

(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
07. Oktober 2021 (07.10.2021)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/198071 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B33Y 70/00 (2020.01) A61K 6/62 (2020.01)
A61K 6/17 (2020.01) A61K 6/887 (2020.01)
A61K 6/60 (2020.01) B33Y 80/00 (2015.01)

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).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/057941

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. März 2021 (26.03.2021)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2020 109 280.6
02. April 2020 (02.04.2020) DE

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

(72) Erfinder: RUPPERT, Klaus; Büchertalstraße 16, 63477 Maintal (DE). HOHMANN, Alfred; Burgweg 5, 61389 Schmitten (DE).

(74) Anwalt: PELSTER BEHREND'S PATENTANWÄLTE PARTG MBB; Haus Sentmaring 17, 48151 Münster (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, 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,

(54) Title: LIGHT-CURING COMPOSITION FOR THE PRODUCTON OF DENTAL COMPONENTS WITH MATT SURFACES

(54) Bezeichnung: LICHTHÄRTENDE ZUSAMMENSETZUNG FÜR DIE HERSTELLUNG DENTALER BAUTEILE MIT MATTEN OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a light-curing composition for the production of dental components in a DLP method or SLA method, comprising, in relation to the total mass of the light-curing composition: a liquid monomer composition with a mass fraction of 60% or more, comprising one or more radically polymerisable monomers, one or more photoinitiators with a combined mass fraction in the range of 0.001 to 10%, and solid polymer particles with a particle diameter in the range of 0.4 to 4 µm and a combined mass fraction in the range of 0.1 to 30%, the solid polymer particles being dispersed in the liquid monomer composition.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine lichthärtende Zusammensetzung für die Herstellung dentaler Bauteile im DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren, umfassend bezogen auf die Gesamtmasse der lichthärtenden Zusammensetzung: eine flüssige Monomerzusammensetzung mit einem Massenanteil von 60 % oder mehr, umfassend ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere, ein oder mehrere Photoinitiatoren mit einem kombinierten Massenanteil im Bereich von 0,001 bis 10 %, und feste Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser im Bereich von 0,4 bis 4 µm und einem kombinierten Massenanteil im Bereich von 0,1 bis 30 %, wobei die festen Polymerpartikel in der flüssigen Monomerzusammensetzung dispergiert sind.



WO 2021/198071 A1

Lichthärtende Zusammensetzung für die Herstellung dentaler Bauteile mit matten Oberflächen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine lichthärtende Zusammensetzung für die Herstellung dentaler Bauteile im DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren, ein Verfahren zur Herstellung lichthärtender Zusammensetzungen, die Verwendung
5 entsprechender lichthärtender Zusammensetzungen zur Herstellung dentaler Bauteile mit matten Oberflächen in einem DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren sowie ein Kit zur Herstellung einer entsprechenden lichthärtenden Zusammensetzung. Offenbart werden zudem die Verwendung von festen Polymeragglomeraten bei der Herstellung von lichthärtenden
10 Zusammensetzungen, die Verwendung fester Polymerpartikel in lichthärtenden Zusammensetzungen zur Verringerung der Glanzeigenschaft von durch Lichthärtung gewonnenen dentalen Bauteilen, ein unbeschichtetes dentales Bauteil mit matten Oberflächen sowie ein System zur Herstellung eines dentalen Bauteils in einem DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren. Der Gegenstand der
15 Erfindung ist in den Ansprüchen definiert.

Der technologische Fortschritt und die fortschreitende Digitalisierung, die im letzten Jahrzehnt die Industrielandschaft verändert haben, beeinflussen auch den Bereich der Dentaltechnologie, wobei sie den Arbeitsalltag von Zahnärzten und Zahntechnikern grundlegend verändert haben. Über Jahrzehnte hinweg wurden
20 viele Arten von Zahnersatz, wie beispielsweise Zahnkronen, Brücken, Teil- und Vollprothesen oder Inlays sowie kieferorthopädische Behandlungsgeräte,

beispielsweise Schienen, vor allem manuell durch Zahntechniker hergestellt. Hierbei stellten insbesondere die Techniken der Zahn- und Kieferabformung sowie die Anfertigung von Gipsmodellen zentrale Arbeitsschritte als Grundlage für die anschließenden zahntechnischen Arbeiten dar.

- 5 Der traditionelle Vorgang wird heutzutage vermehrt durch den Einsatz rechnergestützter Produktions- und Fertigungsverfahren unterstützt oder ersetzt, wobei diese Technologie vom Fachmann zuweilen auch als digitale Prothetik bezeichnet wird.

10 In den meisten Fällen sind dabei sogenannte CAD/CAM-Verfahren integraler Bestandteil der rechnergestützten Produktion. Der Ausdruck CAD bezeichnet das rechnergestützte Konstruieren (engl.: „computer-aided design“), welches im weiteren Sinne die Erzeugung eines digitalen Bauteils bezeichnet, das gegebenenfalls am Rechner direkt vom Anwender modifiziert werden kann. Der Ausdruck CAM bezeichnet die rechnerunterstützte Fertigung (engl.: „computer-aided manufacturing“), also die Umsetzung des mittels CAD erzeugten Bauteils in
15 einen Code, der für die Steuerung einer Maschine verwendet werden kann, beispielsweise einer spanabtragenden Maschine oder eines 3D-Druckers. Im Bereich der Dentaltechnik hat sich für die Erstellung des CAD-Bauteils zunehmend der Einsatz sogenannter Intraoralscanner etabliert, die kontaktlos
20 eine präzise Aufnahme des Mundraums des Patienten an den Rechner übermitteln können.

Für die Dentaltechnik von entscheidender Bedeutung sind insbesondere die additiven Fertigungsverfahren, bei denen Produkte aus formlosen Materialien ohne Einsatz spezieller Werkzeuge und auf Grundlage der durch CAD/CAM
25 erzeugten Computerdatensätze hergestellt werden. Diese Verfahren, die zum Teil nach dem englischen Ausdruck auch als „rapid prototyping“-Verfahren bezeichnet werden, ersetzen oder ergänzen im Bereich der Zahntechnik heutzutage viele Arbeitsschritte bei der Herstellung von dentalen Bauteilen.

30 Innerhalb der additiven Fertigungsverfahren haben sich in den letzten Jahren verschiedene Methoden etabliert, die sich abseits vom apparativen Aufbau insbesondere auch im eingesetzten Grundmaterial unterscheiden. In vielen

dieser sogenannten 3D-Drucker können feste Ausgangsmaterialien, beispielsweise in der Form von Granulat oder Filament, verarbeitet werden. Gemein ist vielen dieser Verfahren dabei, dass das zu erzeugende Bauteil schichtweise aus übereinander angeordneten Schichten aufgebaut wird, um ein
5 dreidimensionales Bauteil zu erzeugen.

