

Leibniz-Institut für Neue Materialien gGmbH (INM)

**Zahnoberflächenversiegelung mit einer  
antiadhäsiven Nanokompositbeschichtung**

**Schlussbericht**

Förderkennzeichen: 03X1501B

Bewilligungszeitraum: Januar 2005 – Dezember 2007

Berichtszeitraum: Januar 2005 – Dezember 2007

Projektleiter: Engineered nanoProducts Germany GmbH (EPG)

Hauptsächlich beteiligte wissenschaftliche Bearbeiter:

Dr. S. Gerbes, S. Brück

Datum: 22.07.08

Verteiler: Projektträger Jülich (PtJ)  
Engineered nanoProducts Germany GmbH (EPG)  
Universitätskliniken des Saarlandes (UkdS)  
Ivoclar Vivadent AG (IV)  
Heraeus Kulzer GmbH (HK)

<b>Abkürzungen</b> .....	4
<b>I. Kurze Darstellung</b> .....	6
1. <b>Aufgabenstellung</b> .....	6
2. <b>Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde</b> .....	6
3. <b>Planung und Ablauf des Vorhabens</b> .....	7
4. <b>Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde</b> .....	8
5. <b>Zusammenarbeit mit anderen Stellen</b> .....	10
<b>II. Eingehende Darstellung</b> .....	10
1. <b>Erzielte Ergebnisse</b> .....	10
1.1. <b>Methoden</b> .....	10
1.2. <b>Übersicht über den Projektablauf</b> .....	12
1.3. <b>Phase 1</b> .....	13
A. <b>Anknüpfung an die Vorstudie</b> .....	13
B. <b>Diskussion</b> .....	13
1.5. <b>Phase 2</b> .....	14
C. <b>Anpassung der Sol-Gel-Reaktion sowie Abdestillation des Methanols</b> .....	14
D. <b>Charakterisierung des BNM</b> .....	17
E. <b>Untersuchungen zu anderen Silanen als MPTS</b> .....	21
F. <b>Ersatz von SR295 durch kommerzielle Vernetzer (Screening)</b> .....	22
G. <b>Diskussion</b> .....	23
1.4. <b>Phase 3</b> .....	24
H. <b>Neue Vernetzer, Kovernetzer DPE, Reaktivverdünner MMA</b> .....	24
I. <b>Ersatz des Fotostarters Irgacure 819 durch TPO</b> .....	25
J. <b>Blaulichhärtung bei 37°C und Nachhärtungseffekte</b> .....	28
K. <b>Erhöhung des FTS-Gehalts</b> .....	29
L. <b>Kohydrolyse des FTS</b> .....	31
M. <b>Diskussion und erster Meilenstein</b> .....	31
1.6. <b>Phase 4</b> .....	31
N. <b>Untersuchungen zur Vergelung</b> .....	31
O. <b>Untersuchung zur Niederschlagsbildung</b> .....	32
P. <b>Abzentrifugieren (1K-System) oder Umformulierung (2K-System)?</b> .....	32
Q. <b>Wechsel von Aceton zu Ethanol</b> .....	37
R. <b>Beständigkeit der Niedrigenergieoberfläche gegen Abrasion</b> .....	37
S. <b>Diskussion und zweiter Meilenstein</b> .....	39
1.7. <b>Phase 5</b> .....	39
T. <b>Versuche zur Kokondensation von FTS mit anderen Silanen</b> .....	40

U.    Versuche mit organischen F-Komponenten .....	42
V.    Diskussion und dritter Meilenstein .....	45
2.    Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans .....	45
3.    Relevante Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen .....	46
4.    Geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse .....	46
III. Erfolgskontrollbericht – vertraulich – .....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
1.    Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen	Fehler! Textmarke nicht definiert.
2.    Wissenschaftlich-technisches Ergebnis, Nebenergebnisse und gesammelte Erfahrungen .....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
3.    Fortschreibung des Verwertungsplans .....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
4.    Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben ..	Fehler! Textmarke nicht definiert.
5.    Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer	Fehler! Textmarke nicht definiert.
6.    Einhaltung der Kosten- und Zeitplanung .....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
VI. Kurzfassung (Berichtsblatt) .....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Siehe Anlage .....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Anhang: Übersicht Proben an die Projektpartner .....	46
Proben 1. Zwischenbericht .....	46
Proben 2. Zwischenbericht .....	47
Proben 3. Zwischenbericht .....	47
Proben 4. Zwischenbericht .....	50
Proben 5. Zwischenbericht .....	51
Zahnproben Serie 10/2006 .....	52
ESCA Proben Serie 1/2007 .....	52
Zahnproben Serie 2/2007 .....	53
Zahnproben Serie 3/2007 .....	54
Zahnproben Serie 4/2007 .....	54
Zahnproben Serie 5/2007 .....	54
Flüssiges Beschichtungsmaterial 3 20070510 – HK .....	55
Flüssiges Beschichtungsmaterial 4 20070522 – IV .....	55
Literatur .....	57

## Abkürzungen

<b>Abkürzung</b>	<b>vollständige Bezeichnung</b>	<b>Erläuterung</b>
AcPTS	3-Acryloxypropyltrimethoxysilan	Oberflächenmodifikator
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung	
BNAx	Nanokomposit aus Böhmit-Nanopartikeln und AcPTS. Böhmitgehalt xx Gewichtsteile bei 100 Gewichtsteilen AcPTS	Nanokomposit
BNMxx	Nanokomposit aus Böhmit-Nanopartikeln und MPTS. Böhmitgehalt xx Gewichtsteile bei 100 Gewichtsteilen MPTS	Nanokomposit
CQ	Campherchinon = 2,3-Bornandion	Bestandteil Fotostarter
DPE	1:1 Mischung aus Dipentaerythritolhexaacrylat (DPHA, CAS 29570-58-9) und Dipentaerythritolpentaacrylat (DPPA CAS 60506-81-2)	Vernetzer
EMBO	Ethyl-p-(dimethylamino)benzoat	Bestandteil Fotostarter
EPG	Engineered NanoProducts Germany (EPG) AG	Projektpartner
EtOH	Ethanol	Lösemittel
FTS	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan	Oberflächenmodifikator
HDDA	1,6-Hexandioldiacrylat	Vernetzer
HK	Heraeus-Kulzer	Projektpartner
IFOS	Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik	Auftragnehmer
INM	Leibniz-Institut für Neue Materialien gGmbH	Projektpartner
Irgacure 819	Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid	Bestandteil Fotostarter
IV	Ivoclar-Vivadent	Subunternehmer von HK
MeOH	Methanol	Nebenprodukt
MMA	Methylmethacrylat	Monomer, Lösemittel
MPTS	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	Oberflächenmodifikator
PTFE	Polytetrafluorethylen	
PtJ	Projekträger Jülich	
Si-86	3-Acryloxypropyltrimethoxysilan	Oberflächenmodifikator
Si-98	3-Acryloxypropyltrimethoxysilan	Oberflächenmodifikator
SR295	Pentaerythritoltetraacrylat	Vernetzer
SR351	Trimethylolpropantriacrylat	Vernetzer
TEGDA	Tetraethylenglycoldiacrylat	Vernetzer
TPGDA	Tripropylenglycoldiacrylat	Vernetzer
TPO	Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid	Bestandteil Fotostarter

UkdS	Universitätskliniken des Saarlandes	Projektpartner
V-471	Diacrylat	Vernetzer
V-545	Symmetrisches Triacrylat	Vernetzer
V-546	Asymmetrisches Triacrylat	Vernetzer
ZOVAN	<u>Z</u> ahn <u>o</u> berflä <u>ch</u> en <u>v</u> ersiegelung mit einer <u>a</u> ntiadhäsiven <u>N</u> anokompositbeschichtung	

# **I. Kurze Darstellung**

## **1. Aufgabenstellung**

In dem Projekt ZOVAN soll die Technologie der Nanokomposite genutzt werden, um einen Beschichtungswerkstoff für Dentalanwendungen zu entwickeln, der geeignet ist, die Zahnoberfläche mit einer schützenden Schicht zu versiegeln. Die Nanokompositbeschichtung soll aufgrund besonderer antiadhäsiver/antiadhärenter Eigenschaften die permanente Besiedlung der Zahnoberfläche mit kariogenen Bakterien minimieren oder sogar inhibieren.

Um die physiologischen Milieubedingungen in der Mundhöhle nicht nachhaltig zu stören, soll durch die Beschichtung der Zahnoberfläche die Adsorption von Speichelproteinen (Pellicelbildung) und Adhärenz von pathologisch unbedenklichen Bakterien (initiale Plaquebildung) nicht verhindert werden, sondern nur modifiziert werden. Diese Modifikationen zielen vor allem darauf ab, die Haftung des bakteriellen Zahnbelags an der Schmelzoberfläche zu verringern. Wenn der bakterielle Zahnbelag keine ausreichende Abscherfestigkeit aufweist, um den hydrodynamischen und muskulären Einflüssen in der Mundhöhle zu widerstehen, sind die Verweildauer der Bakterien an der Schmelzoberfläche und damit auch das kariogene Potential drastisch reduziert.

## **2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Im derzeitigen Stand der Technik gibt es keine Lösung zum Problem der Plaqueablagerungen auf Zahn- und Implantatoberflächen mit antiadhäsiven Beschichtungen. Die technische Zielsetzung ist daher die Entwicklung eines ablagerungshemmenden oder -verhindernden Beschichtungssystems, das zunächst für die kritischen Zahnflächen, im zweiten Schritt jedoch für die gesamte Zahnoberfläche anwendbar sein soll. Dazu sollen Beschichtungswerkstoffe mit ausreichend niedrigen Oberflächenenergien entwickelt werden, die durch Zahnärzte insbesondere auf Zahnhartsubstanz aufgetragen werden können und die in der Mundhöhle über einen ausreichenden Zeitraum hinweg ihre Wirkung aufrechterhalten.

Ausgangsbasis sind im INM entwickelte Antiadhäsivschichten auf der Basis von Nanokompositen, deren Niedrigenergieoberfläche von in der Struktur verankerten seitenkettenfluorierten Silanen herrührt. Bei bisher unpublizierten Vorstudien der UkdS mit einer Beschichtung aus einem glasartigen, wärmegehärteten Antiadhäsivmaterial konnte ein eindeutiger Antiplaque-Effekt gezeigt werden.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen soll ein direkt auf Zahn- und Zahnersatzmaterialien applizierbarer, lichthärtender Beschichtungswerkstoff entwickelt werden. Dazu müssen die

Haftung der Schicht zur Zahnhartsubstanz- bzw. zur Zahnersatzoberfläche untersucht und gegebenenfalls verbessert und die Beständigkeit in der Mundhöhle soweit entwickelt werden, dass eine praktikable Anwendung möglich ist.

Ein weiteres Ziel ist dabei zu untersuchen, in wieweit diese Schichten auch zur ganzflächigen Zahnversiegelung für die Kariesprophylaxe geeignet sind. Die wissenschaftliche Zielsetzung des Projektes umfasst die Werkstoffentwicklung auf der einen und die Untersuchung der Plaquebildungsmechanismen auf der anderen Seite. Beim Werkstoff soll das Verhalten des Nanokomposits im Mundhöhlenmilieu sowie beim bakteriellen Angriff untersucht werden. Weiterhin ist der Haftmechanismus der Schichtsysteme auf dem Zahnschmelz zu untersuchen. Darüber hinaus gibt es auch keine mechanistischen Kenntnisse über die Plaquebildung auf und die Plaqueablösung von solchen Oberflächen.

### **3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Das Vorhaben wurde als BMBF-gefördertes Verbundprojekt von den Projektpartnern EPG (Projektleitung, Qualitätskontrolle, Upscaling), INM (Materialentwicklung) HK/IV (Edukt-synthese, Biotoxizität, Applikation, Belastungstests, Umsetzung in den Markt) und UkdS (Tests unter *in vitro* und *in vivo* Bedingungen) durchgeführt. Die Arbeiten fanden im Zeitraum 1.1.2005 bis 31.12.2007 statt.

Die Aufgaben des INM waren:

- a) Materialentwicklung (Synthese, Applikation unter Laborbedingungen, Kinetische Untersuchungen, werkstoffkundliche Charakterisierung)
- b) Bereitstellung von flüssigen Beschichtungsmaterialien und beschichteten Proben für die Untersuchungen bei den Projektpartnern
- c) Durchführung von Materialoptimierungen unter Berücksichtigung der Untersuchungen bei den Projektpartnern

Als Materialbasis für die zu entwickelnden lighthärtenden Werkstoffe dienten anorganisch-organische Nanokomposite, wie sie über den Sol-Gel-Prozess zugänglich sind. Hierzu wurden auf Basis methacrylat- bzw. acrylatfunktionalisierter Silane insbesondere MPTS unter Hydrolyse und Kondensation anorganische Präkondensate hergestellt. Als zusätzliche Verstärkungselemente wurden anorganische Nanopartikel insbesondere Böhmit bei der Hydrolyse und Kondensation der Silane zugegeben. Die Nanopartikel können dabei *in situ* mit den oben genannten Silanen oberflächenmodifiziert werden, um eine agglomeratfreie Dispergierung in der anorganisch-organischen Matrix zu gewährleisten. Beide Typen von Kondensaten wurden mit organischen multifunktionellen Methacrylaten bzw. Acrylaten als

organische Vernetzer abgemischt. Dabei wurden sowohl kommerzielle Vernetzer als auch von IV hergestellte, mehrfachfunktionelle Vernetzer eingesetzt, die sich durch eine niedrige Toxizität auszeichnen. Zur Erzeugung von Beschichtungen mit einer Niedrigenergieoberfläche wurde FTS zugesetzt. Außerdem wurden Kokondensate von FTS hergestellt und Varianten des Beschichtungsmaterials zugesetzt.

Die Beschichtungsmaterialien wurden ausschließlich mit Licht polymerisiert und dadurch ausgehärtet, wobei berücksichtigt wurde, dass in der heutigen zahnärztlichen Praxis die Härtung mit Blaulicht gegenüber der Härtung mit UV-Licht deutlich bevorzugt ist. Die dafür notwendigen Fotostarter und deren Konzentration wurden durch eine systematische Untersuchung ermittelt. Eine Erhöhung der Reaktivität wurde durch Variation der Vernetzer (zwei oder mehr Doppelbindungen sowie Methacrylat oder Acrylat) erreicht. Die optimale Zusammensetzung wurde durch Testreihen und spektroskopische Untersuchungen (IR-Messungen zum Doppelbindungsumsatz,  $^{29}\text{Si}$ -NMR zum anorganischen Kondensationsgrad) ermittelt. Bei Untersuchungen der Schichten mittels ESCA wurde festgestellt, dass die Schichten eine max. 200 nm dünne, fluorreiche Oberflächenschicht besitzen, die bei Abrasionsbelastung rasch abgerieben wird, so dass die initiale Niedrigenergieoberfläche verloren geht. In umfangreichen Arbeiten wurde untersucht, in wie weit Möglichkeiten bestehen, das Fluorprofil so zu beeinflussen, dass statt einer fluorreichen Grenzfläche an der Phasengrenze Beschichtung/Luft eine weitgehend gleichmäßige Verteilung erreicht werden kann.

Der Werkstoff soll vom Zahnarzt in seiner Praxis angewendet werden, d. h. das Beschichtungsmaterial wird in der Praxis mit einem Pinsel oder einer Microbrush aufgetragen. Dem wurde während der Materialentwicklung Rechnung getragen, indem der Feststoffgehalt und die Viskosität der Beschichtungslösung entsprechend eingestellt wurden. Die Beschichtungslösungen wurden auf Substrate aus Zahnschmelz aufgebracht und bei den Projektpartnern belastet und charakterisiert. Die Zahnschmelz-Substrate wurden von UkdS aus Rinderzähnen präpariert, da diese im Gegensatz zu menschlichen Zähnen in größerem Umfang zur Verfügung stehen und näherungsweise recht gut die Oberflächeneigenschaften eines menschlichen Zahns widerspiegeln. Außerdem wurden Proben des flüssigen Beschichtungsmaterials und gehärtete Proben an die Projektpartner verteilt, um biotoxikologische Untersuchungen durchzuführen. Aufgrund der Unbedenklichkeit in diesen Tests konnten auch *in vivo* Tragetests mit beschichteten Zahnschmelzplättchen (Projektarbeit UkdS) durchgeführt werden. Zum Projektabschluss wurden auch extrahierte, humane Vollzähne unter Praxisbedingungen beschichtet und im Labor getestet.

#### **4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde**

## Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Aus der INM Offenlegung [5] und dem darauf erteilten Patent ist die Modifikation von anorganisch-organische Polykondensaten durch den Einbau von spezifischen Alkoxysilanen mit perfluorierten Seitenketten (FTS) in zur Bildung von transparenten Beschichtungsmaterialien mit hohen Kontaktwinkeln gegen wässrige und ölige Flüssigkeiten entnommen. Derartige Niedrigenergie-Beschichtungsmaterialien sind Gradientenwerkstoffe, bei denen die Anreicherung der fluorierten Komponente an der Grenzfläche Schicht/Luft erfolgt. Daher reichen bereits Anteile von weniger als 1 Mol% Fluorkomponente aus, um eine niedrige freie Oberflächenenergie einzustellen. Die freie Oberflächenenergie ist vergleichbar zu PTFE (18-20 mJ/m<sup>2</sup>).

Die Herstellung des Nanokomposits BNM und das Prinzip der Umsetzung mit einem organischen Vernetzer ist in der INM Offenlegung [3] beschrieben. Dabei werden nanoskalige Metalloxidpartikel mit polymerisierbaren Silanen als Oberflächenmodifikatoren zu polymerisierbaren Nanopartikeln umgesetzt, die mit organischem Vernetzer gemischt werden. Die so erhältliche Zusammensetzung kann als Beschichtung auf ein Substrat aufgetragen werden und durch radikalische Polymerisation ausgehärtet werden.

Aus einer Vorstudie von INM und IV zu potentiell blaulichthärtenden Nanokompositen war der Nanokomposit IV-C8 bekannt (Tabelle 1). Dieser besteht aus einem BNM55-Nanokomposit (d. h. 55 Gewichtsteile Böhmit bezogen auf 100 Gewichtsteile Oberflächenmodifikator MPTS), dem Fluorsilan FTS, dem Vernetzer Pentaerithritoltetraacrylat SR295 und einer Startermischung (CQ, EMBO, Irgacure 819) in einer Aceton-Lösung. IV-C8 wurde auf auf Glas und Zahnschmelz aufgetragen und ergab nach der Härtung mit einer Blaulichtlampe (Typ Astralis 7, Fa. IV) Schichten mit einer Niedrigenergieoberfläche.

**Tabelle 1: Zusammensetzung des Materials IV-C8 der Vorstudie**

Bestandteil	Anteil im <b>flüssigen</b> Beschichtungsmaterial [Gew. %]	Anteil im <b>festen</b> Beschichtungsmaterial [Gew. %]
BNM55	12,1	27,1
SR295	30,0	67,3
FTS	0,84	1,88
Starter (Mix 3)	1,60	3,59
Aceton	55,4	-

## **Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste**

Im Projekt wurden zum Vergleich mit dem internationalen Stand der Wissenschaft und zur Ermittlung geeigneter Vernetzer, Oberflächenmodifikationen sowie Fotostarter mehrere Datenbankrecherchen durchgeführt. Dabei wurden über die INM Bibliothek auf die Chemical Abstracts Datenbank (CAS) und die WPINDEX Patentdatenbank zugegriffen..

