

Hans Jörg Staehle, Caroline Sekundo

Die Ursprünge dentaler Kunststoffe und Adhäsivtechniken im Licht von Wissenschaft und Politik

Warum Sie diesen Beitrag lesen sollten

Wichtige Meilensteine der Entwicklung dentaler Kunststoffe und Adhäsivtechniken sind bislang unbekannt geblieben oder in Vergessenheit geraten. Diesem Mangel soll der vorliegende Beitrag abhelfen.

Einleitung: In diesem Artikel werden die zahnmedizinisch relevanten Ursprünge von Acrylatkunststoffen und Adhäsivtechniken bis 1955 beleuchtet. Dabei finden neben technischen und klinischen Aspekten auch politische Rahmenbedingungen – einschließlich gesundheits- und standespolitischer Art – besondere Berücksichtigung.

Material und Methode: Literaturrecherche in digitalen Medien sowie händische Durchsichten.

Ergebnisse: Die Pionierarbeiten der Acrylat- und Adhäsionsforschung reichen in die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts und in die erste Hälfte des 20. Jahrhunderts zurück. Sie waren nicht nur von Erfolgen, sondern auch von zahlreichen Rückschlägen begleitet. Eine für die zahnärztliche Prothetik besonders wichtige Ära der extraoral gefertigten Werkstücke lag zwischen 1930 und 1940. Ihr folgte zwischen 1940 und 1950 eine für die Zahnerhaltungskunde bedeutsame Epoche der intraoral verarbeitbaren Materialien. Das Jahr 1949 war der Ausgangspunkt für die kunststoffbasierte adhäsive Zahnheilkunde. In dieses Jahr fällt zum einen die Vermarktung eines – anfangs nicht sehr erfolgreichen – Kunststoff-Sealers auf Glycerophosphorsäurebasis und zum anderen die – zunächst wenig beachtete – Entdeckung, dass Säureätzung von Zahnschmelz (mit Salpetersäure) eine Adhäsionssteigerung zu dünnen Kunststoff-Filmen auf Acrylatbasis bewirkt. Sechs Jahre später (1955) wurde gezeigt, dass sich durch Säureätzung von Zahnschmelz (mit Phosphorsäure) eine Adhäsionsverbesserung auch zu dickeren Kunststoffmassen erreichen lässt. Die Forschungsarbeiten wurden durch die besonderen Umstände in jener Zeit – einschließlich Devisen- und Rohstoffknappheit – vor, während und nach dem Zweiten Weltkrieg beeinflusst. Hinzu kam in Deutschland unter anderem der Standesdualismus zwischen der teilweise stark verfeindeten akademischen Zahnärzte- und der handwerklichen Dentistenschaft, durch den kooperatives Handeln erschwert wurde.

Diskussion und Schlussfolgerung: Mit der Einführung dentaler Kunststoffe war unter anderem die Absicht verbunden, ressourcenschonende, kostengünstige und von Patienten gut akzeptierte Materialien und Techniken zur Verfügung zu stellen. Bis Kunststoffe zu Repräsentanten einer heute als „frugale Zahnmedizin“ bezeichneten Richtung werden konnten, waren zahlreiche wissenschaftliche Leistungen zu erbringen und gleichzeitig vielerlei zeitbedingte politische Hürden zu überwinden. Einige der vor 1955 gemachten Entdeckungen sind bislang in der Literatur unvollständig oder überhaupt nicht beschrieben. Die Kenntnis dieser Entdeckungen kann zu einem besseren historischen Verständnis der adhäsiven Zahnheilkunde beitragen.

Schlüsselwörter: adhäsive Zahnheilkunde; dentale Kunststoffe; Geschichte; Haftung von Acrylaten auf Zahnschmelz

The origins of dental acrylates and adhesive techniques in the light of scientific and political frameworks

Introduction: This article sheds light on the origins of acrylates and adhesive techniques that are relevant to dentistry up to 1955. In addition to technical and clinical aspects, political frameworks (including health care and professional conditions) are given special consideration.

Materials and methods: Literature search on the basis of digital databases as well as manual searches.

Results: The pioneering work in acrylate and adhesion research goes back to the second half of the 19th century and the first half of the 20th century. It was not only accompanied by successes, but also by numerous setbacks. A particularly important era for dental prosthetics was between 1930 and 1940 (extra-orally manufactured workpieces). It was followed between 1940 and 1950 by a period that was important for conservative dentistry (materials that can be processed intraorally). The year 1949 was the starting point for acrylate-based adhesive dentistry. This year, firstly, an (initially not very successful) plastic sealer based on glycerophosphoric acid was marketed and, secondly, the (initially little noticed) discovery that acid etching of enamel (with nitric acid) increases the adhesion to thin plastic films on an acrylate basis took place. Six years later (1955) it was shown that acid etching of enamel (with phosphoric acid) can also improve the adhesion to thicker acrylate masses. The research was influenced by the particular circumstances of the time (including foreign exchange and raw material shortages) before, during and after the Second World War. In addition, there was, among other things, a dualism between academic dentists and artisan dentists (with no university degree) in Germany, some of which were very hostile towards each other, which made cooperation more difficult.

Discussion and conclusion: With the introduction of dental acrylates, the intention was, among other things, to provide resource-saving, inexpensive materials and techniques that are well accepted by patients. Before these could become representatives of what is now known as “frugal dentistry”, numerous scientific achievements had to be reached and at the same time a variety of time-related political hurdles had to be overcome. Some of the discoveries made before 1955 are incomplete or not described at all in the literature. Knowledge of these discoveries can contribute to a better historical understanding of adhesive dentistry.

Keywords: adhesive dentistry; dental acrylics; history; adhesion of acrylics to dental enamel

1. Einleitung

Lange Zeit wurde in der Literatur die Auffassung vertreten, dass die adhäsive Zahnheilkunde im Jahr 1955 entstand, als der Chemiker und Zahnarzt Michael G. Buonocore über klinische Versuche berichtete, in denen sich ei-

ne deutliche Steigerung der Adhäsion zwischen Kunststoffen auf Acrylatbasis und säuregeätztem Zahnschmelz im Sinne einer mikromechanischen Verzahnung gezeigt hatte [15]. Etwa zur gleichen Zeit beschäftigte sich der Zahnarzt Rafael L. Bowen mit der

Weiterentwicklung von dentalen Restaurationsmaterialien auf Acrylatbasis [11], was ebenfalls als Meilenstein anzusehen ist. Allerdings ist die adhäsive Zahnheilkunde mit praxisgerechten Kunststoffen nicht plötzlich entstanden [44]. Es gab bereits vorher Entwicklungen und Beobachtungen dazu, über die bis heute wenig bekannt ist. Der vorliegende Artikel soll dazu beitragen, die Datenlage für die Zeit bis einschließlich 1955 zu präzisieren. Er basiert auf einer im Jahr 2021 im Journal of Adhesive Dentistry erschienenen Arbeit von Staehle und Sekundo [76], die für die vorliegende Arbeit durch eine Beschreibung einzelner gesundheits- und standespolitischer Vorgänge im Deutschland der 1940er-Jahre modifiziert und ergänzt wurde.

2. Material und Methode

Einzelheiten zur Literaturrecherche in digitalen Medien sowie aufgrund händischer Durchsichten finden sich bei Staehle und Sekundo [76]. Das dort aufgeführte Literaturverzeichnis wurde für die vorliegende Arbeit durch weitere Recherchen ergänzt, die sich insbesondere auf gesundheits- und standespolitische Vorgänge bezogen.

3. Ergebnisse

Die Ergebnisse der im Jahr 2021 publizierten Literaturrecherche bezogen sich auf 76 Quellen (zuzüglich eines Zitats zur statistischen Auswertung). Aufgrund der ergänzenden Recherche beruhen die folgenden Ausführungen auf insgesamt 85 Quellenangaben.

3.1 Ursprünge acrylatbasierter Kunststoffe für allgemeine Zwecke

Das Ausgangsprodukt der Acrylate, die Acrylsäure, wurde 1843 von dem Chemiker Josef Redtenbacher entdeckt [59]. 1865 beschäftigten sich die Chemiker Edward Frankland und Baldwin Francis Duppa mit der Methacrylsäure [24]. Über die Umwandlung der flüssigen Methacrylsäure zu einer festen harzigen Substanz berichteten 1877 Rudolph Fittig und Ludwig Paul [23]. 1880 stellte der Chemiker Georg Wilhelm August Kahlbaum erstmals den polymeren Acrylsäuremethylester her (zit. n. [2]).

Jahr	Vorgänge	Namen und Quellen
1843	Entdeckung der Acrylsäure	Josef Redtenbacher, Chemiker [59]
1865	Entdeckung der Methacrylsäure	Edward Frankland und Baldwin Francis Duppa, Chemiker [24]
1877	Entdeckung der Umwandlung von flüssiger Methacrylsäure zu einer harzigen Substanz	Rudolf Fittig und Ludwig Paul, Chemiker [23]
1880	Studien über das Erstarrungsverhalten von Acrylsäuremethylester und Entdeckung der Lichtpolymerisation	Wilhelm August Kahlbaum, Chemiker [2, 33, 83]
1901	Untersuchungen über die Verfestigungsprozesse von Acrylsäuremethyl- und Acrylsäureäthylester	Otto Röhm, Chemiker [63]
1920	Begründung der Polymerchemie	Hermann Staudinger, Chemiker [78]
1928	Synthese von Methylmethacrylat (MMA) zu Polymethylmethacrylat (PMMA)	Walter Bauer, Chemiker [3]
1933	Herstellung von PMMA-Scheiben	Otto Röhm, Chemiker [62]

Tabelle 1 Etappen zur Entwicklung und Anwendung von Kunststoffen auf Acrylatbasis für allgemeine Zwecke von 1843 bis 1933

Er entdeckte, dass sich dieser flüssige Ester, der nach einigen Monaten Lagerung eine gallertige Gestalt annahm, durch Einwirkung sowohl von Hitze als auch von Licht verfestigen ließ. Wurde die Flüssigkeit unter Verwendung eines Glasprismas direktem Sonnenlicht ausgesetzt, setzte die Erstarrung bereits nach einigen Stunden ein, um nach einigen Tagen in eine vollständige Aushärtung überzugehen [33, 83].