Eine prominente Rolle bei den additiven Fertigungsverfahren spielen die sogenannte Stereolithographie (SLA) und das Digital Light Processing (DLP). In diesen Verfahren wird eine lichthärtbare Zusammensetzung vorgelegt und durch orts aufgelöste, gezielte Bestrahlung an den gewünschten Stellen Schicht um
10 Schicht ausgehärtet. Hierbei wird das entstehende Bauteil beispielsweise schrittweise in die Zusammensetzung abgesenkt oder schrittweise aus dieser herausgehoben, sodass nach jedem Inkrement über der zuletzt gebildeten Schicht jeweils nur ein dünner Film der lichthärtbaren Zusammensetzung vorliegt, der in etwa der Dicke der nächsten zu polymerisierenden Schicht entspricht.
15 SLA- und DLP-Verfahren ähneln sich hinsichtlich ihres Grundprinzips, sind jedoch in der apparativen Ausgestaltung durchaus unterschiedlich, wobei beim SLA-Verfahren beispielsweise ein Laser zum Einsatz kommt, der die herzustellende Struktur nacheinander abläuft, wohingegen beim DLP-Verfahren durch eine geeignete Projektionstechnik die zeitgleiche Belichtung einer
20 gesamten Fläche erfolgt.

Das Prinzip der SLA- und DLP-Verfahren ist aus dem Stand der Technik bekannt und beispielsweise in der US 4575330 A offenbart. Der Einsatz von additiven Fertigungsverfahren in der Dentaltechnik ist beispielsweise aus den Dokumenten DE 102016107935 A1 und DE 1020122011371 A1 bekannt und wird auch in der
25 EP 3020361 B1 beschrieben. Mit diesen Verfahren ist es heutzutage möglich, die direkt am Patienten aufgenommenen Bauteilinformationen am Rechner zu verarbeiten und diese unmittelbar durch additive Fertigung in ein dentales Bauteil zu überführen, wodurch beispielsweise die Abformung und der Gipsguss bei der Erzeugung von dentalen Bauteilen entfallen können. Darüber hinaus können
30 sogar ganze Teil- oder Vollprothesen mit SLA- und/oder DLP-Verfahren hergestellt werden.

Trotz der unbestrittenen Nützlichkeit dieser Verfahren, die sich auch in der rasanten Ausbreitung zeigt, die diese Technologie erfahren hat, gibt es seit langem eine wesentliche Problematik bei der entsprechenden Herstellung dentaler Bauteile, die bis zum heutigen Tage nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte. Die im SLA- oder DLP-Verfahren hergestellten Bauteile weisen
5 nämlich nach der Aushärtung regelmäßig einen zu hohen Glanz auf der Oberfläche auf, d.h. sie haben die Eigenschaft, Licht ganz oder teilweise spiegelnd zu reflektieren.

Während diese Eigenschaft in vielen anderen Technologiebereichen weniger problematisch bzw. teilweise sogar erwünscht ist, erweist sich diese
10 Oberflächeneigenschaft in der Dentaltechnik regelmäßig als nachteilig. Der Fachmann im Bereich der Dentaltechnik versteht, dass für die beabsichtigte Verwendung der dentalen Bauteile eine matte Oberfläche bzw. höchstens eine Oberfläche mit seidenmattem Glanz wünschenswert wäre. Dies ist dadurch
15 bedingt, dass durch die Historie ein Großteil der etablierten Prozesse bei der Verarbeitung des dentalen Bauteils auf den jahrzehntelang gebräuchlichen Gips und dessen Oberflächenbeschaffenheit abgestimmt sind, was sich insbesondere auch in der niedrigeren Anwenderakzeptanz glänzender Bauteile niederschlägt. Entsprechend wäre eine Ähnlichkeit in Glanz, Reflexionsverhalten und
20 Mattierungsgrad des dentalen Bauteils zum klassischen Gipsmodell besonders wünschenswert.

Den in der Praxis bedeutendsten Aspekt stellt dabei die digitale Scanbarkeit des Bauteils dar, die bei glänzenden Oberflächen signifikant eingeschränkt sein kann. In der Praxis werden durch additive Fertigungsverfahren hergestellte dentale
25 Bauteile, beispielsweise im weiteren Verlauf manuell bearbeitet und müssen anschließend durch geeignete Scanner erneut digitalisiert werden. Diese erneute Digitalisierung wird signifikant erschwert, wenn die Oberfläche des dentalen Bauteils, anders als beim Gipsmodell, glänzt, sodass die erhaltenen CAD-Daten teilweise qualitativ ungenügend sind oder es zu Fehlern kommt, die ein
30 mehrmaliges Durchführen des Scanvorganges notwendig machen, wodurch sich der Arbeitsaufwand und die Kosten erhöhen.

Das Problem der häufig unzulänglichen Scanbarkeit glänzender Strukturen ist im Fachgebiet bekannt. Dabei haben die Erfinder die Erfahrung gemacht, dass die unerwünschte Neigung zu glänzenden Oberflächen bei Verwendung bestimmter Monomere in der lichthärtenden Zusammensetzung besonders ausgeprägt ist.

5 Unvorteilhafterweise sind die entsprechenden, zumeist hochsiedenden, Monomere in der lichthärtenden Zusammensetzung zumeist von essenzieller Bedeutung, um den aus diesen erhaltenen dentalen Bauteilen die gewünschten Produkteigenschaften wie mechanische Stabilität oder Temperaturbeständigkeit zu verleihen, so dass diese nicht einfach durch Monomere mit geringerer

10 Glanzneigung substituiert werden können.

Im Stand der Technik haben sich verschiedene Lösungen etabliert, um mit dem Problem der glänzenden Oberflächen und der unzureichenden Scanbarkeit umzugehen. Die DE 100038564 A1 lehrt beispielsweise den Einsatz eines Metallpulvers oder eines Pulvers mit Metallic-Effekt in einer Formmasse,

15 beispielsweise Gips, um deren Scanbarkeit zu verbessern. Die DE 102006056451 A1 offenbart hingegen, dass ein Abformmaterial zur Verbesserung der Scanbarkeit nachträglich aufgeraut werden solle. Diese beiden Lösungskonzepte lassen sich nicht einfach auf ein additives Fertigungsverfahren übertragen und werden deshalb regelmäßig als nachteilig empfunden.

20 Insbesondere die nachträgliche mechanische Aufrauung des Bauteils kommt auch Abseits von Kostenaspekten in vielen Fällen nicht in Frage, wenn zu befürchten ist, dass dadurch die exakten Abmessungen des Bauteils verändert werden oder die Oberflächenadhäsion nachteilig beeinflusst wird.

Die aus anderen Industriezweigen, beispielsweise der Lackindustrie, bekannten

25 Lösungen, die zumeist auf die Zugabe eines Mattierungsmittels zu einem Lack setzen, sind für Anwendungen im SLA- und DLP-Verfahren regelmäßig nicht geeignet, da es sich bei diesen Mattierungsmitteln zumeist um Füllstoffe handelt, welche nach dem Trocknen und der Aushärtung des Lackfilms eine unregelmäßige Oberfläche ergeben und dadurch zu einer diffusen Reflexion

30 führen sollen. Voraussetzung für diesen Effekt ist nicht zuletzt der hohe Schrumpf entsprechender Lackzusammensetzungen, die nach dem Trocknen eine durch die Füllstoffe konturierte Oberfläche hinterlassen. Bei den in der Dentaltechnik

eingesetzten Monomere ist ein entsprechend starker Schrumpf bei der Aushärtung jedoch regelmäßig nicht zu realisieren, da dieser mit Blick auf die Feinabstimmung der Bauteilkonturen auch nicht gewünscht wäre. Darüber hinaus ist, insbesondere wenn es auf die präzise Ausgestaltung der Bauteilkonturen ankommt, eine signifikant aufgeraute Oberfläche zur Erzielung eines
5 Mattierungseffektes häufig auch nicht wünschenswert, da die erhöhte Adhäsion an aufgerauten Flächen das Arbeiten mit dem dentalen Bauteil erschweren kann, weil beispielsweise Abform- oder Modelliermassen zu stark anhaften.

Als Alternative zu diesen Ansätzen haben sich im Dentalbereich
10 Mattierungsflüssigkeiten etabliert, wie sie beispielsweise in der DE 102013110549 A1 offenbart sind. Diese Mattierungsflüssigkeiten enthalten neben Haftmittel auch Pigmente, wie zum Beispiel Titandioxid. Die Verwendung entsprechender Mattierungsflüssigkeiten auf mit SLA- oder DLP-Verfahren hergestellten dentalen Bauteilen wird jedoch regelmäßig als nachteilig
15 empfunden. Dies ist insbesondere dadurch bedingt, dass das Aufbringen einer Mattierungsflüssigkeit einen zusätzlichen Arbeitsschritt darstellt, welcher die Produktionszeit spürbar verlängert und damit die Kosten erhöht. Weiterhin kann die Präzision der Digitalisierung der Oberflächengeometrie des dentalen Bauteils bei einem etwaig folgenden 3D-Scanschritt durch inhomogene Schichtdicken der
20 Mattierungsflüssigkeit negativ beeinflusst werden. Da es sich bei den zu beschichtenden dentalen Bauteilen zudem regelmäßig um Medizinprodukte handelt, setzt der entsprechende Einsatz einer Mattierungsflüssigkeiten unvorteilhafterweise auch voraus, dass auch dieses als weiteres Medizinprodukt entsprechend zugelassen werden muss, wodurch der regulatorische Aufwand bei
25 der Vermarktung erheblich steigt.

Die US 20140131908 A1 und die US 20190053883 A1 offenbaren Zusammensetzungen, die gegebenenfalls als lichthärtende Zusammensetzungen ausgeführt werden können und in denen sogenannte „silicone-acrylic-based rubber impact modifier“ eingesetzt werden, die als Kern-Hülle-Partikel ausgeführt
30 sind. Diese Kern-Hülle-Partikel haben bevorzugt einen Durchmesser im Bereich von 0,01 bis 100 µm und dienen der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der gehärteten Zusammensetzungen.

Die WO 2018/167213 offenbart dentale Formkörper, die eine Opazität von 70 bis 78 % aufweisen und organischen Füllstoff und/oder ein pulverförmiges Kompositmaterial enthalten. Gemäß den offenbarten Ausführungsbeispielen umfassen die Zusammensetzung für die Herstellung dieser Formkörper etwa 66
5 Gew.% an Polymerpartikeln mit mittleren Korngrößen im Bereich von 15 bis 60 µm.

Nicht bekannt waren bisher lichthärtende Zusammensetzungen für den Einsatz im SLA- oder DLP-Verfahren, die spezifisch so modifiziert sind, dass die daraus hergestellten dentalen Bauteile unmittelbar über besonders günstige
10 Glanzeigenschaften verfügen, so dass diese auf ihrer Oberfläche höchstens einen seidenmatten Glanz zeigen.

Die primäre Aufgabe der Erfindung war es daher, eine lichthärtende Zusammensetzung für die Herstellung dentaler Bauteile im DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren anzugeben, die es ermöglicht, dentale Bauteile herzustellen, die
15 insbesondere ohne weitere Behandlung auf ihrer Oberfläche vorteilhafte Glanzeigenschaften zeigen, und die damit die vorstehend beschriebenen Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Lösungen behebt oder vermindert. Die lichthärtende Zusammensetzung sollte dabei vorzugsweise eine vergleichsweise niedrige, vorzugsweise leicht einstellbare, Viskosität aufweisen,
20 um eine problemlose Handhabung in SLA- oder DLP-Verfahren zu ermöglichen. Zudem sollte die lichthärtende Zusammensetzung unter Einsatz typischer Photoinitiatoren aushärtbar sein. Dabei war es wünschenswert, dass zur Erzielung des Effekts keine anorganischen Zusatzstoffe oder Füllstoffe benötigt werden, insbesondere keine Metalle oder Metalloxide, da diese potentiell das
25 Gewicht und/oder die Oberflächenhärte und/oder die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Bauteile nachteilig erhöhen, und dadurch beispielsweise die Bearbeitbarkeit vermindern können. Ganz besonders wünschenswert war es, dass die aus der lichthärtenden Zusammensetzung hergestellten dentalen Bauteile keine erhöhte Rauigkeit auf der Oberfläche
30 aufweisen, die die gemäß den CAD-Daten gewünschte Oberflächenstruktur künstlich modifizieren und/oder zu einer ungewollt starken Adhäsion von aufgetragenen Formmassen führen könnte.

Es war ein Ziel der vorliegenden Erfindung, dass die lichthärtende Zusammensetzung zu großen Teilen aus Substanzen hergestellt werden kann, die in der Dentaltechnik bereits regelmäßig zum Einsatz kommen. Dabei sollte die lichthärtende Zusammensetzung auch solche Monomere umfassen können,
5 die eine besonders hohe Neigung zu glänzenden Oberflächen aufweisen. Insbesondere wegen der nicht abschließend geklärten gesundheitlichen Bewertung von kleinen Nanopartikeln, d.h. von Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 300 nm oder weniger, war es aus gesundheitlicher und regulatorischer Sicht zudem besonders wünschenswert, eine lichthärtende
10 Zusammensetzung anzugeben, die keine kleinen Nanopartikel mit einem Durchmesser von 300 nm oder weniger enthält.

