen besser kompensieren und abbauen (J. Esthet. Restor. Dent. (2003) 15, 93-104). In US 20050065227 A1 wird vermutet, dass bei Verwendung multifunktionaler Photoinitiatoren die frühen Stufen des Schrumpfs stattfinden, solange das Material noch elastisch ist. Das soll schließlich zu geringeren Schrumpfspannungen führen.

Geometrie der Versorgung

[0010] Schrumpfkkräfte können durch die Anwendung einer Inkrementaltechnik beim Aufbau der Versorgung minimiert werden (US 6,783,810 B2). Je mehr Schichten allerdings einzeln gehärtet werden müssen, desto mehr Zeit benötigt der behandelnde Zahnarzt.

Aufgabenstellung

[0011] Aufgabe dieser Erfindung ist die zumindest teilweise Kompensation der durch die Härtung des Füllungskomposits verursachten Schrumpfkraft.

[0012] Dies wird erreicht, indem ein selbsthärtendes oder dualhärtendes (selbst- und gleichzeitig lichthärtendes) dünnfließendes Komposit in der Anwendung als Liner (folgend als neuartiger Liner bezeichnet) zur Verfügung gestellt wird, das zum Einsatz im Bereich der Kavitätenwand in einer dünnen Schicht vorgesehen ist, und das eine verzögerte Polymerisationscharakteristik aufweist.

[0013] Dieser neuartige Liner ist sehr gering mit lichtaktivierbaren Initiatoren und/oder gering mit einem Redox-Initiator-System versehen. Der selbsthärtende neuartige Liner hat eine Abbindezeit von einigen, z.B. 2 bis 10, Minuten, in der eine erste Festigkeit erreicht wird. Die anschließende vollständige Polymerisation verläuft über mehrere, z.B. 1 bis 3 Stunden. Der dualhärtende, neuartige Liner hat bei Lichtaktivierung Idealerweise nur eine geringe Aushärtetiefe von < 1 mm und kann initial durch Lichteinwirkung nur oberflächlich angehört werden (Die Härtungstiefe lässt sich durch Zusatz lichtundurchlässiger Komponenten, z.B. Füllstoffe oder Pigmente, einstellen.). Die anschließende vollständige Polymerisation verläuft im selbsthärtenden Modus ebenfalls über mehrere Stunden.

[0014] Es ergibt sich demnach bei dem dualhärtenden, dünnfließenden, neuartigen Liner zunächst eine gelierende Lichthärtung und gleichzeitig bzw. nachfolgend die vollständige Selbsthärtung.

[0015] In der Praxis wird der zu behandelnde Zahn zunächst gemäß der Total-Etch-Technik geätzt und gebondet bzw. mit einem selbstätzenden Adhäsiv behandelt und anschließend der neuartige Liner in dünner Schicht auf der Kavitätenwand aufgetragen.

[0016] Anschließend wird, im Falle des dualhärtenden, neuartigen Liners, initial mittels Licht die Oberflächenstruktur fixiert und dann die im neuartigen Liner verbliebene Kavität mit einem klassischen Füllungskomposit gefüllt, welches abschließend ebenfalls mittels Licht ausgehärtet wird.

[0017] Durch die verzögerte, langsam verlaufende Polymerisation des neuartigen Liners härtet dieser verzögert aus, kann dadurch länger fließen und somit den Schrumpf bzw. die Schrumpfkraft des final verwendeten Füllungskomposits zumindest teilweise ausgleichen.

[0018] Der neuartige Liner weist bevorzugt folgende Komponenten auf:

Monomerkomponente: von 10 Gew% bis 40 Gew%,
 Vernetzkomponente: von 10 Gew% bis 40 Gew%,
 Füllstoffkomponente: von 20 Gew% bis 80 Gew%,
 Photoinitiator: bis 0,5 Gew%,
 Initiatorsystem: von 0,1 Gew% bis 1,2 Gew%.