### **5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Vom INM wurden sowohl Beschichtungsmaterialien als auch beschichtete Proben hergestellt und den Projektpartnern (EPG, HK, IV, UkdS) für Materialuntersuchungen zur Verfügung gestellt. Die Untersuchungsergebnisse wurden in regelmäßigen Telefonkonferenzen und Projekttreffen diskutiert und die Diskussion wurde in die Planung der weiteren Projektarbeiten einbezogen. Um eine chemisch-physikalische Charakterisierung der Schichtoberfläche durch ESCA Untersuchungen vorzunehmen und weil geeignete Instrumente am INM nicht vorhanden sind, wurden mehrere externe Analyseaufträge an das IFOS in Kaiserslautern vergeben.

## **II. Eingehende Darstellung**

### **1. Erzielte Ergebnisse**

#### **1.1. Methoden**

Zur Charakterisierung der synthetisierten Beschichtungsmaterialien und Schichten wurden folgende Parameter gemessen:

##### Wassergehalt

Die Bestimmung des Wassergehalts nach Sol-Gel-Reaktion sowie in den Edukten erfolgte durch Karl-Fischer-Titration.

##### Feststoffgehalt

Die Bestimmung der Feststoffgehalte des BNM55 sowie der Beschichtungsmaterialien erfolgte gravimetrisch. Dazu wurde eine abgemessene Menge in ein ausgewogenes, trockenes und sauberes Rollrandglas eingewogen und über Nacht zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Feststoff wurde gewogen.

##### Hydrodynamischer Partikeldurchmesser und Partikelverteilung

Der hydrodynamische Durchmesser der Partikel (volumengewichtet) in den Suspensionen wurde mit einem Gerät der Fa. Microtrac, Modell UPA 150 gemessen und die Werte für d10, d50 und d90 in nm sowie die Verteilung (monomodal, bimodal, usw.) bestimmt.

### Spektroskopische Untersuchungen

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden ein FT-IR-Spektrometer sowie ein 200 MHz und ein 300 MHz Flüssig-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker verwendet. Aus den NMR Messungen wurden der anorganische Kondensationsgrad K-Si, der Restmethoxygehalt und der Lösemittelgehalt sowie der Silanolgehalt der BNM-Komponente ermittelt.

### Gaschromatographische Untersuchungen

Der Methanolgehalt ausgewählter Proben wurde mit einem Headspace-Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer GC-17A des Herstellers Shimadzu bestimmt.

### Si- und Al-Gehalt

Die Bestimmung der Si- und Al-Gehalte von Niederschlägen wurde mittels ICP-AES, mit einem Gerät der Fa. HORIBA Jobin Yvon, Modell Ultima 2, durchgeführt.

### CHN-Gehalt

Die Bestimmung der CHN-Gehalte in Niederschlägen erfolgte mit einem Analysator der Fa. Elementar Analytics, Modell vario EL III aus den bei der Feststoffbestimmung erhaltenen Pulvern. Dazu wurde Probenmaterial in Zinnschiffchen eingewogen und im Gerät verbrannt. Aus den erhaltenen Verbrennungsgasen wurde auf den Gehalt an C, H und N geschlossen.

### Viskositätsmessungen

Die dynamischen Viskositäten wurden mit einem Rotationsviskosimeter Rheolab MV20 des Herstellers Physica bestimmt. Je nach Viskositätsbereich der Probe wurde ein Zylinder-messsystem (dünnflüssig) bzw. ein Kegel-Platte Messsystem (zähflüssig) verwendet.

### Vorbehandlung der Proben

Die Zahnschmelzproben wurden, wie im Folgenden beschrieben, von UkdS präpariert und dann zur Beschichtung an das INM geliefert. Aus den Labialflächen extrahierter Rinderfrontzähne wurden ca. 5x5 mm<sup>2</sup> messende Schmelzproben herausgetrennt und mit Nass-Schleifpapier bis hin zur Körnung 4.000 geglättet und poliert. Um die mikromechanische Verankerung der Beschichtung an der Schmelzoberfläche zu gewährleisten, wurden die Proben für 30 s mit Phosphorsäuregel angeätzt (in Analogie zur Schmelzätzttechnik, die klinisch bei der Verankerung von Kompositwerkstoffen an der Zahnschmelzoberfläche Verwendung findet).

### Beschichtung der Proben

Die Proben wurden von Hand mit einer Microbrush aus der zahnärztlichen Praxis beschichtet. Zusätzlich wurden zu Anfang des Projekts Proben auf Glasobjektträgern durch Tauchbeschichtung (Dipcoating) hergestellt.

### Lichthärtung der Proben

Bei der Aushärtung mit UV-Licht wurden die Proben an Luft zweimal durch eine UV-Anlage des Herstellers arccure technologies Typ APS/ALS mit Hg-Strahler transportiert

(Transportgeschwindigkeit= 3,5 m/min, durchschnittliche Energiedichte = 65 mW/cm<sup>2</sup>, genutzter Bereich 200-360 nm).

Bei der Aushärtung mit Blaulicht wurden die Proben fünfmal je 30s mit einer Blaulicht-Hochleistungshalogenlampe Typ Astralis 10 (1300 mW/cm<sup>2</sup>, genutzter Bereich 400-5200 nm) von Fa. IV beleuchtet. Die Aushärtung erfolgte je nach Versuch an Luft bzw. in einer mit Stickstoff durchfluteten Kammer. Der günstige Standardabstand zwischen Lichtrüssel der Lampe und Schichtoberfläche wurde empirisch ermittelt und auf 3 mm festgelegt. Die günstige Standardablüftzeit zwischen Auftragen des Materials und der Belichtung wurde ebenfalls ermittelt und auf 1 Min. festgelegt.

#### Schichtdicken

Schichtdicken wurden durch Abtasten einer Kante zwischen Substrat und Schicht mit einem Profilometer Nanosurf 400 des Herstellers SAS Technologies gemessen.

#### Härtemessungen

Die Härte von fotopolymerisierten Schichten wurden mit einem Bleistifhärtebest [1] bestimmt. Wenn die Schichten eine Inhibitionsschicht aufwiesen (Schmierfilm, Oberfläche klebrig), wurden die Schichten vor dem Test mit einem acetongetränkten Papiertuch abgewischt.

#### Bestimmung der freien Oberflächenenergie

Die freie Oberflächenenergie wurde indirekt durch Kontaktwinkelmessungen mit vier unterschiedlich polaren Flüssigkeiten (Wasser, Glycerin, 1-Oktanol und Hexadecan) auf einem *Contact Angle Measurement System G2* des Herstellers Krüss und anschließende Auswertung nach dem Modell von Wu mit harmonischen Mittelwerten [2] ermittelt.

## **1.2. Übersicht über den Projektablauf**

### **Phase 1**

- A. Anknüpfung an die Vorstudie (Reproduzierbarkeit, Charakterisierung)
- B. Diskussion: Verwendung Irgacure 819, Toxizität von SR295 und Methanol

### **Phase 2**

- C. Anpassung der Sol-Gel-Reaktion sowie Abdestillation des Methanols
- D. Charakterisierung des BNM
- E. Untersuchungen zu anderen Silanen als MPTS
- F. Ersatz von SR295 durch kommerzielle Vernetzer (Screening)
- G. Diskussion: Blaulichthärtung ohne Inhibitionsschicht

### **Phase 3**

- H. Neue Vernetzer, Kovernetzer DPE, Reaktivverdünner MMA

- I. Ersatz des Fotostarters Irgacure 819 durch TPO
- J. Lichthärtung bei 37°C und Nachhärtungseffekte
- K. Erhöhung des FTS-Gehalts
- L. Kohydrolyse des FTS
- M. Diskussion und **erster Meilenstein**  
Ein blaulichthärtbares Beschichtungsmaterial ist vorhanden und die prinzipielle Eignung wurde in *in vitro* Studien gezeigt.

#### **Phase 4**

- N. Untersuchungen zur Vergelung
- O. Untersuchungen zur Niederschlagsbildung
- P. Abzentrifugieren (1K-System) oder Umformulierung (2K-System)?  
Festschreiben der 2K-Formulierung wegen Gutachten zur Biotoxizität und Start der *in vivo* Tragetests (für Evaluierung Meilenstein 2)
- Q. Wechsel von Aceton zu Ethanol
- R. Untersuchungen zur Beständigkeit der Niedrigenergieoberfläche gegen Abrasion
- S. Diskussion und **zweiter Meilenstein**  
Die Funktionsweise der UV-ausgehärteten Beschichtung unter Bedingungen, die denen der Mundhöhle entsprechen, ist in *in vivo* Tragetests vorhanden.

#### **Phase 5**

- T. Versuche zur Kokondensation von FTS
- U. Versuche mit organischen Fluorkomponenten
- V. Diskussion und **dritter Meilenstein**

### **1.3. Phase 1**

#### **A. Anknüpfung an die Vorstudie**

Die Herstellung des Nanokomposits IV-C8 der Vorstudie wurde wiederholt und die damit hergestellten, neuen Schichten wurden charakterisiert. Die freie Oberflächenenergie der neu hergestellten Schichten lag bei 21 mJ/m<sup>2</sup> (auf Glas), die Universalhärte war 230 MPa (auf Glas) und die Schichtdicke betrug 15 µm.

#### **B. Diskussion**

Der Nanokomposit IV-C8 zeigt damit zwar grundsätzlich wünschenswerte Eigenschaften, jedoch ist das Syntheseverfahren und Zusammensetzung aus mehreren Gründen problematisch: Der Vernetzer SR295 ist zytotoxisch und muss für *in vivo* Anwendungen

ersetzt werden, ebenso wie das im „Startermix 3“ verwendete Irgacure 819, das bei Projektbeginn vom Hersteller nicht für Dentalanwendungen freigegeben war. Die Hydrolyse und Kondensation von Silan in Gegenwart von Böhmit zum Zwischenprodukt BNM verläuft unter starkem Aufschäumen und lässt Probleme beim Upscaling vom Labor- in den Produktionsmaßstab erwarten. In dem Zwischenprodukt und damit auch im Nanokomposit sind noch beachtliche Mengen (ca. 23 Gew.%) toxisches Methanol enthalten, die durch Hydrolyse des MPTS gebildet wurden.

## 1.5. Phase 2

### C. Anpassung der Sol-Gel-Reaktion sowie Abdestillation des Methanols

Als Verstärkungselement im Nanokomposit wurden nanoskalige Böhmit (AlO(OH)) Partikel verwendet, die aus [3] und aus dem Material der Vorstudie bekannt sind. Untersuchungen mit Karl-Fischer-Titration zur Bestimmung des Gehalts von absorbiertem Wasser und Thermogravimetrie zur Bestimmung von absorbiertem Wasser und absorbierter Essigsäure (Stabilisierungsmittel des Herstellers) zeigten, dass das verwendete Böhmit (ALO(OH), Handelsname Disperal P3 der Fa. Condea) 6,7 – 6,9 Gew.% Essigsäure und 10,2 – 10,4 Gew.% Wasser enthält. Durch den Anteil an Essigsäure ist das Böhmit in der Lage, die Hydrolyse und Kondensation von hydrolysierbaren Silanen in einem Reaktionsgemisch aus Böhmit, Silane und Wasser zu katalysieren.

Die Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel wurde *in situ* durchgeführt, wobei ein Reaktionsgemisch aus Böhmit, einem organisch polymerisierbaren Alkoxysilan und Wasser unter Rückfluss umgesetzt wurde.

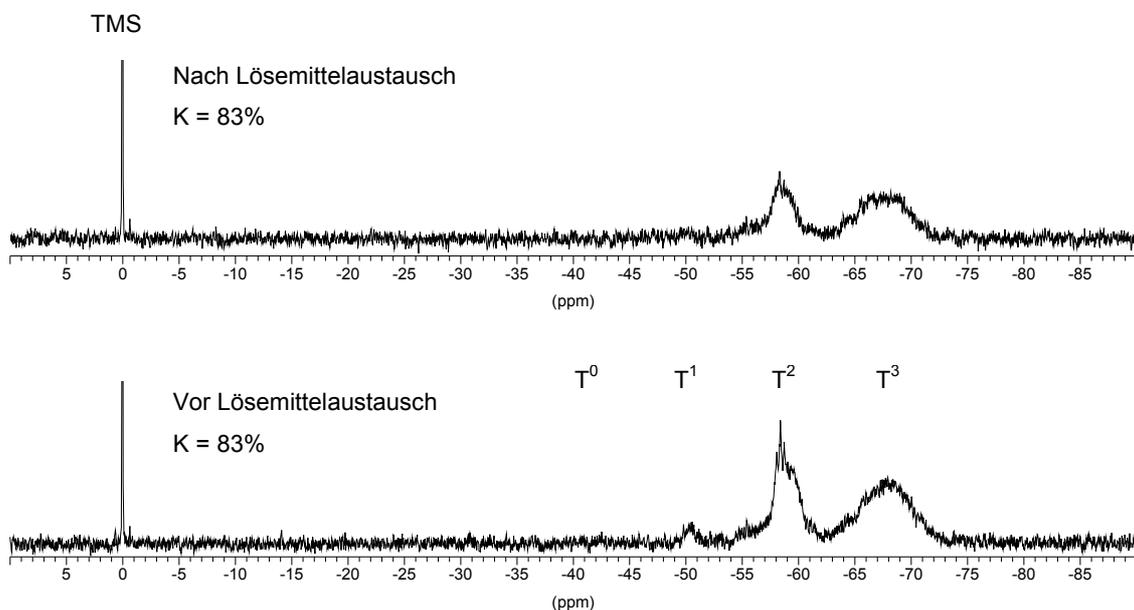
Die vom IV-C8 Material bekannte Synthese mit Böhmit, MPTS und Wasser zeigte bei größeren (ca. 400 g) Einzelansätzen eine problematische stark exotherme Reaktion und ein heftige Aufschäumen des viskosen Reaktionsgemisches durch Sieden des entstandenen Methanols. Die Stöchiometrie der Reaktionspartner wurde daraufhin so abgeändert, dass das auf dem Böhmit adsorbierte Wasser bei der Berechnung des angebotenen Hydrolysewassers berücksichtigt wurde. Die eingesetzten Mengen betragen damit 55 Gewichtsteile Böhmit, 100 Gewichtsteile MPTS und 8,8 Gewichtsteile Wasser (plus 5,6 Gewichtsteile Wasser aus Böhmit). Der berechnete ROR-Wert (Mole Wasser pro Mol hydrolysierbare Gruppen des Silans) ist 0,66. Die exotherme Reaktion verlief bei dem modifizierten Ansatz milder und ein übermäßiges Aufschäumen fand nicht statt. Der anorganische Kondensationsgrad, gemessen mit <sup>29</sup>Si-NMR, betrug bei unmodifizierter und modifizierter Hydrolyse jeweils 83 %. Die weiteren Synthesen wurden nach der modifizierten

Vorschrift durchgeführt. Untersuchungen beim Projektpartner EPG bestätigten, dass ein Upscaling zu Ansätzen im kg Maßstab in dieser Form möglich ist.

### Abdestillation des Methanols

Bei vollständiger Hydrolyse des MPTS entsteht in der Reaktionsmischung ca. 23 Gew.% Methanol. Dieses darf jedoch auf Grund seiner Giftigkeit bei der vorgesehenen Anwendung, d.h. bei der Beschichtung von Zähnen im Mund von Patienten, nur in geringen Mengen vorliegen. Daher hatte die zweite Abwandlung der Synthese das Ziel, das durch Hydrolyse gebildete Methanol weitgehend zu entfernen. Dazu wurde das Methanol abdestilliert (zunächst 1h/250mbar/50°C Wasserbad dann 2h/50mbar/50°C Wasserbad) und der Rückstand in Aceton, Ethylacetat oder Ethanol aufgenommen. Diese Lösemittel sind in der Zahnheilkunde gängig. Das BNM55 genannte Reaktionsprodukt ist Aceton bzw. Ethylacetat gut löslich. In Ethanol geht es nach mehreren Stunden Rühren in Lösung. In Abbildung 1 sind die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren vor und nach Lösemittelaustausch dargestellt.

**Abbildung 1:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von BNM55 vor und nach dem Lösemittelaustausch Methanol gegen Aceton. (Erläuterung T0, T1, T2 und T3 siehe Text. Referenz Tetramethylsilan 0 ppm. NMR-Lösemittel Aceton-D6. Relaxationsreagenz Cr(AcAc)3)**



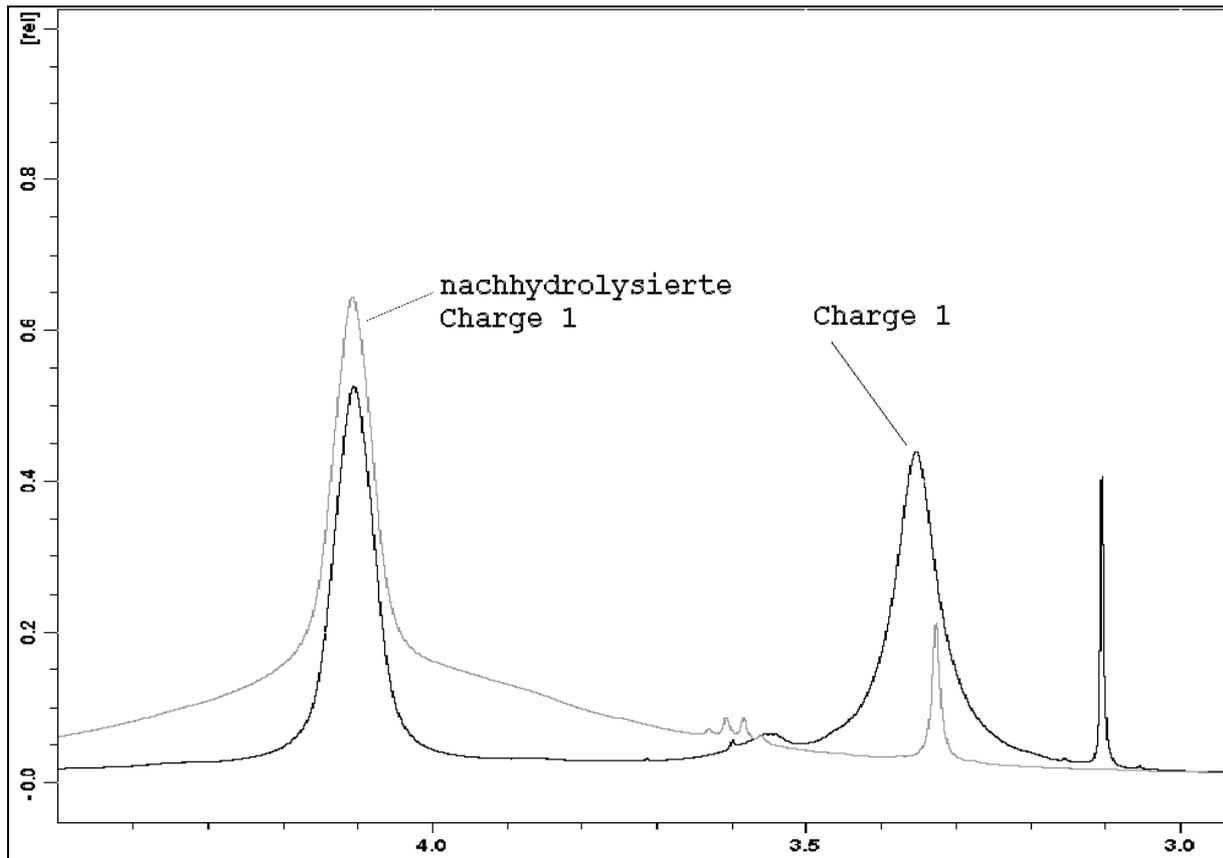
In der Abbildung 1 sind mit T0 Signale des Edukts und unkondensierte Hydrolysate gekennzeichnet. T1 bis T3 bezeichnen Kondensate des hydrolysierten Silans mit 1 bis 3 Siloxangruppen Si-O-Si. Der Kondensationsgrad K wurde nach folgender Formel aus den integrierten Signalen [Tx] berechnet:

$$K = \frac{\sum_{x=1}^3 x \cdot [T^x]}{3 \cdot \sum_{x=0}^3 [T^x]} * 100\%$$

Der Kondensationsgrad des BNM55 vor bzw. nach Lösemittelaustausch ist im Rahmen der Messung konstant bei 83 %. Die Unterschiede in der Gesamtintensität und Auflösung der Spektren liegen im Rahmen der Messgenauigkeit der NMR Messung.