Eine sekundäre Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung lichthärtender Zusammensetzungen anzugeben, durch welches in kosteneffizienter und reproduzierbarer Weise lichthärtende Zusammensetzungen
15 hergestellt werden können, aus welchen mittels SLA- oder DLP-Verfahren dentale Bauteile hergestellt werden können, deren Oberfläche höchstens einen seidenmatten Glanz zeigt. Hierbei war es die Vorgabe, dass das Verfahren unter Verwendung gebräuchlicher Vorrichtungen durchgeführt werden kann und dass insbesondere lediglich solche Ausgangsprodukte verwendet werden, welche
20 leicht gehandhabt und gelagert werden können, wobei insbesondere wünschenswert war, dass das Betriebspersonal bei Durchführung des Verfahrens nicht mit kleinen Nanopartikeln in trockener oder staubiger Form in Kontakt kommt, um eine möglichst hohe Betriebssicherheit zu gewährleisten und auch eine Kontamination der Umwelt zu vermeiden.

25 Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, Verwendungen für entsprechende lichthärtende Zusammensetzungen sowie für feste Polymeragglomerate und für feste Polymerpartikel anzugeben.

Als eine ergänzende Aufgabe der Erfindung kann es angesehen werden, ein Kit zur Herstellung entsprechender lichthärtender Zusammensetzungen, ein System
30 zur Herstellung eines dentalen Bauteils und ein unbeschichtetes dentales Bauteil mit matter Oberfläche anzugeben.

Die Erfinder haben nunmehr erkannt, dass sich die vorstehend beschriebenen Aufgaben lösen lassen, wenn einer lichthärtenden Zusammensetzung mit einem hohen Anteil an flüssigen Monomeren zusätzlich feste Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser im Bereich von 0,4 bis 4 μm und einem kombinierten
5 Massenanteil im Bereich von 0,1 bis 30 % hinzugegeben werden, wenn diese festen Polymerpartikel in der flüssigen Monomerzusammensetzung dispergiert sind.

In den Versuchen der Erfinder hat sich zuverlässig gezeigt, dass mit entsprechenden lichthärtenden Zusammensetzungen im SLA- oder DLP-
10 Verfahren dentale Bauteile erhalten werden, die auf der Oberfläche einen stark reduzierten Glanz aufweisen, weshalb auf einen prinzipiellen Zusammenhang geschlossen wird. Überraschenderweise hat sich dabei gezeigt, dass die erhaltenen dentalen Bauteile hinsichtlich der Oberflächenrauigkeit keine signifikant erhöhten Werte gegenüber dentalen Bauteilen zeigen, deren
15 lichthärtender Zusammensetzung zuvor keine festen Polymerpartikel zugesetzt wurden. Dies deutet darauf hin, dass der von den Erfindern gefundene Effekt vermutlich nicht, wie beispielsweise bei Lacken bekannt, aus einer besonders unregelmäßigen Oberfläche resultiert. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen erscheint es so, dass die festen Polymerpartikel im ausgehärteten
20 Material als kleine separate und im Material verteilte Domänen vorliegen, in denen das resultierende Bauteil eine andere chemische Zusammensetzung und in Folge dessen ein anderes optisches Brechungs- bzw. Streuverhalten aufweist, als in der polymerisierten Monomerzusammensetzung. Die Erfinder nehmen an, dass es wohl die Verteilung dieser kleinen Bereiche über die Oberfläche des
25 dentalen Bauteils ist, die zu dem signifikanten Mattierungseffekt beiträgt, der experimentell beobachtet wird.

Darüber hinaus haben die Erfinder einen effizienten Prozess entwickelt, mit dem entsprechende lichthärtende Zusammensetzungen erhalten werden können. Ein wesentlicher Aspekt dieses Verfahrens basiert darauf, dass die festen
30 Polymerpartikel der flüssigen Monomerzusammensetzung nicht isoliert zugegeben werden, sondern in Form von größeren Polymeragglomeraten, die zuweilen auch als agglomerierte Polymerperlen bezeichnet werden. Diese

Polymeragglomerate werden der flüssigen Monomerzusammensetzung zugegeben, um eine Grundmischung zu erzeugen. Die festen Polymerpartikel werden erst durch eine mechanische Behandlung der Grundmischung zur Zerlegung der festen Polymeragglomerate und zum Dispergieren der
5 Polymerpartikel der flüssigen Monomerzusammensetzung, insbesondere mit einem Drei-Walzprozess, erzeugt. Hierdurch wird eine lichthärtende Zusammensetzung erhalten, die bei der Weiterverarbeitung die oben beschriebenen vorteilhaften Glanzeigenschaften erzeugen kann.

Die vorstehend beschriebenen Aufgaben werden demnach durch lichthärtende
10 Zusammensetzungen, Verfahren, Verwendungen, Systeme, Kits und unbeschichtete dentale Bauteile gelöst, wie sie nachfolgend offenbart werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen und den nachfolgenden Ausführungen. Solche Merkmale, die nachfolgend als bevorzugt bezeichnet sind, werden in besonders bevorzugten
15 Ausführungsformen mit anderen als bevorzugt bezeichneten Merkmalen kombiniert. Ganz besonders bevorzugt sind somit Kombinationen von zwei oder mehr der nachfolgend als besonders bevorzugt bezeichneten Ausführungsformen. Nachfolgend für erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzungen als bevorzugt bezeichnete Merkmale sind ebenfalls
20 bevorzugte Merkmale entsprechender Verfahren und Verwendungen.

Die Erfindung betrifft eine lichthärtende Zusammensetzung für die Herstellung dentaler Bauteile im DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren, umfassend bezogen auf die Gesamtmasse der lichthärtenden Zusammensetzung:

eine flüssige Monomerzusammensetzung mit einem Massenanteil von 60 % oder
25 mehr, umfassend ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere, bevorzugt bestehend aus ein oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Monomeren,

ein oder mehrere Photoinitiatoren mit einem kombinierten Massenanteil im Bereich von 0,001 bis 10 %, und

festen Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser im Bereich von 0,4 bis 4 µm und einem kombinierten Massenanteil im Bereich von 0,1 bis 30 %, wobei die festen Polymerpartikel in der flüssigen Monomierzusammensetzung dispergiert sind.

- 5 Der Ausdruck lichthärtend, der vorstehend zur Charakterisierung der Zusammensetzung verwendet wird, entspricht dem in der Branche üblichen Fachterminus. Der Ausdruck ist dabei zu verstehen als die Eigenschaft der Zusammensetzung durch die Applikation von elektromagnetischer Strahlung, insbesondere von Licht, auszuhärten, indem durch die Strahlung mittels eines
- 10 Photoinitiators die Polymerisation von radikalisch polymerisierbaren Monomeren in der Zusammensetzung induziert wird. Die Wellenlänge der hierfür verwendeten Strahlung muss nicht zwangsläufig im Bereich des sichtbaren Lichtes liegen, sondern umfasst auch die angrenzenden Wellenlängenbereiche im Infrarot- oder UV-Bereich, wobei besonders häufig Wellenlängen zwischen
- 15 200 und 500 nm, d.h. im blauen und ultravioletten Bereich zum Einsatz kommen.

Der Ausdruck dentale Bauteile bezeichnet im Sinne der vorliegenden Erfindung sämtliche Bauteile und dreidimensionale Strukturen, die im Bereich der Zahntechnik als Zwischenstufe oder Endprodukt angefertigt werden, d.h. unabhängig von der zugrundeliegenden dentalen Indikation, beispielsweise

20 dentale Modelle, Gingiva-Masken, Aufbissschienen, CAD-to-cast-Gussformen, Abformlöffel oder Bohrschablonen.

Die Ausdrücke DLP-Verfahren und SLA-Verfahren bezeichnet die vorstehend beschriebenen Verfahren des Digital Light Processings bzw. der Stereolithographie, die dem Fachmann als Methoden bekannt sind. Die

25 Geeignetheitsangabe der lichthärtenden Zusammensetzung für die Herstellung dentaler Bauteile in diesen Verfahren stellt insbesondere eine funktionale Anforderung an die Viskosität des Materials, insoweit, dass diese hinreichend niedrig sein sollte. Hierdurch werden viele lichthärtende Zusammensetzungen, die an anderer Stelle im Dentalbereich eingesetzt werden, insbesondere solche

30 mit hohen Füllstoffgehalten, beispielsweise keramische Schlicker, ausgeschlossen. Der Fachmann erkennt zwanglos, ob eine

Monomerzusammensetzung qualitativ flüssig ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird davon ausgegangen, dass jede Monomerzusammensetzung, die bei 23 °C eine dynamische Viskosität von 10 Pa s oder weniger, bevorzugt 5 Pa s oder weniger, hat, als Flüssigkeit bezeichnet werden kann.

5 Die vorstehend definierten Massenanteile für die flüssige Monomerzusammensetzung, die Photoinitiatoren und die festen Polymerpartikel beziehen sich jeweils auf die Gesamtmasse der lichthärtenden Zusammensetzung. Der Fachmann versteht, dass die Massenanteile mit der Maßgabe definiert werden, dass die Gesamtmassenanteile der lichthärtenden
10 Zusammensetzung sich zu 100 % addieren. Dies bedeutet, dass wenn der Zusammensetzung beispielsweise ein Additiv mit einem Massenanteil von 10 % zugesetzt wird, die Photoinitiatoren und die festen Polymerpartikel gemeinsam lediglich einen Massenanteil von 30 % oder weniger aufweisen können.

Die radikalisch polymerisierbaren Monomere sind durch ihre Eigenschaft
15 charakterisiert, bei Kontakt mit einem Radikalstarter in einer Kettenreaktion miteinander zu vernetzen, wobei der Radikalstarter in lichthärtenden Zusammensetzungen regelmäßig durch den oder die Photoinitiator(en) bereitgestellt wird. Vom Grundprinzip ist die vorliegende Erfindung nicht auf bestimmte radikalisch polymerisierbare Monomere beschränkt, sondern für alle
20 radikalisch polymerisierbaren Monomere anwendbar, wobei diese zumeist eine endständige ungesättigte Doppelbindung aufweisen, über die die radikalische Polymerisation verlaufen kann. Im Bereich der Dentalchemie sind jedoch (Meth)acrylate als Monomere von herausragender Bedeutung, wobei der Ausdruck (Meth)acrylate im Verständnis des Fachmanns sowohl Acrylate als
25 auch Methacrylate bezeichnet. Diese der Dentalchemie häufig eingesetzten Monomere sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der EP 3020361 B1 oder der DE 3941629 C1 offenbart. Diese Monomere, die monofunktionell oder multifunktionell sein können, wählt der Fachmann basierend auf den für das herzustellende dentale Bauteil gewünschten physikalisch-chemischen und
30 anwendungstechnischen Eigenschaften aus.

Photoinitiatoren wählt der Fachmann ausgehend von den eingesetzten radikalisch polymerisierbaren Monomeren und des gewünschten Wellenlängenbereichs für die Polymerisation aus, wobei er zwanglos auf tabellierte und/oder vom Hersteller bereitgestellte Informationen zurückgreifen
5 kann. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck Photoinitiator auch Hilfsinitiatoren, Co-Initiatoren bzw. Beschleuniger. Geeignete Photoinitiatoren werden beispielsweise in der EP 3020361 B1 oder der WO 95/13565 A1 offenbart.

Die erfindungsgemäß in der lichthärtenden Zusammensetzung einzusetzenden
10 festen Polymerpartikel weisen einen Partikeldurchmesser im Bereich von 0,4 – 4 µm auf. Dabei hat sich experimentell gezeigt, dass bereits geringe Mengen dieses Zusatzes zu einer erheblichen Verbesserung der Glanzeigenschaften des aus der lichthärtenden Zusammensetzung herzustellenden dentalen Bauteils führen. Erfindungsgemäß sind die Polymerpartikel fest, also bereits im
15 Wesentlichen auspolymerisiert, d.h. zumindest zu 80 %, bevorzugt zumindest zu 90 %, besonders bevorzugt zumindest zu 98 %, auspolymerisiert.

Erfindungsgemäß sind die festen Polymerpartikel in der flüssigen Monomerzusammensetzung dispergiert. Dies bedeutet, dass in der lichthärtenden Zusammensetzung zwischen zwei makroskopischen
20 Volumenabschnitten im Wesentlichen kein Konzentrationsgradient an festen Polymerpartikeln in der lichthärtenden Zusammensetzung existiert. Dies bedeutet vorzugsweise, dass die Konzentrationsunterschiede zwischen zwei separaten, makroskopischen Volumina der Zusammensetzung von jeweils einem Milliliter in der lichthärtenden Zusammensetzung weniger als 10 %, bevorzugt weniger als 5
25 %, besonders bevorzugt weniger als 2 %, Abweichung in der Konzentration der festen Polymerpartikel zeigen. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die festen Polymerpartikel insbesondere dann nicht in der flüssigen Monomerzusammensetzung dispergiert, wenn diese auf der Oberfläche der flüssigen Monomerzusammensetzung aufschwimmen, wie es beispielsweise für
30 agglomerierte Partikel in Polymeragglomeraten beobachtet wurde, für die sich die vorteilhafte Wirkung der Erfindung nicht gezeigt hat.

Entsprechend sind lichthärtende Zusammensetzungen bevorzugt, bei denen die festen Polymerpartikel im Wesentlichen nicht agglomeriert vorliegen. Dies bedeutet, dass die Polymerpartikel bevorzugt zu weniger als 50 %, besonders bevorzugt zu weniger als 20 %, ganz besonders bevorzugt zu weniger als 10 %, im agglomerierten Zustand vorliegen. Der Fachmann versteht jedoch, dass es bei
5 im agglomerierten Zustand vorliegen. Der Fachmann versteht jedoch, dass es bei entsprechend kleinen Polymerpartikeln immer zu der lokalen Ausbildung kleiner Agglomerate kommen kann, sodass diese auch nicht völlig ausgeschlossen werden müssen, wobei diese Agglomerate bevorzugt eine maximale Anzahl von 10 festen Polymerpartikeln umfassen.

10 Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung, wobei die lichthärtende Zusammensetzung keine metallischen Partikel oder Metalloxide enthält.

Die erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung ermöglicht es dentale Bauteile im SLA- oder DLP-Verfahren herzustellen, die ohne weitere Behandlung
15 auf ihrer Oberfläche vorteilhafte Glanzeigenschaften, d.h. einen niedrigen Glanz, zeigen. Die erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung besitzt dabei durch den hohen Anteil an flüssiger Monomierzusammensetzung eine vergleichsweise niedrige und gleichzeitig durch die Polymerpartikel leicht einstellbare Viskosität. Dabei ist die erfindungsgemäße lichthärtende
20 Zusammensetzung unter Einsatz typischer Photoinitiatoren aushärtbar und kann zu großen Teilen aus Substanzen hergestellt werden, die in der Dentalchemie bereits regelmäßig zum Einsatz kommen, sogar aus Monomeren mit hoher Glanzneigung. Vorteilhafterweise werden zur Erzielung des Effekts keine anorganischen Zusatzstoffe oder kleine Nanopartikel mit einem Durchmesser
25 von 300 nm oder weniger benötigt und die aus der lichthärtenden Zusammensetzung hergestellten dentalen Bauteile weisen keine signifikant erhöhte Rauigkeit auf der Oberfläche auf.

Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung, wobei die festen Polymerpartikel aus Polymerisaten von Monomeren bestehen, die
30 ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus monofunktionellen (Meth)acrylaten und polyfunktionellen (Meth)acrylaten, vorzugsweise bestehend

aus Polymethylmethacrylat, wobei die festen Polymerpartikel vorzugsweise aus Polymerisaten von Monomeren bestehen, die nicht Bestandteil der flüssigen Monomerzusammensetzung sind.

Die vorstehende angegebene lichthärtende Zusammensetzung ist bevorzugt, weil sich die vorstehend bezeichneten Polymerpartikel beim Einsatz in lichthärtenden Zusammensetzungen als besonders vorteilhaft dafür erwiesen haben, den Oberflächenglanz der daraus hergestellten dentalen Bauteile zu reduzieren. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn die Polymerpartikel aus Polymerisaten von Monomeren bestehen, die selbst nicht Bestandteil der flüssigen Monomerzusammensetzung sind, oder die in der flüssigen Monomerzusammensetzung einen Massenanteil von weniger als 10 % aufweisen und in Folge dessen die physikalisch-chemischen Eigenschaften der auspolymerisierten Monomerzusammensetzung vergleichsweise wenig beeinflussen. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, wird vermutet, dass bei entsprechend bevorzugten lichthärtenden Zusammensetzungen der Gradient der chemischen Zusammensetzung zwischen den festen Polymerpartikeln und dem durch Polymerisation aus der flüssigen Monomerzusammensetzung gewonnenen Material des dentalen Bauteils besonders ausgeprägt ist, wobei die optischen Eigenschaften in den durch die festen Polymerpartikel eingeführten kleinen Domänen besonders unterschiedlich zu denen sind, die beim Aushärten der flüssigen Monomerzusammensetzung entstehen.

Aus diesem Grund sind auch lichthärtende Zusammensetzungen bevorzugt, wobei die festen Polymerpartikel zumindest teilweise transparente Polymerpartikel sind, deren Brechungsindex sich von dem Brechungsindex unterscheidet, der sich bei Polymerisation der flüssigen Monomerzusammensetzung ergibt.

Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung, wobei die festen Polymerpartikel eine im Wesentlichen sphärische Partikelform aufweisen und vorzugsweise durch Sprühtrocknung hergestellt wurden.

Entsprechende lichthärtende Zusammensetzungen werden als bevorzugt angesehen, weil sich bei der Untersuchung der in den Experimenten eingesetzten Polymerpartikel regelmäßig eine entsprechende sphärische, d.h. kugelförmige, Partikelform gezeigt hat. Insbesondere vor dem Hintergrund der vermuteten Wirkung der festen Polymerpartikel in der ausgehärteten lichthärtenden Zusammensetzung wird angenommen, dass die relativ gleichmäßige Raumausdehnung in den sphärischen Polymerpartikeln einen Beitrag zur veränderten Streueigenschaft der Oberflächen leistet, beispielsweise im Vergleich zu flachen, scheibenförmigen Polymerpartikeln.

- 10 Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung, wobei die radikalisch polymerisierbaren Monomere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus monofunktionellen (Meth)acrylaten und polyfunktionellen (Meth)acrylaten, bevorzugt ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Diurethandimethacrylat, Tris(2-acryloyloxyethyl)isocyanurat, alkoxyliertem Bisphenol A dimethacrylat, Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanedimethanoldiacrylat und Dicyclopentanylmethyl acrylate,

und/oder

wobei die radikalisch polymerisierbaren Monomere keine Siliciumatome enthalten.

- 20 Die entsprechenden lichthärtenden Zusammensetzungen sind bevorzugt, weil mit den entsprechenden radikalisch polymerisierbaren Monomeren in der Praxis besonders gute Ergebnisse erzielt wurden. Diese radikalisch polymerisierbaren Monomere sind darüber hinaus im Bereich der Dentalchemie etablierte Komponenten, für die umfassende Zulassungen vorliegen und deren Gefährdungspotential gut erforscht ist. Darüber hinaus lassen sich diese (Meth)acrylate sehr effizient photopolymerisieren und erlauben durch die große Bandbreite an möglichen Komponenten eine besonders flexible Einstellung der physikalisch-chemischen Eigenschaften. Ganz besonders bevorzugt ist eine lichthärtende Zusammensetzung, die Diurethandimethacrylat, Tris(2-acryloyloxyethyl) Isocyanurat, alkoxyliertem Bisphenol A dimethacrylat, Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanedimethanoldiacrylat und Dicyclopentanylmethyl acrylate

enthält, da diese in eigenen Versuchen als geeignetes Ausgangsmaterial für die Herstellung von dentalen Bauteilen identifiziert wurde, die über besonders günstige mechanische Eigenschaften verfügen.

Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung, wobei
5 die flüssige Monomerzusammensetzung radikalisch polymerisierbare Monomere umfasst, deren Siedepunkt bei 101,3 kPa Druck oberhalb von 100 °C, bevorzugt oberhalb von 120 °C, besonders bevorzugt oberhalb von 140 °C liegt.

Entsprechende lichthärtende Zusammensetzungen sind ganz besonders bevorzugt, weil die Erfinder erkannt haben, dass das Problem des Glanzes der
10 Oberfläche bei dentalen Bauteilen vor allem beim Einsatz radikalisch polymerisierbarer Monomere auftritt, die einen niedrigen Dampfdruck aufweisen, d.h. deren Siedepunkt bei Umgebungsdruck oberhalb einer bestimmten Temperatur liegt. Gleichzeitig sind entsprechend hochsiedende Monomere jedoch für die Einstellung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von
15 dentalen Bauteilen regelmäßig essenziell. Zwar zeigen sich unerwünschte Glanzeffekte auch beim Einsatz anderer radikalisch polymerisierbarer Monomere, für die hier definierten Monomere ist die mit den erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzungen erzielbare Reduktion des Glanzes jedoch besonders ausgeprägt.

Bevorzugt umfasst die flüssige Monomerzusammensetzung einen Massenanteil von zumindest 20 %, bevorzugt zumindest 40 %, ganz besonders bevorzugt zumindest 60 %, der radikalisch polymerisierbaren Monomere mit dem vorstehend definierten Siedepunkt. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen, nehmen die Erfinder an, dass die erhöhte Glanzneigung von
25 hochsiedenden Monomeren mit der Prozesstemperatur im Zusammenhang steht, die beispielsweise im SLA-Verfahren im Moment der lichtinduzierten Polymerisation lokal entsteht. Die erhöhte Glanzneigung scheint umso stärker ausgeprägt zu sein, umso weiter der Siedepunkt der radikalisch polymerisierbaren Monomere von der beim Polymerisieren auftretenden
30 Temperatur von etwa 70 bis 80 °C entfernt liegt.

Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung, wobei der Massenanteil der flüssigen Monomierzusammensetzung 70 % oder mehr, bevorzugt 80 % oder mehr, besonders bevorzugt 85 % oder mehr, beträgt,

und/oder

- 5 wobei der kombinierte Massenanteil der Photoinitiatoren im Bereich von 0,01 bis 5 %, bevorzugt 0,1 bis 2 %, besonders bevorzugt 0,2 bis 1 %, liegt,

und/oder

wobei der kombinierte Massenanteil der festen Polymerpartikel im Bereich von 0,2 bis 20 %, bevorzugt 0,5 bis 15 %, besonders bevorzugt 1 bis 10 %, liegt.

- 10 Entsprechende lichthärtende Zusammensetzungen sind bevorzugt, weil lichthärtende Zusammensetzungen mit einem hohen Massenanteil der flüssigen Monomierzusammensetzung bei gleichzeitig vergleichsweise niedrigem Anteil an festen Polymerpartikeln eine besonders gute Verarbeitbarkeit zeigen und zudem besonders leicht und kosteneffizient herzustellen sind. Zudem ist es besonders
- 15 kosteneffizient, möglichst kleine Mengen an Photoinitiatoren zu verwenden, was auch der Lagerstabilität des erhaltenen Materials sehr zuträglich ist. Üblicherweise werden bei erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzungen vorteilhafterweise bereits mit kleinen Anteilen von Photoinitiatoren zufriedenstellende Ergebnisse erzielt, wobei die Erfinder
- 20 beobachtet haben, dass bereits kleine Mengen an festen Polymerpartikeln, die zu der lichthärtenden Zusammensetzung dazugegeben werden, selbst bei monomerreichen Zusammensetzungen, eine besonders ausgeprägte Auswirkung auf die Glanzeigenschaften haben.

- Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung, wobei
- 25 die festen Polymerpartikel einen Partikeldurchmesser im Bereich von 0,5 bis 2,5 μm , bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 2 μm , aufweisen,

und/oder

wobei die festen Polymerpartikel einen d50 Wert im Bereich von 0,7 bis 2 μm , bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 1,6 μm , besonders bevorzugt im Bereich von 0,9 bis 1,2 μm , aufweisen.

Durch die Wahl geeigneter Partikelgrößen für die festen Polymerpartikel lassen
5 sich vorteilhafterweise die rheologischen Eigenschaften der lichthärtenden
Zusammensetzung im flüssigen Zustand, insbesondere die dynamische
Viskosität bei 23 °C, gezielt einstellen. Bei gleichem Massenanteil der festen
Polymerpartikel korrelieren kleinere Partikeldurchmesser zudem regelmäßig mit
10 einer deutlich homogenen Verteilung in dem Material. Die Erfinder haben
insoweit festgestellt, dass gerade mit besonders kleinen Partikeln eine besonders
ausgeprägte Reduktion des Glanzwertes erreicht werden kann, was auf diese
besonders homogene Verteilung in der lichthärtenden Zusammensetzung
zurückgeführt wird.

Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung, wobei
15 die lichthärtende Zusammensetzung bei 23 °C eine dynamische Viskosität im
Bereich von 0,1 bis 10 Pa s, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 Pa s, besonders
bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 2,5 Pa s, aufweist.

Die vorstehend angegebene lichthärtende Zusammensetzung ist bevorzugt, weil
sich diese besonders effizient verarbeiten lässt, und gleichzeitig eine
20 hinreichende Stabilisierung der festen Polymerpartikel in der lichthärtenden
Zusammensetzung ermöglicht. Durch das Verhindern einer vorzeitigen
Sedimentierung der festen Polymerpartikel trägt die vorstehend definierte
Viskosität zu einer gesteigerten Lagerbeständigkeit bei, die bei den
erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzungen besonders vorteilhaft
25 ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die dynamische Viskosität bei
23 °C mit einem Rheometer Anton Paar, Physiker NCR 301, gemäß DIN 1342-
2;2003-11 newtonsche Flüssigkeiten und DIN 1342-3;2003-11 nicht newtonsche
Flüssigkeiten bestimmt.

Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung, wobei
30 die Photoinitiatoren die Polymerisationsreaktion bei Bestrahlung mit
elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich von 200 und 500 nm,

bevorzugt im Wellenlängenbereich von 350 bis 450 nm, besonders bevorzugt im Wellenlängenbereich von 380 und 420 nm, initiieren können.

Entsprechende Photoinitiatoren weisen regelmäßig eine besonders hohe Kompatibilität mit den üblicherweise eingesetzten (Meth)acrylaten auf. Der Einsatz von Strahlungen im Wellenlängenbereich zwischen ultraviolett und blau ist zudem besonders bevorzugt, weil diese Strahlung energiereicher ist als beispielsweise rote Strahlung und somit regelmäßig eine sauberere und schnellere Initiation der photoinduzierten Aushärtung ermöglicht.

Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung, zusätzlich umfassend ein oder mehrere Additive mit einem kombinierten Massenanteil im Bereich von 0,01 bis 10 %, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5 %, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 %, wobei die Additive ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fließverbesserern, Thixotropiemitteln, Verdickern und Stabilisatoren.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzung ist es, dass weitere Additive hinzugegeben werden können, ohne die positiven Auswirkungen auf die Glanzeigenschaften des herzustellenden dentalen Bauteils nachteilig zu beeinflussen.