[0019] Als Monomere kommen die auf dem Dentalgebiet üblichen Monomere in Betracht: Beispiele sind radikalisch polymerisierbare monofunktionelle Monomere wie Mono(meth)acrylate, Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Benzyl-, Furfuryl- oder Phenyl(meth)acrylat, polyfunktionelle Monomere wie polyfunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate, z.B. Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Bis-GMA (ein Additionsprodukt aus Methacrylsäure und Bisphenol-A-diglycidylether), UDMA („Urethandimethacrylat“, z.B. ein Additionsprodukt aus 2-Hydroxyethylmethacrylat und 2,2,4-Hexamethylendiisocyanat), Di-, Tri- oder Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Decandiol-di(meth)acrylat, Dodecandiol-di(meth)acrylat, Hexyldecandiol-di(meth)acrylat, Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Pentaerythritetra(meth)acrylat sowie Butandiol-di(meth)acrylat.

[0020] Bevorzugt sind Bis-GMA, TEDMA (Triethylenglykoldimethacrylat), UDMA (Urethandimethacrylat), TCD-di-HEMA (Bis (methacryloyloxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan) und TCD-di-HEA (Bis-(acryloyloxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan).

[0021] Vernetzer: Vernetzermomere sind z.B. 2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-phenylpropan (Bis-GMA), d.h. das Umsetzungsprodukt von Glycidylmethacrylat und Bisphenol-A (OH-gruppenhaltig), und 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-diyldimethacrylat (UDMA), d.h. das Urethandimethacrylat aus 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und 1 Mol 2-2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat (urethangruppenhaltig). Darüber hinaus sind Umsetzungsprodukte von Glycidylmethacrylat mit anderen Bisphenolen, wie z.B. Bisphenol-B(2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-butan), Bisphenol-F(2,2'-Methylendiphenol) oder 4,4'-Dihydroxydiphenyl, sowie Umsetzungsprodukte von 2 Mol HEMA oder 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat mit, insbesondere 1 Mol, bekannter Diisocyanate, wie z.B. Hexamethylendiisocyanat, m-Xylylendiisocyanat oder Toluylendiisocyanat, als Vernetzermomere geeignet.

[0022] Als Füllstoffe kommen neben den Oxiden TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 weitere Metalloxide wie Zinnoxid, Metallsulfate, weitere Oxide der Nebengruppen des Periodensystems, fluoridabgebende Substanzen, pyrogene oder Fällungskieselsäuren, Dentalgläser wie Aluminosilicatgläser oder Fluoroaluminosilicatgläser, Strontiumsilicat, Strontiumborosilicat, Lithiumsilicat, Lithiumaluminiumsilicat, Schichtsilikate, Zeolithe, amorphe sphärische Füller auf Oxid- oder Mischoxidbasis (SiO_2 , ZrO_2 und/oder TiO_2), Metalloxide mit Primärteilchengröße von ca. 40 bis 300 nm, Splitterpolymerisate mit 10-100 μm Teilchengröße (vgl. R. Janda, Kunststoffverbundsysteme, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990, Seite 225 ff.) oder deren Mischungen in Frage. Zudem können Verstärkungsmittel wie Glasfasern, Polyamid- oder Kohlenstofffasern eingearbeitet werden.

[0023] Der Füllstoffgehalt beträgt in der Regel bevorzugt 5 bis 80 Gew.%, besonders 20 bis 80 Gew.%, relativ zur Gesamtmasse des Dentalmaterials.

[0024] Des weiteren können die erfindungsgemäßen Dentalmaterialien weitere, bei Dentalmaterialien übliche Stoffe enthalten, z.B. aus den Gruppen der Pigmente, Stabilisatoren, der antimikrobiellen Additive, UV-Absorber, Thixotropiermittel, Katalysatoren.

[0025] Solche Additive werden in eher geringen Mengen eingesetzt, insgesamt 0.01 bis 3.0, besonders 0.01 bis 1.0 Gew.% bezogen auf die Gesamtmasse des Dentalmaterials.

[0026] Die Aushärtung der Zusammensetzungen kann je nach Art des verwendeten Polymerisationsinitiators durch thermische, photochemische oder redoxinduzierte radikalische Polymerisation erfolgen.

[0027] Bevorzugte Beispiele für thermische Initiatoren sind die bekannten Peroxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, tert.-Butylperoxoat oder tert.-Butylperbenzoat sowie Azobisisobutyroethylester, Azobisisobutyronitril, Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, Benzpinakol oder 2,2-Dimethylbenzpinakol.