1901 legte der Chemiker Otto Röhm eine Dissertationsschrift vor, in der er Verfestigungsprozesse von Acrylsäureestern näher untersuchte [63]. Die Grundlage für das bessere Verständnis solcher Vorgänge bildete die von dem Chemiker Hermann Staudinger initiierte Polymerchemie [78]. In den 1920er- und 1930er-Jahren wurde von verschiedenen Seiten an der Weiterentwicklung der Acrylate und ihrer industriellen Verwertung gearbeitet. Dabei ging es u.a. darum, Methacrylsäure zu synthetisieren und mit Methanol zu der farblosen Flüssigkeit Methylmethacrylat (MMA) zu verestern, die in großen Mengen als Ausgangsstoff für die Herstellung von festen Stoffen diente, z.B. Polymethylmethacrylat (PMMA). Die Entwicklung trieben Forscher in Industrieunternehmen verschiedener Länder voran, unter anderem die Chemiker Walter Bauer und Otto Röhm in

den Chemiefabriken Röhm & Haas Darmstadt, der Chemiker Hans Fikentscher bei der I.G. Ludwigshafen (BASF), der Chemiker Claus Heuck bei der I.G. Leverkusen und der Chemiker John William Croom Crawford bei den Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI) in London. Die Forschungen verliefen teilweise spannungsreich, und es kam auch zu inner- und außerbetrieblichen Auseinandersetzungen und Arrangements betreffend Urheberschaften und Patente, wie einer Publikation von Walter Bauer aus dem Jahr 1948 [2] sowie einer 6-teiligen Abhandlung von Markus Weber und Guido Deußing aus dem Jahr 2018 [83] zu entnehmen ist. Demnach ließ sich der bei Röhm & Haas beschäftigte Chemiker Walter Bauer zahlreiche Ergebnisse seiner Acrylatforschung patentieren, unter anderem die Synthese von MMA zu PMMA, die später unter dem Namen Plexiglas – von anderen Herstellern Perspex, Lucite und Acrylite genannt – vermarktet wurde. Die Schutzrechte dafür erhielt Röhm & Haas 1928, als Erfinder wurde Walter Bauer genannt [2, 3]. Der Chemiker und Firmenchef von Röhm & Haas, Otto Röhm, goss den Werkstoff 1933 zur ersten Acrylglas-Scheibe und ließ sich diese Verarbeitung auf seinen Namen patentieren [62]. Die Etappen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Kunststoffe

auf Acrylatbasis fanden später zahlreiche Anwendungsfelder, unter ihnen auch für zahntechnische und zahnmedizinische Zwecke.

3.2 Ursprünge acrylatbasierter Kunststoffe für die zahnärztliche Prothetik

Walter Bauer wurde 1930 und 1935 als Erfinder für Patente genannt, die eine Verwendung von PMMA für zahnmedizinische Zwecke in Form zahntechnischer Artikel erlaubten [4, 61]. Bauer hat somit die Kunststoffe auf PMMA-Basis in die Zahnmedizin eingeführt. Zunächst wurden die Materialien als polymerisierte, bereits ausgehärtete Formlinge für Zahnprothesen, künstliche Gaumen, künstliche Zähne usw. angeboten, die – ähnlich wie Kautschuk oder Zelluloid durch Hitze und Druck in ihrer Gestalt verändert werden konnten (= Trockenverfahren) [84]. 1935 wurde ein PMMA-Kunststoff mit einer Injektionsvorrichtung aus einem erhitzbaren Behältnis mit dem Handelsnamen Kallodent (Imperial Chemical Industries Ltd.) in England angeboten [58]. In Deutschland wurden ähnliche Präparate farblos und zahnfleischfarben unter dem Namen Gingivist und Heliodon vertrieben [2].

1936 wurde die „trockene“ Verarbeitungstechnik durch das von dem Zahntechniker Gottfried Roth

erfundene „Nassverfahren“ (zit. n. [51]) abgelöst. Dabei wurden PMMA-Polymer (Pulver) und MMA-Monomer (Flüssigkeit) zusammen mit Katalysatoren (z.B. Benzoylperoxid) eingesetzt. Die plastisch verformbaren Massen wurden in eine Form gepresst und für mindestens 30 Minuten in kochendem Wasser ausgehärtet („Heißpolymerisation“). Dieses Verfahren wurde von der Firma Kulzer 1936 patentiert und unter den Marken Paladon (für Prothesen) und Palapont (für Kronen und Brücken) in die Zahnheilkunde eingeführt [37]. In den USA wurde es unter dem Produktnamen Vernomite (Vernon-Benshoff Co.) vertrieben [2, 55, 64, 71]. Da das flüssige MMA schon bei Lichteinwirkung oder schwacher Erwärmung zur Polymerisation neigte, also in gewisser Weise zwar sehr langsam, aber doch „selbst“ härtete, wurden ihm später Stabilisatoren zugesetzt.

3.3 Ursprünge acrylatbasierter Kunststoffe auch für die konservierende Zahnmedizin

Erste Schritte zur Entwicklung licht-, selbst- und dualhärtender Kunststoffe in der konservierenden Zahnheilkunde waren vor allem die Forschungsarbeiten des handwerklichen Dentisten Ernst Schnebel in der zweiten Hälfte der 1930er-Jahre. In einer Patentschrift von 1940 [68] legte Schnebel folgende Entdeckungen zur Anwendung unter den Bedingungen in der Mundhöhle offen:

Einführung der UV-Lichtpolymerisation in die Zahnmedizin

Schnebel konstruierte ein mit Abschirmungen versehenes, im Mund anwendbares UV-Lichtgerät, das teilweise mit speziellen Metallspiegeln auf die im Mund zu erhärtenden Zahnfüllungen auf Acrylatbasis fokussiert werden konnte. Falls zur Beschleunigung der Polymerisation eine zusätzliche, dosierbare Wärmeeinwirkung erfolgen sollte, gab er dazu Infrarotstrahler an. Er erklärte dazu: „Die Einwirkung der verschiedenen Energieformen, darunter auch der UV-Strahlen, auf Kunstharze ist unter rein chemischen und physikalischen Gesichtspunkten schon beschrieben worden. Eine Behandlung von Kunststoffen im Mund mit UV-Strahlen

oder einem Gemisch von UV- und Wärmestrahlen zur Herstellung von Zahnersatzteilen war jedoch bisher unbekannt“.

Kompositionen aus Kunststoffen und Füllstoffen

Schnebel empfahl in seiner Patentschrift von 1940 die Zugabe von „harten Mineralstoffen“ zu Kunststoffen auf Acrylatbasis, um die „Härte“ und die „Abreibbeständigkeit“ zu erhöhen.

Einführung von speziellen Aminverbindungen zur chemischen Lichtpolymerisation bei niedrigeren Temperaturen

Erstmals gelang es Schnebel, durch die Einführung von tertiären Aminen eine intraorale Polymerisation von Kunststoffen auf Acrylatbasis bei niedrigeren Temperaturen – auch ohne UV-Licht – zu erzeugen (schnelle Selbsthärtung bzw. Autopolymerisation).

Dualhärtung

In der Patentschrift ging Schnebel auch auf die Möglichkeit ein, Kunststoffe auf Acrylatbasis sowohl durch Zugabe chemischer Substanzen als auch durch UV-Licht zu polymerisieren, und beschrieb damit erstmals das Prinzip der Dualhärtung.

Einflussnahme auf die Sauerstoff-Inhibitionsschicht

Auch zur praktischen Vorgehensweise beim Einbringen und Erhärten von Kunststofffüllungen äußerte sich Schnebel und empfahl unter anderem die Bedeckung mit einem Schutzfilm aus durchsichtigem Kunststoff: „So schützt er beispielsweise die noch weiche Füllung vor Feuchtigkeit und vor dem Zutritt von Luftsauerstoff. Durch das Fernhalten des Luftsauerstoffs wird die Polymerisation beschleunigt“.

Intraorale Verbindung verschiedener Kunststoffmassen

Schnebel stellte in seinem Patent 1940 die intraorale Verbindung verschiedener Kunststoffmassen miteinander vor, was sich zum Beispiel beim Einsetzen („Zementieren“) von Einlagefüllungen und Kronen nutzen lasse. Somit geht auf ihn nicht nur

die Idee der Befestigungskunststoffe zurück, sondern er legte auch den Grundstein für die von ihm 1942 näher beschriebenen intraoralen Reparaturrestaurationen auf Kunststoffbasis [67].

1941 ergänzte und präzierte Schnebel seine Entdeckungen zur Wirkung tertiärer Amine als Polymerisationsbeschleuniger zusammen mit Erich Czapp und Anna Gözl in einem weiteren Patent [19]. Der Dentist Karl Helbig machte im selben Jahr Schnebels Versuche mit UV-Lichtbestrahlung, Wärmeeinwirkung und Zugabe chemischer Substanzen der Öffentlichkeit zugänglich [31]. Er verwies dabei unter anderem auf das geringe Angebot von UV-Lichtgeräten, was einer Verbreitung dieses Polymerisationswegs in Praxen noch entgegenstehe.