Der Restgehalt an Methanol wurde durch gaschromatografische und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen ermittelt. Er lag beim abdestillierten BNM55 typischerweise bei ca. 5,5 Gew.% (statt ca. 23 Gew.% ohne Destillation), d.h. im applikationsfertigen, verdünnten Beschichtungsmaterial bei 0,2-0,3 Gew.%. Dieser Wert wurde mit Angaben verglichen, die von der *European Medicines Agency* als maximale Restgehalte an Lösemitteln in pharmazeutischen Produkten empfohlen werden. Für das Klasse 2 Lösemittel Methanol ist dort ein PDE (*permitted daily exposure*) von 30 mg/Tag bzw. ein Methanolgehalt von 3000 ppm im Produkt angegeben [4]. Der Wert von 30 mg/Tag würde derzeit nach Kontakt mit 15 g und mehr Beschichtungsmaterial erreicht.

Der Methanolgehalt kann durch eine weitere Hydrolyse (Nachhydrolyse) und eine weitere Destillation weiter gesenkt werden. In Abbildung 2 sind die NMR Spektren von BNM Charge 1 (Tabelle 3) vor und nach einer Nachhydrolyse (BNM:Aceton:0.1m HCl= 3:9:1 Gewichtsteile, 7d Reaktion bei RT) und Destillation (bis zur Trockne) gegenübergestellt. Der mittels NMR bestimmte Methanolgehalt beträgt vor der Nachhydrolyse 6,3 Gew.% und danach 1,0 Gew.%.



**Abbildung 2:  $^1\text{H}$ -NMR Spektren von BNM Charge 1 (schwarze Kurve) und nachhydrolysiertes BNM-Charge 1 (graue Kurve) im Bereich des Methoxysignals (3,60 ppm), Methanolsignals (3,35 ppm) und Silanolsignals (3,10 ppm). (NMR-Lösemittel Aceton- $\text{D}_6$ , TMS Referenz, 300 MHz, 5mm Röhren).**

Auffällig ist, dass durch Nachhydrolyse und Destillation auch das den Silanolgruppen zugeordnete Signal bei 3,10 ppm komplett verschwindet. Das nachhydrolysierte Produkt ist zähelastisch, aber gut in Aceton oder Ethanol löslich. Um die 3000 ppm Grenze deutlich zu unterschreiten, d. h. im Beschichtungsmaterial sind deutlich weniger als 0,3 Gew.% Methanol, kann im Produktionsprozess die Destillation mehrfache durchgeführt werden.

#### **D. Charakterisierung des BNM**

##### **Strukturzuordnung / NMR**

Die BNM Chargen wurden u. a. mit  $^1\text{H}$ -Flüssig-NMR charakterisiert. Die Zuordnung der verschiedenen Signale zu den Strukturmerkmalen der Edukte, Produkte und sonstigen Inhaltsstoffen der BNM-Chargen ist in der Tabelle 2 zusammengefasst.

**Tabelle 2: Zuordnung der 1H-NMR Signale zu den Strukturmerkmalen der Edukte, Produkte, sowie sonstigen Bestandteilen in den BNM-Chargen.**

	Chemische Verschiebung										
	6,14 - 5,95	5,68 - 5,48	4,26 - 3,97	3,80 - 3,50	3,50 -	3,13 -	2,60 - 2,35	2,20 -	2,00 - 1,70	1,40 - 1,00	1,00 - 0,50
MPTS bzw. MPTS- Kond.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ CH}_3 \\   \quad   \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	RSi (OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		SiOH			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{Si} \end{array}$
Methanol			HO-		-CH <sub>3</sub>						
Ethanol				$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	
Aceton								$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$			
Quant. Aus- wertung		Norm- ierung		(Rest- Methoxy)	Rest- Meth anol	SiOH					

Die Signale der olefinischen H bei 5,68 – 5,48 ppm werden zur internen Normierung des Spektrums verwendet, um die Anteile der Lösemittel (Aceton bzw. Ethanol), des durch Hydrolyse entstandenen und unvollständig abdestillierten Methanols sowie des Gehalts an Silanolgruppen zu bestimmen. Der Gehalt an restlichen, d. h. unhydrolysierten Methoxygruppen kann nur im Fall von Aceton als Lösemittel bestimmt werden. Wenn Ethanol als Lösemittel verwendet wurde, überlagern sich Signale und stören die Auswertung.

### **Kenndaten unterschiedlicher BNM55 Chargen**

In der folgenden Tabelle 3 sind die gravimetrischen, 1H-NMR sowie GC Kenndaten der verschiedenen BNM -Chargen zusammengefasst.

**Tabelle 3: Kenndaten der BNM-Chargen (#1: Rest-Methoxy-Gehalt ist nicht auswertbar, da Überlagerung mit Ethanol-Signal im 1H-NMR)**

Charge	Lösem.	Gew.% abrot. Lsgsm.	Gew.% H <sub>2</sub> O	Gew.% FS	Mol% SiOH (1H)	Mol% Rest-Methoxy (1H)	Gew.% Methanol gem. 1H NMR	Gew.% Methanol gem. GC
1	Aceton	17,3	1,67	68,2	16,6	5,3	6,3	8,3
2	Aceton	17,2	1,75	73,9	35,4	10,7	11,4	13,3
3	Aceton	16,9	1,59	71,3	17,2	7,7	7,4	8,5
4	Aceton	17,1	1,89	72,2	22,7	6,2	6,9	7,6
5	Aceton	16,7	3,22	72,5	7,9	5,7	4,4	5,8
6	Aceton	17,9	1,81	72,7	18,8	6,7	6,0	n.v.
7	Aceton	n.v.	5,16	70,1	31,2	37,6	18,8	19,4
10	Ethanol	17,6	1,17	70,6	15,4	#1	4,5	5,2
11	Ethanol	25,4	1,28	61,7	4,8	#1	2,4	3,1
12	Ethanol	24,3	1,49	65,8	5,7	#1	2,8	3,5
13	Ethanol	22,6	1,51	66,3	14,4	#1	4,8	5,7
14	Ethanol	25,4	1,50	61,3	12,8	#1	4,3	4,1
15	Ethanol	26,2	1,36	67,3	9,7	#1	3,4	2,4

Die Charge 7 konnte aufgrund des hohen Wassergehalts bereits bei Produktionsende als Fehlcharge identifiziert werden. Die erweiterte Analyse mittels 1H-NMR und GC bestätigt dieses Ergebnis und ergibt, dass auch die bisher unauffällige Charge 2 einen erhöhten Methanolgehalt aufweist. Die Bestimmung des Methanolgehalts mittels NMR und GC zeigt, dass beide Methoden in etwa vergleichbar sind, wobei bei der GC Methode tendenziell etwas höhere Gehalte gefunden werden. Des Weiteren wird in der Übersicht klar, dass bei der Umstellung der Produktion auf ethanolbasierte BNM Chargen ab Charge 11 der Prozess ungewollt verändert wurde. Inzwischen wurde ein nicht vollständiges Umfüllen der Reaktionsmischung in einen Destillierkolben als Ursache identifiziert und dieser Umstand wurde bei späteren Ansätzen behoben.

### **Verarbeitungseigenschaften unterschiedlicher BNM55 Chargen**

In der folgenden Tabelle 4 sind die Verarbeitungseigenschaften der verschiedenen BNM-Chargen zusammengefasst.

**Tabelle 4: Verarbeitungseigenschaften der BNM-Chargen aus Tabelle 3.**

Charge	Stab. BNM-K. 4F in EtOH	Aussehen 2K/0F/EtOH Wert direkt nach Anmischen	Gew.% Niederschlag 2K/0F Wert nach 5 Tagen	Bleistifthärte UV-Schichten	Aussehen Schichten 0F	Aussehen Schichten 1F	Aussehen Schichten 2F und 4F
1	25d: zäher 35d: geliert	transl.	19,1	3H	klar, Struktur	klar	zun. trüb
2	25d: geliert	transl.	9,1	3H	klar, Struktur	klar	zun. trüb
3	14d: zäher 35d: geliert	transl.	7,4	3H	klar, Struktur	klar	zun. trüb
4	14d: zäher 25d: geliert	transl.	8,8	3H	klar, Struktur	klar	zun. trüb
5	11d: geliert	transl.	11,7	3H	klar, Struktur	klar	zun. trüb
6	25d: geliert	transl.	11,5	3H	klar, Struktur	klar	zun. trüb
7	5d: geliert	trüb	10,4	3H	klar, Struktur	klar	zun. trüb
10	35d: geliert	trüb	11,3	3H	klar, Struktur	klar	zun. trüb
11	35d: stabil	trüb	11	3H	klar, Struktur	klar	zun. trüb
12	35d: stabil	trüb	9,7	3H	klar, Struktur	klar	zun. trüb
13	35d: geliert	transl.	16,8	3H	klar, Struktur	klar	zun. trüb
14	35d: stabil	transl.	7,2	3H	klar, Struktur	klar	zun. trüb
15	35d: stabil	trüb	15,1	3H	klar, Struktur	klar	zun. trüb

Insgesamt zeigen die komplett mit Ethanol verdünnten BNM-Chargen eine höhere Stabilität, wenn sie mit der F-Komponente in 4F Konzentration gelagert werden (Spalte 2). Typisch ist in diesem Fall eine Lagerstabilität größer 25 Tagen und in einigen Fällen größer 35 Tagen. Wie aus der vergangenen Projektperiode bereits bekannt, wird durch hohe Wassergehalte die Lagerstabilität deutlich gesenkt (Charge 5 (siehe Abbildung 3) und 7). Im beschichtungsfertigen 2K-System, d.h. nach dem Anmischen mit Vernetzer, ist kein eindeutiger Trend bzgl. der Trübung (Spalte 3, Abbildung 4) und der Menge des Niederschlags (Spalte 4) in Abhängigkeit von der BNM-Charge erkennbar.



**Abbildung 3: BNM-Komponente von BNM Charge 5 (Tabelle 3) in Ethanol mit (von links nach rechts) 0F, 1F, 2F und 4F Gehalt an F-Komponente nach 14 Tagen Standzeit. 2F mit beginnender Trübung, 4F bereits geliert (klarer Überstand, trübe Gelphase).**



**Abbildung 4: Aussehen des angemischten 2K-Beschichtungssystems 0F aus BNM-Komponente aus Charge 1 (links, transluzent) und Charge 10 (rechts, trüb). Kenndaten der BNM Chargen siehe Tabelle 3**

Aus den Chargen sind Schichten erhältlich die mit zunehmendem F-Gehalt eine zunehmende Trübung zeigen, die auf Objektträgern besonders deutlich ist, jedoch auf den Zahnproben visuell nicht auffällt.

#### **E. Untersuchungen zu anderen Silanen als MPTS**

Statt dem eher träge polymerisierenden Methacrylsilan MPTS wurden in einzelnen Synthesevariationen die reaktiveren Acrylsilane 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan (AcPTS, Si-98) sowie Si-86 eingesetzt. Insbesondere AcPTS ist als Oberflächenmodifikator attraktiv, da es nach Untersuchungen von IV keine Zytotoxizität bis 1250 µg/ml (XTT-Test) besitzt. Der mit AcPTS hergestellte und BNA55 genannte Nanokomposit zeigte keine signifikant besseren Eigenschaften als BNM55 (Tabelle 5).

**Tabelle 5: Vergleich der Blaulichthärtung von BNM55 (MPTS) und BNA55 (AcPTS) Beschichtungsmaterialien (Aushärtung: Astralis 10, TPO/EMBO/CQ Startermischung; Abluftzeit 5 Min.)**

Ansatz	Silan im BNx55	Vernetzer	Blaulicht 5x30s Aushärtung an Luft	Aussehen der Schicht
044	MPTS	SR-351	8H	Leichter Schmierfilm
105	AcPTS	SR351	7H	Schmierfilm
045	MPTS	V-471	7H	Leichter Schmierfilm
103	AcPTS	V-471	8H	Ganz leichter Schmierfilm
100	MPTS	V-546	7H	Ganz leichter Schmierfilm
101	AcPTS	V-546	6H	Kein Schmierfilm
049	MPTS	V-545	7H	Leichter Schmierfilm

AcPTS ist jedoch aufgrund des wesentlich höheren Preises und der geringeren Verfügbarkeit des Silans im Vergleich zu MPTS unattraktiver. Ein Einsatz von AcPTS kann ggf. erfolgen, wenn es mit dem MPTS Material Probleme beim Biotoxizitätstest geben sollte, was aber letztendlich nicht der Fall war. Bei dem Acrylsilan Si-86 konnte das Reaktionsprodukt nicht mehr in Aceton gelöst werden. Zur Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel wurde letztendlich immer MPTS verwendet.

#### F. Ersatz von SR295 durch kommerzielle Vernetzer (Screening)

Der Nanokomposit BNM55 allein ergibt auf Grund des hohen anorganischen Netzwerkanteils glasartige Schichten, die für praktische Anwendungen zu spröde sind. Daher müssen flexibilisierende organische Vernetzer zugegeben werden. In der Vorstudie wurde als organischer Vernetzer das Tetraacrylat SR295 verwendet, welches jedoch für die geplante Anwendung toxikologisch bedenklich ist. Ein wesentliches Ziel der Arbeiten im Projekt war es, das SR295 gegen weniger toxische Tri- und Dimethacrylate bzw. Tri- und Diacrylate auszutauschen. Als Ersatz von SR295 wurden zunächst vier kommerzielle Tri- und Diacrylate in äquimolaren Mengen bzgl. der Acrylatfunktionen verwendet (Tabelle 6).

**Tabelle 6: Zusammensetzung der Proben für HK und UkdS im 1. Projekthalbjahr. Angaben jeweils in Gew.% im auftragefähigen, lösemittelhaltigen Beschichtungsmaterial und für FTS/Starter (Mix 3) zusätzlich in der acetonfreien Schicht (s). Auftragung mit Pinsel (bzw. zusätzlich Tauchen s. Text) und UV Härtung)**

Bez. INM	Bez. HK+UkdS	BNM55 Gew.%	Vernetzer Gew.%	Aceton Gew.%	FTS Gew.%	FTS (s) Gew.%	Starter (s) Gew.%
a	SR295 (Vergl.)	12,2%	29,7%	55,7%	0,85%	1,52%	2,83%
c	TPGDA	16,7%	42,4%	38,2%	1,16%	3,05%	4,13%
d	TEGDA	10,1%	42,8%	44,7%	0,71%	1,58%	3,52%
e	SR351	9,9%	42,3%	45,5%	0,69%	1,52%	3,46%
f	HDDA	11,7%	32,5%	53,4%	0,81%	1,52%	2,95%
g	HDDA+SR351	11,2%	35,5%	51,0%	0,78%	1,52%	3,09%

Das Beschichtungsmaterial wurde mit einer aus der Zahnarztpraxis bekannten Microbrush so aufgetragen, dass UV-gehärtete Schichten von 20 bis 40 µm Dicke erhalten wurden. Da sich die Auftragung mit der Microbrush nur für kleine Flächen (wenige cm<sup>2</sup>-Proben z..B. auf Polycarbonatplättchen, Rinderzahnschmelz) eignet, wurden zusätzlich von allen Beschichtungsmaterialien durch Tauchbeschichtung 7-20 µm dicke, UV-gehärtete Schichtflächen auf Glasobjektträgern hergestellt.

Keine der Formulierungen konnte mit Blaulicht vollständig gehärtet werden, d.h. stets blieb ein Klebfilm von unzureichend polymerisiertem Material an der Grenzfläche Schicht/Luft.

Daher wurden alle nachfolgenden Proben dieser Serie mit UV-Licht polymerisiert. Die Ergebnisse der UV-Polymerisation und die Oberflächenenergien der Schichten sind in Tabelle 7 zusammengestellt:

**Tabelle 7: Einfluss der Monomerart auf UV- Härbarkeit und Oberflächenenergie (System BNM<sub>55</sub>+Monomer+FTS, UV-Härtung (UV-Anlage APS/ALS mit Hg-Strahler, Transport = 3,5 m/min, E = 65 mW/cm<sup>2</sup>) mit Startermischung "3", Glassubstrate). Bestimmung der Oberflächenenergie aus Kontaktwinkelmessungen gegen Wasser Glycerin, 1-Okatanol und Hexadecan und anschließende Auswertung nach dem Modell von Wu.**

Bez. INM	Bezeichnung bei HK+UkdS	Vernetzbare Doppelbindungen im Molekül	Ergebnis der UV-Polymerisation	Freie Oberflächenenergie [mJ/m <sup>2</sup> ]
a	SR295	4	härtet, kein Klebfilm	20,3
c	TPGDA	2	härtet, kein Klebfilm	26,2
d	TEGDA	2	härtet, kein Klebfilm	19,3
e	SR351	3	härtet, kein Klebfilm	22,0
f	HDDA	2	härtet nicht, Klebfilm	nicht messbar
g	HDDA+SR351 1:1	$(2+3)/2 = 2,5$	härtet, kein Klebfilm	22,2

Die getauchten Proben wurden bei HK auf Abrasionsbeständigkeit und Anfärbung mit verschiedenen farbigen Lebensmitteln getestet. Beide Tests ergaben, dass eine hohe Zahl von Vernetzungsstellen im Vernetzer (SR295 und SR351) günstig für eine hohe Abrasionsbeständigkeit und eine geringe Anfärbbarkeit ist. Die Rauigkeiten nach Aushärtung wurden mittels Profilometrie bestimmt. Die Werte für die Rauigkeit bei getauchten Schichten ( $R_a = 0,16$ ,  $R_q = 0,23$ ,  $R_t = 1,96$ ) lagen deutlich über denen bei Mikrobrushauftragung ( $R_a = 0,02$ ,  $R_q = 0,03$ ,  $R_t = 0,43$ ). Optisch waren bei den getauchten Schichten auch lochförmige Kleinstdefekte (*pin-holes*) erkennbar.

Des Weiteren wurden von den UV-härtbaren Beschichtungsmaterialien mit Microbrushauftragung Schichten auf Glas, Polycarbonat und Rinderzahnschmelz hergestellt, die beim Projektpartner UkdS *in vitro* auf das statische Proteinadsorptionsverhalten sowie die Adhärenz von Bakterien und die Biofilmbildung getestet wurden. Diese Ergebnisse sowie die elektromikroskopischen Analysen sind in den Berichten des UkdS enthalten.

## G. Diskussion

Von den Projektpartnern wurde beschlossen, dass die Vernetzer TPGDA, TEGDA und HDDA wegen geringer Performance (Abfärbung, Inhibitionsschicht bei Blaulichthärtung) in weiteren Arbeiten nicht mehr berücksichtigt werden und dass SR295 und SR351 nur zu Vergleichszwecken verwendet werden und statt derer weitere, möglichst mehrfach-

vernetzende Monomere in die Materialentwicklung aufgenommen werden, die Aussicht auf Aushärtung ohne Inhibitionsschicht besitzen.

#### 1.4. Phase 3

##### H. Neue Vernetzer, Kovernetzer DPE, Reaktivverdünner MMA

Von HK wurden bei IV die Synthese von speziellen Vernetzern auf Acrylatbasis in Auftrag gegeben. Die dabei synthetisierten Vernetzer V-471 (Diacrylat) und V-545 sowie V-546 (Triacrylate) wurde als Komonomer in äquimolaren Mengen bzgl. der Acrylatfunktionen in das Nanokompositmaterial eingearbeitet. Die Herstellung und Charakterisierung der Vernetzer ist im Bericht HK beschrieben.

Bei radikalischen Polymerisationen an Luft ist bekannt, dass Anteile der gebildeten Radikale durch Luftsauerstoff deaktiviert werden und so der Polymerisation entzogen werden. An der Grenzfläche Schicht Luft härtet das Material dann ungenügend durch und bildet eine oftmals geruchsintensive Inhibitionsschicht (Schmierfilm). Da sich in dieser leicht entfernbaren Schicht auch die oberflächenaktiven Fluorkomponenten befinden, kann dies auch zu einer ungewollten Beeinträchtigung der antiadhäsiven Eigenschaften führen. Zur Verbesserung der Polymerisation mit Blaulicht an Luft wurden mehrere Gegenmaßnahmen eingesetzt:

Das organische Monomer wurde zu max. 10 Gew.% gegen den Sauerstofffänger MA-272 von IV ausgetauscht. MA-272 kann theoretisch in der Schicht gebildete, inaktive Peroxid-Radikale in reaktivere Spezies umwandeln, wodurch eine Minderung der Inhibierung und bessere Durchhärtung erwartet wurde. Gleichzeitig ist MA-272 mit den restlichen Monomeren kopolymerisierbar, so dass kein Weichmacher-Effekt oder ein Auswaschen von MA-272 aus der Schicht befürchtet werden muss. In den Versuchen mit dem ZOVAN Material zeigte sich jedoch keine Verbesserung, so dass letztendlich MA-272 nicht weiter verwendet wurde.

Das Lösemittel Aceton wurde zu max. 20 Gew.% gegen Methylmethacrylat (MMA) ausgetauscht. Die Flüchtigkeit des MMA soll dazu genutzt werden, um oberhalb der ungehärteten Schicht eine Gasatmosphäre aufzubauen, die den Zutritt von Luftsauerstoff für die kurze Zeit bis zur Polymerisation hemmt. Die Viskosität des MMA ist niedrig genug, um die Auftragung der Beschichtungslösung mit dem Pinselapplikator nicht zu stören. In der Endformulierung wurden 9,5 Gew.% MMA für die Blaulichthärtung ausgewählt. Allerdings zeigte sich in den späteren Applikationstests, dass das leichtflüchtige MMA nicht mehr

wirksam ist, wenn analog zur zahnärztlichen Praxis ein Luftpuster zum Ablüften des aufgetragenen Beschichtungsmaterials verwendet wird.

Der Vernetzer wurde zu max. 20 Gew.% gegen den Hochvernetzer DPE ausgetauscht. DPE ist eine 1:1 Mischung aus Monomeren mit fünf bzw. sechs polymerisierbaren Acrylatgruppen pro Molekül. Es wurde erwartet, dass durch die hohe Zahl vernetzbarer Gruppen eine rasche Gelbildung bei der Polymerisation einstellt und die Polymerisation dadurch beschleunigt wird. Weiter wurde erwartet, dass sich durch das hochviskose DPE nach dem Abdampfen des Lösemittels eine hohe Viskosität des Nassfilms einstellt, die die Sauerstoffdiffusion in die Schicht erschwert. Letztendlich wurde auch erwartet, dass sich eine höher vernetzte und damit härtere Schicht bildet. In den Polymerisationsversuchen (Details s.u.) zeigte sich eine Verbesserung durch den Zusatz von DPE.

### I. Ersatz des Fotostarters Irgacure 819 durch TPO

Durch eine Literaturrecherche wurde der Fotostarter TPO (Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxide ( $\lambda$  328 und 380 nm), Handelsname Lucirin TPO) als potentieller Ersatz von Irgacure 819 (Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid ( $\lambda$  370 nm)) ausgemacht. TPO besitzt die erforderliche Absorptionskante im Blaulichtbereich 400-500 nm der Lampe Astralis 10. Die weiteren Bestandteile der Startermischung sind CQ (Campherchinon = 2,3-Bornandion ( $\lambda$  468 nm)) und als Aminsynergist EMBO (Ethyl-p-(dimethylamino)benzoat ( $\lambda$  333 nm)). Versuche mit den Thioxanthenen ITX und CPTX statt CQ brachten keine Verbesserung.

Die Härtungsversuche mit reinen Monomeren (Tabelle 8) mit TPO-haltigen Fotostartermischungen zeigen wenigstens gleiche oder bessere Ergebnisse in Bezug auf Bleistifthärte und Oberflächenbeschaffenheit im Vergleich mit Irgacure 819-haltigen Mischungen.

**Tabelle 8: Vergleich der Bleistifthärte von drei unterschiedlichen Monomerschichten mit Irgacure 819- haltigen und TPO- haltigen Fotostartermischungen bei Blaulichthärtung unter Stickstoff bzw. Luft. (Fotostartermischung 0,3 Gew.% CQ, 0,5 Gew.% EMBO und 1,5 Gew.% I819 bzw. TPO, Astralis 10 gem. 1300 mW/cm<sup>2</sup>, 150 s Härtung)**

Vernetzer	Härtung unter Stickstoff		Härtung an Luft	
	Irgacure 819	TPO	Irgacure 819	TPO
SR-351	4H	4H bis 5H	nicht messbar weich	nicht messbar weich
V-471	4H	> 9H	nicht messbar weich	HB Schmierfilm
V-545	5H	4H	2H Schmierfilm	2H

### Detailergebnisse mit dem Vernetzer SR351

In Tabelle 9 sind für das Monomer SR-351 die Ergebnisse der Blaulichthärtung zusammengefasst.

**Tabelle 9: Einfluss von Hilfsstoffen auf Bleistifhärte und Schmierfilmbildung für Schichten auf der Basis von SR351 bei Blaulichthärtung. (Astralis 10, Fotostartermischung 0,3 Gew.% CQ, 0,5 Gew.% EMBO und 2,0 Gew.% TPO; Abstand 1-2 mm; Bei der Härtemessung von Schichten mit Schmierfilm wurde der Schmierfilm zuvor mit Aceton entfernt)**

Probe	Härtung unter Stickstoff	Härtung an Luft	
SR-351 (2,0 Gew.% TPO)	8H	-	weich
SR-351 (1,5 Gew.% TPO)	4H bis 5H	-	weich
SR-351 + 20% MMA	9H	5H	Schmierfilm
SR-351 + 10% MA-272	nicht gemessen	4H	Schmierfilm
SR-351 + MMA/MA-272	8H	5H	Schmierfilm
SR-351 + 20% DPE	> 9H	3H	Schmierfilm
SR-351 + BNM <sub>55</sub> / DPE	9H	9H	Schmierfilm Gelbfärbung
SR-351 + BNM <sub>55</sub> /DPE/MMA	> 9H	9H	Schmierfilm

Der Zusatz des Sauerstofffängers MA-272 verbessert die Bleistifhärte an Luft ebenso wie der Zusatz von MMA. Ein synergistischer Effekt von MA-272 und MMA wird nicht beobachtet. Der Einfluss von DPE auf die Härte kann bei Härtung unter Stickstoff beobachtet werden; bei Härtung unter Luft reicht der Einfluss – wie bei allen Hilfsstoffen – nicht aus, um die Sauerstoffinhibierung vollständig zu unterdrücken. Die Nanokomposit-Systeme (BNM<sub>55</sub>-haltige Systeme) zeichnen sich durch die höchste Härte von 9H und mehr aus. Schmierfilmfreie Oberflächen konnten nur bei Härtung unter Stickstoff erhalten werden. Bei der Probe SR-351+BNM/DPE wurde nach der Blaulichthärtung an Luft eine Gelbfärbung beobachtet, deren Ursache unklar ist.

### Detailergebnisse mit dem Vernetzer V-471

In Tabelle 10 sind für das Monomer V-471 die Ergebnisse der Blaulichthärtung in Gegenwart der Zusatz- und Hilfsstoffe zusammengefasst.

**Tabelle 10: Einfluss von Hilfsstoffen auf Bleistifhärte und Schmierfilmbildung für Schichten auf der Basis von V-471 bei Blaulichthärtung. (Astralis 10, Fotostartermischung 0,3 Gew.% CQ, 0,5 Gew.% EMBO und 1,5 Gew.% TPO; Abstand 1-2mm; Bei der Härtemessung von Schichten mit Schmierfilm wurde der Schmierfilm zuvor mit Aceton entfernt)**

Probe	Härtung unter Stickstoff	Härtung an Luft	
V-471 (2,0 Gew.% TPO)	4H	-	weich
V-471 (1,5 Gew.% TPO)	> 9H	HB	Schmierfilm
V-471 + 20% MMA	6H	6H	Schmierfilm
V-471 + 10% MA-272	N/A	4H	Schmierfilm
V-471 + MMA/MA-272	5H	5H	Schmierfilm
V-471 + 20% DPE	9H	6H	Schmierfilm
V-471 + BNM <sub>55</sub> / DPE	> 9H	9H	Schmierfilm
V-471 + BNM <sub>55</sub> /DPE/MMA	> 9H	7H	Schmierfilm

Bei der Senkung des TPO-Gehaltes von 2,0 Gew.% auf 1,5 Gew.% verbesserte sich die Bleistifhärte von 4H (V-471 allein unter Stickstoff) auf 9H+. Daher wurden für diese komplexen Systeme dieser Serie 1,5 Gew.% TPO als Starterkonzentration gewählt. Der Zusatz des Sauerstoffängers MA-272 verbessert die Bleistifhärte an Luft ebenso wie der Zusatz von MMA. Ein synergistischer Effekt von MA.272 und MMA wird nicht beobachtet. Der positive Einfluss von DPE auf die Härte wurde bei Härtung unter Luft beobachtet. Die Systeme mit Nanokomposit (BNM55-haltige Systeme) zeichnen sich durch die höchste Härte von 9H bzw. 7H an Luft aus. Allerdings konnten schmierfilmfreie Oberflächen nur bei Hartung unter Stickstoff erhalten werden.

#### **Detailergebnisse mit den Vernetzern V-545 und V-546**

In Tabelle 11 sind für das Monomer V-545 die Ergebnisse der Blaulichthärtung zusammengefasst.

**Tabelle 11: Einfluss von Hilfsstoffen auf Bleistifhärte und Schmierfilmbildung für Schichten auf der Basis von V-545 bei Blaulichthärtung. (Astralis 10, Fotostartermischung 0,3 Gew.% CQ, 0,5 Gew.% EMBO und 1,5 Gew.% TPO; Abstand 1-2mm; Bei der Härtemessung von Schichten mit Schmierfilm wurde der Schmierfilm zuvor mit Aceton entfernt)**

Probe	Härtung unter Stickstoff	Härtung an Luft	
V-545	4H	2H	Schmierfilm
V-545 + 10% MMA	7H	7H	Schmierfilm Gelbfärbung
V-545 + 10% MA-272	7H	H	Schmierfilm
V-545 + MMA/MA-272	7H	H	Schmierfilm
V-545 + 20% DPE	> 9H	6H	
V-545 + BNM <sub>55</sub> /DPE	> 9H	9H	Gelbfärbung

V-545 + BNM <sub>55</sub> /DPE/MMA	> 9H	>9H
V-545 + BNM <sub>55</sub>	5H	5H

Der Zusatz des Sauerstoffängers MA-272 verschlechtert die Bleistifthärte an Luft. Ein synergistischer Effekt von MA-272 und MMA wird nicht beobachtet. Ein positiver Einfluss auf die Härte tritt bei DPE-haltigen Zusammensetzungen auf. Bei der Härtung unter Luft sind die Nanokomposit- haltigen und die DPE- haltigen Zusammensetzungen frei von einer Inhibierungsschicht. Diese Beobachtung wird auf die hohe Viskosität dieser Systeme nach Verdampfen des Lösemittels zurückgeführt. Die gemeinsam DPE und BNM55-haltigen Schichten zeichnen sich durch die höchste Härte von 9H und mehr an Luft aus. Bei den Proben V-545+10%MMA sowie V-545+BNM/DPE wurden Gelbfärbungen nach der Belichtung an Luft beobachtet, deren Ursache unklar ist. Das Monomer V-546 verhielt sich in den Versuchen wie das Monomer V-545.

#### J. Blaulichthärtung bei 37°C und Nachhärtungseffekte

In einem orientierenden Versuch wurde untersucht, ob eine Anhebung der Temperatur bei der Fotopolymerisation auf 37 °C („Mundhöhle“) einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der ausgehärteten Schicht hat. Der mit Beschichtungslösung bepinselte Objektträger befand sich dabei in einer Ofenkammer und in thermischem Kontakt mit einem Metallblock von 37 °C. Ebenfalls in der gleichen Ofenkammer wurde die Fotopolymerisation mit Blaulicht (5x30s, Astralis 10, 3mm Abstand, 3 Min. Ablüften) durchgeführt. Die resultierende Schicht hatte eine Bleistifthärte von 5H bei klebfreier Oberfläche. D.h. eine Härtung bei 37 °C ist grundsätzlich möglich. Vor den entgeltigen Praxistests ist noch die Aushärtung bei der Luftfeuchtigkeit wie in der Mundhöhle zu prüfen.

An ausgewählten Beschichtungssystemen wurde untersucht, ob nach der aktuellen Belichtung in der Probe eine Nachhärtung stattfindet. Dazu wurde die Bleistifthärte der belichteten Proben unmittelbar nach der Belichtung und nach 20 h Ruhezeit (Dunkellagerung) gemessen. In der Tabelle 12 sind die Ergebnisse für Systeme mit MPTS (Methacrylat- Silan) modifiziertem Böhmit (BNM55) und für Systeme mit AcPTS (Acrylat- Silan) modifiziertem Böhmit (BNA)) zusammengefasst.

**Tabelle 12: Nachhärtung nach der Belichtung bei BNM55- bzw. BNA-Systemen (Härtebedingungen: Luft, Belichtung: Astralis 10, Blaulicht, 5 x 30 s, 3 mm Abstand, 1 min Ablüften, Starter CQ, EMBO, TPO)**

Ansatz	Schichtaussehen unmittelbar nach Aushärtung	Bleistifthärte unmittelbar nach Aushärtung	Bleistifthärte nach 20 h

044 SR351/BNM55	Leicht klebrig	8H	8H
045 V-471/BNM55	Leicht klebrig	7H	8H
046 V-546/BNM55	Ganz leicht klebrig	7H	8H
105 SR351/BNA55	Leicht klebrig	7H	9H
103 V-471/BNA55	Leicht klebrig	8H	8H
100 V-546/BNA55	Ganz leicht klebrig	7H	8H

In den meisten Fällen wurde eine Nachhärtung um eine Stufe in der Bleistifhärte-Skala beobachtet. Die beobachtete Inhibierungsschicht wird darauf zurückgeführt, dass in diesen Versuchen noch kein MMA verwendet wurde, sich also keine schützende Dunstglocke bei der Belichtung aufbaut.

### K. Erhöhung des FTS-Gehalts

Aus [5] und aus der Vorstudie war bekannt, dass ein Zusatz von 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (FTS) geeignet ist, Polykondensat- bzw. Nanokomposit-Beschichtungsmaterialien zu so modifizieren, dass bei der Härtung eine Niedrigenergieoberfläche gebildet wird.

Im Projekt wurde FTS bei der Abmischung von BNM55, Vernetzer und Starter sowie Aceton (ca. 50-60 Gew.%, im Detail bei den Tabellen zur Zusammensetzung angegeben) in Mengen von ca. 0,7 Gew.% (Benennung ...1F) bis max. 7,7 Gew.% (10F) zugegeben und länger als 12 h vor Applikation des Beschichtungsmaterials *in situ* in der Beschichtungslösung hydrolysiert und kondensiert. Vergleichsproben ohne Fluorkomponente (0F) und anderen Fluorkomponenten wurden in gleicher Reihenfolge und mit gleichen Reaktionszeiten hergestellt. Höhere Gehalte als 10F wurden nicht eingesetzt, da bereits ab 8F Konzentrationen Autophobierung auftrat. D. h. das Beschichtungsmaterial perlt von dem zu beschichtenden Substrat ab, weil sich das FTS auch an der Grenzfläche Substrat/Beschichtungsmaterial anreichert und das Beschichtungsmaterial nicht mehr vollständig benetzt.

In Tabelle 13 ist zusammengefasst, wie sich die Bleistifhärte und das Schichtaussehen ändern, wenn der Fluorsilangehalt zwischen 1F (1,4 Gew.% bzgl. Feststoff) und dem sehr hohen Wert von 10 Gew.% (8F) variiert wird.

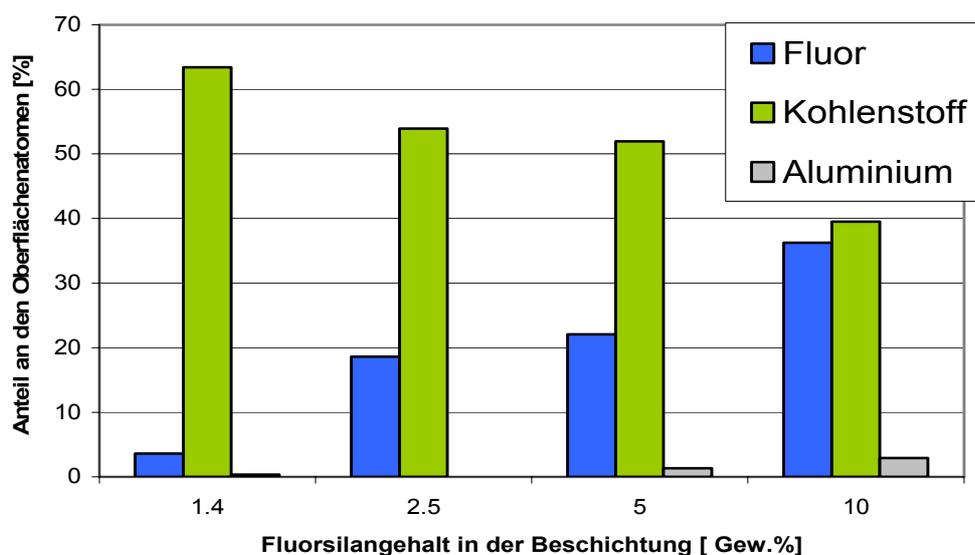
**Tabelle 13: Einfluss des Fluorsilangehalts im Vollsystem 049 (BNM55/V-545/DPE/MMA in Aceton) auf die Bleistifhärte und das Schichtaussehen (Astralis 10, 5 x 30 s, 3 mm Abstand, 1 min Ablüften, CQ/EMBO/TPO)**

Benennung	Fluorsilangehalt im Feststoff (Gew%)	Bleistifhärte	Schichtaussehen
-----------	--------------------------------------	---------------	-----------------

1F	1.4	7H	Nicht klebrig, Klar
2F	2.5	6H	Nicht klebrig, Klar
4F	5	5H	Nicht klebrig, Klar
8F	10	5H	Nicht klebrig, Trüb

Mit steigendem Fluorsilangehalt verringert sich die Bleistifthärte um max. 2 Stufen und bei dem höchsten Wert werden trübe Schichten erzeugt. Zudem zeigen Schichten mit dem 8-fachen Fluorsilangehalt eine Tendenz zur Autophobierung (intrinsische Benetzungs- und Verlaufsprobleme). Untersuchungen bei UkdS zeigten bereits, dass von den 8F Schichten hinsichtlich der *in vitro* Eigenschaften keine zusätzlichen Vorteile gegenüber den 1F bis 4F Schichten erreicht werden. Die 8F Systeme wurden daher in den nachfolgenden Probenpräparationen nicht mehr berücksichtigt.

In Abbildung 5 ist die ESCA-Analyse der Oberflächenzusammensetzung der 1F bis 8F Proben (Tabelle 13) dargestellt.



**Abbildung 5: ESCA-Analyse der Oberflächenzusammensetzung von Proben mit unterschiedlichen Fluorsilangehalten (Vollsysteme 049 1F bis 8F)**

Der Fluorgehalt an der Oberfläche der Schicht steigt mit dem Fluorsilangehalt des Systems an, weil sich das oberflächenaktive Fluorsilan bevorzugt an der Grenzfläche zur Luft anreichert. Unerwarteterweise steigt auch der Aluminiumgehalt mit dem Fluorsilangehalt in dem System an. Es wurde angenommen, dass mit zunehmendem FTS-Gehalt dieses auch an die Al-haltigen Böhmit-Partikel gebunden wird und diese somit an die Oberfläche gebracht wurden. Der Projektpartner EPG hat weitere ESCA- Analysen zur Ermittlung des

Fluorkonzentrationsprofils durchführen lassen. (Details siehe dort). Diese Untersuchungen zeigten, dass die fluorreiche Oberflächenschicht wenige Nanometer dünn ist.

#### **L. Kohydrolyse des FTS**

In weiteren Arbeiten wurde versucht, die Verteilung des FTS in dem Material gleichmäßiger zu gestalten, ohne dass Autophobierungseffekte auftreten. Die ETC-Eigenschaft sollte so zu einer Eigenschaft des Schichtmaterials selbst und nicht mehr nur der Oberfläche wie beim Gradientenmaterial werden. Dazu wurden Versuche zur Kohydrolyse von polymerisierbarem Silan und FTS unternommen, die insgesamt jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis führten.

Die Nanopartikel-freie Kohydrolyse von 1 Mol MPTS und 1/10 Mol FTS in Aceton unter  $\text{NH}_4\text{F}$ -Katalyse ergab ein Kokondensat mit einem Kondensationsgrad von  $< 50\%$ . Dieses Kokondensat konnte mit Böhmit Nanopartikeln oder BNM Nanokomposit nicht zu einem homogenen Nanokomposit umgesetzt werden, da sich ein trübes, mehrphasiges Beschichtungsmaterial im Sinne einer Emulsion bildete.

Die Nanopartikel-haltige Kohydrolyse von 1 Mol MPTS und 1/10 Mol FTS ergab einen homogenen Nanokomposit mit einem Kondensationsgrad von ca. 87%. Die Nanokomposite dieser Zusammensetzung werden im Folgenden als **BNMxF** bezeichnet. Die Schichteigenschaften und ESCA-Untersuchungen (s.u.) zeigten, dass eine ebenfalls eine dünne Niedrigenergieoberfläche im Sinne eines Gradientenmaterials vorliegt.

#### **M. Diskussion und erster Meilenstein**

Mit dem neuen Vernetzer V-545 und der Formulierung mit DPE/MMA ist ein Blaulicht-härtbares Beschichtungsmaterial vorhanden. Die prinzipielle Wirksamkeit als antiadhäsive Schicht auf Zahnschmelz wurde in *in vitro* Studien gezeigt. Die Ziele des 1. Meilensteins sind erreicht.

#### **1.6. Phase 4**

Im Laufe der Abgabe von flüssigen, fertig angemischten Beschichtungslösungen an die Projektpartner wurden Probleme mit der Langzeitstabilität beobachtet. Insbesondere bei Lösungen mit hohen FTS-Gehalten kam es bei dem mehrtägigen Transport bzw. der mehrwöchigen Lagerung zur Trübung durch Niederschläge und zur Gelbildung.

#### **N. Untersuchungen zur Vergelung**

In einem ersten Lagerungsexperiment wurde untersucht, welchen einen Einfluss der FTS-Gehalt auf die Haltbarkeit der Beschichtungsmaterialien hat. Nach der Zugabe von FTS zu ca. 15 %-igen (Gew.%) Lösungen von BNM55 in Aceton und anschließender Lagerung wurde beobachtet, dass Zusammensetzungen mit 2F und 4F FTS-Gehalt sowohl trüber sind (Emulsionsbildung durch unlösliche FTS-Polykondensate) als auch innerhalb von 3-4 Tagen dickflüssig werden (Vergelung), während die 0F und 1F Proben im Untersuchungszeitraum von 0 bis 9 Tagen weiterhin brauchbar blieben.

In einem weiteren Lagerungsexperiment wurde zu einer BNM55/FTS/Aceton Mischung zusätzlich soviel Wasser zugegeben, wie zur Hydrolyse des FTS bei 4F-Gehalt theoretisch notwendig wäre (0,6-0,8 Gew% auf Gesamtmenge). Dadurch kommt es zu einer noch schnelleren Vergelung. D. h. bei der späteren Applikation ist darauf zu achten, dass die Beschichtungslösung im Lagerbehältnis und bei der Anwendung kein oder nur wenig Wasser aus der Umgebung anziehen kann.

#### **O. Untersuchung zur Niederschlagsbildung**

Sowohl in FTS-haltigen als auch in FTS-freien Systemen wurde im Verlauf einiger Stunden bis Tage nach Vermischen der anorganischen Komponente (BNM55) mit dem Vernetzer V-545 oder V-546 die Bildung eines Niederschlags beobachtet. Diese als Trübung beginnende Reaktion ganz spezifisch bei V-545 und dem chemisch ähnlichen V-546 auf, nicht jedoch bei den anderen untersuchten Monomeren (SR351, V-471, ...).

HPLC-Untersuchungen des Vernetzers V-545 zeigen, dass es sich um ein Substanzgemisch aus mehreren, chemisch sehr ähnlichen Verbindungen handelt. Seitens der Isocyanat-Edukte ist bekannt, dass darin auch Oligomere enthalten sind, die bei der Umsetzung mit Methacrylsäurederivaten zu besonders hochmolekularen und damit ggf. schlechtlöslichen V-545-Oligomeren reagieren können. Eine einfache Aufreinigung als grundsätzliche Problemlösung ist mit vertretbarem Aufwand derzeit nicht machbar.

#### **P. Abzentrifugieren (1K-System) oder Umformulierung (2K-System)?**

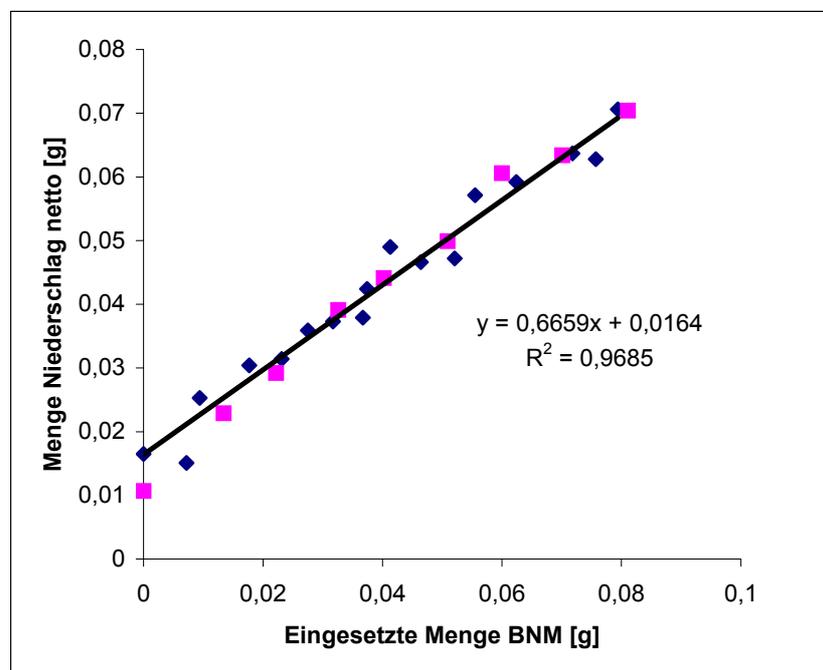
Aus Zeitgründen musste zum jetzigen Stand eine Formulierung ausgewählt werden, um damit ein Gutachten zur Biotoxizität einzuholen, welches vor den geplanten in vivo Trageversuchen und ggf. Anwendung des Werkstoffs bei Probanden vorliegen muss. In Absprache mit den Projektpartnern wurden zwei Alternativen zur applikationsrelevanten Formulierung des Beschichtungsmaterials untersucht:

- a. Abtrennung des Niederschlags beim bisherigen 1-Komponenten-System
- b. Änderung der Formulierung zu einem 2-Komponenten-System

#### **a. Abtrennung des Niederschlags beim 1-Komponenten-System**

Zur Beseitigung der Trübung durch Niederschläge wurden die Beschichtungslösungen abzentrifugiert und anschließend wurden die Eigenschaften der daraus erzeugten Schichten ermittelt. Die Bleistifhärte von Schichten aus dem Überstand der Zentrifugation ist auch nach Abtrennen des Niederschlags vergleichbar zu der Härte der 2K-Systeme. Die niedrige Oberflächenenergie bleibt ebenfalls erhalten.

Wenn nur Nebenprodukt im V-545 Auslöser für die Niederschlagsbildung sein sollte, ist eventuell eine gezielte Reinigung durch Fällung („Titration“) mit BNM55 möglich. Um das zu untersuchen, wurden zu 50 gew.-%-igen Lösungen von V-545 in Aceton steigende Mengen BNM gegeben. Der über Nacht entstandene Niederschlag wurde abzentrifugiert, getrocknet und gewogen (Abbildung 6).



**Abbildung 6: Zusatz von BNM zu 50% V-545 in Aceton. Niederschlagsmenge in Abhängigkeit von der zugesetzten BNM- Menge und Lagerung der jeweiligen BNM- Charge. Violette Quadrate ■: Lagerung im Eisfach bei  $-18^{\circ}\text{C}$ . Blaue Rauten ♦: Lagerung bei Raumtemperatur  $22^{\circ}\text{C}$ . Lagerdauer jeweils 4 Monate.**

Die Werte zeigen einen lineareren Zusammenhang zwischen zugegebener Menge BNM und Menge des Niederschlags, d.h. eine vollständige Entfernung ggf. die Fällung auslösender Stoffe wurde im untersuchten Mengenbereich nicht erreicht.

#### **Chemische Zusammensetzung des Niederschlags beim 1K-System (ICP-AES Analyse)**

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Niederschlags wurde in einem Fällungsversuch eine 50% ige Lösung von V-545 in Aceton in zwei Proben geteilt und zu denen wurden unterschiedliche Mengen von BNM55 gegeben. Nach Rühren und stehen

lassen über Nacht wurden die Niederschläge mit Hilfe einer Zentrifuge (Bedingungen 15 Min. bei 13200 rpm) abgetrennt, getrocknet und gewogen. Eine Probe mit geringer Menge an BNM (Niederschlag 2) und eine Probe mit höherer Menge an BNM55 (Niederschlag 17) wurden mit ICP-AES auf den Al- bzw. den Si-Gehalt untersucht, um den Anteil Böhmit bzw. BNM55 im Niederschlag zu ermitteln (Tabelle 14).

**Tabelle 14: ICP-AES Analyse von abzentrifugierten Bodensätzen im System BNM55/V-545/Aceton**

Probe	Einwaage BNM/ (V-545/Aceton)	Gew.% Al	Gew.% Si	Verhältnis Al:Si
Niedriger BNM55-Gehalt Niederschlag 2	13,4 mg / (0,4598 g/ 0.4607)	7,29 ± 0,20	1,55 ± 0,11	4,7
Hoher BNM55-Gehalt Niederschlag 17	60,0 mg / (0.4596 g/0.4606g)	6,83 ± 0,07	4,00 ± 0,10	1,7
BNM55 (berechnet)	-	12,5	7,1	1,8
Böhmit (gemessen)	-	31,76 ± 1,00	0,16 ± 0,01	198,5

Bei geringer zugesetzter Menge an BNM55 (Niederschlag 2) enthält der Niederschlag einen leicht erhöhtem Al-Gehalt und einen deutlich erniedrigtem Si-Gehalt im Vergleich zum berechneten theoretischen Wert. Bei höheren zugesetzten Mengen an BNM55 entspricht das Al:Si Verhältnis dem berechneten Verhältnis im BNM55. Das Ergebnis wird so interpretiert, dass im BNM55 teilmodifizierte Böhmitpartikel vorhanden sind, die in Anwesenheit V-545 als erstes ausfallen. Bei höheren BNM55- Gehalten kommt es zu einer Mitfällung von stärker modifizierten Böhmitteilchen. Die Analyse des Niederschlags mit NMR (s. Ergebnisse IV) zeigt, dass außerdem signifikante Anteile von V-545 enthalten sind.

### **Einfluss des Verhältnisses von Nanopartikeln BNx zu organischen Monomeren**

Der Einfluss des Mischungsverhältnisses von Vernetzer V-545 zu BNM55 wurde im Bereich von 2 zu 1 bis 7 zu 1 untersucht. Nach dem Abzentrifugieren des Niederschlags werden die in Tabelle 15 aufgeführten Eigenschaften erreicht.

**Tabelle 15: Einfluss des Mischungsverhältnisses V-545 zu BNM55 im abzentrifugierten 0F Vollsystem (mit DPE, mit MMA) auf die Schichtqualität, Bleistifthärte und Schichtdicke. (UV-Härtung, CQ/EMBO/TPO, Lösemittel Aceton)**

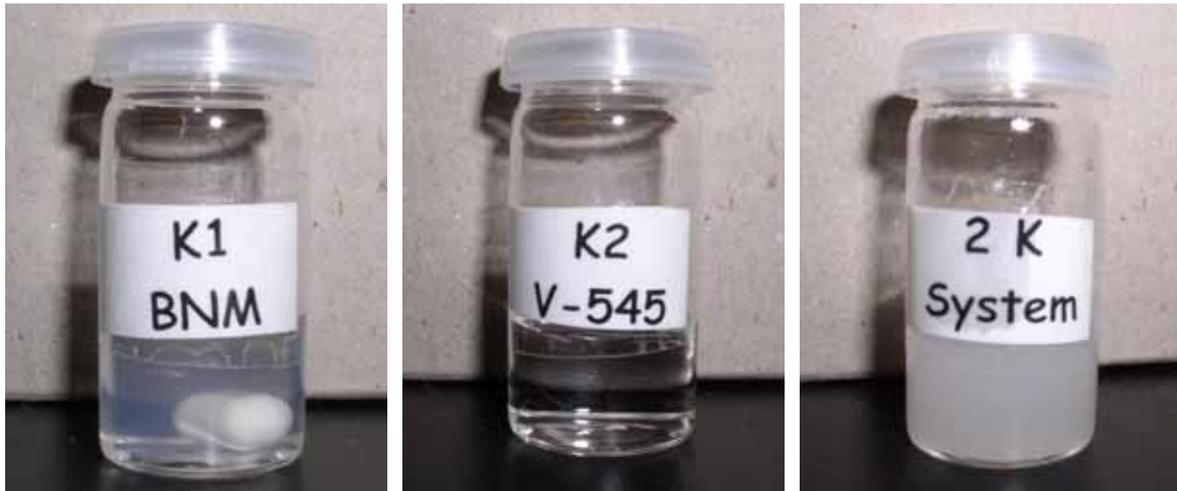
Gewichts- verhältnis	Nieder- schlag	Schicht- qualität	Bleistift- härte	Mikro- Universalhärte	Schicht- dicke	Feststoff- gehalt
-------------------------	-------------------	----------------------	---------------------	--------------------------	-------------------	----------------------

V-545 zu BNM55	[Gew.%]	auf Glas		[N/mm <sup>2</sup> ]	[µm]	[Gew.%]
2,12 zu 1	6,0	Klar Nicht klebrig	6H	239 ± 10	7	34,0
2,64 zu 1	5,2	Klar Nicht klebrig	7H	255 ± 14	6	34,8
3,22 zu 1	3,3	Klar Nicht klebrig	5H	238 ± 3	6	36,7
3,67 zu 1	4,7	Klar Nicht klebrig	4H	249 ± 8	6	35,3
4,22 zu 1	4,5	Klar Nicht klebrig	4H	233 ± 14	6	35,5
5,19 zu 1	3,6	Klar Nicht klebrig	6H	255 ± 2	8	36,4
7,04 zu 1 (Standard)	4,7	Klar Nicht klebrig	6H	214 ± 4	9	35,3

Insgesamt zeigen die abzentrifugierten Beschichtungslösungen ähnliche Eigenschaften wie die nicht abzentrifugierten, aber trüben Beschichtungslösungen. Allerdings ist zweifelhaft, ob von dem 1K-System mit Abzentrifugieren dauerhaft eine einheitliche Zusammensetzung reproduziert werden kann.

#### **b. Umformulierung zu einem Zweikomponentensystem (2K)**

Um jetzt doch zu einem lagerfähigen Produkt zu kommen, wurde die Aufteilung der Beschichtungslösung in zwei vor der Anwendung zu mischende Komponenten geprüft. Die eine Komponente (BNM-Komponente K1) enthält mit BNM55 und FTS den anorganischen Anteil plus Lösemittel und Startermischung. Die andere (Harz-Komponente K2) enthält die Vernetzer V-545 und DPE sowie Lösemittel und MMA (Abbildung 7).



**Abbildung 7: Aussehen der Komponenten des 2K-Systems. Links: Transluzente Komponente K1 BNM (BNM55, Aceton, FTS). Mitte: Klare Komponente K2 V-545 Lösung (V-545, DPE, MMA, Aceton). Rechts: Mischung Komponente 1+2 nach 12 h mit Trübung/Niederschlag.**

Typischerweise führt das Mischen der beiden Hauptkomponenten zur Bildung einer transluzenten Lösung (ähnlich wie BNM55 selbst) und dann – je nach Feststoffgehalt und anderen Parametern (s. unten) – direkt oder innerhalb von mehreren Stunden bis Tagen zur Eintrübung. Nach Ansicht der Projektpartner kann in der Praxis bzw. im Hinblick auf die Anwendung die Beschränkung der Verwendungsdauer angemischter Beschichtungslösungen auf mehreren Stunden toleriert werden. Der ZOVAN Beschichtungswerkstoff könnte z. B. als mit Zahnarztpraxismitteln mischbares 2K-Beschichtungskit an den Zahnarzt abgegeben werden.