[0028] Bevorzugte Photoinitiatoren sind Benzophenon, Benzoin sowie deren Derivate oder alpha - Diketone oder deren Derivate wie 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl oder 4,4-Dichlorbenzil. Besonders bevorzugt werden Campherchinon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon und besonders bevorzugt alpha -Diketone in Kombination mit Aminen als Reduktionsmittel, wie z.B. 4-(N,N-Dimethylamino)-benzoesäureester, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylsym.-xylidin oder Triethanolamin, eingesetzt. Darüber hinaus sind auch Acylphosphine, wie z.B. 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl- oder Bis(2,6-dichlorbenzoyl)-4-N-propylphenylphosphinoxid besonders geeignet.

[0029] Als Initiatoren für die bei Raumtemperatur durchgeführte Polymerisation werden vorzugsweise Redox-Initiatorkombinationen, wie z.B. Kombinationen von Benzoyl- oder Laurylperoxid mit N,N-Dimethylsym.-xylidin oder N,N-Dimethyl-p-toluidin, verwendet.

Ausführungsbeispiel

[0030] Zur näheren Erläuterung wird in den folgenden Beispielen die Zusammensetzung von zwei Linern gemäß der Erfindung beschrieben:

Beispiel 1

Durch Photopolymerisation und Redoxpolymerisation auszuhärtender Liner in Form zweier Pasten:

<u>Paste A</u>	<u>Gew. %</u>
Bis-GMA	35,41 %
Triethylenglycoldimethacrylat	23,61 %
silan. Aerosil	37,44 %
Titandioxid	3,12 %
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin	0,41 %
DL-Campherchinon	0,01 %
<u>Paste B</u>	<u>Gew. %</u>
Urethandimethacrylat	37,29 %
Triethylenglycoldimethacrylat	16,13 %
silan. Aerosil	42,56 %
Titandioxid	3,12 %
BPO (Paste 50 %)	0,84 %
BHT	0,06 %

Beispiel 2

Durch Redoxpolymerisation auszuhärtender Liner in der Form zweier Pasten:

<u>Paste A</u>	<u>Gew. %</u>
Bis-GMA	35,41 %
Triethylenglycoldimethacrylat	23,61 %
silan. Aerosil	40,57 %
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin	0,41 %
<u>Paste B</u>	<u>Gew. %</u>
Urethandimethacrylat	37,29 %
Triethylenglycoldimethacrylat	16,13 %
silan. Aerosil	45,68 %
BPO Paste	0,84 %
BHT	0,06 %

Patentansprüche

1. Verwendung eines selbsthärtenden oder dualhärtenden, dünnfließenden Komposits zur Herstellung eines dentalen Liners mit Polymerisation in 2 Stufen mit 2 Abbindezeiten und verzögerter Polymerisationscharakteristik, der zum Einsatz im Bereich der Kavitätenwand in einer dünnen Schicht vorgesehen ist.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei der Liner in der ersten Stufe eine Abbindezeit von 2-10 Minuten, in der eine erste Festigkeit erreicht wird, aufweist.

3. Verwendung gemäß Anspruch 2, wobei der Liner in der zweiten Stufe eine Abbindezeit von 1-3 Stunden

zur Endhärtung aufweist.

4. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei der Liner in der ersten Stufe eine gelierende Lichthärtung und gleichzeitig bzw. nachfolgend in der zweiten Stufe eine vollständige Selbsthärtung aufweist.

5. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei die vorgesehene in der ersten Stufen Härtungstiefe < 1 mm beträgt.

6. Verwendung gemäß Anspruch 1 wobei das Komposit die Zusammensetzung

- Monomerkomponente: von 10 Gew% bis 40 Gew%
 - Vernetzermponente: von 10 Gew% bis 40 Gew%
 - Füllstoffkomponente: von 20 Gew% bis 80 Gew%
 - Photoinitiator: bis 0,5 Gew%
 - Initiatorsystem: von 0,1 Gew% bis 1,2 Gew%
- aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen