

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
06. Mai 2021 (06.05.2021)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/083995 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 2/48 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
C08F 222/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/080376

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Oktober 2020 (29.10.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 129 551.3
31. Oktober 2019 (31.10.2019) DE

(71) Anmelder: **KULZER GMBH** [DE/DE]; Leipziger Str. 2,
63450 Hanau (DE).

(72) Erfinder: **UTTERODT, Andreas**; Backhausgasse 11,
61267 Neu-Anspach (DE). **MEIER, Christoph**; Ri-
chard-Waagner-Strasse 4, 63486 Bruchköbel (DE).

SCHÖNHOF, Nelli; Hoher Rain 4, 35619 Braunfels (DE).
SCHNEIDER, Jutta; Kastanienweg 1, 65594 Runkel
(DE). **REISCHL, Kurt**; Schulstr. 67, 35799 Merenberg
(DE). **KOCOGLU, Raif**; Frankfurterstr. 7, 61279 Gräven-
wiesbach (DE). **ECK, Michael**; Untergasse 8, 61389 Sch-
mitten (DE).

(74) Anwalt: **BENDELE, Tanja**; Brucker Holt 58, 45133 Essen
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,

(54) Title: POLYMERIZABLE COMPOSITION

(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE ZUSAMMENSETZUNG

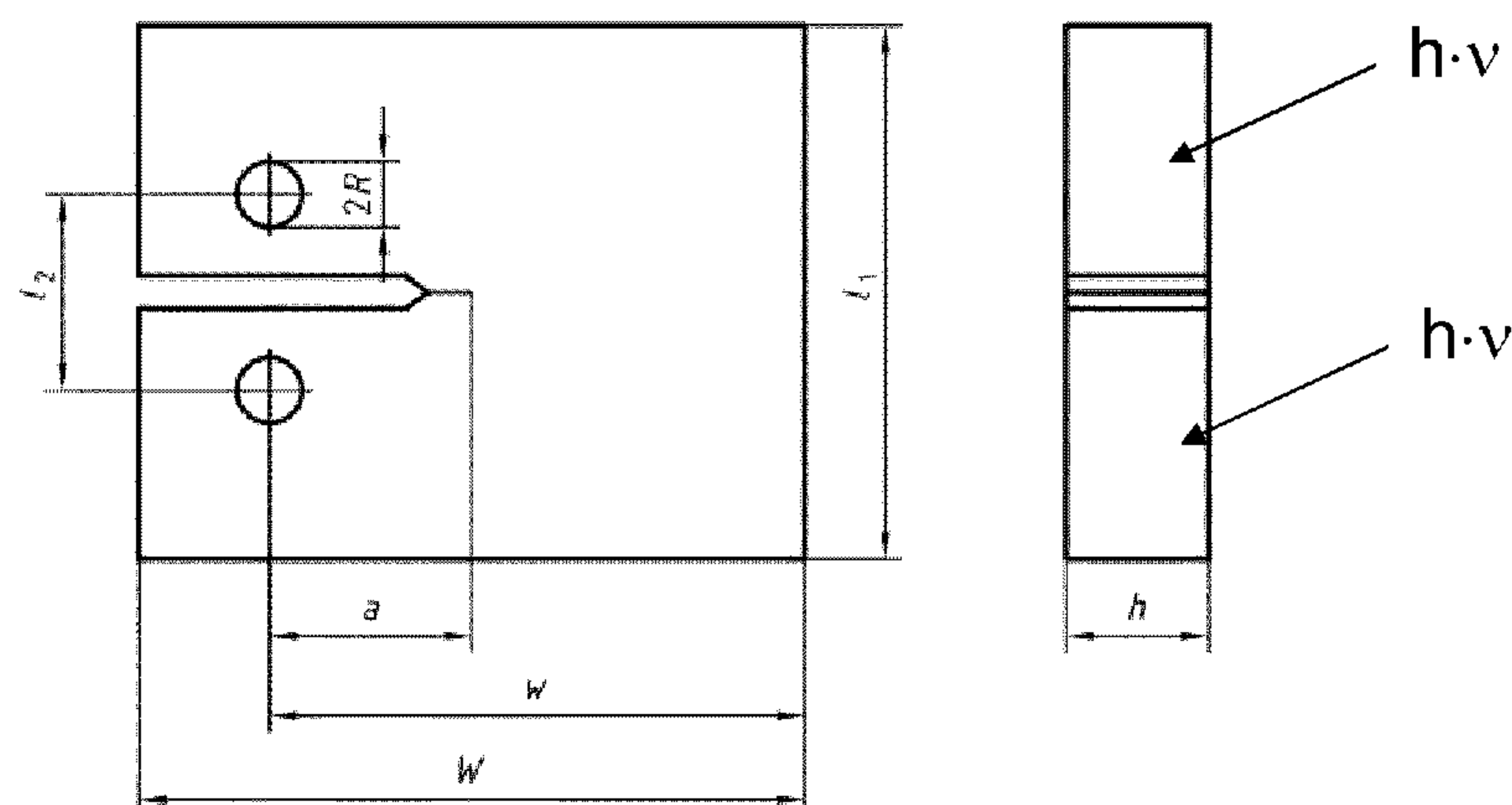


Fig. 1

a

b

(57) **Abstract:** The invention relates to a polymerizable composition comprising (i) 0 to 90 wt.% of at least one inorganic filler component, (ii) 5 to 99.98 wt.% of at least one urethane(alkyl)acrylate of the idealized formula I, (iii) 0.01 to 25 wt.% of at least one di-, tri-, tetra- or multifunctional monomer which is not urethane(alkyl)acrylate, and (iv) 0.01 to 10 wt.% of at least one initiator, an initiator system, optionally at least one stabilizer, and optionally at least one pigment, wherein the total composition of the composition is 100 wt.%. The invention also relates to a polymerized composition with improved fracture toughness.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung ist eine polymerisierbare Zusammensetzung umfassend (i) 0 bis 90 Gew.-% mindestens einer anorganischen Füllstoffkomponente, (ii) 5 bis 99,98 Gew.-% mindestens eines Urethan(alkyl)-acrylates der idealisierten Formel I, (iii) 0,01 bis 25 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multi-funktionellen Monomers, das kein Urethan(alkyl)acrylat ist, (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei die Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt sowie eine polymerisierte Zusammensetzung mit verbesserter Bruchzähigkeit.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2021/083995 A1

TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):* ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

5

Polymerisierbare Zusammensetzung

Gegenstand der Erfindung ist eine polymerisierbare Zusammensetzung umfassend

- (i) 0 bis 90 Gew.-% mindestens einer anorganischen Füllstoffkomponente,
- 10 (ii) 5 bis 99,98 Gew.-% mindestens eines Urethan(alkyl)acrylates der idealisierten Formel I,
- (iii) 0,01 bis 25 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multi-funktionellen Monomers, das kein Urethan(alkyl)acrylat ist,
- (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei die
- 15 Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt sowie eine polymerisierte Zusammensetzung mit verbesserter Bruchzähigkeit und vorzugsweise hoher Biegefestigkeit und optional geringem Schrumpf bei der Herstellung großer dreidimensionaler Artikel bzw. Objekte von größer als 5 cm in mindestens einer der drei Dimensionen.

20

- Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung einer polymerisierbaren Zusammensetzung, die sich zur Herstellung von in generativen Verfahren erhältlichen dreidimensionalen Artikeln eignet, insbesondere zur Verwendung in Stereolitographie, DLP-Verfahren oder Multijet-Verfahren (MJM) oder Polyjet-Verfahren. Zudem soll sich die Zusammensetzung zur
- 25 Herstellung größerer Materialblöcke eignen, insbesondere von geometrischen Formkörpern, wie Fräsblöcken oder großen generativ erhältlichen dreidimensionalen Formkörpern oder Artikeln. Zudem soll die polymerisierte Zusammensetzung sehr gute Werte für die Bruchzähigkeit aufweisen, die ein Maß für die aufzuwendende Kraft zur Rissfortpflanzung in einem Material darstellt. Des Weiteren bestand die Aufgabe, eine Zusammensetzung
 - 30 bereitzustellen, die eine homogene, monochrome Färbung vor und nach der Polymerisation aufweist. Dabei soll nicht nur bei der Herstellung kleiner Artikel, sondern auch eine homogene, monochrome Färbung bei größeren Artikeln realisierbar sein. Ferner sollen polychrome, d.h. mehrfarbige Materialblöcke mit definierter Farbgebung, in Gießverfahren oder in generativen Verfahren herstellbar sein. Darüber hinaus soll eine Zusammensetzung
 - 35 bereitgestellt werden, die im nicht polymerisierten Zustand leicht fließfähig ist und dennoch im mittels UV-Strahlung oder Vis-Strahlung polymerisierten Zustand hervorragende mechanische Eigenschaften aufweist. Auch soll eine Zusammensetzung bereitgestellt werden, die im polymerisierten Zustand einen geringen Schrumpf, selbst bei Herstellung größerer Materialblöcke, aufweist.

5

Ausgehend vom Stand der Technik wurde eine Zusammensetzung mit einem neuen Urethan-Derivat mit einem Tricyclus entwickelt. Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung nach Anspruch 1, eine polymerisierte Zusammensetzung nach Anspruch 13 sowie die Verwendung nach Anspruch 14. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen und detailliert in der Beschreibung erläutert.

10

Die Partikelgrößenverteilung kann je nach angestrebtem Füllstoffgehalt für eine hohe Füllkörperpackungsdichte und hervorragende mechanische Eigenschaften eher breit sein oder auch für spezifische Anwendungen eher eng ausgelegt werden.

15

Zusammensetzungen mit vermindertem Schrumpf und guter Biegefestigkeit von TCD-Estern sind bekannt. Überraschend konnten sehr gute Werte für die Bruchzähigkeit (gemessen nach ISO 13586:2000) auch für strahlengehärtete Zusammensetzungen umfassend Polymerisationsprodukte von Urethanen der idealisierten Formel I, insbesondere der idealisierten Formel Ia, vorzugsweise nach einer Strahlenhärtung, aufgezeigt werden.

20

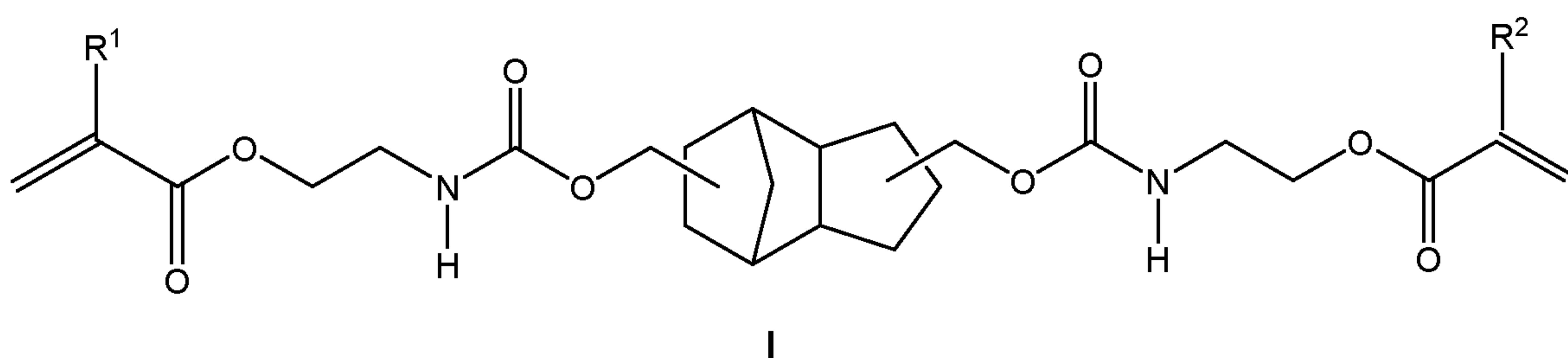
Gegenstand der Erfindung ist eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

(i) 0 bis 90 Gew.-% mindestens einer anorganischen Füllstoffkomponente,

(ii) 5 bis 99,98 Gew.-% umfassend mindestens ein Urethanacrylat, wobei das

25

Urethanacrylat mindestens ein Urethanacrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe der idealisierten Formel I



30

und/oder Mischungen dieser Urethane der Formel I sowie optional Mischungen der Isomere der vorgenannten Verbindungen mit R¹ und R² jeweils unabhängig ausgewählt aus H und Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen umfasst,

(iii) 0,01 bis 25 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multi-funktionellen Monomers, das kein Urethanacrylat und/oder kein Urethanalkylacrylat ist,

- 5 (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei die Gesamtzusammensetzung der polymerisierbaren Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt.

Dabei umfasst (ii) vorzugsweise eine Mischung von mindestens zwei, bevorzugt von drei
10 verschiedenen Urethanacrylaten. Besonders bevorzugt ist (ii) in Kombination mit (iii) ausgewählt aus einem di-, tri-, tetra- oder multifunktionellen Methacrylester von Polyethern, bevorzugt Dimethacrylatriethylenglycol, Dimethacrylattetraethylenglycol, und/oder Bis-(2'-oxa-3'-oxo-pentyl-4'-en)tetrahydrodicyclopentadien und Isomeren davon.

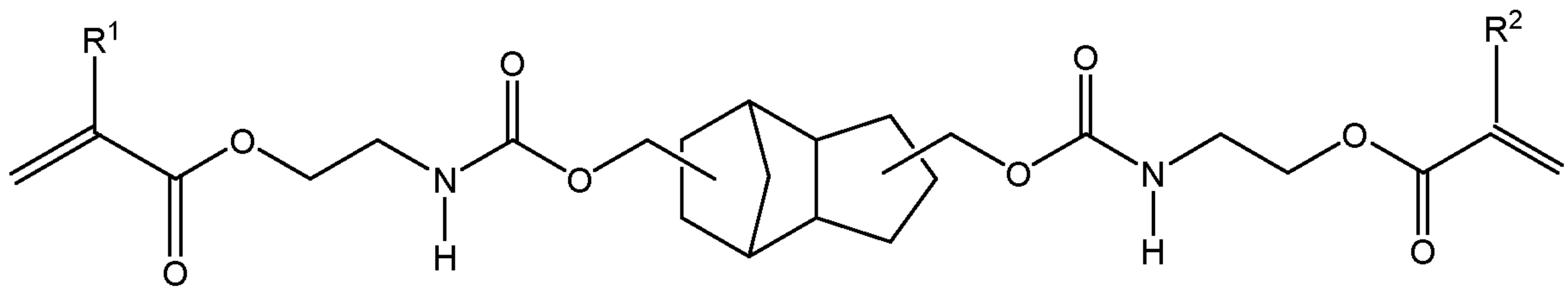
15 Eine bevorzugte Zusammensetzung umfasst

- (i) 5 bis 90 Gew.-% einer anorganischen Füllstoffkomponente umfassend mindestens ein Glas, ein kristallines Silikat, wie Quarz, Feldspat, Metalloxid, wie kristalline und/oder amorphe Metalloxide, Mischoxid, wie kristalline oder amorphe Mischoxide, Siliciumdioxid, Zirkondioxid, Zinkoxid und/oder Mischungen von mindestens zwei der genannten
20 Komponenten, wobei die Komponenten eine mittlere Partikelgröße von 0,2 μm bis 10 μm aufweisen, sowie optional mindestens ein amorphes Metalloxid mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 10 nm bis 115 nm, insbesondere mit einer Primärpartikelgröße von 2 nm bis 100 nm, besonders bevorzugt von 2 bis 45 nm, sowie,
(ii) 5 bis 85 Gew.-%, insbesondere 10 bis 85 Gew.-% des mindestens einen Urethanacrylats
25 oder einer Mischung von Urethanacrylaten;
(iii) 0,01 bis 25 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multi-funktionellen Monomers, das kein Urethanacrylat und/oder kein Urethanalkylacrylat ist,
(iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei die
30 Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt.

Eine weitere bevorzugte Zusammensetzung umfasst

- (i) 40 bis 90 Gew.-% einer anorganischen Füllstoffkomponente umfassend mindestens ein Glas, Silikat, Quarz, Feldspat, Metalloxid, Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid und/oder
35 Zinkoxid mit einer mittleren Partikelgröße von 0,4 μm bis 10 μm , sowie optional mindestens ein amorphes Metalloxid mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 10 nm bis 115 nm, sowie,

- 5 (ii) 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, alternativ bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% umfassend mindestens ein Urethanacrylat, wobei das Urethanacrylat mindestens ein Urethanacrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe der idealisierten Formel I



10

I

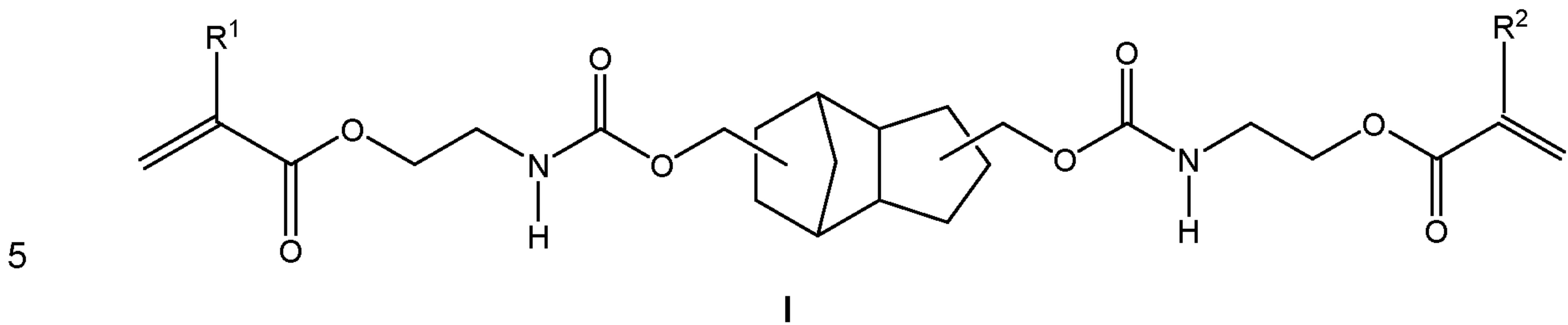
und/oder Mischungen dieser Urethane der Formel I sowie optional Mischungen der Isomere vorgenannten Verbindungen mit R^1 und R^2 jeweils unabhängig ausgewählt aus H und Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, umfasst,

- (iii) 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multi-funktionellen Monomers,
 15 dass kein Urethanacrylat und/oder kein Urethanalkylacrylat ist,
 (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei die Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt.

20 Ferner ist Gegenstand der Erfindung eine Zusammensetzung umfassend

- (i) 65 bis 85 Gew.-%, insbesondere 70 bis 85 Gew.-%, einer anorganischen Füllstoffkomponente umfassend mindestens ein Glas, Silikat, Quarz, Feldspat, Metalloxid, Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid und/oder Zinkoxid oder Mischungen von mindestens zwei der Komponenten mit einer mittleren Partikelgröße von 0,4 μm bis 10 μm , insbesondere von 0,4 μm bis 7,5 μm , sowie optional mindestens ein amorphes Metalloxid mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 10 nm bis 115 nm, insbesondere von 2 bis 100 nm, sowie
 25
 (ii) 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, umfassend mindestens ein Urethanacrylat, wobei das Urethanacrylat mindestens ein Urethanacrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe der idealisierten Formel I
 30

5



und/oder Mischungen dieser Urethane der Formel I sowie optional Mischungen der Isomere der vorgenannten Verbindungen mit R¹ und R² jeweils unabhängig ausgewählt aus H und Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen umfasst,

- 10 (iii) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multi-funktionellen Monomers, das kein Urethanacrylat und/oder kein Urethanalkylacrylat ist,
- (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei die Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt.

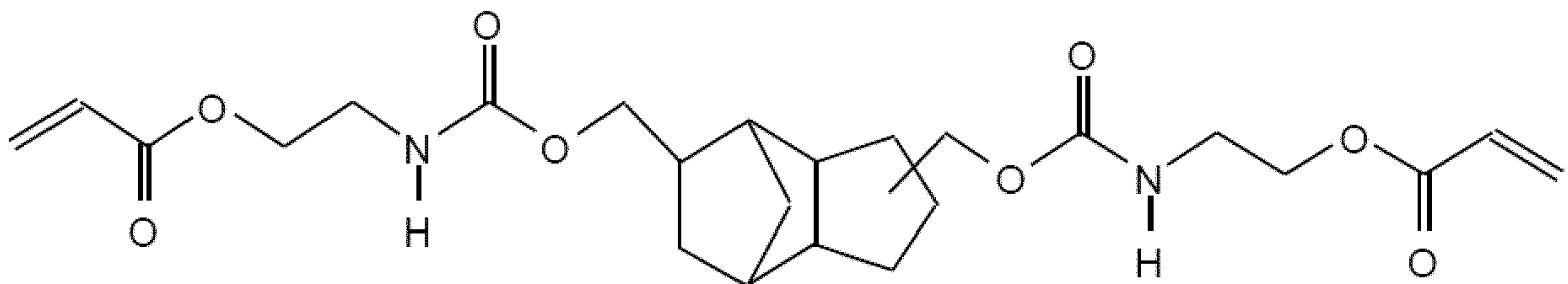
15

Gegenstand der Erfindung ist eine polymerisierbare Zusammensetzung, insbesondere eine photoinitiert bzw. photochemisch polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

- (i) 0 bis 90 Gew.-%, insbesondere 0 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 35 Gew.-%, mindestens einer anorganischen Füllstoffkomponente einer mittleren Partikelgröße d₅₀ von
- 20 0,5 µm bis 5 µm, vorzugsweise 0,7 bis 3,5 µm, insbesondere von 0,7 µm bis 3,0 µm, bevorzugt von 0,8 µm bis 2,5 µm, sowie optional mindestens ein amorphes Metalloxid einer Primärpartikelgröße von 2 bis 150 nm,
- (ii) 10 bis 85 Gew.-%, insbesondere 10 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 65 Gew.-%, mindestens eines Urethanacrylats umfassend mindestens ein Urethanacrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe der idealisierten Formel I, bevorzugt umfassend eine Mischung von
- 25 mindestens zwei verschiedenen Urethanacrylaten, insbesondere einer Mischung mindestens eines difunktionellen Urethanacrylates oder difunktionellen Urethanalkylacrylates mit bivalenter alicyclischer Gruppe umfassend ein Urethan der idealisierten Formel I, und/oder Mischungen der Urethane der Formel I sowie optional Mischungen von Isomeren der
- 30 Urethane der Formel I (s. auch Formel Ia), insbesondere Mischungen der 3,8- / 3,9- / 4,8- / 3,10- / 4,10-Isomere und/oder der cis- und trans-Isomere der vorgenannten Verbindungen, mit R¹ und R² jeweils unabhängig ausgewählt aus H und Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt ist eine Mischung von mindestens drei verschiedenen Urethanacrylaten und/oder Urethanalkylacrylaten, insbesondere umfassend di- bis deca-funktionelle Urethanacrylate,

- 5 (iii) 0,01 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens ein di-, tri-, tetra- oder multi-funktionelles Monomer, das kein Urethanacrylat oder Urethan(alkyl)acrylat, insbesondere kein Urethan(methyl)acrylat ist, und vorzugsweise ausgewählt ist aus einen di-, tri-, tetra- oder multifunktionellen Methacrylester von Polyethern, bevorzugt Dimethacrylattriethylenglycol, Dimethacrylattetraethylenglycol, 10 2,2-Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy-propoxy)phenyl]-propan und/oder Bis-(2'-oxa-3'-oxo-pentyl-4'-en)tetrahydrodicyclopentadien und Isomere davon,
- (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei insbesondere das mindestens eine Pigment sowohl Fluoreszenz- und Farbpigmente umfasst, wobei die 15 Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt.

Die Urethane der idealisierten Formel I werden unter der CAS-Nr. 94 5656-78-0 (2-Propenoic acid,1,1'-[(octahydro-4,7-methano-1H-indene-5,7'-diyl)bis(methyleneoxycarbonylamino-2,1-ethanediyl)]ester) geführt. Alternativ kann die Formel wie nachfolgend dargestellt 20 werden.



Ein difunktionelles Urethanacrylat ist vorzugsweise ausgewählt aus difunktionellen Urethanacrylaten mit bivalenter Alkylen-Gruppe umfassend vorzugsweise difunktionelle 25 Urethanalkylacrylate mit bivalenter Alkylen-Gruppe mit Alkyl 1 bis 10 C-Atome und Alkylen 3 bis 20 C-Atome.

Eine besonders bevorzugte Zusammensetzung umfasst

- 30 (i) 70 bis 85 Gew.-% einer anorganischen Füllstoffkomponente umfassend mindestens ein Silikat, Quarz, Feldspat, Metalloxid, Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid und/oder Zinkoxid, optional ein Glas, oder Mischungen von mindestens zwei der Komponenten mit einer mittleren Partikelgröße von 0,4 μm bis 10 μm , insbesondere von 0,4 μm bis 7,5 μm , sowie optional mindestens ein amorphes Metalloxid, insbesondere mit 0,05 bis kleiner 10 Gew.-%, bevorzugt kleiner 4 Gew.-%, besonders

- 5 bevorzugt von 0,05 bis 2 Gew.-%, weiter bevorzugt kleiner 1 Gew.-% amorphes Metalloxid in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung,
- (ii) 10 bis 30 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen Urethanacrylaten, wobei die Mischung mindestens ein difunktionelles Urethanacrylat und/oder Urethanalkylacrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe umfassend ein
- 10 Urethan der idealisierten Formel I und/oder Mischungen dieser Urethane der Formel I sowie optional Mischungen der Isomeren vorgenannten Verbindungen mit R^1 und R^2 jeweils unabhängig ausgewählt aus H und Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen umfasst,
- (iii) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multi-funktionellen Monomers, das kein Urethanacrylat und/oder kein Urethanalkylacrylat ist,
- 15 (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei die Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt.

Eine weitere besonders bevorzugte Zusammensetzung umfasst als

- 20 (i) anorganische Füllstoffkomponente mit Methacrylat-Gruppen funktionalisierte Füllstoffkomponenten ausgewählt aus Silikat, Quarz, Feldspat, Metalloxid, Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid und/oder Zinkoxid, optional ein Glas, oder Mischungen insbesondere einer mittleren Partikelgröße d_{50} von 0,5 μm bis 10 μm , vorzugsweise 0,7 bis 7,5 μm , insbesondere von 0,7 μm bis 5,5 μm , bevorzugt von 0,8 μm bis 5,5 μm , sowie
- 25 optional mindestens 0,05 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-% ein nicht-agglomeriertes amorphes Metalloxid, in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung, vorzugsweise einer Primärpartikelgröße von 2 bis 150 nm, insbesondere von 2 bis 100 nm, bevorzugt von 2 bis 45 nm, wobei das amorphe Metalloxid Siliciumdioxid, gefälltes Siliciumdioxid, pyrogene Kieselsäure, Zirkonoxid, Mischoxide oder
- 30 Mischungen dieser umfasst, insbesondere sind die Metalloxide silanisiert,
- (ii) eine Mischung von mindestens zwei verschiedenen Urethanacrylaten, insbesondere einer Mischung mindestens eines difunktionellen Urethanacrylates oder difunktionellen Urethanalkylacrylates mit bivalenter alicyclischer Gruppe umfassend ein Urethan der idealisierten Formel I und/oder Mischungen der Urethane der Formel I sowie optional
- 35 Mischungen von Isomeren der Urethane der Formel I (s. auch Formel Ia), insbesondere Mischungen der 3,8- / 3,9- / 4,8- / 3,10- / 4,10-Isomere und/oder der cis- und trans-Isomere der vorgenannten Verbindungen, mit R^1 und R^2 jeweils unabhängig ausgewählt aus H und Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt ist eine Mischung von mindestens drei verschiedenen

- 5 Urethanacrylaten und/oder Urethanalkylacrylaten, insbesondere umfassend di- bis deca-funktionelle Urethanacrylate, und
- (iii) mindestens ein di-, tri-, tetra- oder multi-funktionelles Monomer, das kein Urethanacrylat oder Urethan(alkyl)acrylat, insbesondere kein Urethan(methyl)acrylat, ist, ausgewählt aus multifunktionellen Methacrylestern von Polyethern, bevorzugt Dimethacrylattriethylenglycol,
- 10 Dimethacrylattetraethylenglycol, 2,2-Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy-propoxy)phenyl]-propan und/oder Bis-(2'-oxa-3'-oxo-pentyl-4'-en)tetrahydrodicyclopentadien und Isomere davon und Pentaerythritol-tetrapropoxyacrylat,
- (iv) mindestens einen Initiator, ein Initiatorsystem sowie optional mindestens einen Stabilisator und optional mindestens ein Pigment, wobei insbesondere das mindestens eine
- 15 Pigment Titandioxid umfasst.

Die Anteile der vorgenannten Komponenten können die vor- und nachstehend genannten Gehalte in der Gesamtzusammensetzung von 100 Gew.-% annehmen.

- In einer Ausführungsvariante ist es bevorzugt, wenn die polymerisierbare Zusammensetzung
- 20 photochemisch polymerisierbar ist. Alternativ ist es bevorzugt, wenn die polymerisierbare Zusammensetzung thermisch polymerisierbar ist. Besonders bevorzugt ist die Zusammensetzung sowohl photochemisch als auch thermisch polymerisierbar, insbesondere dual-polymerisierbar. Unter einer photochemisch polymerisierbaren Zusammensetzung wird eine mittels einer UV- und/oder Vis-Strahlenquelle polymerisierbare Zusammensetzung
- 25 verstanden, bevorzugt eine mittels einer Vis-Strahlenquelle mit Emissionsmaxima im Spektralbereich von 360 nm bis 530 nm, bevorzugt mit mindestens einem Maximum oder Maxima im Spektralbereich von 400 bis 500 nm, polymerisierbare Zusammensetzung. Besonders bevorzugt erfolgt die Bestrahlung der Zusammensetzung mittels gepulster UV- und/oder Vis-Strahlenquelle, insbesondere für größer gleich 50 Millisekunden, bevorzugt
- 30 größer gleich 10 Sekunden, insbesondere je Projektionsfläche der Strahlenquelle. Weiter bevorzugt ist eine Bestrahlung für größer gleich 15 Sekunden bis 5 Minuten, bevorzugt für 10 bis 30 Sekunden je Projektionsfläche der Strahlungsquelle. Als Strahlungsquelle sind grundsätzlich alle üblichen Strahlenquellen mit einer Emissionswellenlänge, vorzugsweise Emissionsmaxima, im Spektralbereich von 400 bis 480 nm und einer Intensität von größer
- 35 500 mW/cm² geeignet. Werden sehr dünne Schichten aufgetragen, wie im Multijet-Verfahren kann die gepulste Bestrahlung je Strahlenpuls kleiner 1 Sekunde betragen. Besonders bevorzugt ist eine Strahlungsquelle mit einem LED-Leuchtmittel.

- 5 Unter einer thermisch polymerisierbaren Zusammensetzung wird vorliegend eine Zusammensetzung verstanden, die bei größer gleich 60 bis 150 °C polymerisiert werden kann, vorzugsweise bei größer gleich 70 bis 150 °C, besonders bevorzugt von 90 bis 150 °C. Dabei ist es erfindungsgemäß weiter bevorzugt, wenn der Volumenschrumpf klein ist.
- 10 Gegenstand der Erfindung ist auch ein dentales Kompositmaterial erhältlich durch Polymerisation i) mit einer UV/Vis-Strahlenquelle, bevorzugt mit einer Vis-Strahlenquelle mit Emissionsmaxima im Spektralbereich von 380 nm bis 530 nm, bevorzugt mit mindestens einem Maximum oder Maxima im Spektralbereich von 400 bis 500 nm und optional ii) bei einem Druck von 50 bis 300 MPa und/oder erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 90 bis
- 15 150 °C, oder
- i) mit einer UV- und/oder Vis-Strahlenquelle, bevorzugt mit einer Vis-Strahlenquelle mit Emissionsmaxima im Spektralbereich von 380 nm bis 530 nm, bevorzugt mit mindestens einem Maximum oder Maxima im Spektralbereich von 400 bis 500 nm und/oder ii) bei einem Druck von 50 bis 300 MPa und/oder erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 90 bis 150 °C.
- 20 Als Gläser kommen vorzugsweise in Betracht: Aluminiumsilicatgläser oder Fluoraluminiumsilikatgläser, Fluoraluminiumsilikatgläser mit einem Gehalt an Bor, Bariumaluminiumsilikat, Strontiumsilikat, Strontiumborosilikat, Calciumsilikat, Calciumborosilikat, Natriumsilikatglas, Kaliumsilikatglas, Lithiumsilikat und/oder
- 25 Lithiumaluminiumsilikat sowie Mischungen von mindestens zwei der vorgenannten Gläser. Als amorphes Metalloxid oder als Mischung von amorphen Metalloxiden können amorphe sphärische Füller auf Oxid- oder Mischoxidbasis, wie amorphes SiO₂, ZrO₂ oder auch Mischoxide von SiO₂ und ZrO₂, eingesetzt werden. Alternativ können Mischoxide von Zirkondioxid und Siliciumdioxid, Zirkondioxid oder Zinkoxid als auch kristalline Silikate als
- 30 Füllstoffkomponente in der Zusammensetzung eingesetzt werden.
- Gegenstand der Erfindung ist auch eine Zusammensetzung, die umfasst eine Füllstoffkomponente ausgewählt aus mit Methacrylat-Gruppen funktionalisierten Füllstoffkomponenten, die insbesondere ausgewählt sind aus Silikat, wie Quarz und/oder
- 35 Feldspat, Metalloxid, Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid und/oder Zinkoxid, optional ein Glas, oder Mischungen der Komponenten,
- a) einer mittleren Partikelgröße d₅₀ von 1,8 µm mit plus/minus 0,25 µm und bevorzugt d₉₉ kleiner gleich 20 µm, insbesondere d₉₉ kleiner gleich 10 µm, oder

- 5 b) einer Mischung der vorgenannten Komponenten unterschiedlicher Fraktionen mit mittleren Partikelgrößen mit i) d_{50} von 2 bis 8 μm optional mit plus/minus 0,5 μm , insbesondere mit 4 bis 6 μm optional mit plus/minus 0,25 μm , ii) d_{50} von 1,0 bis 2,0 μm optional mit plus/minus 0,25 μm , insbesondere mit 1,2 bis 2,0 μm optional mit plus/minus 0,5 μm , bevorzugt mit 1,5 μm optional mit plus/minus 0,15 μm , und iii) d_{50} von 0,5 μm bis 1,2 μm optional mit plus/minus 0,15 μm , 0,7 bis 0,9 μm optional mit plus/minus 0,5 μm , wobei die Fraktionen von i) zu ii) zu iii) im Verhältnis von 1 bis 4 : 1 : 4 bis 8, insbesondere von 2 bis 3 : 1 : 6 bis 7 vorliegen. Besonders bevorzugt ist i) d_{50} von 5 μm optional mit plus/minus 0,5 μm , ii) d_{50} von 1,8 μm optional mit plus/minus 0,25 μm und iii) d_{50} von 0,85 μm optional plus/minus 0,15 μm , wobei die Fraktionen von i) zu ii) zu iii) im Verhältnis von 1 bis 4 : 1 : 4 bis 8, insbesondere von 2 bis 3 : 1 : 6 bis 7 vorliegen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist die Füllstoffkomponente ausgewählt aus mit Methacrylat-Gruppen funktionalisierten Füllstoffkomponenten, die insbesondere ausgewählt sind ausgewählt aus Silikat, wie Quarz und/oder Feldspat; Metalloxid, Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid und/oder Zinkoxid, optional ein Glas, oder Mischungen der Komponenten, einer mittleren Partikelgröße d_{50} von 0,7 bis 2,0 μm , insbesondere 1,2 bis 2,0 μm , vorzugsweise mit einer mittleren Partikelgröße von 1,35 bis 1,95 μm , insbesondere mit d_{50} von 1,8 μm optional plus/minus 0,15 μm , und vorzugsweise mit d_{99} kleiner gleich 10 μm . Besonders bevorzugt ist die mindestens eine Füllstoffkomponente ausgewählt aus mit Methacrylat-Gruppen funktionalisierten Füllstoffkomponenten, die insbesondere ausgewählt sind aus Silikat, wie Quarz und/oder Feldspat; Metalloxid, Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid und/oder Zinkoxid, optional ein Glas, oder Mischungen der Komponenten einer mittleren Partikelgröße von d_{50} von etwa 0,85 μm optional plus/minus 0,1 μm , insbesondere plus/minus 0,05 μm , bevorzugt plus/minus 0,03 μm , und vorzugsweise mit d_{99} kleiner gleich 10 μm . Eine besonders bevorzugte Partikelgrößenverteilung kann im Bereich liegen von d_{10} mit größer gleich 0,2 μm bis d_{99} kleiner gleich 20 μm , bevorzugt kleiner gleich 7,5 μm , vorzugsweise mit d_{10} größer gleich 0,4 μm bis d_{99} kleiner 7,5 μm und einem mittleren Durchmesser d_{50} von 0,7 bis 7,5 μm .

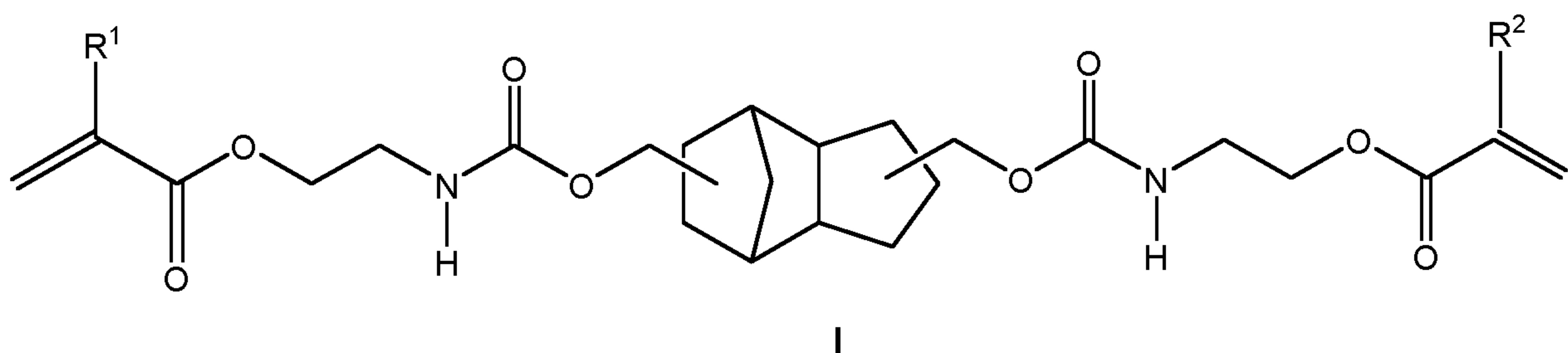
- 35 Nach einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Zusammensetzung (i) zu 70 bis 85 Gew.-% oder 5 bis 35 Gew.-% mindestens eine anorganische Füllstoffkomponente ausgewählt aus mit Methacrylat-Gruppen funktionalisierten Füllstoffkomponenten, die insbesondere ausgewählt sind aus Silikat, wie Quarz und/oder Feldspat; Metalloxid,

5 Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid und/oder Zinkoxid, optional ein Glas, oder
 Mischungen der Komponenten mit einer mittleren Partikelgröße d_{50} von 0,7 bis 2,0 μm von
 größer gleich 50 bis 80 Gew.-% in Bezug auf die Zusammensetzung mit einer
 Gesamtzusammensetzung von 100 Gew.-% vorliegt, insbesondere von größer gleich 55 bis
 76 Gew.-%, bevorzugt größer gleich 60 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt größer gleich
 10 60 bis 71 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung von 100 Gew.-%.

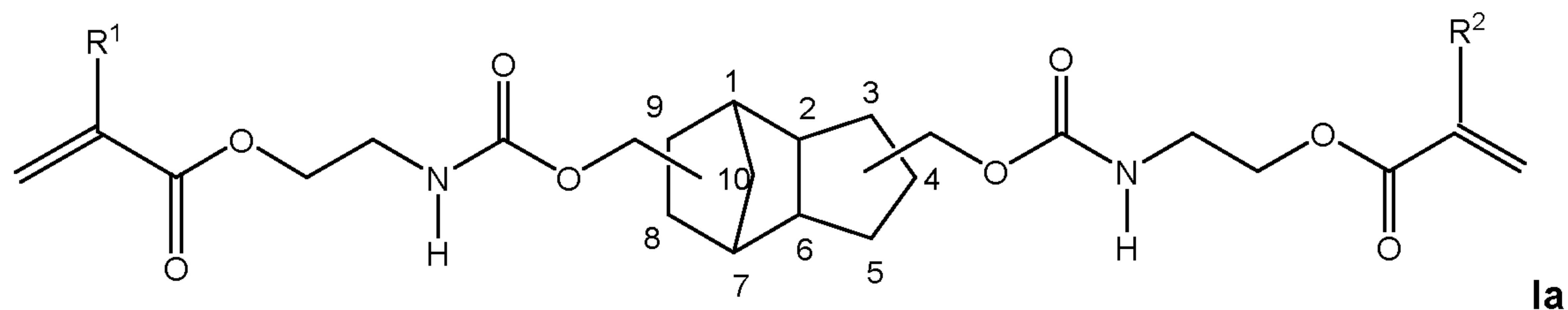
Weiter jeweils bevorzugt in Kombination mit einem amorphen Siliziumdioxid mit 4 bis 7,5
 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung. Das amorphe Metalloxid ist vorzugsweise ein
 nicht-agglomeriertes amorphes Metalloxid einer Primärpartikelgröße von 2 bis 150 nm,
 15 insbesondere von 2 bis 100 nm, bevorzugt von 2 bis 45 nm, wobei das amorphe Metalloxid
 Siliciumdioxid, gefälltes Siliciumdioxid, pyrogene Kieselsäure, Zirkonoxid, Mischoxide oder
 Mischungen dieser umfasst, insbesondere sind die Metalloxide silanisiert.

In einer bevorzugten Alternative kann die Zusammensetzung zusätzlich zur anorganischen
 20 Füllstoffkomponente einen Gehalt an einem polymeren, partikulären Füllstoff umfassen. Der
 Gesamtgehalt eines solchen polymeren, partikulären Füllstoffes kann 0,01 bis 15 Gew.-%,
 bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung
 von 100 Gew.-% betragen. Die Partikelgrößen des polymeren Füllstoffs liegen vorzugsweise
 im Bereich von 10 bis 200 Mikrometer, insbesondere von 30 bis 90 Mikrometer, besonders
 25 bevorzugt 20 bis 50 Mikrometer.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsvariante umfasst die Zusammensetzung als
 Komponente (ii) eine Mischung von mindestens drei verschiedenen Urethanacrylaten
 und/oder Urethanalkylacrylaten, insbesondere von di- bis deca-funktionellen
 30 Urethanacrylaten und/oder entsprechenden Urethanalkylacrylaten, vorzugsweise von 15 bis
 19 Gew.-% mindestens eines difunktionellen Urethanacrylats und/oder Urethanalkylacrylats
 umfassend ein Urethan der idealisierten Formel I



- 5 und/oder Mischung dieser Urethane der Formel I sowie der Isomere, insbesondere Mischungen



- der 3,8- / 3,9- / 4,8- / 3,10- / 4,10-Isomere der Formel Ia und/oder der cis- und trans-Isomere
 10 der vorgenannten Verbindungen, mit R¹ und R² jeweils unabhängig ausgewählt aus H und Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, und zu 5 bis 6 Gew.-% eines difunktionellen Urethanacrylats mit bivalenter Alkylen-Gruppe und/oder difunktionellen Urethanalkylacrylats mit bivalenter Alkylen-Gruppe mit Alkyl 1 bis 10 C-Atome und Alkylen 3 bis 20 C-Atome, und optional 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines hexafunktionellen Urethanacrylats und/oder
 15 hexafunktionellen Urethanmethacrylats bzw. dendritischen Urethanmethacrylats, und
 (iii) mindestens ein di-, tri-, tetra- oder multi-funktionelles Monomer, das kein Urethanacrylat und kein Urethanalkylacrylat ist, insbesondere mindestens einen di-, tri-, tetra- oder multifunktionellen Methacrylester von Polyethern, bevorzugt Dimethacrylattriethylenglycol, Dimethacrylattetraethylenglycol, 2,2-Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy-propoxy)phenyl]-
 20 propan, Pentaerythritol-tetrapropoxyacrylat und/oder Bis-(2'-oxa-3'-oxo-pentyl-4'-en)tetrahydro-dicyclopentadien und Isomere davon, und
 (iv) mindestens einen Initiator oder ein Initiatorsystem, bevorzugt a) mindestens einen Photoinitiator für den UV und/oder Vis-Bereich oder ein Photoinitiatorsystem für den UV und/oder Vis-Bereich und optional mindestens ein Stabilisator, und/oder b) mindestens ein
 25 thermischer Initiator oder ein thermisches Initiatorsystem sowie c) optional mindestens ein Stabilisator und iv) optional mindestens ein Pigment. Vorzugsweise entsprechend den vorstehend genannten Gehalten in der Gesamtzusammensetzung.

- Die di- bis deca-funktionellen Urethanacrylate oder di- bis deca-funktionellen Urethanalkyl-
 30 acrylate werden als Monomere eingesetzt und umfassen keine Peroxy-Gruppen.

- Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsvariante umfasst die Zusammensetzung (ii)
 5 bis 99,98 Gew.-%, insbesondere 5 bis 85 Gew.-%, einer Mischung von mindestens drei verschiedenen Urethanacrylaten und/oder Urethanalkylacrylaten, vorzugsweise von
 35 mindestens drei verschiedenen Urethanen, wobei die Mischung mindestens ein

5 difunktionelles Urethanacrylat und/oder Urethanalkylacrylat umfassend ein Urethan der idealisierten Formel I, siehe auch Formel Ia, und/oder Mischungen dieser Urethane der Formel I sowie optional Mischungen der 3,8- / 3,9- / 4,8- / 3,10- / 4,10-Isomere und/oder der cis- und trans-Isomere der vorgenannten Verbindungen, mit R¹ und R² jeweils unabhängig ausgewählt aus H und Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt H oder Methyl, und ein
 10 difunktionelles Urethanacrylat mit bivalenter Alkylen-Gruppe und/oder Urethanalkylacrylat mit bivalenter Alkylen-Gruppe mit Alkyl von 1 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise mit Alkyl gleich Methyl, und Alkylen mit 3 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise von drei verschiedenen Urethan(alkyl)acrylaten, sowie optional mindestens ein mindestens tetra-funktionelles dendritisches Urethan(alkyl)acrylat, vorzugsweise mindestens ein hexafunktionelles
 15 dendritisches Urethan(alkyl)acrylat, insbesondere Urethan(meth)acrylat umfasst.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsvariante umfasst die Zusammensetzung (ii) 5 bis 99,98 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen Urethanen ausgewählt aus einer Mischung umfassend mindestens ein difunktionelles Urethanacrylat und/oder Urethanalkylacrylat umfassend ein Urethan der idealisierten Formel I und/oder
 20 Mischungen dieser Urethane der Formel I sowie optional Mischungen der 3,8- / 3,9- / 4,8- / 3,10- / 4,10-Isomere und/oder der cis- und trans-Isomere der vorgenannten Verbindungen, mit R¹ und R² jeweils unabhängig ausgewählt aus H und Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, wie Bis-(2',7'-dioxo-3',8'-dioxo-4'-aza-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien, Bis-(2',7'-dioxo-3',8'-
 25 dioxo-4'-aza-9'-methyl-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien, und optional mindestens ein difunktionelles Urethanacrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe und/oder Urethan(meth)acrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe, das ausgewählt ist aus Bis-(4',7'-dioxo-3',8'-dioxo-2'-aza-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien, Bis-(4',7'-dioxo-3',8'-dioxo-2'-aza-9'-methyl-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien und/oder Mischungen dieser sowie
 30 optional Mischungen der 3,8- / 3,9- / 4,8- / 3,10- / 4,10-Isomere und/oder der cis- und trans-Isomere der vorgenannten Verbindungen, und mindestens ein weiteres difunktionelles Urethan(meth)acrylat, insbesondere mindestens ein difunktionelles Urethanacrylat mit bivalenter Alkylen-Gruppe und/oder Urethanmethacrylat mit bivalenter Alkylen-Gruppe, sowie optional mindestens ein mindestens tetrafunktionelles
 35 dendritisches Urethanacrylat und/oder entsprechendes Urethanmethacrylat, vorzugsweise mindestens ein hexafunktionelles dendritisches Urethanacrylat und/oder Urethanmethacrylat. Besonders bevorzugt sind mindestens drei verschiedenen Urethan(meth)-acrylate ausgewählt aus Urethanacrylaten und Urethanmethacrylaten (in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung von 100 Gew.-%).

5 Die Bezeichnung (Alkyl)acrylat oder (Meth)acrylat oder Urethan(alkyl)acrylat mit (alkyl) in Klammern oder Urethan(meth)acrylat mit (meth) in Klammern bedeutet, dass die Bezeichnung Acrylate oder Urethanacrylate mit und ohne Alkylgruppen oder Methylgruppe umfassen kann. Die Alkyl-Gruppen umfassen vorzugsweise 1 bis 10 C-Atome, bevorzugt 1 bis 2 C-Atome in den genannten Urethanalkylacrylaten. Die Alkyl-Gruppen umfassen
 10 vorzugsweise 1 bis 10 C-Atome, bevorzugt 1 bis 2 C-Atome in den genannten (Alkyl)acrylaten.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsvariante umfasst die Zusammensetzung (ii) 5 bis 99,98 Gew.-%, insbesondere 61 bis 99,98 Gew.-%, alternativ 5 bis kleiner 10 Gew.-%,
 15 jeweils einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen Urethan(alkyl)-acrylaten, vorzugsweise von mindestens drei verschiedenen Urethan(meth)acrylaten, umfassend mindestens ein difunktionelles Urethanacrylat und/oder ein difunktionelles Urethanmethacrylat der allgemeinen Formel I und mindestens ein difunktionelles Urethanacrylat und/oder ein difunktionelles Urethanmethacrylat mit bivalenter Alkylen-
 20 Gruppe sowie optional mindestens ein mindestens tetrafunktionelles dendritisches Urethanacrylat und/oder tetrafunktionelles dendritisches Urethanmethacrylat, vorzugsweise mindestens ein hexafunktionelles dendritisches Urethanacrylat und/oder Urethanmethacrylat, wobei die Komponenten (i) 0 Gew.-% bis 38,98 Gew.-%, alternativ 94,98 Gew.-% bis 89,98 Gew.-%, (iii) 0,01 bis 10 Gew.-% und (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% entsprechend der Offenbarung
 25 angepasst sind und die Gesamtzusammensetzung 100 Gew.-% beträgt.

Erfindungsgemäß ist das Urethanacrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe ausgewählt aus Urethanen der idealisierten Formel I und/oder Mischungen dieser Urethane der Formel I sowie optional Mischungen der 3,8- / 3,9- / 4,8- / 3,10- / 4,10-Isomere und/oder der cis- und
 30 trans-Isomere der vorgenannten Verbindungen, mit R^1 und R^2 jeweils unabhängig ausgewählt aus H und Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen umfasst, wie vorzugsweise Bis-(2',7'-dioxo-3', 8'-dioxo-4'-aza-decyl-9'-en)tetrahydro-dicyclopentadien, Bis-(2',7'-dioxo-3',8'-dioxo-4'-aza-9'-methyl-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclo-pentadien, besonders bevorzugt Bis-(2',7'-dioxo-3', 8'-dioxo-4'-aza-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien. Erhältlich ist das Urethan
 35 der Formel I durch eine Umsetzung des entsprechenden zweifach mit Hydroxymethylen-Gruppen substituierten Tetrahydrodicyclopentadiens mit dem entsprechenden Isocyanat eines Acrylatderivates, wie 2-Isocyanatoethylmethacrylat.

- 5 Das difunktionelle Urethanacrylat, Urethan(alkyl)acrylat, Urethan(alkyl)acrylat mit bivalenter Alkylen-Gruppe oder Urethan(meth)acrylat mit bivalenter Alkylen-Gruppe ist vorzugsweise ausgewählt aus linearen oder verzweigten mit einer bivalenten Alkylen-Gruppe funktionalisierten Urethandimethacrylaten, Urethandimethacrylat funktionalisierten Polyethern mit Alkylen-Gruppe(n), wie Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-alkylen, 10 Bis(methacryl-oxy-2-ethoxycarbonylamino) substituierte Polyalkylenether, vorzugsweise 1,6-Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexan, UDMA mit alternativer Bezeichnung HEMA-TDMI. Bevorzugt ist ein Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-alkylen, wobei Alkylen lineare oder verzweigte C3 bis C20 umfasst, vorzugsweise C3 bis C6, wie besonders bevorzugt ein mit Methyl-Gruppen substituiertes Alkylen, wie HEMA-TMDI.
- 15 Das bivalente Alkylen umfasst vorzugsweise 2,2,4-Trimethylhexamethylen und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen.

Das mindestens tetra-funktionelle dendritische Urethanmethacrylat umfasst tetra- bis deca-funktionelle dendritische Urethanmethacrylate.

20

- Vorzugsweise umfasst die Zusammensetzung als Komponente (i) zu 5 bis 65 Gew.-%, insbesondere 40 bis 70 Gew.-% alternativ 5 bis kleiner 10 Gew.-% Bis-(2',7'-dioxo-3', 8'-dioxo-4'-aza-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien, Bis-(2',7'-dioxo-3',8'-dioxo-4'-aza-9'-methyl-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien, und/oder Mischungen dieser sowie optional 25 Mischungen der 3,8- / 3,9- / 4,8- / 3,10- / 4,10-Isomere und/oder der cis- und trans-Isomere der vorgenannten Verbindungen, und 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 6 Gew.-% UDMA (1,6-Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexan), bzw. HEMA-TDMI und optional 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-% mindestens eines tetra- bis deca-funktionellen dendritischen Urethanmethacrylats 30 bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

- Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die Zusammensetzung als Komponente (iii) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multifunktionellen Monomers, das kein Urethan(alkyl)acrylat ist und ausgewählt ist aus Di-Methacrylestern von Polyethern, Bis-(2'-oxa-3'-oxo-pentyl-4'-en)tetrahydrodicyclopentadien und Isomeren davon und tri-, tetra- oder multifunktionellen Methacrylestern von Polyethern.
- 35

Bevorzugt beträgt der Gehalt an Komponenten (iii) 0,15 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 2 Gew.-%, wobei die Komponente (iii)

- 5 ausgewählt ist aus Di-Methacrylester von Polyethern, wie vorzugsweise Dimethacrylat-Polyethylenglycol, Dimethacrylat-Polypropylenglycol. Besonders bevorzugt sind Dimethacrylat-triethylenglycol (TEGDMA), Diethylenglycoldimethacrylat (DEGMA) und Dimethacrylat-tetraethylenglycol (TEDMA).
- 10 Der Zusammensetzung kann Wasser als Stabilisator zugesetzt werden, um die Konsistenz und das Fließverhalten für die prozesstechnische Verarbeitbarkeit zu verbessern. Der Zusammensetzung werden vorzugsweise Stabilisatoren zugesetzt, um eine vorzeitige Polymerisation zu unterbinden und dem Material eine gewisse Lagerfähigkeit zu verleihen. Als bevorzugte Stabilisatoren umfasst die Zusammensetzung in der Komponente (iv)
- 15 mindestens einen Stabilisator ausgewählt aus Wasser, mindestens ein Benzophenon-Derivat, vorzugsweise Alkoxy substituiertes Benzophenon und/oder Phenol-Derivat, wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,6-Bis(1,1-dimethyl)-4-methylphenol, oder eine Mischung der drei Stabilisatoren. Bevorzugt liegen die Stabilisatoren zu 0,01 bis 10 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung vor, besonders bevorzugt von 0,7 bis 10 Gew.-%, insbesondere
- 20 von 0,5 bis 2 Gew.-%. Des Weiteren ist es bevorzugt, wenn die Zusammensetzung 0,01 bis 2 Gew.-% Wasser als Stabilisator, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-% Wasser, enthält.

Zur optimalen Einstellung der Farbe und der Ästhetik der polymerisierten Zusammensetzung kann mindestens ein Pigment umfassend mindestens ein Fluoreszenzpigment und optional

25 mindestens ein organisches Farbpigment und/oder mindestens ein anorganisches Farbpigment, wie Titandioxid, insbesondere nicht fluoreszierende Farbpigmente, zugesetzt werden. Das mindestens eine Fluoreszenzpigment ist vorzugsweise ein organisches Fluoreszenzpigment, insbesondere ein nicht polymerisierbares organisches Fluoreszenzpigment ggf. umfassend Arylcarbonsäureester, Arylcarbonsäuren, Cumarin,

30 Rhodamin, Naphtanlinimid oder ein Derivat der jeweiligen Substanz. Anorganische Fluoreszenzpigmente können umfassen $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$, $(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{BaMgF}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Y}(1.995)\text{Ce}(0.005)\text{SiO}_5$.

Als Pigmente, insbesondere Farbpigmente, kann die Zusammensetzung umfassen

35 organische Pigmente sowie anorganische Pigmente, insbesondere umfassend Diethyl-2,5-dihydroxyterephthalat, N,N'-Bis(3,5-xylyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarbimid), Kupfer-Phthalocyanin, Titanat-Pigment, insbesondere Chromantimontitanat (Rutilstruktur), Spinellschwarz, insbesondere Pigmente basierend auf Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), wobei Eisen (Fe) teilweise durch Chrom und Kupfer oder Nickel und Chrom oder Mangan

- 5 substituiert ist, Zinkeisenchromspinell, Braunspinell, $((\text{Zn},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4)$ Cobaltzinkaluminatblauspinell und/oder Titanoxid. Die Pigmente umfassend Fluoreszenz- und Farbpigmente liegen vorzugsweise zu 0,01 bis 10 Gew.-% in der Gesamtzusammensetzung vor, besonders bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 1 Gew.-%.
- 10 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Zusammensetzung umfassen:
(iv) 0,01 bis 2 Gew.-% Photoinitiator für den UV und/oder Vis-Bereich oder ein Photoinitiatorsystem für den UV und/oder Vis-Bereich, und 0,01 bis 2 Gew.-% Stabilisator.
- 15 Ebenso Gegenstand der Erfindung ist eine polymerisierte Zusammensetzung erhältlich durch Polymerisation der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, insbesondere Polymerisation mittels UV- und/oder Vis-Strahlung, bevorzugt mittels Vis-Strahlung, besonders bevorzugt mittels einer Strahlenquelle, die Emissionsmaxima im Spektralbereich von 400 nm bis 530 nm aufweist.
- 20 Entsprechend einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist Gegenstand der Erfindung eine polymerisierte Zusammensetzung umfassend 0 bis 90 Gew.-% mindestens einer anorganischen Füllstoffkomponente einer mittleren Partikelgröße d_{50} im Bereich von 0,2 μm bis 10 μm , bevorzugt von 0,5 bis 3,5 μm , und vorzugsweise d_{99} kleiner gleich 20 μm , bevorzugt kleiner 7,5 μm sowie optional mindestens ein amorphes, silanisiertes Metalloxid,
- 25 insbesondere gefälltes Siliciumdioxid und/oder pyrogene Kieselsäure einer Primärpartikelgröße von 2 bis 150 nm, vorzugsweise von 2 bis 100 nm, besonders bevorzugt von 2 bis 45 nm, 5,01 bis 99,98 Gew.-% mindestens eines Polymers, insbesondere Co-Polymers basierend auf einer polymerisierten Mischung umfassend mindestens ein Bis-Urethan der Formel I und mindestens ein di-Urethan(meth)acrylat mit bivalenter Alkylen-
- 30 Gruppe, mindestens ein tetra- bis deca-funktionelles dendritisches Urethanmethacrylat, und mindestens einen di-, tri-, tetra- oder multifunktioneller Methacrylester von Polyethern, bevorzugt Dimethacrylattriethylenglycol, und 0,01 bis 25 Gew.-% mindestens eines Pigmentes, insbesondere mindestens eines Fluoreszenzpigmentes und mindestens eines organischen Farbpigments und/oder mindestens eines anorganischen Farbpigments, wobei
- 35 die Farbpigmente vorzugsweise nicht fluoreszieren, wobei die Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt.

Ferner kann die polymerisierte Zusammensetzung verwendet werden zur Herstellung von technischen Bauteilen, die insbesondere hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt sind,

- 5 wie Kunststoffschablonen, Nägeln, Schrauben sowie weiteren dem Fachmann geläufigen Bauteilen etc..

Als erfindungsgemäße Urethan(meth)acrylate kommen gleichfalls vorzugsweise die folgenden in Betracht: (ii) mindestens ein Urethan(meth)acrylat, insbesondere ein
10 Urethandimethacrylat, bevorzugt ein Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-alkylen, Diurethanacrylat Oligomere, Alkyl-funktionelle Urethandimethacrylat Oligomere, Aromatisch-funktionalisierte Urethandimeth-acrylat Oligomere, aliphatische ungesättigte Urethanacrylate, Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino) substituierte Polyether, aromatische Urethan-
15 diacrylat Oligomere, aliphatische Urethandiacrylat Oligomere, aliphatische Urethandiacrylate, hexafunktionelle aliphatische Urethanharze, aliphatisches Urethantriacylat, aliphatisches Urethanacrylat Oligomer, ungesättigte aliphatische Urethanacrylate. Bevorzugt sind difunktionelle und mehrfachfunktionelle Urethan(meth)acrylate, wie insbesondere Urethandi(meth)acrylate, besonders bevorzugt ist das mindestens eine (iii)
20 Urethandimethacrylat ausgewählt aus linearen oder verzweigten Alkyl-funktionalisierten Urethandimethacrylaten, Urethandimethacrylat funktionalisierten Polyethern, insbesondere Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-alkylen, Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonyl-
amino) substituierte Polyether, vorzugsweise 1,6-Bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexane. Geeignete Urethan(meth)-acrylate sind unter den folgenden Markennamen erhältlich: Ebecryl 230 (aliphatisches Urethandiacrylat), Actilane 9290,
25 Craynor 9200 (Di-Urethanacrylat Oligomer), Ebecryl 210 (aromatisches Urethandiacrylat Oligomere), Ebecryl 270 (aliphatisches Urethandiacrylat Oligomer), Actilane 165, Actilane 250, Genomer 1122 (monofunktionelles Urethan-acrylat), Photomer 6210 (Cas No. 52404-33-8, aliphatisches Urethan-diacrylat), Photomer 6623 (hexafunktionelles aliphatisches Uretharz), Photomer 6891 (aliphatisches Urethantriacylat), UDMA, Roskydal LS 2258
30 (Aliphatisches Urethan-acrylat Oligomer), Roskydal XP 2513 (ungesättigtes aliphatisches Urethanacrylat). Die Urethan(meth)acrylate könne vorzugsweise ausgewählt sein aus den vorgenannten Urethan(meth)acrylaten oder aus Mischung von mindestens zwei verschiedenen, vorzugsweise mindestens drei verschiedenen vorgenannten Urethan(meth)acrylaten.

35

Das mindestens eine di-, tri-, tetra- oder multi-funktionelle Monomer, das kein Urethan(alkyl)acrylat, insbesondere kein Urethan(meth)acrylat ist, ist vorzugsweise ausgewählt aus mindestens einem der folgenden Monomere, insbesondere einer Mischung von Monomeren umfassend Bis-(2'-oxa-3'-oxo-pentyl-4'-en)tetrahydrodicyclopentadien und

- 5 Isomere davon, 1,4-Butandiol-dimethacrylat (1,4-BDMA) oder Pentaerythritol-tetraacrylat, Bis-GMA-Monomer (Bisphenyl-A-Glycidyl-Methacrylat), Triethylen-glycoldimethacrylat (TEGDMA) und Diethylenglycoldimethacrylat (DEGMA), Tetraethylen-glykoldi(meth)acrylat, Decandioldi(meth)acrylat, Dodecandioldi(meth)acrylat, Hexyldecan-dioldi(meth)acrylat, Trimethylol-propantri(meth)acrylat, Pentaerythritoltetra(meth)-acrylat sowie Butandioldi-
 10 (meth)acrylat, Ethylenglycol-di(meth)acrylat, Polyethylenglycol-di(meth)acrylat, ethoxylierte/propoxylierte Bisphenol-A-di(meth)acrylate, eine Mischung enthaltend mindestens eines dieser (Meth-)-acrylate und/oder Co-Polymere umfassend eines oder mindestens zwei der vorgenannten Monomere.
- 15 Typische difunktionelle Monomere, auch als Vernetzer bzw. Mehrfachvernetzer bezeichnet, sind Tri- oder Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, BDMA, 1,4-Butandioldimethacrylat (1,4-BDMA), Bis-GMA-Monomer (Bisphenyl-A-Glycidyl-Methacrylat, ein Additionsprodukt aus Methacrylsäure und Bisphenol-A-diglycidyl-ether), Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Decandioldi(meth)acrylat, Dodecandioldi(meth)acrylat, Hexyldecandioldi-
 20 (meth)acrylat, sowie Butandioldi(meth)acrylat, Ethylenglycol-di(meth)acrylat, Polyethylenglycol-di(meth)acrylate, ethoxylierte/propoxylierte Bisphenol-A-di(meth)acrylate. Die folgenden difunktionellen Monomere können auch als Verdünnungsmittel (dünnflüssige Acrylate) zugesetzt werden: Tri- und tetra-funktionelle Monomere bzw. Mehrfachvernetzer umfassend Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Tris(2-Hydroxyethyl)-isocyanuratriacrylat,
 25 Pentaerythritoltetraacrylat.

Zusätzlich zu dem di-, tri- oder multi-funktionellen Monomer oder Monomeren kann mindestens eines der folgenden Monomere in der Zusammensetzung zugegen sein umfassend mindestens ein Monomer, insbesondere eine Mischung von Monomeren von
 30 Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Polypropylen-glykol-mono-methacrylat, Tetrahydrofuryl-methacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Isodecylacrylat, Tetrahydrofurylacrylat, Hydroxyethylacrylat,
 35 Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Benzyl-, Furfuryl- oder Phenyl(meth)acrylat, eine Mischung enthaltend mindestens eines dieser (Meth)acrylate und/oder Co-Polymere umfassend eines oder mindestens zwei der vorgenannten Monomere.

5 Ferner ist Gegenstand der Erfindung eine Zusammensetzung, die vorzugsweise zusätzlich mindestens einen oder mehrere Stoff(e) aus den Gruppen der Füllstoffe, Pigmente, Stabilisatoren, Regler, antimikrobiellen Additive, UV-Absorber, Thixotropiermittel, Katalysatoren und Vernetzer enthält. Solche Additive werden - wie auch Pigmente, Stabilisatoren und Regler - in eher geringen Mengen eingesetzt, z. B. insgesamt zu 0,01 bis
10 3,0, besonders 0,01 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung. Geeignete Stabilisatoren sind z. B. Hydrochinonmonomethylether oder 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT).

Als Komponente (iv) enthält die Zusammensetzung vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% mindestens eines
15 Initiators oder Initiatorsystems, bevorzugt i) mindestens einen Photoinitiator für den UV und/oder Vis-Bereich oder ein Photoinitiatorsystem für den UV und/oder Vis-Bereich und optional mindestens einen Stabilisator, und optional weitere übliche Additive, optional Pigment(e) oder Farbstoff(e).

20

Besonders bevorzugte Photoinitiatoren umfassen alpha-Hydroxyphenylketon, Benzildimethylketal oder 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Phenyl-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester, und Gemische von mindestens zwei der Photoinitiatoren, Bisacylphosphinoxide (BAPO). Oder
25 auch Campherchinon mit Aminen ausgewählt aus N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin und p-Dimethylaminbenzoesäurediethylester.

Typische Stabilisatoren umfassen 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT) oder Hydrochinonmonomethylether (MEHQ), 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, HALS
30 (Hindered Amine Light Stabilizers), Benzotriazol ultraviolet absorbers (UVAs) und Hydroxy Phenyl Triazines (HPT). Besonders geeignete Stabilisatoren sind z. B. Hydrochinonmonomethylether oder 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT).

Als Initiatoren, insbesondere thermische Initiatoren oder Initiatorsysteme, eignen sich Peroxide, Hydroxyperoxide, optional Azoverbindungen, oder Mischungen umfassend diese.
35 Geeignete thermische Initiatoren können als Radikalstarter im Temperaturbereich von 70 bis 150 °C, bevorzugt von 90 bis 150 °C, eingesetzt werden. Bevorzugte thermische Initiatoren umfassen mindestens einen Initiator ausgewählt aus: Dilauroylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert-Butyl-peroxy-2-ethylhexanoat, Dibenzoylperoxid, Dicumylperoxid, Dicumylhydroperoxid, 2,2'-Azobis-iso-butyronitril, Benzylbarbitursäure-Derivat, besonders bevorzugt tert-Butyl-

- 5 peroxy-2-ethylhexanoat, Dibenzoylperoxid, Dicumylperoxid, Dicumylhydroperoxid, Azobis-iso-butyronitril, Benzylbarbitursäure-Derivat, wie Phenylbenzylbarbitursäure, Cyclohexylbenzylbarbitursäure.

Die folgenden Initiatoren und/oder Initiatorsysteme für die Auto- oder Kaltpolymerisation
10 umfassen a) mindestens einen Initiator insbesondere mindestens ein Peroxid und/oder Azoverbindung, insbesondere LPO: Dilauroylperoxid, BPO: Dibenzoylperoxid, t-BPEH: tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, AIBN: 2,2'-Azobis-(isobutyronitril), DTBP: Di-tert.-butylperoxid, und optional b) mindestens einen Aktivator, insbesondere mindestens ein aromatisches Amin, wie N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin und/oder p-
15 Dibenzylaminobenzoessäurediethylester oder c) mindestens ein Initiatorsystem ausgewählt aus Redoxsystemen, insbesondere eine Kombination ausgewählt aus Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid und Campherchinon mit Aminen ausgewählt aus N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin und p-Dimethylaminobenzoessäurediethylester. Alternativ kann das Initiatorsystem ein Redoxsystem sein, das ein Peroxid, und ein Reduktionsmittel
20 umfasst, das ausgewählt ist aus Ascorbinsäure, Ascorbinsäurederivat, Barbitursäure oder ein Barbitursäurederivat, Sulfinsäure, Sulfinsäurederivat, besonders bevorzugt ist ein Redoxsystem umfassend (i) Barbitursäure oder Thiobarbitursäure oder ein Barbitursäure- oder Thiobarbitursäurederivat und (ii) mindestens ein Kupfersalz oder Kupferkomplex und (iii) mindestens eine Verbindung mit einem ionischen Halogenatom, besonders bevorzugt ist
25 ein Redoxsystem umfassend 1-Benzyl-5-Phenylbarbitursäure, Kupferacetylacetonat und Benzyldibutylammoniumchlorid. Besonders bevorzugt wird die Polymerisation im 2-Komponenten Prothesenbasismaterial über ein Barbitursäurederivat gestartet.

Als Initiatoren für die Polymerisationsreaktion von kalt- bzw. autopolymerisierenden
30 Ausgangsmischungen kommen grundsätzlich solche in Betracht, mit denen sich radikalische Polymerisationsreaktionen starten lassen. Bevorzugte Initiatoren sind Peroxide sowie Azoverbindungen, wie zum Beispiel die folgenden: LPO: Dilauroylperoxid, BPO: Dibenzoylperoxid, t-BPEH: tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, AIBN: 2,2'-Azobis-(isobutyronitril), DTBP: Di-tert.-butylperoxid.

35 Um die Initiierung der radikalischen Polymerisation durch Peroxide zu beschleunigen, können geeignete Aktivatoren, z. B. aromatische Amine, hinzugefügt werden. Exemplarisch seien als geeignete Amine N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin und p-

- 5 Dibenzylamino-benzoesäurediethylester genannt. Hierbei fungieren die Amine regelmäßig als Co-Initiatoren und liegen üblicherweise in einer Menge von bis zu 0,5 Gew.-% vor.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung verdeutlichen ohne die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

10 **Ausführungsbeispiel:**

Testmethode für die Bestimmung der Bruchzähigkeit nach ISO-13586:2000

Probenkörper (CT-Specimens) gemäß ASTM E 1820-13 und ISO 13586:2000, mit alternativen Verhältnissen für W/B $2 \leq W/B \leq 4$.

15

Die Bruchzähigkeit der zu vermessenden Zusammensetzungen wird an Probenkörpern (CT-specimens) mit den folgenden Abmessungen ermittelt W (gemäß ASTM 1820-13) und w (gemäß ISO 13586) = 10 mm, B (gemäß ASTM 1820-13) und h (gemäß ISO 13586:2000) = 5 mm, wobei das Verhältnis oder die Proportionen der Abmessungen der Probenkörper gemäß den Spezifikationen der ASTM E 1820-13 und ISO 13586 angewendet wird.

20

Zunächst werden Probenkörper (Quader) mit einer Dicke von 5 mm und einer Grundfläche/Deckfläche von 12,0 x 12,5 mm hergestellt. Die Lichthärtung bzw. Photo-Polymerisation wurde mittels einer Bestrahlung mit blauem Licht durchgeführt, wobei insgesamt fünf Spots (Projektionsflächen) für jeweils 20 Sekunden (Translux 2 Wave, KULZER GmbH) bestrahlt wurden.

25

Es wird eine mittig und senkrecht zu einer Längskante ausgerichtete Nut (ca. 0,55w) unter Verwendung eines 1 mm rotierenden Schneidwerkzeugs eingebracht. Es werden senkrecht in der Grund-/Deckfläche eingebrachte Löcher zur Aufnahme von Stiften mit einem Schneidwerkzeug mit einem Durchmesser von 2 mm gebohrt, die an der gleichen Position angeordnet sind, wie sie für die Probenkörper der (ASTM 1820-13 und IOS 13583:2000) vorgesehen ist.

30

- 35 In der Spitze der mittig gelegenen Nut wird mit einer Rasierklinge ein Schnitt eingefügt, um einen Riss mit einem Durchmesser kleiner $\leq 8 \mu\text{m}$ zu erzeugen. Vor der Durchführung der Messung wird die Länge des Risses (a_i) mit einem optischen Mikroskop vermessen. Die sich verändernde Risslänge a_i wird unter Einwirkung definierter mechanischer Kräfte vermessen.

- 5 **Fig. 1a:** Querschnitt des Probenkörpers, **Fig. 1b:** Draufsicht auf den Probenkörper. Mit Legende der Bezugszeichen und Beschriftungen und Beschreibung des Messaufbaus.

Legende

- w = Abstand zwischen dem Mittelpunkt der beiden Löcher und der gegenüberliegenden
 10 Prüfkörperkante; B = Breite des gesamten Prüfkörpers; l₁ = Länge; l₂ = Abstand zwischen dem Mittelpunkt der beiden Löcher, die symmetrisch zur Rissebene angeordnet sind +/- 0,005w;
 R = Radius; h = Dicke; a = Risslänge; P = Kraft
- 15 B = 1,25w +/- 0,01w; l₁ = 1,2w +/- 0,01w, l₂ = 0,55w +/- 0,0005w, R = 0,125w +/- 0,005w,
 0,4w < h < 0,6w; 0,45w ≤ a ≤ 0,55w

Die Stifte und Löcher sollen eine glatte Oberfläche aufweisen und einen lockeren Sitz aufweisen, um Reibung zu vermeiden.

20

$$K_{Ic} = [P / h \cdot W^{0,5}] f(a_i/W)$$

$$f(a_i/W) = \frac{\left\{ \left(2 + \frac{a_i}{W} \right) \left[0.886 + 4.64 \left(\frac{a_i}{W} \right) - 13.32 \left(\frac{a_i}{W} \right)^2 + 14.72 \left(\frac{a_i}{W} \right)^3 - 5.6 \left(\frac{a_i}{W} \right)^4 \right] \right\}}{\left(1 - \frac{a_i}{W} \right)^{3/2}}$$

- Die Probenkörper werden sodann in einer Universaltestmaschine (Zwick/Roell) mit
 25 metallischen Stiften, die durch die Löcher geführt werden, befestigt. Anschließend wird der Probenkörper über die Stifte mit einer definierten Zugkraft (P) bis zum Bruch mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min beaufschlagt. Die Zugkraft (P), die Dicke (B) und die Breite (W) sowie die Risslänge a_i, die Bruchzähigkeit K_{Ic} werden nach folgender Formel berechnet.

5 Tabelle 1a: erfindungsgemäße Zusammensetzungen

		Beispiel F1	Beispiel F2	Beispiel F3	Beispiel F4	Beispiel F5
Anorgani- sche Füllstoffe	mittlere Partikelgröße d ₅₀	0,85 µm	1,5 µm	2 µm	0,85 µm	0,85 µm
	Inhaltsstoff	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
	Aluminiumborosilikatglas (methacrylatfunktionalisiert)	74,00	74,00		75,00	
	Quarzmehl (methacrylat- funktionalisiert)					74,00
	Feldspat (methacrylat- funktionalisiert)			70,00		
Metalloxid	amorphes SiO ₂ , hier: Aerosil	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Urethan- (meth) - acrylate	Bis-(2',7'-dioxo-3',8'-dioxo- 4'-aza-decyl-9'-en)tetra- hydrodicyclopentadien (TCDDIUEA)	12,80	12,80	15,00	13,20	12,80
	Urethanmethacrylat Oligomer hexafunktionell	0,65	0,65	0,90		0,65
	7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo- 3,14-dioxo-5,12-diaza- hexadecan-1,16-diylbis- methacrylat (UDMA)	4,50	4,50	5,50	4,50	4,50
di- bis multi- funktionelle Monomere	1,2-Bis(2-(methacryl- oxyloxy)-ethoxy)-ethan	0,85	0,85	1,40	0,80	0,85
Initiator- system	Tert-Butyl-Peroxy-2-ethyl- hexanoat	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	2,4,6-Trimethylbenzoyl- phenylphosphinsäure- ethylester TPO	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Stabilisator	2-Hydroxy-4-methoxy- benzo-phenon	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
	Wasser	0,60	0,60	0,60		0,60
Pigmente	organische / anorganische Pigmente (z.B. TiO ₂)	0,70	0,70	0,70	0,60	0,70
		100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

5 **Tabelle 1b: erfindungsgemäße Zusammensetzungen**

		Beispiel F6	Beispiel F7	Beispiel F8	Beispiel F9
anorganische Füllstoffe	mittlere Partikelgröße d ₅₀	0,85 µm	0,85 µm	0,85 µm	0,85 µm
	Inhaltsstoff	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
	sphärische Glaspartikel (methacrylatfunktionalisiert)	74,00			
	Zirkonoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid (methacrylat-funktionalisiert)		74,00		
	Zinkoxid-Siliciumdioxid-Mischoxid (methacrylat-funktionalisiert)			74,00	
	Zirkonoxid (methacrylat-funktionalisiert)				74,00
Metalloxid	amorphes SiO ₂ , hier: Aerosil	5,00	5,00	5,00	5,00
Urethan-(meth)-acrylate	Bis-(2',7'-dioxo-3',8'-dioxo-4'-aza-decyl-9'-en)tetrahydro-dicyclopentadien, (TCDDIUEA)	12,80	12,80	12,80	12,80
	Urethanmethacrylat Oligomer hexafunktionell	0,65	0,65	0,65	0,65
	7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diaza-hexadecan-1,16-diylbis-methacrylat (UDMA)	4,50	4,50	4,50	4,50
di- bis multi-funktio-nelle Monomere	1,2-Bis(2-(methacryl-oyloxy)-ethoxy)-ethan	0,85	0,85	0,85	0,85
Initiator-system	Tert-Butyl-Peroxy-2-ethyl-hexanoat	0,50	0,50	0,50	0,50
	2,4,6-Trimethylbenzoyl-phenylphosphinsäure-ethylester, TPO	0,10	0,10	0,10	0,10
Stabilisator	2-Hydroxy-4-methoxy-benzo-phenon	0,30	0,30	0,30	0,30
	Wasser	0,65	0,60	0,60	0,60
Pigmente	organische / anorganische Pigmente (z.B. TiO ₂)	0,70	0,70	0,70	0,70
		100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

5 **Tabelle 1c: erfindungsgemäße Zusammensetzungen Beispiele**

		Beispiel M1	Beispiel M2	Beispiel M3	Beispiel M4	Beispiel M5
Anorgani- sche	mittlere Partikelgröße d ₅₀	0,85 µm	0,85 µm	0,85 µm	0,85 µm	0,85 µm
Füllstoffe	Inhaltsstoff	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
	Aluminiumboro-silicatglas	74,00	74,00	74,00	74,00	74,00
Metalloxid	amorphes SiO ₂	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Urethan- (meth) - acrylate	Bis-(2',7'-dioxo-3',8'-di- oxo-4'-aza-decyl-9'-en) tetra-hydro- dicyclopentadien	12,80	12,80	12,80	12,80	12,80
	Urethanmethacrylat Oligomer hexa-funktionell	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
	7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo- 3,14-dioxo-5,12-diaza- hexadecan-1,16-diylbis- methacrylat	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40
di- bis	1,2-Bis(2-(methacryl- oyloxy)-ethoxy)-ethan	5,85				
multi- funktio- nelle	Tricyclodecan-dimethanol- diacrylat		5,85			
Monomere	4 mol Ethoxylierter Bisphenol A Dimethacrylat Ester			5,85		
	2,2-Bis-[4-(2-hydroxy-3- methacryloyloxy- propoxy)phenyl]-propan				5,85	
	Pentaerythritol- tetrapropoxyacrylat					5,85
Initiator- system	Tert-Butyl-Peroxy-2-ethyl- hexanoat	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
	2,4,6-Trimethylbenzoyl- phenylphosphinsäure- ethylester	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Stabili- sator	2-Hydroxy-4-methoxy- benzo-phenon	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Pigmente	organische/ anorganische Pigmente (z.B. TiO ₂)	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
		100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%

5 **Tabelle 1d: erfindungsgemäße Zusammensetzungen Beispiele**

		Beispiel L1	Beispiel L2
Anorganische Füllstoffe	Inhaltsstoff	Gew.-%	Gew.-%
	Aluminiumboro-silicatglas d ₅₀ = 0,4 µm	12,00	12,00
	Aluminiumboro-silicatglas d ₅₀ = 1,5 µm	36,40	36,40
	Ytterbiumfluorid	15,00	15,00
Metalloxid	amorphes SiO ₂	1,00	1,00
	pyrogenes SiO ₂	7,88	7,88
Urethan-(meth)-acrylate	Bis-(2',7'-dioxo-3',8'-dioxo-4'-aza-decyl-9'-en)tetrahydro-dicyclopentadien	18,85	15,08
	7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxo-5,12-diaza-hexadecan-1,16-diylbis-methacrylat	7,09	7,09
di- bis multi-funktio-nelle Monomere	1,2-Bis(2-(methacryl-oyloxy)-ethoxy)-ethan	0,55	0,55
	Tricyclodecan-dimethanol-diacrylat		
	4 mol Ethoxylierter-Bisphenol A Dimethacrylat-Ester		3,77
	Campherchinon	0,04	0,04
	N,N-Dimethylamino-benzoesäureester	0,16	0,16
Stabilisator	2-Hydroxy-4-methoxy-benzo-phenon	0,03	0,03
	Wasser	0,50	0,50
Pigmente	organische / anorganische Pigmente (z.B. TiO ₂)	0,50	0,50
		100,00%	100,00%

5 **Tabelle 1e: erfindungsgemäße Zusammensetzungen Beispiele**

		Beispiel L5	Beispiel L6	Beispiel L7
anorganische Füllstoffe	Inhaltsstoff	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
	Aluminiumboro-silicatglas $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$	12,00	51,64	
	Aluminiumboro-silicatglas $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$	36,40		
	Ytterbiumfluorid	15,00		
Metalloxid	amorphes SiO_2	1,00		
	pyrogenes SiO_2	7,88	1,48	
Urethan-(meth)-acrylat	Bis-(2',7'-dioxo-3',8'-dioxo-4'-azadecyl-9'-en)tetrahydro-dicyclopentadien	9,43	29,51	66,20
	7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxo-5,12-diaza-hexadecan-1,16-diylbis-methacrylat	7,09	14,75	33,10
di- bis multi-funktionelle Monomere	1,2-Bis(2-(methacryloyloxy)ethoxy)-ethan	0,55	0,81	
	4 mol Ethoxylierter-Bisphenol A Dimethacrylat-Ester	9,42		
	Campherchinon	0,04	0,06	0,03
	N,N-Dimethylamino-benzoesäureester	0,16	0,24	0,30
Stabilisator	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon	0,03	0,04	0,03
	Wasser	0,50	0,74	
Pigmente	organische / anorganische Pigmente (z.B. TiO_2)	0,50	0,74	0,33
		100,00	100,00	100,00

5 **Tabelle 2: Vergleichsbeispiel (VG) 3 als VG3a und VG3b in Variation innerhalb der angegebenen Bereiche**

		VG 3	
Dentalglas	mittlerer Durchmesser $d_{50} = 0,85 \mu\text{m}$, $d_{99} = < 5 \mu\text{m}$	0,85 μm	
		Gew.-%	g
Dentalglas	Bariumaluminiumborofluorsilicatglas (silanisiert)	62 - 80	62 - 80
Metalloxid	amorphes SiO_2 , $d_{50} = 5\text{-}10 \text{ nm}$	6,2 – 8,1	6,2 – 8,1
	Bis-GMA	11,8 – 16,2	11,8 – 16,2
	Dimethacrylattriethylenglycol	5,4 – 7,4	5,4 – 7,4
	Campherchinon	0,03	0,03
di- bis multi- funktionelle Monomere	N,N-Dimethyl-4-aminobenazoesäureester, wie 2-n-butoxaethyl-Ester	0,04	0,04
Stabilisator	2,6-Bis(1,1-dimethyl-ethyl)-4-methylphenol	0,03 -0,12	0,03-0,12
Pigmente		0,1 -0,2	0,1 -0,2

Bestrahlungsmethode der Oberfläche der Probenkörper mit blauem Licht (Emissionsmaximum ca. 440 bis 460 nm) mit 5 Projektionsflächen auf der Oberfläche des Probenkörpers mit je 1 x 20 Sekunden der Proben in Tabelle 3. Die in Tabelle 3 thermisch gehärteten Proben wurden zuvor mit UV/Vis-Licht an der Oberfläche je Seite 1 x 60 Sekunden bestrahlt und anschließend thermisch gehärtet (ca. 3 h bei 95 °C).

5 **Tabelle 3: Ergebnisse der Messung der Bruchzähigkeit**

Zusammensetzung*	Bestrahlungsmethode		Bestrahlungsmethode nachfolgend thermische Härtung 3h bei 95°C	
	K _{IC} [MPa√m]	Stabw	K _{IC} [MPa√m]	Stabw
VG3a	0,7	0,2		
VG3b	0,8	0,2		
VG3c			1,0	0,2
VG3d			0,9	0,2
F1			1,5	0,2
F2			1,4	0,2
F3			2,2	0,2
F4			1,3	0,1
F5			1,6	0,2
F6			1,4	0,2
M1			1,7	0,2
M2			1,4	0,2
M3			1,4	0,2
M4			1,4	0,2
M5			1,3	0,2
L1			1,4	0,1
L 2			1,3	0,1

* Verschiedene Polymerisationsbedingungen der VG3a bis VG3d

Die Ergebnisse der Messung der Bruchzähigkeit an den nur strahlenpolymerisierten Probenkörpern der Vergleichsbeispiele mit Bis-GMA als eine Komponente in der Polymermatrix zeigen recht geringe Werte für die Bruchzähigkeit (VG3a, VG3b).

10

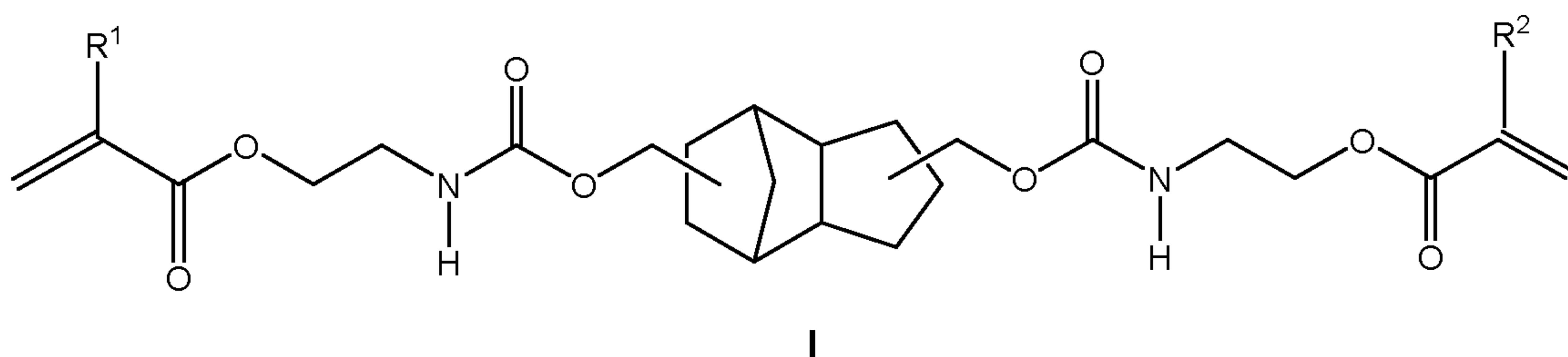
Deutlich bessere Werte von 1,3 über 1,7 bis 2,2 MPa·m^{1/2} für die Bruchzähigkeit werden mit den erfindungsgemäßen auf Bis-(2',7'-dioxo-3',8'-dioxo-4'-aza-decyl-9'-en)tetrahydrodicyclopentadien sowie dessen Isomeren basierenden Kompositmaterialien in der Polymermatrix erhalten.

15

5 Patentansprüche

1. Polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

- (i) 0 bis 90 Gew.-% mindestens einer anorganischen Füllstoffkomponente,
- (ii) 5 bis 99,98 Gew.-% umfassend mindestens ein Urethanacrylat, wobei das Urethanacrylat mindestens ein Urethanacrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe der idealisierten Formel I



und/oder Mischungen dieser Urethane der Formel I sowie optional Mischungen der Isomeren vorgenannten Verbindungen mit R¹ und R² jeweils unabhängig ausgewählt aus H und Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen umfasst,

- (iii) 0,01 bis 25 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multi-funktionellen Monomers, das kein Urethanacrylat und/oder kein Urethanalkylacrylat ist,
- (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei die Gesamtzusammensetzung der polymerisierbaren Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt.

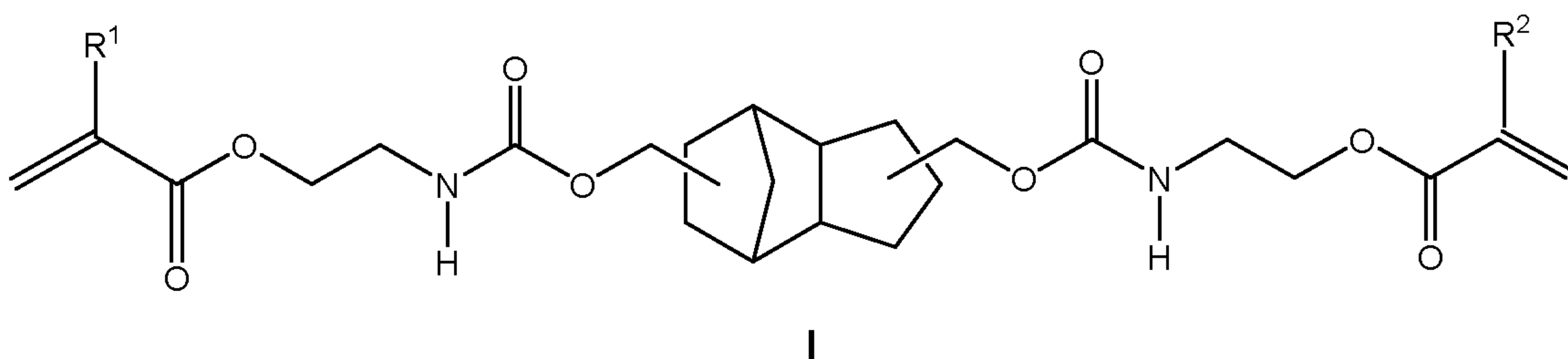
2. Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend

- (i) 5 bis 90 Gew.-% einer anorganischen Füllstoffkomponente umfassend mindestens ein Glas, Silikat, Metalloxid, Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid, Zinkoxid und/oder Mischungen von mindestens zwei der genannten Komponenten, wobei die Komponenten eine mittlere Partikelgröße von 0,2 µm bis 10 µm aufweisen, sowie optional mindestens ein amorphes Metalloxid mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 10 nm bis 115 nm, sowie
- (ii) 10 bis 85 Gew.-% des mindestens einen Urethanacrylats oder einer Mischung von Urethanacrylaten;
- (iii) 0,01 bis 25 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multi-funktionellen Monomers, das kein Urethanacrylat und/oder kein Urethanalkylacrylat ist,

- 5 (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei die Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, umfassend

- 10 (i) 40 bis 90 Gew.-% einer anorganischen Füllstoffkomponente umfassend mindestens ein Glas, Silikat, Quarz, Feldspat, Metalloxid, Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid und/oder Zinkoxid mit einer mittleren Partikelgröße von 0,4 μm bis 10 μm , sowie optional mindestens ein amorphes Metalloxid mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 10 nm bis 115 nm, sowie
- 15 (ii) 10 bis 60 Gew.-% umfassend mindestens ein Urethanacrylat, wobei das Urethanacrylat mindestens ein Urethanacrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe der idealisierten Formel I

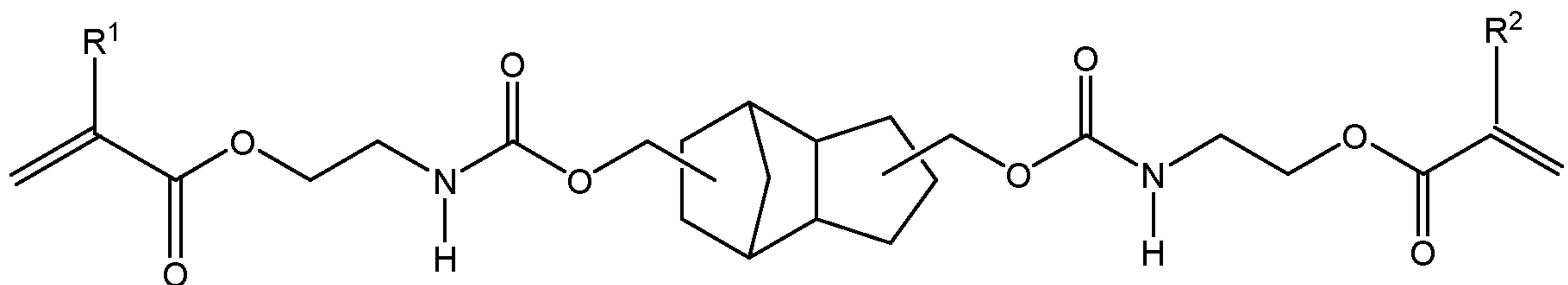


- 20 und/oder Mischungen dieser Urethane der Formel I sowie optional Mischungen der Isomeren vorgenannten Verbindungen mit R^1 und R^2 jeweils unabhängig ausgewählt aus H und Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen umfasst,
- (iii) 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multi-funktionellen Monomers, das kein Urethanacrylat und/oder kein Urethanalkylacrylat ist,
- 25 (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei die Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend

- 30 (i) 70 bis 85 Gew.-% einer anorganischen Füllstoffkomponente umfassend mindestens ein Glas, Silikat, Quarz, Feldspat, Metalloxid Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid und/oder Zinkoxid mit einer mittleren Partikelgröße von 0,4 μm bis 10 μm , sowie optional mindestens ein amorphes Metalloxid mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 10 nm bis 115 nm, sowie

- 5 (ii) 10 bis 30 Gew.-% umfassend mindestens ein Urethanacrylat, wobei das Urethanacrylat mindestens ein Urethanacrylat mit bivalenter alicyclischer Gruppe der idealisierten Formel I



10

I

und/oder Mischungen dieser Urethane der Formel I sowie optional Mischungen der Isomeren vorgenannten Verbindungen mit R^1 und R^2 jeweils unabhängig ausgewählt aus H und Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen umfasst,

15

- (iii) 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines di-, tri-, tetra- oder multi-funktionellen Monomers, das kein Urethanacrylat und/oder kein Urethanalkylacrylat ist,
- (iv) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Initiators, eines Initiatorsystems sowie optional mindestens eines Stabilisators und optional mindestens eines Pigments, wobei die Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt.

20

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine anorganische Füllstoffkomponente umfassend mindestens ein Glas, Silikat, Feldspat, Metalloxid, Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid eine mittlere Partikelgröße d_{50} von 0,5 bis 10 μm aufweist.

25

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
- a) die mindestens eine anorganische Füllstoffkomponente umfasst mindestens ein Glas, Silikat, Quarz, Feldspat, Metalloxid, Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid oder eine Mischung umfassend mindestens zwei der Komponenten mit einer mittleren Partikelgröße von d_{50} von 1,8 μm aufweist, und bevorzugt d_{99} kleiner gleich 20 μm ,
- oder

30

- b) die mindestens eine anorganische Füllstoffkomponente umfassend mindestens ein Glas, Feldspat, Metalloxid, Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid oder eine Mischungen umfassend mindestens zwei der Komponenten als eine Mischung unterschiedlicher Fraktionen mit mittlerer Partikelgrößen umfasst, mit i) d_{50} von 2 bis 8 μm , ii) d_{50} von 1,0 bis 2,0 μm , und iii) d_{50} von 0,5 μm bis 2 μm , wobei die Fraktionen

35

- 5 von i) zu ii) zu iii) im Verhältnis von 1 bis 4 : 1 : 4 bis 8, insbesondere von 2 bis 3 : 1 : 6 bis 7 vorliegen.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
10 das amorphe Metalloxid mindestens ein nicht-agglomeriertes amorphes Metalloxid mit einer Primärpartikelgröße von 2 bis 150 nm umfasst, und das amorphe Metalloxid optional gefälltes Siliciumdioxid, pyrogene Kieselsäure, Zirkonoxid oder Mischoxide umfasst.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
15 die Zusammensetzung als (i) anorganische Füllstoffkomponente
(i.1) 70 bis 84 Gew.-% mindestens ein Glas, Silikat, Quarz, Feldspat, Metalloxid Mischoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid oder eine Mischung umfassend mindestens zwei dieser Füllstoffkomponenten umfasst, und optional
(i.2) 0,05 bis 5 Gew.-% amorphes Metalloxid, insbesondere pyrogene Kieselsäure
20 und/oder gefälltes Siliciumdioxid, in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung von 100 Gew.-% umfasst.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass
25 (ii) eine Mischung von mindestens drei verschiedenen Urethanacrylaten und/oder Urethanalkylacrylaten umfasst, wobei die Mischung mindestens ein difunktionelles Urethan mit bivalenter alicyclischer Gruppe der Formel I und/oder Isomere davon und ein difunktionelles Urethanacrylat und/oder Urethan(alkyl)acrylat mit bivalenter Alkylen-Gruppe und optional mindestens ein mindestens tetrafunktionelles dendritisches Urethanacrylat und/oder entsprechendes Urethanalkylacrylat umfasst, vorzugsweise
30 mindestens ein hexafunktionelles dendristisches Urethanacrylat oder entsprechendes Urethanalkylacrylat.
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass
35 (iii) ausgewählt ist aus Di-Methacrylestern von Polyethern, tri-, tetra- oder multifunktionellen Methacrylestern von Polyethern und 2,2-Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy-propoxy)phenyl]-propan, Bis-(2'-oxa-3'-oxo-pentyl-4'-en)tetrahydrodicyclopentadien und Isomeren davon und optional Pentaerythritol-tetrapropoxyacrylat.