In Tabelle 16 sind die Eigenschaften der Zweikomponenten-Beschichtungsmaterialien zusammengefasst.

**Tabelle 16: Einfluss des Mischungsverhältnisses V-545 zu BNM55 im verdünnten 0F 2K-Vollsystem (mit DPE, mit MMA) auf die Schichtqualität, Bleistifhärte und Schichtdicke. (UV-Härtung, CQ/EMBO/TPO)**

Gewichtsverhältnis V-545 zu BNM55	Schichtqualität auf Glas	Bleistifhärte	Mikro-Universalhärte [N/mm <sup>2</sup> ]	Schichtdicke [µm]	Feststoffgehalt [Gew.%]
2,12 zu 1	Matt, Nicht klebrig	6H	224 ± 10	11	40
2,64 zu 1	Matt, Nicht klebrig	6H	239 ± 12	6	40

3,22 zu 1	Matt, Klar, Nicht klebrig	6H	229 ± 5	7	40
3,67 zu 1	Matt, Klar, Nicht klebrig	7H	213 ± 6	10	40
4,22 zu 1	Matt, klar, Nicht klebrig	5H	207 ± 11	13	40
5,19 zu 1	Leicht matt, klar, Nicht klebrig	6H	208 ± 12	11	40
7,04 zu 1 (Standard)	Klar, Nicht klebrig	6H	238 ± 7	10	40

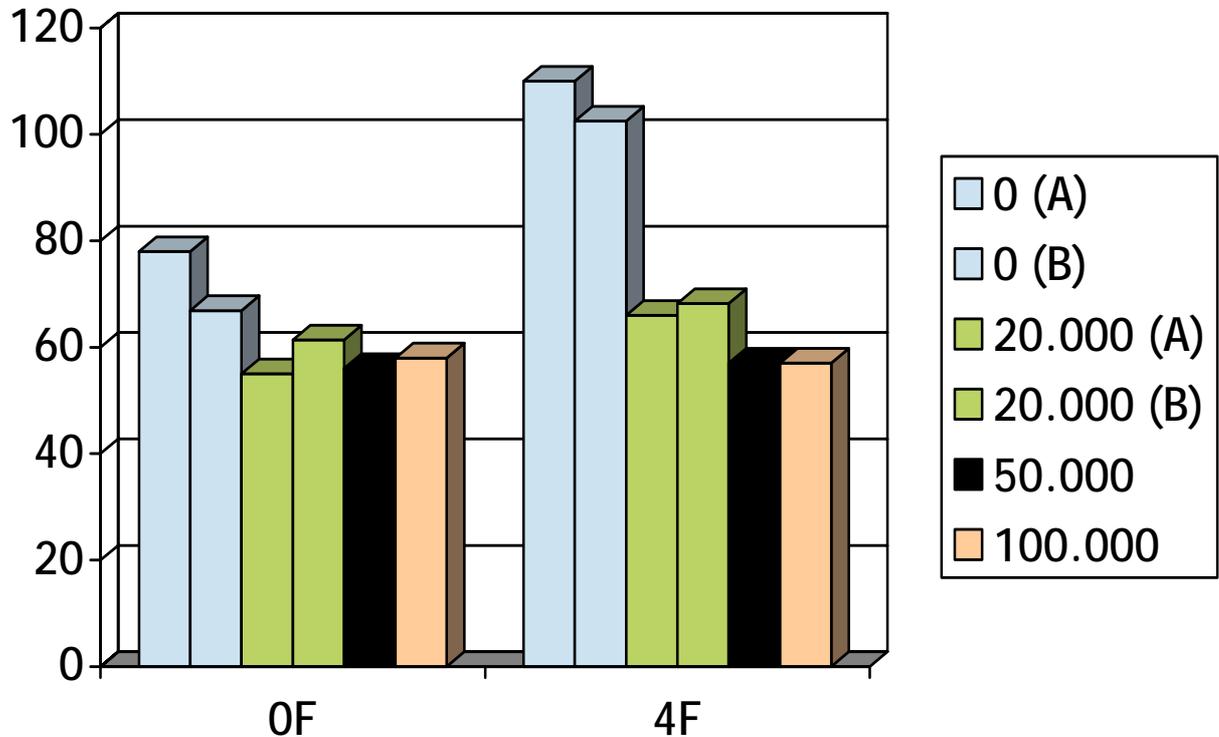
Bei den Universalhärten nach dem Mikrohärtemessverfahren ist zu beachten, dass diese auf 40 Gew.% bzw. 25 Gew.% Feststoff verdünnten Systeme dünnere Schichten ergeben und unter ca. 10 µm bereits ein Substrateinfluss in den Messungen auftritt und die Härten durch das Glassubstrat ca. 10% zu hoch ausfallen.

#### **Q. Wechsel von Aceton zu Ethanol**

Bei der Beschichtung von Zahnproben vor den *in vivo* Trageversuchen wurden auf einzelnen Proben im Mikroskop Schichtdefekte festgestellt. Bei den Defekten handelt es sich um kraterförmige Vertiefungen, die z.B. durch eingeschlossene und aufgeplatzte Luftblasen hervorgerufen wurden. Insbesondere bei den Proben mit Schichtdicken um 80-100 µm traten viele derartige Defekte auf. In solchen Schichtfehlern können sich unerwünschte Bakterien festsetzen. Daher ist es für die geplanten Trageversuche durch Probanden der UkdS sehr wichtig, dass keine derartigen Schichtfehler vorhanden sind. Deshalb wurden alle folgenden Probenbeschichtungen auf Zahnstücken mikroskopisch kontrolliert und es wurden verschiedene präparative Maßnahmen getestet, um die Schichtfehler auszuschließen. Erfolgreich waren hierbei der Wechsel vom Verdünnungsmittel Aceton zum weniger flüchtigen Ethanol, die Auftragung nicht zu dicker Schichten (Ziel 10-30 µm) und das frische Anmischen der 2K-Mischung insbesondere bei hohen F-Gehalten (4F). Im Zweifelsfall wurden die Proben nachbeschichtet. Der Austausch führte auch zu einer Verbesserung beim Anmischen des 2K-Systems, da es mit Aceton beim Anmischen sehr kleiner Mengen 2K-System zur Bildung von Gelpartikeln kommen kann. Mit Ethanol wurde dies nicht mehr beobachtet. Des Weiteren wurde bei IV eine schnellere Fotopolymerisation beobachtet (s. Bericht IV).

#### **R. Beständigkeit der Niedrigenergieoberfläche gegen Abrasion**

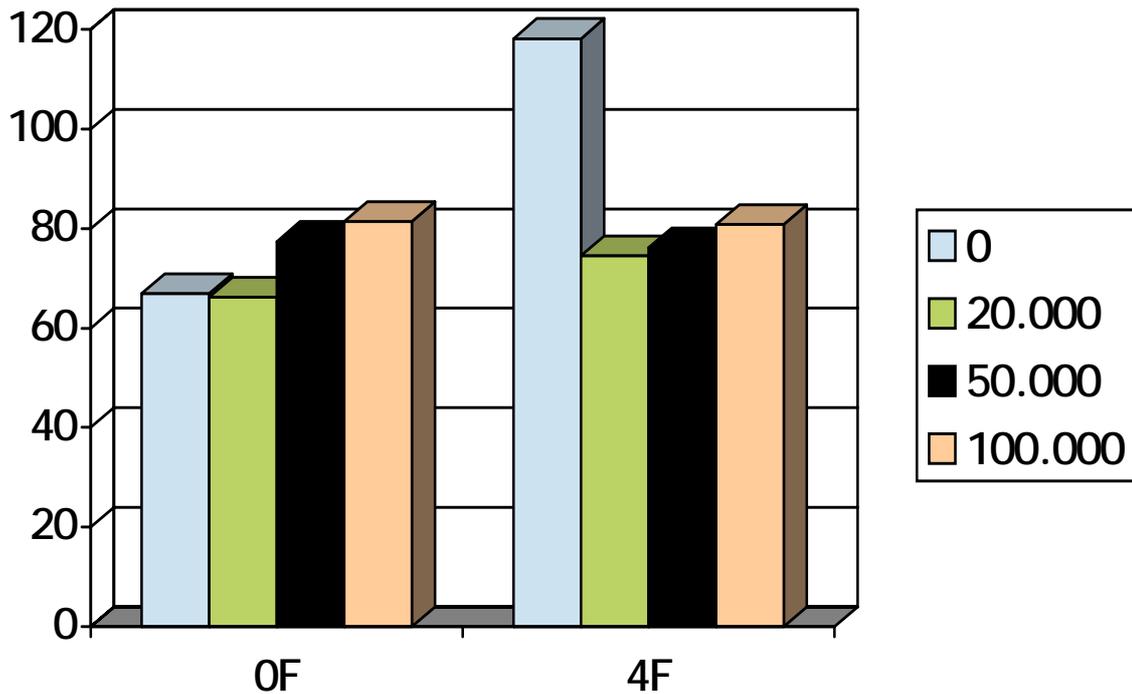
Für Abrasionsmessungen beim Projektpartner HK wurden BNM55/V-545/DPE/MMA Schichten mit 0F und 4F aus hergestellt und mit UV-Licht gehärtet. Entsprechende Proben wurden von HK selbst hergestellt, jedoch mit Blaulicht gehärtet. An beiden Probeserien wurden vor und nach dem Abrasionstest im INM Kontaktwinkelmessungen mit Wasser durchgeführt.



**Abbildung 8: Kontaktwinkel gegen Wasser bei UV-Licht gehärteten BNM55/V-545/DPE/MMA Proben mit 0F und 4F Zusammensetzung (Tabelle 35). Beschichtung und Abrasionstest bei HK. 3-5 Prüflinge/Zusammensetzung/Zyklenzahl. Zwei Serien A und B mit gleicher Zusammensetzung.**

Bei den UV-gehärteten Proben 4F (Abbildung 4) sinkt der Kontaktwinkel gegen Wasser bereits nach der ersten Belastung mit 20000 Zyklen. Die Proben weisen dann den Wert der 0F Beschichtung auf, d. h. die Niedrigenergieoberfläche wird abgetragen. Optisch z.B. durch Änderung des Glanzes ist an den abradierten Proben kein Materialabtrag feststellbar. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die abgetragene Niedrigenergieoberfläche sehr dünn ist.

Bei den Blaulicht-gehärteten Proben 4F (Abbildung 5) sinkt der Kontaktwinkel gegen Wasser ebenfalls bereits nach der ersten Belastung mit 20000 Zyklen. Bei 50000 und 100000 Zyklen ist die Probenoberfläche teilweise matt. Bei der Kontrolle im Mikroskop ist sichtbar, dass die Schicht in diesen Bereichen abgetragen ist.



**Abbildung 9: Kontaktwinkel gegen Wasser bei Blaulicht gehärteten BNM55/V-545/DPE/MMA Proben mit 0F und 4F Zusammensetzung (Tabelle 35). Beschichtung und Abrasionstest bei HK. 3-5 Prüflinge/Zusammensetzung/Zyklenzahl. \*) 4F 50.000/100.000 Proben erscheinen matt. Diese Messung erfasst teilweise das Substrat Zahnschmelz.**

Die anderen Chemikalien zur vollständigen Charakterisierung der freien Oberflächenenergie (Glycerin, 1-Oktanol und Hexadecan) wurden aus Rücksicht auf die geplante Weiterverwendung der Proben bei *in vivo* Trageversuchen nicht benutzt. Beide Probenserien zeigen einen deutlichen Verlust der hydrophoben Oberflächeneigenschaften, d.h. ein Abtragen der fluorreichen Oberflächenschicht. UV-gehärtete Proben sind hierbei etwas beständiger als Blaulicht-gehärtete Proben.

## **S. Diskussion und zweiter Meilenstein**

Weiterer Entwicklungsbedarf besteht bei der Verbesserung der Beständigkeit der Niedrigenergieoberfläche bei abrasiver Belastung. Die Projektpartner einigten sich in dieser Phase darauf, dass für die Untersuchungen zur Biotoxizität und die anschließenden *in vivo* Trageversuche das 2K-System ausgewählt wird. Als Edukte werden Böhmit, MPTS, V-545, DPE, MMA, Ethanol und FTS in 0F bis 4F Konzentration festgelegt. Als Starter werden Irgacure 819, CQ, EMBO verwendet. Zur Polymerisation wird die UV-Härtung eingesetzt, um eine möglichst umfassende Durchpolymerisation zu gewährleisten.

Die gewünschte Funktionsweise der UV-gehärteten Beschichtungen ist in *in vivo* Tragetests nachweisbar. Die Ziele des 2. Meilensteins sind erreicht.

### **1.7. Phase 5**

## T. Versuche zur Kokondensation von FTS mit anderen Silanen

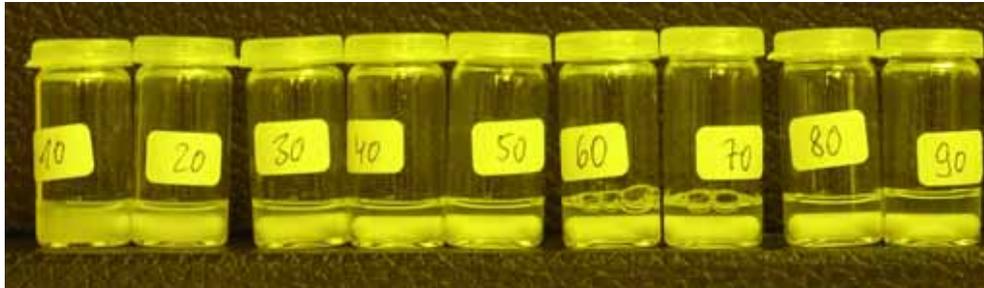
Die Nanopartikel-freie Kokondensation mit weiteren Silanen in Zusammenarbeit zwischen EPG (MPTES, TEOS) und INM (MPTS) und der Zusatz dieses Kohydrolysats statt des unhydrolysierten FTS ergab im wesentlichen zwar homogene Beschichtungsmaterialien, die jedoch weiterhin eine dünne Niedrigenergieoberfläche bildeten, d.h. weiterhin ein Gradientenmaterial waren (s.u.) und damit empfindlich gegenüber abrasiver Belastung.

Im INM wurden 10-90 Mol% MPTS mit 90-10 Mol% FTS umgesetzt. Nach der Abdestillation des entstandenen Alkohols wurden im Rahmen der Bestimmungsmethode konstante Si-Kondensationsgrade von 87 bis 90% erreicht (Tabelle 17).

**Tabelle 17:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Kondensationsgrade bei verschiedenen Molverhältnissen MPTS/FTS (ROR=0,66 mit 0,1 Mol HCl; 6d@20°C in Aceton; Dest. 50°C Wasserbad bei 50 mbar)**

Mol MPTS/FTS	10/90	30/70	50/50	70/30	90/10
Si-Kondensationsgrad	89	90	90	87	87

Alle Kokondensate sind auch in 4F Konzentration mit BNM in Ethanol mischbar. Tendenziell können mit höheren MPTS-Anteilen klarere Lösungen hergestellt werden (Abbildung 10).



**Abbildung 10: BNM-Komponente mit MPTS/FTS Kokondensaten Konzentration 4F. Von links nach rechts: 10 Mol%MPTS:90 Mol% FTS bis 90 Mol% MPTS:10 Mol% FTS.**

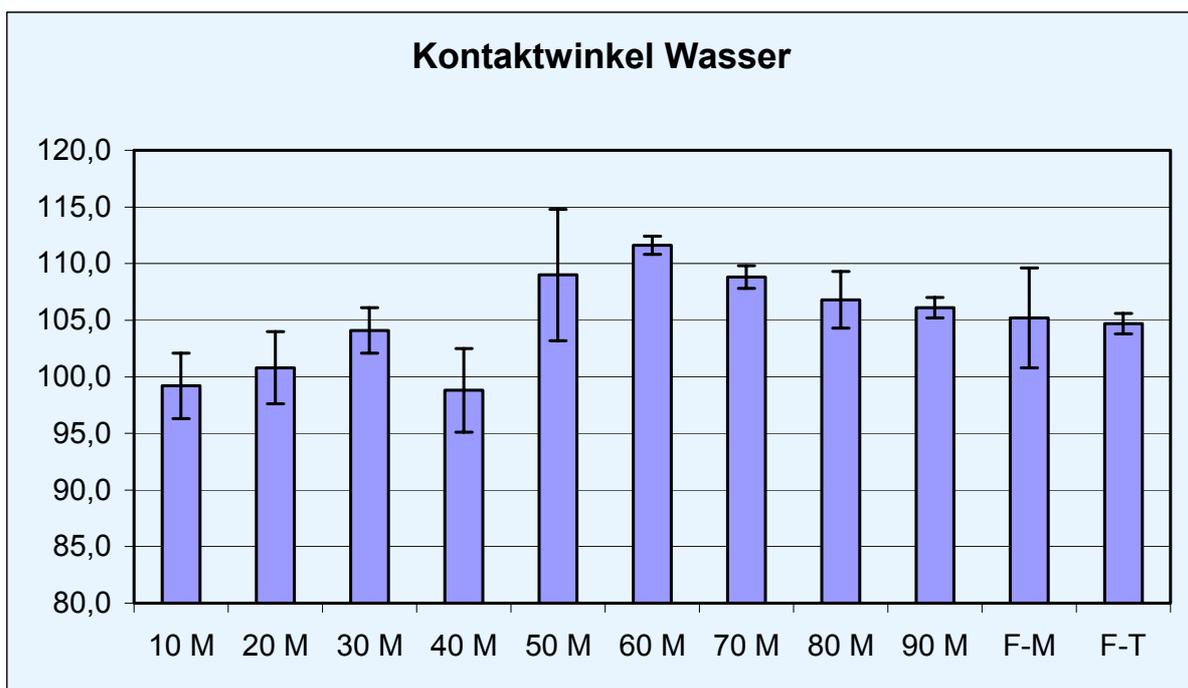
Die BNM-Komponente wurde mit einer Vernetzer-Komponente (Harz V-545, Harz DPE, Verdünner MMA sowie Lösungsmittel Ethanol) zu 2K-ZOVAN-Lacken gemischt (Abbildung 11).



**Abbildung 11: 2K-ZOVAN-Lacke mit MPTS/FTS Kokondensaten in Konzentration 4F. Von links nach rechts: 10 Mol%MPTS:90 Mol% FTS bis 90 Mol% MPTS:10 Mol% FTS.**

Mit zunehmendem Gehalt an kokondensiertem Silan sind die 2K-ZOVAN-Lacke weniger trüb. Dies entspricht der Tatsache, dass mit zunehmendem Gehalt an zweitem Silan (MPTS) in dem System (in Form des Kokondensats) gleichzeitig der Partikelgehalt von 1,62 Gew.% (10 Mol% MPTS) auf 1,25 Gew.% (90 Mol% MPTS) abgesenkt wird (Vergleichssystem BNM-4F: 1,72 Gew.%).

Von den verschiedenen ZOVAN-Schichten auf Objektträgern wurden die Kontaktwinkel gegen Wasser bestimmt (Abbildung 12).



**Abbildung 12: Kontaktwinkel gegen Wasser bei ZOVAN-Schichten mit 10 Mol% MPTS : 90 Mol% FTS (10M) bis 90 Mol% MPTS : 10 Mol% FTS (90M). (BNM/V-545/DPE/MMA Beschichtung, F-Konzentration 4F, UV-Härtung, Objektträger).**

Alle Schichten zeigen Kontaktwinkel größer 98°, d. h. es ist eine deutliche Anreicherung der F-Komponente an der Oberfläche vorhanden, die zu einer typischen Niedrigenergieoberfläche führt. Insgesamt sind die Unterschiede bei verschiedenen MPTS zu FTS Verhältnissen überraschend gering, so dass davon ausgegangen wird, dass die

Anreicherung der F-Komponente an der Oberfläche nur schwach beeinflusst wird. Die Schichten mit dem höchsten MPTS Anteil von 80 bzw. 90 Mol% (80M und 90M) zeigten eine Ablösung der Schicht beim Härten. Die Bleistifthärte aller Proben mit guter Haftung (außer 80M und 90M) betrug 2-3 H, war also unabhängig von der Zusammensetzung.

#### U. Versuche mit organischen F-Komponenten

Statt des Silans FTS wurden für eine Versuchsserie andere F-Komponenten ausgewählt, die lediglich als Additiv zugegeben werden (1, 3, 4) oder die zur Anbindung an das organische Netzwerk (2, 3) bzw. das anorganische Netzwerk (6) fähig sind.

1. Ausimont Fluorolink S10
2. 1H,1H-Heptafluorobutylacrylat, ABCR, CAS 424-64-6
3. 1H,1H-Perfluorooctylacrylat, ABCR, CAS 20208-33-7
4. Zonyl BA-LD, Alkyl Alcohols, 1,1,2,2-tetrahydroperfluoro-1-alkanols C6-C18, Dupont
5. Zonyl TA-N, Perfluoroalkylacrylate Esters, Dupont, CAS: diverse
6. Perfluoropolyether, silyltriethoxy terminated, ABCR, CAS 223557-70-8

Mischungen mit dem Perfluorethersilan (6) gelieren noch schneller als Mischungen mit FTS und wurden nicht weiter eingesetzt. In Tabelle 8 sind die Eigenschaften der 1K- Systeme mit diesen F-Komponenten aufgelistet. Die Konzentration an F- Komponente entspricht einer FTS Konzentration von 2F.

**Tabelle 18: 1K-Ansätze mit diversen F-Komponenten statt FTS (jeweils 47 mg F-Komponente entspricht 2F bei FTS) in 3 g 1K Vollsystem 049, UV-Härtung)**

F-Komponente im 1K-System	Aussehen 1K-System direkt nach Mischen	Bleistifthärte Schicht	Oberflächenenergie Schicht [mJ/m <sup>2</sup> ]	Aussehen Schicht
Fluorolink S10	trüb	4H	27,6	leicht trüb nicht klebrig
1H,1H-Heptafluorobutylacrylat	trüb	3H	35,5	klar leicht klebrig
1H,1H-Perfluorooctylacrylat	trüb	4H	nicht messbar da Schicht zusammengezogen	klar nicht klebrig stark zusammengezogen
Zonyl BA-LD	trüb	5H	35,9	klar nicht klebrig leicht zusammengezogen
Zonyl TA-N	trüb	5H	13,1	klar nicht klebrig vereinzelt Pusteln

Alle F-Komponenten ergeben in dieser Konzentration trübe Ansätze. Die Oberflächenenergien variieren von 35,6 mJ/m<sup>2</sup> (1H,1H.- Heptafluorobutylacrylat), d.h. kaum Anreicherung an der Oberfläche, bis zu 13,1 mJ/m<sup>2</sup> (Zonyl TA-N, Perfluoroalkylacrylate Esters), d.h. sehr hohe Anreicherung an der Oberfläche. Für 1H,1H-Perfluorooctylacrylat und Zonyl BA-LD ist in dieser geringen Dosierung bereits die Grenze zur Autophobierung des Beschichtungsmaterials überschritten.

In einem weiteren Versuch wurde die Menge der F-Komponenten auf den 1F FTS entsprechenden Wert gesenkt, um die Löslichkeitsprobleme zu umgehen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 9 zusammengefasst.

**Tabelle 19: 2K-Ansätze mit diversen F-Komponenten statt FTS (jeweils 23,5 mg F-Komponente (entspricht 1F bei FTS) in 3 g 1K Vollsystem 049, UV-Härtung)**

F-Komponente im 1K-System	Aussehen 1K-System direkt nach Mischen	Bleistifhärte Schicht	Oberflächenenergie Schicht [mJ/m <sup>2</sup> ]	Aussehen Schicht
Fluorolink S10	klar aber enthält Gelpartikel	4H	31,5	klar nicht klebrig sehr viele Pusteln
1H,1H-Heptafluorobutylacrylat	transluzent	3H	37,2	klar leicht klebrig
1H,1H-Perfluorooctylacrylat	transluzent	4H	41,0	klar nicht klebrig
Zonyl BA-LD	transluzent	5H	40,1	klar nicht klebrig Schicht leicht zusammengezogen
Zonyl TA-N	transluzent	5H	13,1	trüb nicht klebrig

Mit der geringeren Konzentration an F-Komponente werden außer bei Zonyl TA-N (Oberflächenenergie 13,1 mJ/m<sup>2</sup>) die besonderen Niedrigenergieeigenschaften nicht mehr erreicht (Oberflächenenergien 31,5 bis 41,0 mJ/m<sup>2</sup>).

Das INM hat am IFOS in Kaiserslautern für 6 Proben mit unterschiedlichen F-Komponenten die Oberflächenzusammensetzung (Tabelle 20) und das Fluortiefenprofil (Tabelle 21) mit Hilfe einer Kombination aus Abtragung per Sputtern und Messung des Photoelektronenspektrums bestimmen lassen. Es handelte sich dabei um dünne Filme auf Glas, gehärtet unter UV-Licht. Eine grobe Rechnung ergibt, dass bei 1,5 Gew-% F-Komponente im Feststoff und einem F-Anteil im Molekül von 33 At-% (Heptafluorobutylacrylat) bis 55 At-% (FTS) im Homopolymer/Kondensat 0,50 bis 0,75 At-% F bei Gleichverteilung im Bulk zu

erwarten wären. In der ESCA- Messung werden deutliche Abweichungen von diesen Werten gefunden:

**Tabelle 20: ESCA- Messung der Elementverteilung in Atom% an der Probenoberfläche von Vollsystemen mit unterschiedlichen F- Komponenten (Pr1: 2K Vollsystem 049 mit Ausimont Fluorolink S10; Pr2: 2K Vollsystem mit 1H,1H-Heptafluorobutylacrylat; Pr3: 2K Vollsystem mit Zonyl-TA-N; Pr4: 2K Vollsystem mit BNF ; Pr5: 2K Vollsystem, Lösemittel Ethanol; Pr6: 2K Vollsystem, Lösemittel Aceton; alle Proben UV-Härtung, F-Gehalt entspricht bei allen Proben 1F)**

Probe	Konz. At-% C1s	Konz. At-% N1s	Konz. At-% O1s	Konz. At-% F1s	Konz. At-% Al2p	Konz. At-% Si2p
Pr1	39,0	3,5	23,3	32,0	0,7	1,6
Pr2	47,0	2,1	38,5	0,3	6,4	5,7
Pr3	41,7	1,5	9,5	46,5	0,5	0,4
Pr4	48,7	2,7	23,1	20,9	1,2	3,4
Pr5	49,0	3,2	21,2	22,8	1,1	2,8
Pr6	48,1	2,8	20,5	20,5	2,2	2,4

Außer an der Oberfläche von Schichten mit 1H,1H-Heptafluorobutylacrylat wird in allen anderen Proben ein wesentlich größerer Anteil an F gemessen, d.h. die F- Komponente ist jeweils an der Oberfläche angereichert. An der Oberfläche der Schichten mit Zonyl-TA-N (Pr3) wird ein nochmals deutlich höherer Gehalt an Fluor gemessen, als bei den restlichen Proben. Diese Messung deckt sich mit den besonders hohen Kontaktwinkeln dieser Schichten (vgl. Tab.9).

### **Verteilung von Fluor in der Schichttiefe (Fluorgradient)**

Eine Aussage über die Elementverteilung im Bulk kann durch Absputtern der Oberfläche mit einem Ionenstrahl (Ar<sup>+</sup>-Ionen) gewonnen werden. Allerdings liefert die Messung nur eine indirekte Aussage über die Tiefe des Abtrags indem die Sputterbedingungen mit bekannten Proben verglichen werden. Die Probe Pr3 mit 1H,1H-Heptafluorobutylacrylat wurde nicht in diese Messungen einbezogen, weil bei der ESCA Messung keine Anreicherung von F an der Oberfläche feststellbar war.

**Tabelle 21: ESCA- Messung der Abnahme der F-Konzentration auf 1 Atom% bei Abtragung der Schichtoberfläche durch Sputtern mit Argonionen. Die Proben sind BNM55/V-545/DPE/MMA Schichten mit unterschiedlichen F-Komponenten (Pr1: 2K Vollsystem 049 mit Ausimont Fluorolink S10; Pr2: 2K Vollsystem mit 1H,1H-Heptafluorobutylacrylat; Pr3: 2K Vollsystem mit Zonyl-TA-N; Pr4: 2K Vollsystem mit BNF ; Pr5: 2K Vollsystem, Lösemittel Ethanol; Pr6: 2K Vollsystem, Lösemittel Aceton; alle Proben UV-Härtung, Der F-Gehalt entspricht bei allen Proben 1F)**

Probe	Abnahme auf 1 At-%: 0,6 Min.
-------	------------------------------

Probe 1: AFS10 (1F)	Abnahme auf 1 At-%: 0,6 Min.
Probe 2: Butyl (1F)	Kein F detektiert. Tiefenprofil nicht gemessen.
Probe 3: Zonyl-T-AN (1F)	Abnahme auf 1 At-%: 0,8 Min.
Probe 4: BNF in EtOH (1F)	Abnahme auf 1 At-%: 1,1 Min.
Probe 5: 1F VS in EtOH	Abnahme auf 1 At-%: 1,0 Min.
Probe 6: 1F VS in Aceton	Abnahme auf 1 At-%: 1,3 Min.

Bei Tantaloxid-Schichten entspricht 1 Min. Sputterzeit ca. 2,5 nm Abtrag. In der Praxis wird davon ausgegangen, dass bei Polymeren ein 10-50-fach größerer Abtrag erfolgt als bei Tantaloxid, d.h. in 20-100 nm dünner Grenzschicht ist eine Anreicherungsschicht mit F-Komponenten (Fluorgradient) nachweisbar. Alle Proben außer Probe 2 zeigen eine exponentielle Abnahme des Fluorgehaltes auf Null innerhalb von 2 Minuten Sputterzeit. Am langsamsten ist die Abnahme bei den Proben, die FTS als Fluorkomponente enthalten (Proben 4, 5, 6)

## V. Diskussion und dritter Meilenstein

*In vitro* Versuche der Projektpartner mit extrahierten Humanzähnen mit Ablüften durch Luftpuster und einer auf 20 s verkürzte Blaulichthärtung sowie einem Verzicht auf das Anätzen der Zahnoberfläche mit Phosphorsäuregel zur Schonung der Zähne eventueller Probanden zeigen, dass das Beschichtungsmaterial unter diesen Bedingungen nicht erfolgreich applizierbar ist, bzw. nicht die gewünschte Beständigkeit insbesondere Durchhärtung erreicht. Die *in vivo* Anwendungsversuche werden daher nicht mehr durchgeführt, zumal das Projektende erreicht und keine Zeit für weitere Materialanpassungen verbleibt, Das Ziel des 3. Meilensteins wird somit in der Laufzeit nicht erreicht.

## 2. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das ZOVAN Beschichtungsmaterial zeigt eine gute Haftung auf Zahnschmelz auch wenn das Substrat nicht mit Phosphorsäuregel angeätzt wurde, sondern mit einem vernetzenden Primer behandelt wurde. Auch nach der Abrasion der obersten Niedrigenergieoberfläche ist eine Easy-to-Clean Wirkung des Beschichtungsmaterials gegen Biofilme zu beobachten. Das INM hält es für machbar, in weiteren Arbeiten eine Verbesserung der praktischen Applikationseigenschaften insbesondere Haltbarkeit/Formulierung, Ablüftverhalten und Durchhärtung mit Blaulicht zu erreichen.

Technisch-wissenschaftlich ist der beobachtete Effekt des Easy-to-Clean-Verhaltens d.h. die Abschälung von Biofilmen noch nicht verstanden. Die F-haltige Niedrigenergieoberfläche spielt bei dem ZOVAN Material eine deutlich geringere Rolle als zu Projektbeginn angenommen. Die Einflüsse von Glätte der Schicht und der Zusammensetzung bzgl. org./anorg. Netzwerk sind noch zu untersuchen. Hierzu werden in einer bilateralen Kooperation zwischen INM und UkdS weitere Untersuchungen mit dem Ziel von Publikationen vorgenommen.

Die Biokompatibilität des ZOVAN Materials ist sehr gut sowohl für das noch flüssige Material (vergleichbar zu anderen niedrigtoxischen Acrylaten) als auch für das gehärtete Material (kein toxisches Eluat). Daher besteht seitens des INM Interesse das biotoxikologisch als unbedenklich getestete ZOVAN Material in anderen Life-Science Anwendungen als Beschichtungsmaterial einzusetzen. Weil der Vernetzer V-545 bei Ivoclar nicht regulär produziert wird, muss das INM voraussichtlich eine eigene Synthese aufbauen. Das INM wird in dem Fall auch die zur Trübung führende spezifische Wechselwirkung zwischen Vernetzer und BNM aufklären.

### **3. Relevante Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Es wurden keine anderen Arbeiten auf dem Gebiet der dauerhaften, abrieb- und mundhöhlenbeständigen Versiegelung der Zahnoberfläche im Projektzeitraum bekannt.

### **4. Geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse**

Die gewonnenen Ergebnisse sollen zusammen mit der UkdS in zahnmedizinischen und biomedizinischen Fachzeitschriften publiziert werden. Dabei soll seitens des INM die Materialsynthese und Materialcharakterisierung beschrieben werden.

## **Anhang: Übersicht Proben an die Projektpartner**

### **Proben 1. Zwischenbericht**

Nanokomposite mit BNM55, kommerziellen Vernetzern, 3er Starter und 1F FTS-Konzentration (Details zur Zusammensetzung siehe Tabelle 6). Es wurde Ausschließlich mit UV-Licht gehärtet.

a. Glasobjektträger

**HK:** Zahnbürstabrasion (Mittenrauigkeit [ $\mu\text{m}$ ] und Reflexion [%] von 5 Modellsystemen vor und nach kontinuierlicher Behandlung mit einer Zahnbürste (100.000 Zyklen) => Ergebnisse im 2. Zwischenbericht HK)

**HK:** Anfärbung (Farbveränderung von 5 Modellsystemen nach der Lagerung für 1 Tag bei Raumtemperatur in Kaffee, schwarzem Tee und Rotwein => Ergebnisse im 2. Zwischenbericht HK)

**UkdS:** statische Proteinadsorptionsversuche + EM und AFM-Analyse  
(Probleme mit dem Substrat!)

- b. **UkdS:** Polycarbonatblättchen für Proteinadsorptionstests und gelelektrophoretische Proteinanalyse sowie Versuche zur bakteriellen Adhärenz und Biofilmbildung + EM

### Proben 2. Zwischenbericht

- a. **UkdS** 8/2005: 1 Satz (5 x je 12) (Rinder-) Zahnschmelzstücke mit Nanokomposit mit Standardmonomer SR351, 3er Starter und 0F, 1/2F, 1F und 2F. Verwendet wurde UV-Härtung. Zum Vergleich wurde auch 1 Satz (Rinder-) Zahnschmelzstücke mit dem thermisch zu härtenden MTKF beschichtet und 2 h bei 200 °C verdichtet.
- b. **UkdS** 11/2005: 1 Satz (5 x je 12) (Rinder-) Zahnschmelzstücke mit 049 (V-545/DPE/MMA) mit unterschiedlichem FTS-Gehalt (0F, 1/2F = 0,7 Gew.%, F = 1,4 Gew.%, 2F = 2,8 Gew.%) beschichtet und unter Blaulicht (5 x 30 s) und Stickstoff belichtet. Zum Vergleich wurde auch 1 Satz (Rinder-) Zahnschmelzstücke mit dem thermisch zu härtenden MTKF2 beschichtet und 2 h bei 200 °C verdichtet.
- c. **HK** 12/2005: Flüssiges Beschichtungsmaterial je 10 ml für Haftungsuntersuchungen auf (Rinder-) Zahnschmelzstücke. Zusammensetzung 049 (V-545/DPE/MMA in Aceton) mit vier verschiedenen Fluorsilangehalten (1.4, 2.5, 5 und 10 Gew.% FTS im Festkörper). Während des Transports oder der Lagerung gelierten die Proben und bildeten Niederschläge!

### Proben 3. Zwischenbericht

- a. **UkdS:** 1 Satz (5 x je 20) Rinderzähne mit 049 und unterschiedlichem FTS-Gehalt (0F, 1/2F = 0,7 Gew.%, F = 1,4 Gew.%, 2F = 2,8 Gew.%) beschichtet und unter Blaulicht (5 x 30 s) und Stickstoff belichtet. Zum Vergleich wurden auch Zähne mit MTKF2 beschichtet und 2 h bei 200 °C verdichtet. 1/2006
- b. **UkdS** „**Serie #1**“: 1 Satz (5 x je 16) (Rinder-) Zahnschmelzstücke mit 049 und unterschiedlichem FTS-Gehalt (0F, 1F, 2F, 4F und 8F) beschichtet und mit UV-Licht gehärtet (Abbildung 13). => initiale bakterielle Adhärenz 4/2006



**Abbildung 13: Zahnschmelzstücke Serie #1 vor (oben) und nach (unten) Beschichtung und UV-Härtung.**

Gleichzeitig mit den Zahnschmelzbeschichtungen wurden jeweils Objektträger unter sonst identischen Bedingungen beschichtet und nach der Härtung charakterisiert (Tabelle 22).

**Tabelle 22: Serie #1 (UV-Härtung)**

Probe	Bleistifthärte	Mikro-Universalhärte [N/mm <sup>2</sup> ]	Schichtdicke [µm]	Schichtaussehen
0F 21.4.06	6H	194 ± 17	15	Klar
1F 21.4.06	6H	187 ± 15	26	Klar
2F 21.4.06	6H	177 ± 15	34	Klar
4F 21.4.06	6H	196 ± 11	31	Leicht trüb
8F 21.4.06	6H	159 ± 7	n.v.	Trüb

INM intern wurden auch Schichten auf Objektträgern hergestellt und charakterisiert, bei denen im Sinn eines neuen 1K-Beschichtungssystems der Niederschlag abzentrifugiert wurde (Tabelle 23).

**Tabelle 23: Serie #1 Niederschlag abzentrifugiert, Schichten aus dem Überstand hergestellt (UV-Härtung)**

Probe	Niederschlag [Gew.%]	Bleistift- härte	Mikro- Universalhärte [N/mm <sup>2</sup> ]	Oberflächen- energie [mJ/m <sup>2</sup> ]	Schicht- dicke [µm]	Schicht- aussehen
0F 21.4.06	6,2	5H	188 ± 4	32	18	Klar
1F 21.4.06	10,5	5H	201 ± 4	24	20	Klar
2F 21.4.06	8,8	5H	192 ± 6	23	20	Klar
4F 21.4.06	6,2	6H	189 ± 4	18	11	Klar
8F 21.4.06	2,0	5H	189 ± 3	18	13	Klar

**UkdS „Serie #2“:** 1 Satz (5 x je 16) (Rinder-) Zahnschmelzstücke mit 049 und unterschiedlichem FTS-Gehalt (0F, 1F, 2F, 4F und 8F) beschichtet und mit UV-Licht gehärtet (Abbildung 13). => Speichelproteinadsorption 5/2006

INM intern wurden gleichzeitig mit den Zahnschmelzbeschichtungen Serie #2 Objektträger unter sonst identischen Bedingungen beschichtet und nach der Härtung charakterisiert (Tabelle 24).

**Tabelle 24: Serie #2 (UV-Härtung)**

Probe	Bleistifthärte	Mikro-Universalhärte [N/mm <sup>2</sup> ]	Schichtaussehen
0F 3.5.06	6H	189 ± 8	Klar
1F 3.5.06	6H	182 ± 2	Klar, schlechter Verlauf
2F 3.5.06	9H	161 ± 11	Trüb, schlechter Verlauf
4F 3.5.06	6H	165 ± 2	Trüb, schlechter Verlauf
8F 3.5.06	6H	158 ± 8	Trüb

Und es wurden auch Schichten auf Objektträgern hergestellt und charakterisiert, bei denen im Sinn eines neuen 1K-Beschichtungssystems der Niederschlag abzentrifugiert wurde (Tabelle 25).

**Tabelle 25: Serie #2 Niederschlag abzentrifugiert, Schichten aus dem Überstand hergestellt (UV-Härtung)**

Probe	Niederschlag [Gew.%]	Bleistift- härte (*)	Mikro- Universalhärte [N/mm <sup>2</sup> ]	Oberflächen- energie [mJ/m <sup>2</sup> ]	Schicht- dicke [µm]	Schicht- aussehen
0F 3.5.06	6,5	4H - 6H	193 ± 3	35	19	Klar
1F 3.5.06	6,9	4H - 6H	183 ± 2	24	14	Klar
2F 3.5.06	6,8	4H - 8H	174 ± 2	20	19	Klar
4F 3.5.06	6,2	4H - 6H	181 ± 1	18	24	Klar
8F 3.5.06	n.v.	4H - 6H	179 ± 2	17	18	Klar

(\*) 2. Wert nach 14 Tagen gemessen => deutliche Nachhärtung!

#### Proben 4. Zwischenbericht

**EPG:** ESCA-Messungen des Fluorgradienten. Zur Erstellung eines Tiefenprofils bezüglich des Fluorgehaltes in der ausgehärteten Beschichtung wurden die entsprechenden Beschichtungsmaterialien hergestellt, auf Glas appliziert und ausgehärtet. Dabei wurden jeweils Schichten mit 1F Gehalt per UV-Licht oder per Blaulicht gehärtet. Schichten mit 2F, 4F und 8F wurden nur mit UV-gehärtet.

**HK: Gießharz** - 2K, 11.7.2006 br, Abdestillation 44 °C / 392 ->25 mbar, Auswaage 58 Gew.%, Härtebedingungen: Lichtofen (HK) Blaulicht analog

**Tabelle 26: Zusammensetzung Gießharz vor der Destillation**

Inhaltsstoff	Komponente	Einwaage [g]	Anteil im flüssigen Beschichtungsmaterial [Gew.%]
V-545	Vernetzer	26,95	36,54
DPE	Vernetzer	6,74	9,15
MMA	Vernetzer	6,74	9,14
Aceton	Vernetzer	6,93	9,37
BNM55	BNM	3,84	5,42
Aceton	BNM	19,30	27,20
FTS	BNM	0,55	0,77
CQ	BNM	0,27	0,40
EMBO	BNM	0,69	0,99
Irgacure 819	BNM	0,72	0,99

**HK: Flüssiges Beschichtungsmaterial 1** - 2K, 11.7.2006 br, Mischung BNM-Komponente: Vernetzer-Komponente 1 GT : 2 GT, Versuche mit Haftmonomer (Proben für toxikologische Untersuchungen im Fremdlabor zerstört. Wdh. s. 15.8.2006)

**Tabelle 27: Zusammensetzung Flüssiges Beschichtungsmaterial 1**

Inhaltsstoff	Komponente	Anteil im flüssigen Beschichtungsmaterial [Gew. %]
V-545	Vernetzer	36,54
DPE	Vernetzer	9,15
MMA	Vernetzer	9,14
Aceton	Vernetzer	9,37
BNM55	BNM	5,42
Aceton	BNM	27,20
FTS	BNM	0,77
CQ	BNM	0,40
EMBO	BNM	0,99
Irgacure 819	BNM	0,99

**HK: Flüssiges Beschichtungsmaterial 2** - 2K, 15.08.2006 ges, toxikologische Untersuchungen

Inhaltsstoff	Komponente	Anteil im flüssigen Beschichtungsmaterial [Gew. %]
V-545	Vernetzer	37,21
DPE	Vernetzer	9,32
MMA	Vernetzer	9,31
Aceton	Vernetzer	9,55
BNM55	BNM	5,33
Aceton	BNM	26,64
FTS	BNM	0,82
CQ	BNM	0,30
EMBO	BNM	0,50
Irgacure 819	BNM	1,01

**Edukte, Vorschriften und BNM** für Compounding und Viskosität (Heraeus-Kulzer) und Variation MMA-Gehalt (Ivoclar) sowie Synthese BNM (Ivoclar)

**Proben 5. Zwischenbericht**

### Zahnproben Serie 10/2006

Diese 2K-Systeme wurden mit BNM55, V525, DPE, MMA in Ethanol angesetzt (Tabelle 28). Die Auftragung erfolgte per Microbrush und die Aushärtung mit UV-Licht (Starter CQ/EMBO/1819 = 0,3/0,5/1,0). Die F-Gehalte der Proben lagen bei 0F, 1F, 2F, 4F.

**Tabelle 28: Zusammensetzung Beschichtungsmaterial Zahnproben 10/2006. Die Auftragung erfolgte mit Microbrush und die Aushärtung mit UV-Licht (Starter CQ/EMBO/1819 = 0,3/0,5/1,0). Die F-Gehalte der Proben lagen bei 0F, 1F, 2F, 4F.**

Inhaltsstoff	Komponente	Anteil im flüssigen Beschichtungsmaterial [Gew. %] 0F bis 4F
V-545	Vernetzer	37,78 bis 37,66
DPE	Vernetzer	9,66 bis 9,61
MMA	Vernetzer	9,67 bis 9,62
Aceton	Vernetzer	9,83 bis 9,78
BNM55	BNM	5,18 bis 4,77
<b>Ethanol</b>	BNM	26,19 bis 24,10
FTS	BNM	0,00 bis 2,85
CQ	BNM	0,28 bis 0,25
EMBO	BNM	0,46 bis 0,43
Irgacure 819	BNM	0,95 bis 0,88

Es wurden im INM Kontaktwinkelmessungen vor und nach der Abrasion bei HK mit 20000, 50000 oder 100000 Zyklen vorgenommen (Tabelle 29). Die Proben wurden an UkdS für *in vivo* Tragetests übergeben.

**Tabelle 29: Einfluss der Abriebtests (HK) auf die Kontaktwinkel mit Wasser (INM) bei den Zahnproben Serie 10/2006. Zusammensetzung siehe Tabelle 28.**

Behandlung	0F	1F	2F
Nicht abradiert	78° ± 6,7	108° ± 1,7	109° ± 2,2
20.000 Zyklen	55° ± 8,2	51° ± 10,3	57° ± 4,5
50.000 Zyklen	56° ± 4,6	53° ± 4,1	57° ± 2,1
100.000 Zyklen	58° ± 16,5	66° ± 6,6	57° ± 7,8

### ESCA Proben Serie 1/2007

Die F-Komponenten MPTES-FTS1, MPTES-FTS2, TEOS-FTS1, TEOS-FTS2 wurden von EPG bereitgestellt. Es handelte sich dabei um sauer hydrolysierte MPTES-FTS1 bzw. TEOS-FTS1-Mischungen bzw. basisch hydrolysierte MPTES-FTS2, TEOS-FTS2 Mischungen in Ethanol (Herstellung s. Bericht EPG). Die 2K-Vollsysteme wurden mit

BNM55, V525, DPE, MMA sowie dem Startermix CQ/EMBO/I819 (,4/1,0/1,0) in Ethanol angesetzt. Die Beschichtung erfolgte per Microbrush auf Glasobjektträger. Es wurden sowohl Proben mit Blaulicht (1 Min. Ablüften, Lampe Astralis 10, 3mm Abstand, 5x30s Belichtung an Luft) als auch mit UV-Licht (Standardverfahren) gehärtet. Die Proben wurden an EPG übergeben, die sie per ESCA analysieren ließen.

### Zahnproben Serie 2/2007

Die F-Komponenten MP TES-FTS1 und TEOS-FTS1 wurde von EPG bereitgestellt. Es handelte sich dabei um sauer hydrolysierte MP TES-FTS1 bzw. TEOS-FTS1-Mischungen in Ethanol (Herstellung s. Bericht EPG). Die 2K-Vollsysteme wurden mit BNM55, V525, DPE, MMA in Ethanol angesetzt und es wurde mit UV gehärtet (Starter CQ/EMBO/I819 = 0,4/1,0/1,0). Die Ergebnisse der Beschichtungsversuche, der Kontaktwinkelmessungen und Bleistifhärtemessungen im INM stehen in Tabelle 30.

**Tabelle 30: Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials für die Zahnproben Serie 2/2007**

Bem.	0F	1F TEOS- FTS-1	2F TEOS- FTS-1	4F TEOS- FTS-1	8F TEOS- FTS-1	1F MP TES- FTS-1	2F MP TES- FTS-1	4F MP TES- FTS-1	8F MP TES- FTS-1
Flüssiges Beschichtungsmaterial	trüb-transluzent	trüb-transluzent	trüb-transluzent	trüb-transluzent	annähernd klar	trüb-transluzent	trüb-transluzent	trüb-transluzent	trüb-transluzent
Objektträgerprobe	klar	schwach trüb	trüb	stark trüb	stark trüb und rau	schwach trüb	trüb	stark trüb	stark trüb und glatt
Zahnschmelzprobe	opt. OK	opt. OK	opt. OK	opt. OK	nicht hergestellt	opt. OK	opt. OK	opt. OK	opt. OK
Kontaktwinkel Wasser [°]	66,9 ± 5,9	106,4 ± 4,2	106,4 ± 3,4	106,1 ± 2,7	nicht gemessen	102,5 ± 1,5	102,8 ± 4,2	98,9 ± 5,3	98,8 ± 3,9
Bleistifhärte Schicht auf Glas	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H

Die Proben wurden bei HK einer Abrasion unterzogen (5000, 10000, 20000 Zyklen) und anschließend nochmals durch Kontaktwinkelmessungen im INM (Tabelle 31) charakterisiert bevor sie für *in vivo* Trageversuche an die UkdS übergeben wurden.

**Tabelle 31: Kontaktwinkelmessungen mit Wasser an den nicht abradieren und den abradieren Zahnproben Serie 2/2007 (Zusammensetzung Tabelle 30)**

Bem.	0F	1F TEOS- FTS-1	2F TEOS- FTS-1	4F TEOS- FTS-1	8F TEOS- FTS-1	1F MP TES- FTS-1	2F MP TES- FTS-1	4F MP TES- FTS-1	8F MP TES- FTS-1
vor Abrasion	66,9 ± 5,9	106,4 ± 4,2	106,4 ± 3,4	106,1 ± 2,7	nicht gemessen	102,5 ± 1,5	102,8 ± 4,2	98,9 ± 5,3	98,8 ± 3,9
5000 Zyklen	64,4 ± 5,3	73,7 ± 2,7	75,3 ± 2,3	79,7 ± 6,1	nicht gemessen	67,4 ± 2,4	68,2 ± 6,2	64,8 ± 3,0	71,8 ± 3,4
10000 Zyklen	62,4 ±	64,1 ±	66,2 ±	69,8 ±	nicht	63,0 ±	63,1 ±	63,3 ±	67,0 ±

	2,6	3,1	2,9	1,7	gemessen	7,9	2,1	3,0	5,2
20000 Zyklen	61,4 ±	68,4 ±	64,8 ±	72,2 ±	nicht	64,8 ±	63,6 ±	64,2 ±	71,5 ±
	2,4	3,6	4,7	4,6	gemessen	3,6	3,1	1,8	4,3

### Zahnproben Serie 3/2007

Der Probenvorrat der UkdS wurden durch weitere 15 Zahnproben pro Formulierung mit der Zusammensetzung der Proben 2/2007 (MPTES-FTS1, TEOS-FTS1) für *in vivo* Tragetests aufgestockt. Die Proben wurden nicht abradert und im INM mit Kontaktwinkelmessungen charakterisiert (Tabelle 32).

**Tabelle 32: Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials für die Zahnproben Serie 3/2007**

0F	1F TEOS-FTS-1	2F TEOS-FTS-1	4F TEOS-FTS-1	1F MPTES-FTS- 1	2F MPTES-FTS- 1
71,6 ± 2,7	100,0 ± 2,8	103,2 ± 4,0	104,1 ± 3,7	99,4 ± 2,4	100,6 ± 3,6

### Zahnproben Serie 4/2007

je 30 Stück 0F und 4F Proben (UkdS). UV-Härtung

**Tabelle 33: Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials für die Zahnproben Serie 4/2007**

Inhaltsstoff	Komponente	Anteil im flüssigen Beschichtungsmaterial 0F [Gew. %]	Anteil im flüssigen Beschichtungsmaterial 4F [Gew. %]
V-545	Vernetzer	34,9	35,6
DPE	Vernetzer	8,8	9,0
MMA	Vernetzer	8,9	9,1
<b>Ethanol</b>	Vernetzer	12,0	12,2
BNM55	BNM	5,5	4,9
<b>Ethanol</b>	BNM	27,5	24,3
FTS	BNM	0,00	2,7
CQ	BNM	0,39	0,39
EMBO	BNM	0,98	0,98
Irgacure 819	BNM	0,98	0,98

### Zahnproben Serie 5/2007

je 30 Stück 0F und 4F Proben (UkdS), UV-Härtung

**Tabelle 34: Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials für die Zahnproben Serie 5/2007**

Inhaltsstoff	Komponente	Anteil im flüssigen Beschichtungsmaterial 0F [Gew. %]	Anteil im flüssigen Beschichtungsmaterial 4F [Gew. %]
--------------	------------	---	---

V-545	Vernetzer	34,9	35,6
DPE	Vernetzer	8,8	9,0
MMA	Vernetzer	8,9	9,1
<b>Ethanol</b>	Vernetzer	12,0	12,2
BNM55	BNM	5,5	4,9
<b>Ethanol</b>	BNM	27,5	24,3
FTS	BNM	0,00	2,7
CQ	BNM	0,39	0,39
EMBO	BNM	0,98	0,98
Irgacure 819	BNM	0,98	0,98

### Flüssiges Beschichtungsmaterial 3 20070510 – HK

BNM 0F, BNM 4F plus Vernetzer, Starter. für Applikationstests bei HK

Inhaltsstoff	Komponente	Anteil im flüssigen Beschichtungsmaterial 0F [Gew. %]	Anteil im flüssigen Beschichtungsmaterial 4F [Gew. %]
V-545	Vernetzer	37,05	37,05
DPE	Vernetzer	9,28	9,28
MMA	Vernetzer	9,50	9,50
<b>Ethanol</b>	Vernetzer	9,27	9,27
BNM55	BNM	5,42	4,95
<b>Ethanol</b>	BNM	27,13	24,79
FTS	BNM	0,00	2,81
CQ	BNM	0,39	0,39
EMBO	BNM	0,98	0,98
Irgacure 819	BNM	0,98	0,98

### Flüssiges Beschichtungsmaterial 4 20070522 – IV

BNM 0F, BNM 4F plus Vernetzer, Starter. Für Applikationsversuche bei Ivoclar

Inhaltsstoff	Komponente	Anteil im flüssigen Beschichtungsmaterial 0F [Gew. %]	Anteil im flüssigen Beschichtungsmaterial 4F [Gew. %]
V-545	Vernetzer	37,05	37,05
DPE	Vernetzer	9,28	9,28
MMA	Vernetzer	9,50	9,50
Ethanol	Vernetzer	9,27	9,27

BNM55	BNM	5,42	4,95
Ethanol	BNM	27,13	24,79
FTS	BNM	0,00	2,81
CQ	BNM	0,39	0,39
EMBO	BNM	0,98	0,98
Irgacure 819	BNM	0,98	0,98

**Tabelle 35: Übersicht Zusammensetzung der Proben Zeitraum 5. Zwischenbericht**

	BNM55 Gew. %	V-545 DPE Gew. %	Lösemittel MMA Gew. %	Lösemittel	FTS Gew. %	FTS (s) Gew. %	Starter (s) Gew. %	CQ/EMBO/I819
Gießharz 1F Vor/Nach Destillation	5,3%	46,3%	45,3% / 3,3%	Aceton	0,8%	1,7%	5,1%	0,4/1,0/1,0
Flüssiges Beschichtungsmaterial 1 1F HK	5,3%	46,3%	45,3%	Aceton	0,8%	1,7%	5,1%	0,4/1,0/1,0
Flüssiges Beschichtungsmaterial 2 1F HK	5,3%	46,5%	45,5%	Aceton	0,8%	1,8%	4,0%	0,3/0,5/1,0
Zahnproben 10/2006 0F	5,2%	47,4%	45,7%	Aceton Ethanol	0,0%	0,0%	3,7%	0,3/0,5/1,0
Zahnproben 10/2006 4F	4,8%	47,2%	43,5%	Aceton Ethanol	2,8%	6,6%	3,8%	0,3/0,5/1,0
Flüssiges Beschichtungsmaterial 3 0F HK 20070510	5,4%	46,3%	46,6%	Ethanol	0,0%	0,0%	3,6%	0,4/1,0/1,0
Flüssiges Beschichtungsmaterial 3 4F HK 20070510	4,8%	45,0%	45,2%	Ethanol	2,7%	6,0%	5,0%	0,4/1,0/1,0
Flüssiges Beschichtungsmaterial 4 0F IV 20070522	5,4%	46,3%	46,6%	Ethanol	0,0%	0,0%	3,6%	0,4/1,0/1,0
Flüssiges Beschichtungsmaterial 4 4F IV 20070522	4,8%	45,0%	45,2%	Ethanol	2,7%	6,0%	5,0%	0,4/1,0/1,0

## Literatur

---

- 1 ISO 15184, "Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Härte von Beschichtungen durch Prüfen mit Bleistiften (Bleistifthärte)", Ausgabe 1998-11
- 2 S. Wu, "Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion", J. Adhesion 4, 1972, S. 42-63
- 3 E. Arpac, H. Krug, P. Müller, H. Schmidt, P.W. Oliveira, S. Sepeur, B. Werner, Institut für Neue Materialien, "Nanostrukturierte Formkörper und Schichten, sowie Verfahren zu deren Herstellung", DE 197 46 885 A1, angemeldet am 23.10.1997
- 4 *European Medicines Agency* Dokumente CPMP/QWP/450/03 und CPMP/ICH/283/95.
- 5 H. Schmidt, R. Kasemann, S. Brück, Institut für Neue Materialien, "Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von fluorhaltigen anorganischen Polykondensaten, deren Herstellung und deren Verwendung", DE 4118184 A1, angemeldet 3.6.1991