Exkurs: Würdigung Schnebels durch Dentisten- und Zahnärzteschaft

Schnebel war Leiter der „Hauptprüfstelle und des Versuchslaboratoriums“ des Reichsverbands Deutscher Dentisten (RDD). Als handwerklicher Dentist hatte er gegenüber der akademischen Zahnärzteschaft keinen einfachen Stand. So sah sich noch 1941 Friedrich Schönbeck, Leiter des Materialprüfungsamts und Professor am zahnärztlichen Universitätsinstitut in Berlin, veranlasst, die Bedeutung von Schnebels Aktivitäten zu relativieren und in die Nähe „bewusster Propaganda“ [69] zu rücken. Er schrieb in der Deutschen Zahnärztlichen Wochenschrift, dem offiziellen Organ der Deutschen Gesellschaft für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde (DGZMK), dass er Schnebels „sicherlich sehr mühevollen Arbeiten“ zwar anerkenne, sie aber nicht unbedingt als „wissenschaftliche Tat“ bezeichnen wolle [69].

Als Schnebel 1942 überraschend im Alter von 61 Jahren starb, wurden seine Arbeiten von der Dentisten-schaft als bahnbrechender Beitrag zur Entwicklung kostengünstiger und ressourcenschonender Dentalmaterialien gewürdigt. Dies war besonders vor dem Hintergrund der damals herrschenden Devisen- und Werkstoffknappheit, die die zahnmedizinische Versorgung empfindlich traf, ein

von großer gesundheitspolitischer Bedeutung. Schnebel war insofern auch ein Pionier der frugalen Zahnmedizin [77]. Er wurde in zahlreichen Artikeln der dentistischen Presse hoch geehrt. Von der Dentistenschaft, die mit seinem Tod einen auch für ihre weitere Daseinsberechtigung sehr wichtigen Repräsentanten und Mitstreiter verloren hatte, wurde eine „Ernst-Schnebel-Gedenkfeier“ abgehalten; sein Versuchslabor wurde in „Ernst-Schnebel-Institut“ umbenannt, und es wurde eine „Ernst-Schnebel-Plakette“ in Anerkennung und Würdigung seiner Verdienste auf dem Gebiet der Kunststoffe für Personen mit überragenden Leistungen eingeführt [7, 8, 48, 57].

Die zahnärztliche Presse reagierte hingegen wesentlich zurückhaltender auf den Tod Schnebels. In den Zahnärztlichen Mitteilungen (ZM), dem offiziellen Organ der Deutschen Zahnärzteschaft, fand sich 1942 lediglich eine kurze Mitteilung unter der Rubrik „Personalia“, aus der hervorging, dass Schnebels Tod eine „bedauerliche“ Lücke reiße [49]. Es dauerte mehrere Jahrzehnte, bis sein Name in einer Rubrik der Zahnärztlichen Mitteilungen (zm) mit dem Titel „Porträts und Profile“ wieder genannt wurde [80].

Von 1942 bis in die Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg wurde es ruhig um Schnebels Dentalkunststoffe. Erst Ende der 1940er-Jahre rückten sie wieder ins Blickfeld allerdings weniger der deutschen Zahnärzteschaft, die Schnebel den „Makel“, ein Dentist gewesen zu sein, offenbar noch nicht ganz verzeihen hatte, sondern anderer Einrichtungen. Über den Inhalt der Forschungsarbeiten, die noch von Schnebel durchgeführt und nach seinem Tod von einigen seiner Kollegen fortgesetzt worden waren, findet sich 1949 ein Bericht aus der Schweiz, und zwar von Max Stocklin in der Schweizerischen Monatsschrift für Zahnheilkunde: „Schnebel hat also versucht, die normalen Akrylate mittels Ultraviolett-Strahlen zu härten. Er konstruierte dazu einen Miniatur-Quarzbrenner, der im Kopf einer fingerdicken, gebogenen Glasröhre eingebaut war. Er wollte auf diese Weise das Ultraviolett-Licht an allen Stellen des Mundes zugänglich machen“ [79]. Die Methode war Stocklin

zufolge allerdings klinisch nicht gut einsetzbar, da die Polymerisation noch zu lange gedauert habe, „die Abhärtung erfolgte nicht in der nützlichen Frist“. Auch Versuche, bei erhöhten Temperaturen (z.B. mit „Wärmematrizen“) die Erhärtung im Mund zu beschleunigen, hätten sich als nicht praktikabel erweisen. Deshalb habe Schnebel ersatzweise nach chemischen Katalysatoren gesucht, die schon bei den Temperaturen der Mundhöhle die Polymerisation einleiteten. Die neu dafür verwendeten Zusätze (tertiäre aromatische Amine) waren allerdings noch nicht hinreichend auf ihre Eigenschaften (Toxizität, Verfärbungen usw.) geprüft. Gleichwohl wurden die Entdeckungen Schnebels offenbar auch von der Industrie aufgegriffen. Stocklin berichtete dazu: „Im Auftrag der Firma Kulzer wurden mit dem Material Tierversuche an Hunden, Kaninchen und Froschzungen durchgeführt, und Dentist [sic.] Büche machte seine Versuche am Patienten. Leider ist durch den Krieg die ganze Kartothek verlorengegangen. Die restlichen relativ kleinen Mengen Versuchsmaterial wurden in die Schweiz gebracht, und mit den Versuchen mußte [sic.] mit kleinsten Quantitäten wieder von vorne begonnen werden. Viele Hunderte von Arbeiten, sowohl in vitro als auch an Patienten, zeigten verblüffende Anfangserfolge, doch leider stellten sich später zum Teil sehr starke Verfärbungen ein. Auch die Oberfläche der Füllungen zeigte mit der Zeit Porositäten“ [79].

Die zweite Hälfte der 1930er- und die erste Hälfte der 1940er-Jahre waren somit durch viele Versuche geprägt, Kunststoffe intraoral so zu polymerisieren, dass ihr Einsatz möglich wurde. Dies ergibt sich vorwiegend aus der zitierten Sekundärliteratur, Primärliteratur steht kaum zur Verfügung. Schnebel hat über seine bahnbrechenden Forschungsarbeiten keine Originalarbeiten in wissenschaftlichen Journalen veröffentlicht. Darüber hinaus scheint im und nach dem Zweiten Weltkrieg Archivmaterial verlorengegangen zu sein. Letztlich ist dennoch festzuhalten, dass Schnebel durch die Nutzung von Benzoylperoxid im PMMA-Pulver und die Zugabe von tertiären aromatischen

Aminen zur MMA-Flüssigkeit das erste schnellhärtende „Autopolymerisat“ bzw. „Kaltpolymerisat“ auf PMMA-Basis erfunden hat.

Bereits 1942 berichtete Alfred Deppe über die klinische Anwendung dieser neuen Materialien (siehe unten). S. A. Leader zufolge war das Entscheidende an der Entdeckung Schnebels nicht die bereits bekannte Zugabe von Benzoylperoxid zum Pulver, sondern die Zugabe von tertiären aromatischen Aminen. Denn das habe erstmals die Kaltpolymerisation erlaubt [38].

Nach Angaben von S. A. Leader (1948) [38], John W. McClean (1950) [42], WM. L. McCracken (1951), [40], Björn Hedegard (1955) [30], Floyd A. Peyton (1981) [55] und John F. Glenn (1982) [25] wurde auf internationaler Ebene erst 1947 über diese Entdeckungen informiert, und zwar nicht, wie sonst üblich, in der zahnmedizinischen Fachliteratur, sondern in einer von L. M. Blumenthal verfassten Verlautbarung des Amtes der amerikanischen Militärregierung (Office of Military Government for Germany U. S.), der höchsten Verwaltungseinrichtung der amerikanischen Besatzungszone in Deutschland [9]. Da dieser Bericht der Field Information Agency, Technical (FIAT) mit dem Titel „Recent German developments in the field of dental resins“, von zahnmedizinisch-historischem Interesse ist, soll er an dieser Stelle näher erläutert werden: Blumenthal suchte nach dem Zweiten Weltkrieg im militärisch besetzten Deutschland die Firma De-gussa (Frankfurt) und ihre Tochterfirma Kulzer (Friedrichsort im Taunus) auf und holte dort vom Leitungspersonal Auskünfte ein. Im FIAT-Bericht wies er darauf hin, dass die Herstellung des ersten selbsthärtenden („self-hardening,“) Acrylats (Palapont S. H.) auf die Entdeckung von E. Schnebel zurückgehe. Zu den frühen Quellen ab dem Jahr 1939 schrieb er: „Very little has been published on the subject except for the information contained in war time patent applications and the patents granted to Kulzer & Co on the basis of those applications (cf. D.R.P. applications D. 85578-IV c/39 C, 7/29/41; French 88, 3679, 3/19/43; Swiss G 74, 466, 7/25/42; Swedish 3.896, 6/7/42; etc.).“

The product has never been manufactured except on an experimental scale.“ Während man zuvor versucht habe, die Polymerisation des Kunststoffes durch Hitze in Gang zu setzen, zum Beispiel durch Einpressen eines elektrisch erhitzten Spatels, durch den Einsatz eines erhitzten Luftbläfers oder durch Bestrahlung mit einer Infrarotlampe, sei die Erhärtung durch die Zugabe tertiärer Amine bei wesentlich niedrigeren Temperaturen möglich geworden. Die Adhäsion von Palapont S.H. an Dentin sei mechanischer Natur und müsse durch Erzeugung von Furchen verbessert werden. Es sei damals auch bereits erwogen worden, Acrylatkunststoffe durch Zugabe von anorganischen Füllstoffen wie Quarzpulver und Glaswolle (Glasfasern) verschleißfester zu machen, allerdings habe es dazu keine Studien gegeben: „An investigation of the effect of fillers on the mechanical properties of the material was planned, but never actually carried out“.

Thomas M. Schulein wies unter Zitierung einer Arbeit von H. D. Coy aus dem Jahr 1957 [17] darauf hin, dass acrylbasierte Kunststoffe für direkte Füllungen erst 1947 in den USA bekannt geworden seien [70]. 1949 wurde das Präparat „Rapid-Palodont“ durch die Firma Kulzer auf den Markt gebracht. Es zählte zu den ersten dieser Materialgruppe. Stocklin berichtete 1949 über weitere Präparate wie Filcryl (Portland Plastics Ltd.) und Hesacryl (Schönenwerd) [79]. Hedegard nannte zusätzlich sowohl für konservierende als auch für prothetische Anwendungen zahlreiche Präparate, wie Athermoplast V 10 (Athermoplast Products, Inc.), Simplex Pentocryl (ohne Firmenangabe), Palavit (Kulzer), Palatex (Rockland Dental Co.), Swebond (Svedia Dental-Industri AB), Dentafil (Dental Fillings, Lts.), Autodont (ohne Firmenangabe), Polyplast (ohne Firmenangabe), Swedon (Svedia Dental-Industri), Kadon (L. D. Caulk Co.), Plastofilling (Plastodont, Inc.), Fastcrown (Acralite Company, Inc.) und Replica (Cosmos Dental Products, Inc.) [30]. McCracken ergänzte die Liste selbsthärten-der Kunststoffe für prothetische Zwecke um die Produkte Coldpac (Mottloid Company, Inc.), NuSet (J. Yates

Dental Mfg. Co.), Acralite 88 (Acralite Company, Inc.) und DuzAll (Coralite Dental Products Co.) [40]. Bei Leinfelder und Talyor finden sich zusätzlich noch die Produkte Ames (The W.V-B Ames Co.), Texton (S.S. White dental Mfg. Co.) und Vitafilling (Vitaliner Co.) [39]. Auch das Präparat Sevriton (Amalgamated Dental Company/DeTrey), das einen neuen, von dem Chemiker Oskar Hagger entwickelten Polymerisationskatalysator auf der Basis von Sulfinssäure enthielt [26], kam in diesen Jahren auf den Markt [28]. Insgesamt wurden somit in kürzester Zeit weit über 20 Kaltpolymerisate für verschiedene dentale Anwendungsbereiche angeboten.

3.4 Kunststofffüllungen auf Acrylatbasis

1941 berichtete unter anderem der Zahnarzt Helmut Haußmann über indirekte (laborgefertigte) Kunststoff-Einlage-Füllungen aus dem Präparat Hekodent [29]. Im Februar 1942 veröffentlichte der Zahnarzt Alfred Deppe eine Arbeit über direkt eingebrachte und im Mund schnell erhärtende Kunststofffüllungen aus einem selbstpolymerisierenden Kunststoff der Firma Kulzer, der damals vorerst nur für Versuchszwecke zur Verfügung stand [21]. Deppe würdigte die Anstrengungen seines Dentistenkollegen Schnebel und konstatierte in seiner Publikation: „Der Pionierarbeit des Herrn Schnebel ist es zu verdanken, daß jetzt Kunststoffe nach dem Naßverfahren der Firma Kulzer selbsthärtend hergestellt werden können. In Fortführung dieser Arbeiten durch die Industrie ist es nun erstmalig gelungen, selbsthärtende Kunststoffe nach dem Naßverfahren, wie Paladon und Palapont, herzustellen, die sich nicht mehr verfärben.“ Erste praktische Erfahrungen mit direkten Kunststofffüllungen wurden von Deppe als vielversprechend beschrieben. Zum technischen Vorgehen gab Deppe an, dass nach der Zahnpräparation die Kavitätenwände zunächst durch eine Art „Sealing“ mit monomerer Acrylatflüssigkeit vorbereitet und dabei „leicht ausgewischt“ werden sollten. Dies bewirke neben einer Desinfektion eine „besonders gute“ Adaptation zwischen der Zahnhartsubstanz und dem anschließend aufzubringenden

plastisch verarbeitbaren, schnellhärtenden Kunststoff. Auch wenn eine Adhäsion mit den von ihm verwendeten Materialien und Techniken kaum gelingen konnte, war er doch der Erste, der den Versuch einer adaptationsfördernden Kavitärentouchierung auf Kunststoffbasis in der Literatur erwähnte.

In der Publikation Deppes finden sich keine Daten über die Zahl der so behandelten Zähne. Es ist auch nicht bekannt, welche Kavitätenklassen er versorgte. Er schrieb lediglich: „Meine bisherige praktische Erfahrung und die von mir dazu durchgeführten Kontrollversuche haben jedoch gezeigt, daß in keinem Fall klinisch eine Reizung der Pulpa erfolgte. Die Vitalität der Pulpa blieb bei allen Versuchen in der seitherigen allerdings noch kurzen Beobachtungszeit von vier Monaten voll erhalten. Wenn schon bei den Backenzähnen die neuen Kunststoffe an Stelle der seither üblichen Amalgame einen wesentlichen Fortschritt darstellen, so ist im Frontzahngebiet die absolute Reizlosigkeit des neuen Materials sein wichtigster Vorteil gegenüber der bekannten Pulpengiftigkeit der Silikatzemente, die sich außerdem früher oder später doch auswaschen und verfärben.“ Auch wenn er einräumte, erst über Erfahrungen von einigen Monaten (also seit 1941) zu verfügen, schrieb er in der Zusammenfassung: „Meine bisherigen Versuche und Erfahrungen mit dem Versuchsmaterial der nichtverfärbenden und selbsthärtenden Kunststoffe haben erwiesen, daß diese neuen Werkstoffe, die vorläufig fabrikationsmäßig noch nicht hergestellt werden können und darum im Dental-Handel noch nicht erhältlich sind, gegenüber allen bisherigen Kunststoffen ganz wesentliche Vorzüge besitzen, die ihre weiteste Anwendung auf den verschiedensten Gebieten unseres Faches ermöglichen werden. Hoffen wir, daß die jetzigen Schwierigkeiten der Industrie in absehbarer Zeit überwunden werden können, so daß dieses neue Material recht bald der Zahnheilkunde zur Verfügung steht“ [21]. Damit war Deppe auch der Erste, der neben einem „Sealing“ auf Acrylatbasis zur besseren Adaptation des Interfaces zwischen Kunststoff und Zahnhart-

substanzen die Herstellung von direkt eingebrachten, schnellhärtenden Kunststofffüllungen beschrieb.

Über die Erfahrungen des von Stocklin erwähnten Dentisten Adolf Büche mit derartigen Kunststoffen (siehe oben) gibt es nur vage Hinweise [48]. Konkretere Ergebnisse lieferte hingegen der in einem Lehrbuch von Ernst Sauerwein noch 1985 genannte US-amerikanische Zahnarzt Fred A. Slack, der schon 1939 Erfahrungen mit Füllungen auf allerdings nicht selbsthärtendem Acrylatbasis gesammelt hatte [66]. Dazu existiert eine 1943 erschienene Publikation von Slack [72], die aus medizinischen und -ethischen Gründen von besonderer Bedeutung erscheint und deshalb hier ebenfalls näher beschrieben werden soll. Slack verwendete die seinerzeit üblichen Prothesenkunststoffe aus Acrylat auch für direkte Füllungen. Er vermischte Pulver und Flüssigkeit zu einer zementartigen Masse, die sich unter den Bedingungen in der Mundhöhle (keine ausreichend starke Druck- und Hitzeeinwirkung) nur extrem langsam verfestigte. Es kam dabei nicht zu einer echten, durchgehenden Polymerisation. Seine ersten Experimente mit solchen Füllungen machte er eigenen Angaben zufolge im Mai 1939 bei einer minderjährigen Patientin (17 Jahre) mit Anzeichen einer körperlichen und psychischen Erkrankung, die sich in Bluthochdruck, Nervosität, Angst und fehlender Kooperation geäußert habe. Alle ihre Zähne seien vital, aber kariös gewesen. Die Familie, der Arzt, der Verlobte und die Patientin selbst (vgl. die Reihenfolge der Nennung) hätten eine Extraktion aller Zähne und die nachfolgende Herstellung von Totalprothesen gewünscht. Der Patientin und ihrer Familie sei ein Behandlungsexperiment mit Füllungen aus unterschiedlichen Materialien einschließlich der bislang für solche Zwecke nicht verwendeten Acrylkunststoffe vorgeschlagen worden. Nach Einwilligung seien im selben Monat unter Lokalanästhesie und Vollnarkose Zahnfüllungen eingebracht worden, darunter auch sechs direkte Füllungen aus Acrylkunststoff. An welchen Zähnen bzw. Zahnflächen dies der Fall war, geht aus der

Publikation nicht hervor. Slack schrieb, dass das Experiment nicht gut verlaufen sei. Einige Füllungen seien schon während der (langen) Härtingszeit locker geworden, einige habe man gleich austauschen müssen. Aber zwei seien nach erstem Anschein erfolgreich gewesen. Schmerzen, die auf eine Pulpaschädigungen hingewiesen hätten, seien nicht aufgetreten. Schon sechs Monate später habe man sich aufgrund des „mentalen Zustandes“ [72] der Patientin entschlossen, alle Zähne zu ziehen, darunter auch die beiden erfolgreich behandelten Zähne mit den Kunststofffüllungen. Zum Zustand der Füllungen gab Slack allerdings keine Informationen. Er wies lediglich darauf hin, dass an den Wurzelspitzen der betroffenen Zähne keine Besonderheiten festgestellt worden seien. 1941 habe er die Experimente an anderen Patienten weitergeführt [72]. Folgt man diesen Angaben, so wurden bereits vor dem Zweiten Weltkrieg erste Experimente durchgeführt, aber erst später beschrieben.

1946 äußerte sich Stanley D. Tylman noch skeptisch über künftige Möglichkeiten direkter Kunststofffüllungen auf Acrylatbasis [81]. Nach dem Bekanntwerden der schnellen „Kaltpolymerisation“ im Jahr 1947 erschienen jedoch ab Ende der 1940er- und Anfang der 1950er-Jahre zahlreiche Berichte über derartige Restaurationen, in denen diverse Aspekte, einschließlich Fragen zu Farbverhalten, Oberflächenbeschaffenheit, Dimensionsverhalten sowie Verarbeitungstechniken beschrieben wurden [1, 16, 18, 36, 42, 43, 47, 50, 53, 73].

Erste Überlegungen zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit durch Vermischung der organischen Matrix mit anorganischen Füllstoffen im Sinne von „Kompositen“ gab es bereits seit 1940, wie aus der Patentschrift Schnebels [68] und dem oben zitierten Militärreport [9] hervorgeht. Die Ideen zur Verbesserung der Materialeigenschaften wurden ab 1951 durch Zugabe von Füllstoffen [34] und Modifikationen der Kunststoffbestandteile präzisiert. Eine herausragende Rolle spielten dabei die Forschungsarbeiten von Rafael L. Bowen ab Mitte der 1950er Jahre [10–13].

Bowen äußerte sich dazu im Rückblick wie folgt: „The era of dental composites began about 1954 when silicate cements and unfilled methyl methacrylate resins were the only esthetic direct filling materials. Adhesive epoxy resins became available, and their use to bind together a maximum volume of very small fused silica particles was evaluated. The slow hardening of epoxy formulations led to the synthesis of BIS-GMA in 1965“ (Bowen RL, personal communication, zit n. [45]).

3.5 Adhäsion zwischen Kunststoffen auf Acrylatbasis und Zahnhartsubstanzen

Wurde das erste „Sealing“ auf Acrylatbasis 1942 von Alfred Deppe beschrieben, entwickelte der Chemiker Oskar Hagger einer Publikation von Karl-Johan M. Söderholm aus dem Jahr 2007 [74] zufolge im Jahr 1949 einen Kunststoffsealer auf der Basis von Glycerophosphorsäure (engl.: glycerolphosphoric acid dimethacrylate), um einen Verbund von Kunststoffen auf Acrylatbasis und den Zahnhartsubstanzen (vor allem Dentin) auf chemischem Weg zu erzielen. Der Sealer wurde 1949 Söderholm zufolge unter dem Namen Sevriton Cavity Seal von der Firma Amalgamated Dental Company/De Trey vermarktet. Auch wenn das Produkt klinisch wenig erfolgreich war, sei es zahnmedizinisch von Bedeutung, da Kunststoffe mit sauren Monomeren (acidic monomers) die Fähigkeit hätten, zum einen eine Ätzwirkung zu erzielen und zum anderen auf molekularer Ebene mit Zahnoberflächen zu interagieren. Insofern liege damit eine Kombination von physikalischen und chemischen Effekten vor, eine Vorstellung, wie man sie später bei Dentaladhäsiven verfolgt habe. Hagger sei so gesehen der „Vater der modernen Dentaladhäsive“. Im Übrigen sei die Verwendung von Dentalzementen, die im Sinne einer Säure-Base-Reaktion erhärten, schon seit jeher auch mit einer gewissen Säureeinwirkung auf der Zahnoberfläche verbunden [74]. Bereits 1996 war von John W. McLean auf Hagger verwiesen worden. McLean schrieb: „A great deal of work continued in the 1950's on dentin adhesi-

Jahr	Vorgänge	Namen und Quellen
1930	Erstes Patent für Anwendungen von Polymethylmethacrylat (PMMA) in der Zahntechnik/Zahnmedizin unter Verwendung thermisch adaptierbarer Formlinge zur Fertigung von Zahnprothesen, vermarktet durch die Firma Röhm & Haas und weitere Firmen. Weiteres Patent im Jahr 1935	Walter Bauer, Chemiker [4, 61]
1936	Vermischung von PMMA-Pulver mit MMA-Flüssigkeit zu verformbarem Teig, der durch Druck und Hitze (ebenfalls für prothetische Zwecke diverser Art) gehärtet wurde, vermarktet durch die Firma Kulzer unter dem Namen Paladon und Palapont; international hergestellt und vertrieben unter dem Handelsnamen Vernonite (Vernon-Benshoff Co.)	Gottfried Roth, Zahntechniker (zit. n. [51])
1939	Experimente mit direkt eingebrachten, langsam „verfestigenden“ Zahnfüllungen (mit Prothesen-Kunststoffen auf Acrylatbasis)	Fred A. Slack, Zahnarzt [72]
1940	Patent für intraorale Polymerisationseinleitung dentaler Kunststoffe auf Acrylatbasis bei in der Mundhöhle akzeptablen Temperaturen mit UV-Licht, chemischen Katalysatoren (tertiäre Amine) oder Kombination von beidem im Sinne einer Dualhärtung. Beschreibung der Verbesserung werkstoffkundlicher Eigenschaften durch Zugabe von Mineralstoffen (erste „Komposite“), Einflussnahme auf die Sauerstoff-Inhibitionsschicht sowie der chemischen Verbindung verschiedener dentaler Kunststoffmassen miteinander (Zementierung von Werkstücken, Reparaturen)	Ernst Schnebel, Dentist [68], [siehe auch 31, 79]
1942	Erstmalige Beschreibung eines „Sealings“ auf Acrylatbasis sowie erstmalige Beschreibung direkt im Mund erhärteter Kunststoff-Füllungen mit schnell polymerisierenden Versuchsprodukten der Firma Kulzer (noch vor Markteinführung entsprechender Präparate, die erst nach dem Zweiten Weltkrieg in den späten 1940er Jahren erfolgte)	Alfred Deppe, Zahnarzt [21]
1949	Entwicklung eines Kunststoff-Sealers auf der Basis von Glycerophosphorsäure zur Erzielung eines Verbunds von Kunststoffen auf Acrylatbasis und Dentin auf vornehmlich chemischem Weg (vermarktet durch die Firma Amalgamated Dental Company/De Trey unter dem Namen Sevrion Cavity Seal; patentiert 1951)	Oskar Hagger, Chemiker [zit. n. [41, 74]]
1949	Entdeckung und Beschreibung der physikalischen Haftung dünner Acrylatkunststoff-Filme an Schmelz nach Säureätzung (mit Salpetersäure)	Günter Staehle, Zahnarzt [75]
1955	Klinische Überprüfung physikalischer Haftung dickerer Acrylatkunststoff-Proben an Schmelz nach Säureätzung (mit Phosphorsäure)	Michael G. Buonocore, Chemiker/Zahnarzt [15]
Mitte 1950er Jahre	Weiterentwicklung von dentalen Kunststoffmaterialien als Ausgangspunkt für die spätere Herstellung praxistauglicher Kompositwerkstoffe	Rafael L. Bowen, Zahnarzt [11, 12]

Tab. 1 und 2: HJ. Staehle, C. Sekundo

Tabelle 2 Etappen zur Entwicklung und Anwendung adhäsiv verankerter Kunststoffe auf Acrylatbasis für zahnmedizinische Zwecke von 1935 bis 1955

ves, and Hagger (1951) developed and patented Sevrion Cavity Seal based on glycerophosphoric acid dimethacrylate, the first dentin and enamel adhesive to use a form of acid-etching“ [41]. McLean führte als Beleg für seine Aussagen ein Patent Haggers von 1951 [27] und eine Arbeit von Kramer und McLean aus dem Jahr 1952 [35] an.

Zahnmedizinhistorisch gesehen ging man in der adhäsiven Zahnheilkunde allerdings zunächst einen anderen Weg, nämlich den einer direkten Säureätzung von Zahnschmelz, die vom anschließenden Auftragen des Kunststoffs getrennt war. Man erzielte damit einen Verbund zwischen

Kunststoff und Schmelz auf physikalischer Ebene. 1949 untersuchte der Zahnarzt Günter Staehle im Rahmen einer experimentellen Promotionsarbeit über das Remineralisationsverhalten von Zahnschmelz anhand von Replikas Schmelzoberflächen, die zunächst durch Salpetersäure artifiziell demineralisiert worden waren (ein seinerzeit für Remineralisationsstudien übliches Vorgehen). Es zeigte sich, dass die bislang verwendeten Zelluloidverfahren zur Replikaherstellung mit etlichen technischen Schwierigkeiten und Artefaktbildungen verbunden waren, weshalb er auf die Flüssigkeit des Methylmethacrylat-Kunststoffpräparats Paladon der Fir-

ma Kulzer zurückgriff, die nach Auftragen auf Zahnschmelz erhärtete und dort einen dünnen Film bildete. In seiner Dissertationsschrift berichtete er, dass sich die glasklare, stabile und scharfzeichnende Struktur des bislang für die Replikaherstellung nicht genutzten Kunststoffs sehr gut eignete. Allerdings klagte er, dass sich später bei der Versuchsdurchführung „Probleme“ eingestellt hätten, da es durch Säureätzung zuweilen zu einer Erhöhung der Adhäsion des Kunststofffilms auf den so vorbehandelten Schmelzoberflächen (im Vergleich zu nicht geätztem Schmelz) gekommen sei. Staehle verwendete 5%ige Salpetersäure, die er für 3 Minuten auf den

Zahnschmelz einwirken ließ. Nach Wasserspülung und Lufttrocknung wurde der Acrylatkunststoff aufgetragen. Er berichtete, dass das Adhäsionsverhalten aus nicht eruierbaren Gründen nicht immer gleich stark gewesen sei. Als Ursache für die erhöhte Adhäsion nannte er eine mechanische Retention des Kunststofffilms infolge der durch Säureanwendung aufgerauten Oberflächenstruktur des Schmelzes. Er schrieb in seiner 1949 vorgelegten und angenommenen Dissertationsschrift: „Es ergaben sich später noch verschiedene Schwierigkeiten beim Ablösen des Films, insbesondere bei geätzten Stellen, die durch ihre Rauigkeit ein Haften an der Zahnoberfläche begünstigen“ [75]. Staehle entdeckte und beschrieb in seinen Studien somit nicht nur als erster die Haftung von Kunststoff auf Acrylatbasis an geätztem Schmelz, sondern interpretierte die Adhäsionssteigerung auch korrekt als physikalisch (mikromechanisch) und nicht chemisch begründeten Vorgang. Die Relevanz seiner Entdeckung, nämlich dass die durch Säureätzung bewirkte Adhäsionsverbesserung zwischen Schmelz und Acrylatkunststoff für vielfache zahnmedizinische Zwecke von Nutzen sein könnte, wurde ihm allerdings nicht bewusst. Die Adhäsionssteigerung zwischen Acrylat und geätztem Schmelz war für ihn vielmehr ein methodisches Problem, das seine Versuche erschwerte. Er sah sie nicht als vielversprechende Chance für andere Anwendungsbereiche. Einige Ergebnisse aus Staehles Dissertationsschrift zum Remineralisationsgeschehen wurden 1949 zwar in einer Fachzeitschrift zusammen mit Ulrich Rheinwald (seinem Doktorvater) publiziert [60]. Auf die erstmalige Entdeckung der Adhäsionssteigerung zwischen Schmelz und Kunststoff durch Säureätzung wiesen die Autoren allerdings nicht hin, da ihnen dies lediglich als unbedeutender, nicht erwähnenswerter „Nebenbefund“ erschien.

Es war der Chemiker und Zahnarzt Michael G. Buonocore, der 6 Jahre später (1955) die Bedeutung der Säureätzung (mit Phosphorsäure) für klinische Zwecke erfasste, publizierte und damit den Grundstein für die adhäsive Zahnheilkunde legte. Buonocore wusste, dass in der Industrie Metall-

oberflächen mit Phosphorsäure angeätzt werden, um eine bessere Adhäsion zu Kunststoffen zu erzielen, wobei ihm zunächst nicht klar war, ob der Grund der Adhäsionssteigerung physikalisch oder chemisch bedingt war. Er erprobte auf Schmelzoberflächen zwei Verfahren. In der ersten Versuchsreihe nahm er eine 30 Sekunden dauernde Vorbehandlung mit einer 50%igen Phosphormolybdän-Verbindung in Kombination mit 10%iger Oxalsäure vor. Nach Wasserspülung und Lufttrocknung trug er einen selbsthärtenden Füllungskunststoff auf Acrylatbasis auf. In der zweiten Versuchsreihe ließ er 85%ige Phosphorsäure für 30 Sekunden einwirken, danach folgten analog zur ersten Versuchsreihe Spülung, Trocknung und Kunststoffapplikation. Es zeigte sich, dass die Phosphorsäureätzung dem anderen Verfahren deutlich überlegen war. Die Adhäsionsverbesserung interpretierte Buonocore als ein rein physikalisches Phänomen [15]. Es dauerte etliche Jahre, bis sich seine Erkenntnisse in der Praxis niederschlugen. Gleichwohl spielte die Säureätzung des Schmelzes eine Zeit lang die dominierende Rolle in der adhäsiven Zahnheilkunde [85]. Erst später wurden bei der Entwicklung praxistauglicher Schmelz-Dentin-Adhäsive auch die frühen Arbeiten von Hagger (siehe oben) wieder aufgegriffen. Eine Zusammenfassung der Etappen von 1935 bis 1955 findet sich in Tabelle 2.

4. Diskussion

Die Meilensteine der adhäsiven Zahnheilkunde mit Verwendung von Kunststoffen auf Acrylatbasis werden in der zahnmedizinischen Literatur unterschiedlich gewürdigt. Es existiert dabei ein zahnmedizinisch bemerkenswertes Phänomen: Die Namen mancher Pioniere aus dem 19. und 20. Jahrhundert sind zum Teil in Vergessenheit geraten und kommen in der zahnmedizinischen Literatur des 21. Jahrhunderts nicht vor. Andere sind quasi aus der Versenkung aufgetaucht. Nur wenige Wegbereiter konnten sich über längere Zeit bis heute im Schrifttum halten.

a) Entdeckung der Acrylsäure

Auf die Entdeckung der Acrylsäure durch Josef Redtenbacher im Jahr

1843 wurde in einer 1997 publizierten Übersichtsarbeit über Kunststoffe in der Zahnmedizin von Anne Peutzfeld noch verwiesen [54]. In neueren zahnmedizinischen Lehrbüchern und Fachartikeln des 21. Jahrhunderts über zahnärztliche Werkstoffkunde wird der Name Redtenbacher hingegen nur noch sehr selten genannt [56].

b) Entdeckung der Lichtpolymerisation von Acrylverbindungen

Dass die auch für die Zahnmedizin äußerst wichtige Entdeckung der Lichtpolymerisation von Acrylverbindungen auf Georg Wilhelm August Kahlbaum im Jahr 1880 zurückgeht [33, 83], ist in zahnmedizinischen Lehrbüchern und Fachartikeln bislang nicht beschrieben worden.

c) Einführung von Kunststoffen auf Acrylatbasis in die Zahnheilkunde

In den 1950er-Jahren war der Name von Walter Bauer, der 1930 Kunststoffe auf PMMA-Basis in die Zahn-technik und -medizin eingeführt hatte, in der Literatur noch gegenwärtig, z.B. bei Paffenbarger et al. [53]. 1988 findet sich in einem von Karl Eichner herausgegebenen Lehrbuch über zahnärztliche Werkstoffkunde noch ein Hinweis auf ihn, und zwar in einem von Heinrich Newesely verfassten Kapitel [51]. Ab der nachfolgenden Ausgabe [32] wurde der Name Walter Bauer getilgt. Dies trifft auch für die neuere zahnmedizinische Literatur zu.

d) Entwicklung licht-, selbst- und dualhärtender Kunststoffe auf Acrylatbasis

Anne Peutzfeld erinnerte in ihrer Übersichtsarbeit von 1997 an die Entwicklung von selbsthärtenden, schnell polymerisierenden Kunststoffen auf Acrylatbasis durch Erich Schnebel im Jahr 1940 [54]. Auf seine Arbeiten zur UV-Licht- und Dualhärtung sowie andere Forschungsergebnisse wies sie jedoch nicht hin. In der neueren zahnmedizinischen Literatur findet der Name Schnebel nahezu keine Erwähnung mehr. Dass seine Pionierarbeiten zur UV-Lichthärtung und zur Dualhärtung unbekannt sind, dürfte auch daran liegen, dass es

noch drei Jahrzehnte dauerte, bis man durch die Verwendung von speziellen Fotoinitiatoren zu praxisgerechten Anwendungen gelangte. Es ist hier auf eine Arbeit von Buonocore aus dem Jahr 1970 zu verweisen. Buonocore schrieb zum praktischen Vorgehen: „Just before use, 2.0% of Benzoin Methyl Ether is dissolved in the adhesive liquid to form an ultraviolet light-sensitive composition that is painted on the tooth surface with a fine camel's hair brush“ [14].

McLean [41] nennt das Jahr 1971 als Ausgangspunkt dieser Entwicklung und verweist auf die Autoren Dart und Nemcock [20]. John F. Glenn erinnerte allerdings 1982 daran, dass die Fotopolymerisation von Acrylatkunststoffen als solche nichts Neues gewesen sei, da man außerhalb der Zahnmedizin schon lange vorher über vielfältige Erfahrungen auf diesem Gebiet verfügt habe [25]. Diese Einschätzung wurde 2010 von Frederick A. Rueggeberg bestätigt: „Like many advances in dentistry, the technology for using light to polymerize resin-based materials did not originate within the profession, but instead was an existing technology that was adapted for dental use“ [65].

e) Erste direkte Kunststofffüllungen

Namen von Pionieren wie F. A. Slack oder A. Deppe waren in den 1950er Jahren noch bekannt [30]. Ein Hinweis auf die erstmalige Beschreibung direkt eingebrachter Füllungen aus schnellhärtenden Kunststoffen durch Alfred Deppe im Jahr 1942 findet sich letztmals bei Rolf Nolden im Jahr 1994 [52]. Seit dieser Zeit wird Deppe nicht mehr in der zahnmedizinischen Literatur erwähnt. Auch die Arbeit von F. A. Slack aus dem Jahr 1943 [72] über erste Versuche mit direkten Kunststofffüllungen im Jahr 1939 scheint weitgehend vergessen.

f) Befestigungskunststoffe und intraorale Reparaturrestaurationen

Über die erstmalige Beschreibung von Kunststoffen für Befestigungen und intraorale Reparaturen durch Schnebel in den Jahren 1940 und 1942 [67, 68] findet sich in der zahn-

medizinischen Literatur kein Hinweis.

g) Entwicklung von Kompositen

In der Literatur wird bislang die Zugabe von Füllstoffen zu Acrylatkunststoffen („reinforced“ resins) meist auf Anfang der 1950er-Jahre datiert [6, 22, 34, 46]. Erste Überlegungen zur Herstellung zusammengesetzter Materialien (mit quarz- und glasfaserhaltigen Zusätzen) haben aber bereits etliche Jahre vorher stattgefunden, wie dem Patent von Schnebel aus dem Jahr 1940 [68] und dem FIAT-Militärbericht von 1947 zu entnehmen ist [9]. Der Name für „dental composites“, wie wir ihn heute kennen (mit einer Berücksichtigung des Interface zwischen Kunststoffmatrix und Füllstoffen) wurde allerdings erst später kreiert [5].

h) Adhäsion und Adaptation zwischen Kunststoffen auf Acrylatbasis und Zahnhartsubstanzen

Die erstmalige Beschreibung eines „Sealing“-Versuchs auf Acrylatbasis zur Adaptationsverbesserung zwischen Kunststoff und Zahnhartsubstanzen durch Deppe im Jahr 1942 ist bislang in der Literatur nicht erwähnt worden. 1996 wurde von John W. McLean und 2007 von Karl-Johan M. Söderholm [74] auf den bislang eher unbekanntem Oskar Hagger verwiesen, der 1949 einen Kunststoffsealer auf der Basis von Glycerophosphorsäure entwickelt hat. Er gilt seither als „Vater der modernen Dentaladhäsive“ [74]. In das Jahr 1949 fällt auch die Entdeckung der Adhäsion zwischen Kunststoffen auf Acrylatbasis und säuregeätztem Schmelz (Salpetersäure) von Günter Staehle. Er publizierte diese Entdeckung nur in seiner Dissertationsschrift [75], nicht hingegen in einem Patent oder einer zahnärztlichen Fachzeitschrift. Dies ist der Grund, weshalb sie bis heute ebenfalls weitgehend unbekannt geblieben ist. Die große Bedeutung der Ätztechnik wurde der Fachwelt erst durch die berühmte Studie von Michael G. Buonocore mit einem Nachweis einer Adhäsionsverbesserung zwischen Kunststoffen auf Acrylatbasis und säuregeätztem Schmelz (Phosphorsäure) aus dem Jahr 1955 geläufig [15, 82].

5. Limitationen der Literaturrecherchen

Manche wichtige Etappen der adhäsiven Zahnmedizin mit Kunststoffen auf Acrylatbasis sind in der aktuellen Literatur entweder unzutreffend oder unvollständig beschrieben. In der vorliegenden Arbeit werden einige bislang kaum oder überhaupt nicht bekannte Fakten präsentiert, allerdings liegen etliche Vorgänge aus den Ursprüngen der beteiligten Forschungsrichtungen – insbesondere was die Zeit von 1930 bis 1950 angeht – weiterhin im Dunklen.

Die Recherchemöglichkeiten in digitalen Medien bzw. Datenbanken, aber auch die Sichtung nicht digitaler Literatur über historisch relevante Entwicklungen waren limitiert. Wer in der zahnmedizinischen Fachliteratur nach Namen von auch für die Zahnmedizin relevanten Pionieren sucht (zum Beispiel Kahlbaum, Bauer, Schnebel, Deppe oder Slack) wird dort kaum fündig. Die Gründe dafür sind vielfältig:

1. Etliche Forschungsarbeiten wurden in der Industrie verwertet; die Unternehmer waren auf Geheimhaltung bedacht und hatten kein allzu großes Interesse an einem großzügigen Informationsfluss.
2. Der für die Thematik besonders wichtige Zeitraum von etwa 1930 bis 1950 war die prekäre Epoche vor, während und nach dem Zweiten Weltkrieg, was die Weitergabe von Forschungsergebnissen zusätzlich einschränkte. Manche wichtigen Erkenntnisse gingen möglicherweise in den Kriegswirren unter; andere wurden nach dem Zweiten Weltkrieg statt in der zahnmedizinisch-wissenschaftlichen Fachliteratur in Verlautbarungen des Amtes der amerikanischen Militärregierung (Office of Military Government for Germany U. S.) publiziert. Manche Details dürften nur einem begrenzten Personenkreis zugänglich gewesen sein.
3. Etliche Entdeckungen (z.B. Lichtpolymerisation) waren für andere Industriezweige zunächst wichtiger und spielten anfangs für die Zahnmedizin kaum eine Rolle, weshalb dort deren Ursprünge nur auf geringes Interesse stießen.

4. Manche wichtige Pioniere waren keine ausgebildeten Wissenschaftler, sondern praktizierende Zahnärzte, einige sogar nur handwerkliche Zahntechniker oder Dentisten ohne akademischen Bildungsabschluss. Sie waren vor diesem Hintergrund nur bedingt in der Lage, ihre Ergebnisse angemessen zu veröffentlichen. Hinzu kam in Deutschland der Berufsdualismus zwischen akademischen Zahnärzten und handwerklichen Dentisten, die sich teilweise feindlich gegenüberstanden, was dazu führte, dass z.B. Entdeckungen von Dentisten seitens der Zahnärzteschaft ignoriert oder mit Argwohn betrachtet wurden.
5. Arbeiten, die sich später als wichtig herausstellten, wurden nur in kleinen, lokal begrenzten Fachjournalen mit geringer Reichweite publiziert, sodass sie international kaum bekannt werden konnten. Gleiches gilt für Verlautbarungen in Büchern, Patentschriften und Dissertationen.
6. Relevante Publikationen erschienen nicht in der internationalen Fachsprache (Englisch) sondern in Landessprachen (z.B. Deutsch), die nur von einem begrenzten Leserkreis gelesen werden konnten (und können).
7. Zahnmedizinische Literatur vor 1955 ist bislang nur unvollständig digital erfasst worden. Dies trifft auch für die hier zur Diskussion stehenden Quellen zu. Vesna Miletic beschrieb dies 2018 so: „Also early research papers are not readily available through today’s medical libraries making it more difficult for today’s researchers to get a glimpse into history of dental composites“ [45].
8. Die händische Durchsicht von Primär- und Sekundärquellen war zwar teilweise ergiebiger als die digitalen Recherchen, allerdings konnte das umfangreiche Schrifttum nicht vollständig erfasst werden. Etliche relevant erscheinende Quellen wurden lediglich „zufällig“ gefunden.
9. Die wichtigsten Forschungsarbeiten bis 1955 entstanden entweder aus persönlicher Initiative einzelner Pioniere oder waren, wie oben

erwähnt, industriell veranlasst. Öffentliche Drittmittel waren eher von untergeordneter Relevanz. Dies mag ebenfalls dazu beigetragen haben, dass etliche Vorgänge bislang nicht publik geworden sind.

Vor diesem Hintergrund erheben die im Ergebnisteil dargestellten Sachverhalte keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Im Hinblick darauf, dass Kunststoffe heute zu den wichtigsten zahnmedizinischen Werkstoffgruppen zählen, erscheint es angebracht, das Wissen über die Ursprünge ihrer Entdeckung, Entwicklung, Erprobung und Anwendung, auch was Misserfolge und Irrwege angeht, zu vergrößern.

Interessenkonflikte

Die Autorin und der Autor erklären, dass keine Interessenkonflikte im Sinne der Richtlinien des International Committee of Medical Journal Editors bestehen.

Literatur

1. Armstrong W, Simon W: Penetration of radiocalcium at the margins of filling materials: a preliminary report. *J Am Dent Assoc* 1951; 43: 684–686
2. Bauer W: Die Herstellung und Eigenschaften des Polymethakrylsäuremethylester und seine Anwendung als organisches Glas in der Zahnheilkunde. *Kunststoffe* 1948; 38 (1): 1–10
3. Bauer W, Röhm & Haas: Kunststoff. Erfinder: Dr. Walter Bauer. Deutsches Reichspatentamt (DRP), Patentschr. 656 642 (1928)
4. Bauer W, Röhm & Haas: Prothesen für zahnärztliche Zwecke. Erfinder: Dr. Walter Bauer. Deutsches Reichspatentamt (DRP), Patentschr. 652 821 (1935)
5. Bayne S. Beginnings of the dental composite revolution. *J Am Dent Ass* 2013; 144 (Spec Iss): 425–465
6. Bayne S, Ferracane G, Marshall S, Marshall RvN: The evolution of dental materials over the past century: silver and gold to tooth color and beyond. *J Dent Res* 2019; 98(3): 257–265
7. Blumenstein F: Durchführungsbestimmungen zur Anordnung vom 27. Juni 1842 über die Schaffung der Ernst-Schnebel-Plakette. *Deutsche Dentistische Wochenschrift* 1942; 62 (35): 390
8. Blumenstein F, Ernst Schnebel †: *Deutsche Dentistische Wochenschrift* 1942; 62 (27): 309–310
9. Blumenthal LM: Recent German developments in the field of dental resins. *FIAT Final Report No 1185*, 27 May 1947. Office of Military Government for Germany (US)
10. Bowen R: Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidil acrylate. U.S. Patent No. 3,066,112 (1962)
11. Bowen R: A new restorative material. *J Dent Res* 1955; 34: 738–739
12. Bowen R: Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. *J Am Dent Ass* 1963; 66: 57
13. Bowen RL, Marjenhoff WA: Adhesion of composites to dentin and enamel. *Journal of the California Dental Association* 1993; 21(6): 19–22
14. Buonocore M: Adhesive sealing of pits and fissures for caries prevention with ultraviolet light. *J Am Dent Ass* 1970; 80: 324
15. Buonocore M: A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res* 1955; 34: 849–853
16. Caul H, Schoonover I: The color stability of direct filling resins. *J Amer Dent Ass* 1953; 47 (4): 448–452
17. Coy HD: The selection and purpose of dental restorative materials in operative dentistry. *Dent Clin N Amer* 1957; 1 (1): 65–80
18. Cutler R: Notes on conservative quick setting acrylics; the copper collar pressure matrix. *Br Dent J* 1951; 90 (8): 217–219
19. Czapp E, Schnebel E, Goelz A: Verfahren zur Schnellpolymerisation von Gemischen aus monomeren und polymeren Vinylverbindungen. Deutsches Reichspatentamt (DRP), Patentschr. 975 072 (1941)
20. Dart E, Nemcock J: Photopolymerizable composition having as catalyst alpha-diketone and an reducing agent, e. g. DMAEM. *Br Patent* 408,265
21. Deppe A: Selbsthärtende Kunststoffe. *Dtsch Zahnärztl Wochenschr* 1942; 45 (9): 115–116
22. Ferrance J: Resin composite – state of the art. *Dental materials* 2011; 27: 29–38
23. Fittig R, Paul L: Untersuchungen über die ungesättigten Säuren. Über die Methacrylsäure. *Justus Liebig’s Annalen der Chemie* 1877; 188: 52–59
24. Frankland E, Duppa B: Untersuchungen über Säuren aus der Acrylsäure-Rei-

- he. *Annalen der Chemie und Pharmacie* 1865; 136: 1–31
25. Glenn JF: Composition and properties of unfilled and composite resin restorative materials. Biocompatibility of dental restorative materials. In: Smith DC, Williams DF (eds): *Biocompatibility of dental materials*. Vol. III. CRC Press, Inc. Boca Raton 1982, 97–130
26. Hagger O: Neue Katalysatoren zur Polymerisation der Äthene bei Raumtemperatur. *Helvetica Chimica Acta* 1948; 31 (6): 1624–1630
27. Hagger O: Ohne Titelangabe. Swiss patent 278,946 (1951). *Zit. n. McLean JW: Dental materials developments in the UK: a personal view. J Dent Res* 1996; 75 (11): 1816–1819
28. Hauser R: Die fast hundertjährige Geschichte der „De Trey Dentsply“. *Swiss Dent* 1986; 7(5): 21–28
29. Haußmann H: Füllungen aus Kunststoff. *Dtsch Zahnärztl Wochenschr* 1941; 44 (17): 245–249
30. Hedegard B: Cold-polymerizing resins. *Acta Odontol Scand* 1955; 13 (Suppl 17): 1–126
31. Helbig K: Die zukünftige Entwicklung auf dem Gebiete der Kunststoffverarbeitung in der Zahnheilkunde. *Deutsche Dentistische Wochenschrift* 1941; 61: 505–506
32. Janda R: 6. Chemie und Physik zahnärztlicher Kunststoffe. In Eichner K, Kapert H: *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung*. Hüthig Verlag, Heidelberg 1996; 176
33. Kahlbaum G: Ueber polymere Acrylsäuremethylester. *Ber dtsh chem Ges* 1880; 13 (Artikel Nr. 558): 2348–2351
34. Knock FE, Glenn JF: Dental material and method. U.S. Patent 2,558,139 (1951)
35. Kramer I, McLean J: Alterations in the staining reaction of dentine resulting from a constituent of a new self-polymerising resin. *Br Dent J* 1952; 93: 150–153
36. Krauss E, Kraus L: Evaluation of the auto-polymer direct plastic filling materials. *J Dent Res* 1951; 30: 498
37. Kulzer: Verfahren zur Herstellung von Prothesen für zahnärztliche oder andere Zwecke aus polymerisierten organischen Verbindungen. *Dtsch. Reichspatentamt, Patentschrift. 737058* (1936)
38. Leader S: Direct acrylic fillings. *Br Dent J* 1948; 84 (Supplement, Association notices): 214
39. Leinfelder KF, Taylor DF: A history of resin restorative materials. *North Carolina Dental Journal* 1976; 59 (3): 22–26
40. McCracken W: An evaluation of activated methyl methacrylate denture base materials. *J Prosth Dent* 1952; 2 (1): 68–83
41. McLean J: Dental materials developments in the UK: a personal view. *J Dent Res* 1996; 75(11): 1816–1819
42. McLean J: An investigation into the physical properties, histopathology and clinical technique of the mouth temperature polymerising resins. *Brit Dent J* 1950; 89 (10) (Supplement): 216–226
43. McLean J, Kramer I: A clinical and pathological evaluation of a sulphonic acid activated resin for use in restorative dentistry. *Br Dent J* 1952; 93 (Supplement, association notices): 255–269
44. McLean JW: The pioneers of enamel and dentin bonding. *The Journal of Adhesive Dentistry* 1999; 1 (3): 185–187
45. Miletic V: Development of dental composites. In: Miletic, V (Editor). *Dental Composite Materials for direct Restorations*. Springer International Publishing AG 2018, 3–9
46. Minguez N, Ellacuria J, Soler J, Triana R, Ibaseta G: Advances in the history of composite resins. 2003; 51(3): 103–105
47. Morrey L: Self-curing resins in dentistry still in the developmental stage. *J Am Dent Assoc* 1952; 44 (3): 334–335
48. N.N. Berufspolitische Tagung in Berlin. *Deutsche Dentistische Wochenschrift* 1942; 62 (49): 529–530.
49. N.N. Personalien – Berlin. *Zahnärztliche Mitteilungen* 1942; 32 (27/28): 260
50. Nelsen R, Wolcott R, Paffenbarger G: Fluid exchange at the margins of dental restorations. *J Am Dent Assoc* 1952; 44: 288–295
51. Newesely H: 6. Chemie der Kunststoffe. In: Eichner K. *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung*, Band 1 Grundlagen und Verarbeitung, 5. Auflage. Hüthig Verlag, Heidelberg 1988, 101
52. Nolden R: *Zahnerhaltungskunde*, 6. Auflage. Thieme Verlag, Stuttgart 1994, 124
53. Paffenbarger G, Nelsen RJ, Sweeney, WT: Direct and indirect filling resins: a review of some physical and chemical properties. *J Am Dent Ass* 1953; 47 (5): 516–524
54. Peutzfeld A: Resin composites in dentistry: the monomer systems *Eur J Oral Sci* 1997; 105: 97–116
55. Peyton FA: History of resins in dentistry. *Dental Clinics of North America* 1975; 19 (2): 211–222
56. Pitel M: Low-shrink composite resins: a review of their history, strategies for managing shrinkage, and clinical significance. *Compend Contin Educ Dent* 2013; 34 (8): 578–590
57. Platz B: In Memoriam: Ernst Schnebel. *Deutsche Dentistische Wochenschrift* 1942; 62 (49): 531–535
58. Price C: A history of dental polymers. *Australian Prosthodontic Journal* 1994; 8: 47–54
59. Redtenbacher J: Über die Zerlegungsprodukte des Glyceroloxydes durch trockene Destillation. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 1843; 47: 113–146
60. Rheinwald U, Staehle G: Untersuchungen zur Frage der Remineralisation des Zahnschmelzes. *Stoma* 1949; 2(4): 259–298
61. Röhm & Haas: Kunststoff. Erfinder: Dr. Walter Bauer. *Deutsches Reichspatentamt (DRP), Patentschr. 684 533* (1930)
62. Röhm O, Röhm & Haas: Verfahren zur Herstellung blasenfreier Formgebilde wie Scheiben oder Platten, durch Polymerisation von Vinylverbindungen oder Acrylverbindungen. Erfinder: Dr. Otto Röhm. *Deutsches Reichspatentamt (DRP), Patentschr. 659 469* (1933)
63. Röhm O: Über Polymerisationsprodukte der Acrylsäure. *Diss Tübingen* 1901, 1–33
64. Rueggeberg F: From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. *J Prosth Dent* 2002; 87 (4): 364–379
65. Rueggeberg F: State-of-the-art: dental photocuring – a review. *Dental materials* 2011; 27: 39–52
66. Sauerwein E: *Zahnerhaltungskunde*, 5. Auflage. Thieme, Stuttgart 1985, 71
67. Schnebel E: Die selbsthärtende Kunststoff-Zahnfüllung. *Dentistische Reform* 1942; 46 (5): 42–43
68. Schnebel E, Reichsverband Deutscher Dentisten: Verfahren zur Herstellung von Zahnersatzteilen, insbesondere Füllungen an Polymerisationskunstharzen. *Deutsches Reichspatentamt (DRP), Patentschr. 760 351* (1940)
69. Schönbeck A: Mitteilungen des Materialprüfungsamtes. *Dtsch Zahnärztl Wochenschr* 1941; 44: 213–214
70. Schulein TM: Significant events in the history of operative dentistry. *Journal of the history of dentistry* 2005; 53 (2): 63–72
71. Selbach F: Geschichte, Theorie und Praxis naßverarbeiteter Kunststoffe. *Dtsch Zahnärztl Z* 1948; 3 (17/18): 679–693
72. Slack F: Present research status of direct acrylic restorations. *J Am Dent Ass* 1943; 30: 1233–1238
73. Smith D, Schoonover I: Direct filling resins: dimensional changes resulting from preparation shrinkage and water sorption. *J Am Dent Ass* 1953; 46 (5): 540–544

74. Söderholm K-J: Dental adhesives how it all started and later evolved. *J Adhes Dent* 2007; 9: 227–230

75. Staehle G: Gibt es eine Remineralisation des Zahnschmelzes? *Med Diss, Tübingen* 1949: 5–10

76. Staehle HJ, Sekundo C: The origins of acrylates and adhesive technologies in dentistry. *J Adhes Dent* 2021; 23: 397–406

77. Staehle HJ: Frugale Zahnmedizin – Ressourceneinsparungen mit Fokussierung auf Kernfunktionen und Patientenbedürfnisse. *Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz* 2021; 64: 1001–1010

78. Staudinger H: Über Polymerisation. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 1920; 53: 1081

79. Stocklin M: Selbsthärtende Kunststoffe. *Schweizer Monatsschr Zahnheilkd* 1949; 59 (9): 699–707

80. Tanzer G: Porträts und Profile (10). *Zahnärztl Mitt* 1978; 68 (21): 1214–1215

81. Tylman S: The use of acrylic resins in restorative dentistry. *J Am Dent Assoc* 1946; 33: 1243–1250

82. Van Meerbeek B, Yoshihara K, Van Landuyt K, Yoshida Y, Peumans M: From Buonocore’s pioneering acid-etch technique to self-adhering restoratives. A status perspective of rapidly advancing dental adhesive technology. *J Adhes Dent* 2020; 22: 7–34

83. Weber M, Deußing G: 90 Jahre Plexiglas. 2018; Part 1–6: <https://www.k-online.de>, abgerufen am 14.09.2020

84. Weikart P: Werkstoffkunde für Zahnärzte. Carl Hanser Verlag, München 1966, 157

85. Zero D: How the introduction of the acid-etch technique revolutionized dental practice. *J Am Dent Ass* 2013; 144 (9): 990–994



Foto: H.J. Staehle

PROF. DR. DR. HANS JÖRG STAEHLE

Poliklinik für Zahnerhaltungskunde der Klinik für Mund-, Zahn- und Kieferkrankheiten des Universitätsklinikums Heidelberg
 Im Neuenheimer Feld 400
 69120 Heidelberg
hansjoerg.staehle@med.uni-heidelberg.de

ZÄHNE GROSS RAUSGEPUTZT

EDITION
 Deutscher Ärzteverlag

Ein Hingucker der besonderen Art in jeder Praxis. Auf 100 Exemplare je Motiv limitiert, handbemalt, ca. 30cm hoch, aus Polyresin.

Preis je Motiv: € 295,-



„A little bit Niki“



„Red Cross“



„Puzzle Game“