- 5 11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass
der mindestens eine Stabilisator umfasst Wasser, mindestens ein Benzophenon-
und/oder mindestens ein Phenol-Derivat.
- 10 12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet,
dass sie (v) 0,01 bis 15 Gew.-% eines polymeren, partikulären Füllstoffs umfasst,
wobei die Gesamtzusammensetzung der Zusammensetzung 100 Gew.-% beträgt.
- 15 13. Polymerisierte Zusammensetzung erhältlich durch Polymerisation der
Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, i) mit einer UV- und/oder Vis-
Strahlenquelle, bevorzugt mit einer Vis-Strahlenquelle mit Emissionsmaxima im
Spektralbereich von
380 nm bis 530 nm, bevorzugt mit mindestens einem Maximum oder Maxima im
Spektralbereich von 400 bis 500 nm und/oder ii) bei einem Druck von 50 bis 300 MPa
und/oder erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 90 bis 150 °C.
- 20 14. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in additiven
Fertigungsverfahren, in Strahlen basierten generativen Fertigungsverfahren, in einem
Stereolithographie-Verfahren, SLA-Verfahren (laserbasiertes Stereolithographie-
Verfahren), einem DLP-Verfahren (Digital Light Processing) oder einem SLA- und DLP-
25 Verfahren, in generativen LED-Beamer basierten Fertigungsverfahren, in Strahlen- und
thermisch basierten generativen Fertigungsverfahren, in thermischen generativen
Fertigungsverfahren, in 3D-Druckverfahren, Multitjet-Verfahren (MJM) oder Polyjet-
Verfahren.

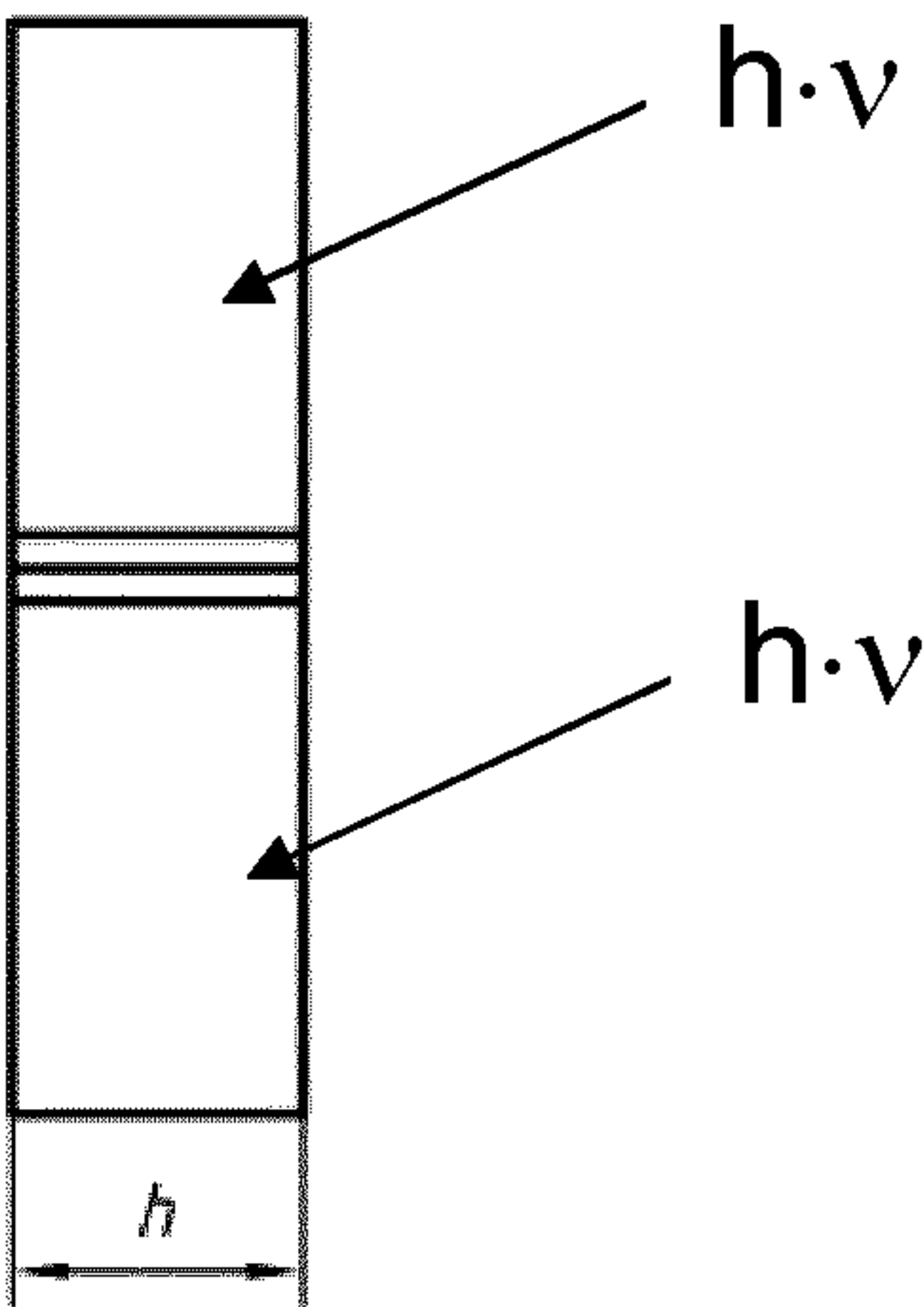
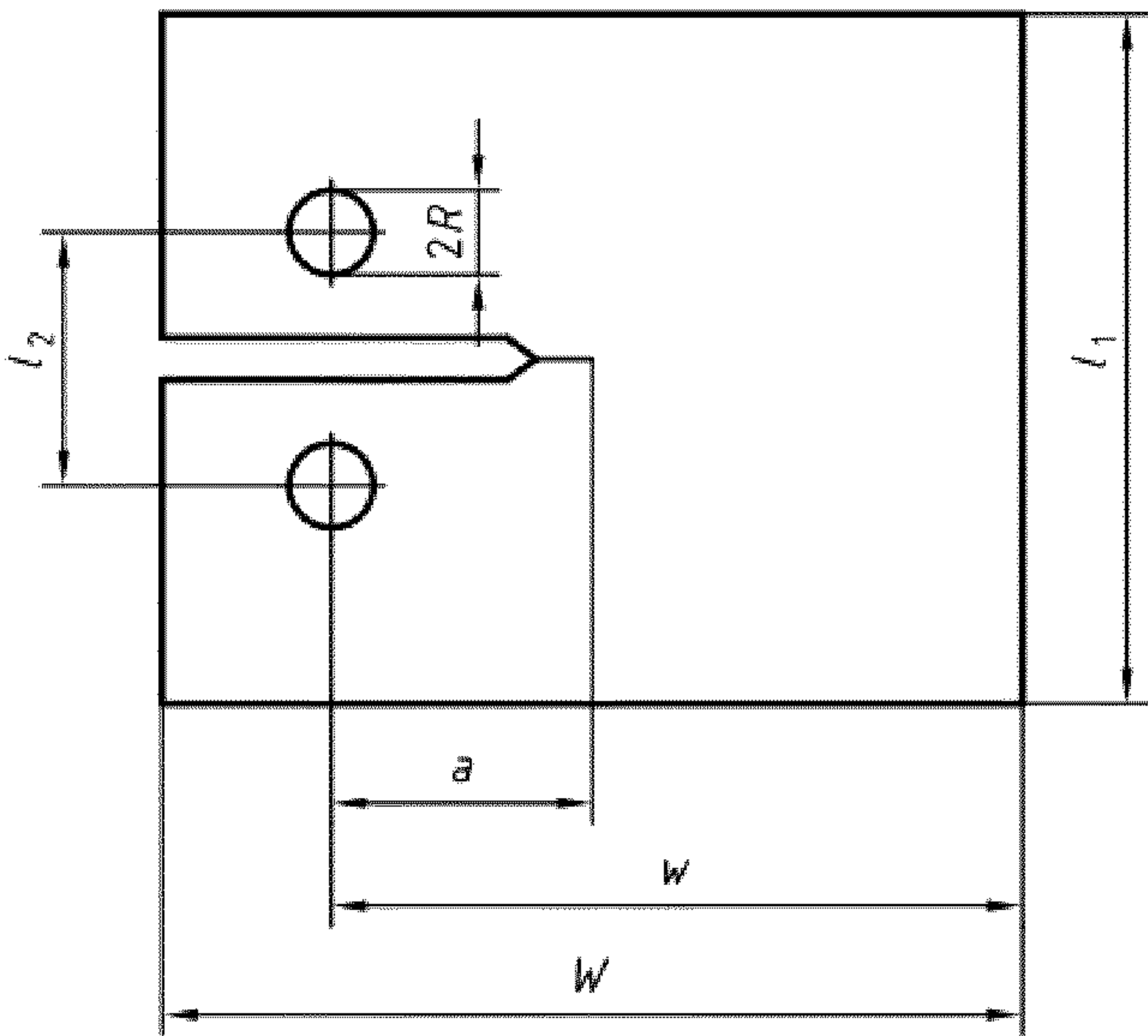


Fig. 1

a

b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/080376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08F 2/48*(2006.01)i; *C08F 222/10*(2006.01)i; *C08K 3/013*(2018.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61K; A61C; C08F; C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 4744827 A (WINKEL JENS [DE] ET AL) 17 May 1988 (1988-05-17) column 9 - column 10; example 4; table i column 7, line 13 - line 20	1,10,11,13,14 2-9,12
Y	US 2010076115 A1 (UTTERODT ANDREAS [DE] ET AL) 25 March 2010 (2010-03-25) paragraphs [0020] - [0021]	2-6,12
Y	WO 2018042001 A1 (KULZER & CO GMBH [DE]) 08 March 2018 (2018-03-08) page 9, line 15 - line 24 page 13, line 29 - line 35 page 15, line 1 - line 2; claim 9	2-5,7,8
Y	US 2012083550 A1 (BLOEMKER TOBIAS [DE] ET AL) 05 April 2012 (2012-04-05) claim 1	2-5
Y	WO 2019068615 A1 (KULZER & CO GMBH [DE]) 11 April 2019 (2019-04-11) paragraph [0033]; claim 13	2-5,8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 2021

Date of mailing of the international search report

02 February 2021

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Jegou, Gwénaëlle

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/080376

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DAYANE CARVALHO RAMOS SALLES DE OLIVEIRA ET AL. "Effect of Low Shrinkage Monomers on Physicochemical Properties of Dental Resin Composites" <i>BRAZILIAN DENTAL JOURNAL</i>, Vol. 26, No. 3, 01 June 2015 (2015-06-01), pages 272-276 DOI: 10.1590/0103-6440201300401 XP055766599 paragraphs [0007], [0029] - [0030]; example 9; table 1	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2020/080376

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	4744827	A	17 May 1988	AT	55114	T	15 August 1990
				AU	595209	B2	29 March 1990
				CN	86104081	A	21 January 1987
				DE	3522006	A1	02 January 1987
				DK	287786	A	21 December 1986
				EP	0209700	A2	28 January 1987
				ES	8801195	A1	16 December 1987
				FI	862620	A	21 December 1986
				GR	861572	B	17 October 1986
				JP	S61293961	A	24 December 1986
				KR	870000289	A	17 February 1987
				US	4744827	A	17 May 1988
				ZA	864570	B	25 February 1987
				NONE			
WO	2018042001	A1	08 March 2018	DE	102016116546	A1	08 March 2018
				EP	3481328	A1	15 May 2019
				JP	2019528852	A	17 October 2019
				US	2020297464	A1	24 September 2020
				WO	2018042001	A1	08 March 2018
US	2012083550	A1	05 April 2012	EP	2436366	A2	04 April 2012
				US	2012083550	A1	05 April 2012
WO	2019068615	A1	11 April 2019	CN	111163742	A	15 May 2020
				DE	102017123012	A1	04 April 2019
				EP	3654922	A1	27 May 2020
				JP	2020536078	A	10 December 2020
				US	2020253836	A1	13 August 2020
				WO	2019068615	A1	11 April 2019

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F2/48 C08F222/10 C08K3/013
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
A61K A61C C08F C08K
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 744 827 A (WINKEL JENS [DE] ET AL) 17. Mai 1988 (1988-05-17)	1,10,11, 13,14
Y	Spalte 9 - Spalte 10; Beispiel 4; Tabelle i Spalte 7, Zeile 13 - Zeile 20 -----	2-9,12
Y	US 2010/076115 A1 (UTTERODT ANDREAS [DE] ET AL) 25. März 2010 (2010-03-25) Absätze [0020] - [0021] -----	2-6,12
Y	WO 2018/042001 A1 (KULZER & CO GMBH [DE]) 8. März 2018 (2018-03-08) Seite 9, Zeile 15 - Zeile 24 Seite 13, Zeile 29 - Zeile 35 Seite 15, Zeile 1 - Zeile 2; Anspruch 9 ----- -/-	2-5,7,8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche
25. Januar 2021

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
02/02/2021

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter
Jegou, Gwénaëlle

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

Seite 1 von 2

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2012/083550 A1 (BLOEMKER TOBIAS [DE] ET AL) 5. April 2012 (2012-04-05) Anspruch 1 -----	2-5
Y	WO 2019/068615 A1 (KULZER & CO GMBH [DE]) 11. April 2019 (2019-04-11) Absatz [0033]; Anspruch 13 -----	2-5,8
Y	DAYANE CARVALHO RAMOS SALLES DE OLIVEIRA ET AL: "Effect of Low Shrinkage Monomers on Physicochemical Properties of Dental Resin Composites", BRAZILIAN DENTAL JOURNAL, Bd. 26, Nr. 3, 1. Juni 2015 (2015-06-01), Seiten 272-276, XP055766599, DOI: 10.1590/0103-6440201300401 Absätze [0007], [0029] - [0030]; Beispiel 9; Tabelle 1 -----	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/080376

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4744827	A	17-05-1988	AT 55114 T 15-08-1990
		AU 595209 B2	29-03-1990
		CN 86104081 A	21-01-1987
		DE 3522006 A1	02-01-1987
		DK 287786 A	21-12-1986
		EP 0209700 A2	28-01-1987
		ES 8801195 A1	16-12-1987
		FI 862620 A	21-12-1986
		GR 861572 B	17-10-1986
		JP S61293961 A	24-12-1986
		KR 870000289 A	17-02-1987
		US 4744827 A	17-05-1988
		ZA 864570 B	25-02-1987

US 2010076115	A1	25-03-2010	KEINE

WO 2018042001	A1	08-03-2018	DE 102016116546 A1 08-03-2018
		EP 3481328 A1	15-05-2019
		JP 2019528852 A	17-10-2019
		US 2020297464 A1	24-09-2020
		WO 2018042001 A1	08-03-2018

US 2012083550	A1	05-04-2012	EP 2436366 A2 04-04-2012
		US 2012083550 A1	05-04-2012

WO 2019068615	A1	11-04-2019	CN 111163742 A 15-05-2020
		DE 102017123012 A1	04-04-2019
		EP 3654922 A1	27-05-2020
		JP 2020536078 A	10-12-2020
		US 2020253836 A1	13-08-2020
		WO 2019068615 A1	11-04-2019