Die Erfindung betrifft zudem ein Verfahren zur Herstellung einer lichthärtenden Zusammensetzung für die Herstellung dentaler Bauteile im DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren, vorzugsweise einer erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzung, umfassend die Schritte:

- A) Herstellen oder Bereitstellen einer flüssigen Monomierzusammensetzung umfassend ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere,
- B) Herstellen oder Bereitstellen von festen Polymeragglomeraten, umfassend agglomerierte feste Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser im Bereich von 0,4 bis 4 μm ,

- C) Vermischen der in den Schritten A und B hergestellten oder bereitgestellten Komponenten zum Erhalt einer Grundmischung, umfassend bezogen auf die Gesamtmasse der Grundmischung:

5 die flüssige Monomerzusammensetzung mit einem Massenanteil von 60 % oder mehr, und

die festen Polymeragglomerate mit einem kombinierten Massenanteil von 0,1 bis 30 %,

- 10 D) Mechanische Behandlung der Grundmischung zur Zerlegung der festen Polymeragglomerate und zum Dispergieren der Polymerpartikel in der flüssigen Monomerzusammensetzung.

Die flüssige Monomerzusammensetzung in Schritt A) sowie die festen Polymeragglomerate in Schritt B) können erfindungsgemäß im Laufe des Verfahrens hergestellt oder separat bereitgestellt werden, beispielsweise durch den Einkauf von einem Lieferanten. Wesentlich für das erfindungsgemäße
15 Verfahren ist, dass die festen Polymerpartikel nicht in isolierter Form eingesetzt, d.h. in die flüssige Monomerzusammensetzung eingebracht, werden, sondern in der Form von festen Polymeragglomeraten, die zuweilen auch als agglomerierte Polymerperlen bezeichnet werden. Diese festen Polymeragglomerate umfassen eine Vielzahl von festen Polymerpartikeln als Primärpartikel und werden in Schritt
20 C) mit der Monomerzusammensetzung vermischt, um damit eine Grundmischung zu erhalten.

In dieser Grundmischung neigen die festen Polymeragglomerate dazu, nicht homogen in der Grundmischung dispergiert zu sein, sondern in der flüssigen Monomerzusammensetzung aufzuschwimmen. In diesem Zustand ist die
25 Grundmischung nicht für den Einsatz im SLA-Verfahren oder DLP-Verfahren geeignet und bei dem erhaltenen dentalen Bauteil zeigen sich keine Verbesserungen hinsichtlich der Glanzeigenschaften. Erst durch die mechanische Behandlung der Grundmischung in Schritt D) wird eine lighthärtende Zusammensetzung erhalten, die den erfindungsgemäßen positiven
30 Effekt zeigt.

Die mechanische Behandlung der Grundmischung erfolgt zur Zerlegung der festen Polymeragglomerate und zum Dispergieren der Polymerpartikel in der flüssigen Monomierzusammensetzung. Durch die mechanische Behandlung zerfallen die Polymeragglomerate in die Primärpartikel, d.h. in die festen
5 Polymerpartikel, und eine im Wesentlichen homogene Dispersion der festen Polymerpartikel in lichthärtenden Zusammensetzungen wird erreicht.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren müssen der Grundmischung zur Herstellung der lichthärtenden Zusammensetzung noch die für die Lichthärtung notwendigen Photoinitiatoren beigesetzt werden. Der Zeitpunkt der Beimischung
10 der Photoinitiatoren ist dabei nicht relevant. Diese kann beispielsweise nach der mechanischen Behandlung erfolgen oder auch bereits vor dem Zusammengeben der beiden Komponenten, beispielsweise durch Zusatz zu der flüssigen Monomermischung, wobei jedoch in allen Fällen die Gewährleistung einer gründlichen Durchmischung zielführend ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung erfindungsgemäßer lichthärtender Zusammensetzungen in kosteneffizienter und reproduzierbarer Weise. Hierbei kann das Verfahren unter Verwendung vergleichsweise gebräuchlicher Vorrichtungen durchgeführt werden, wobei die benötigten Ausgangsprodukte vergleichsweise leicht gehandhabt und gelagert werden
20 können, da das Betriebspersonal bei Durchführung des Verfahrens nicht mit kleinen Nanopartikeln in trockener oder staubiger Form in Kontakt kommt, wodurch eine hohe Betriebssicherheit gewährleistet wird.

Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die Polymeragglomerate einen Partikeldurchmesser im Bereich von 5 bis 200 μm , bevorzugt im Bereich
25 von 10 bis 150 μm , besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 75 μm , aufweisen.

Bei Verwendung von hinreichend kleinen Polymeragglomeraten lassen sich diese bereits vor der mechanischen Behandlung besser und gleichmäßiger in der Grundmischung verteilen und sind leichter durch mechanische Behandlung zu
30 zerlegen. Dadurch werden vorteilhafterweise homogenere lichthärtende Zusammensetzungen erhalten. Es ist jedoch anzumerken, dass größere

Polymeragglomerate durchaus Vorteile aufweisen können, insbesondere hinsichtlich der Handhabbarkeit und mit Blick auf gesundheitliche Aspekte, insbesondere, wenn es bei der Verarbeitung zu Staubbildung kommt.

Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die Polymeragglomerate
5 eine im Wesentlichen sphärische Form aufweisen.

Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die mechanische Behandlung durch einen Mahlprozess und/oder Rührprozess und/oder Walzprozess erfolgt, insbesondere mit einer Kugelmühle und/oder einem Dissolver und/oder einem Dreiwalzwerk, bevorzugt in einem Walzprozess,
10 insbesondere in einem Dreiwalzwerk.

Die mechanische Behandlung der Grundmischung kann prinzipiell durch sämtliche geeignete Verfahren erfolgen, die zur Zerlegung der festen Polymeragglomerate geeignet sind. In der Praxis haben sich hierfür Mahlprozesse, Rührprozesse und Walzprozesse als besonders sinnvoll
15 erwiesen, wobei der Einsatz eines Drei-Walzprozesses, also unter Einsatz eines Dreiwalzwerkes, besonders bevorzugt ist, da diese über die Einstellung eines möglichst engen Spaltes der Walzen eine besonders effiziente und zielgerichtete Zerstörung der Agglomerate nach Einarbeitung in die Grundmischung ermöglicht. Der Einsatz eines Dreiwalzwerkes erlaubt dabei insbesondere die hinreichende
20 Zerstörung der Polymeragglomerate, die insbesondere bei Rührprozessen in einigen Fällen schwerer über das gesamte Volumen der Grundmischung zu realisieren ist.

Der Fachmann justiert die Intensität der mechanischen Behandlung ausgehend von Routineexperimenten, um in Abhängigkeit von den eingesetzten Materialien
25 die optimalen Belastungsgrade zu identifizieren. Wenn die mechanische Belastung nicht ausreichend groß gewählt wird, können signifikante Anteile an Polymeragglomeraten verbleiben, wodurch der technische Effekt der erfindungsgemäßen lichterhärtenden Zusammensetzung vermindert wird. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass auch eine zu starke mechanische Belastung der
30 Grundmischung zu einer Verschlechterung der gesamten Eigenschaften der

hergestellten lichthärtenden Zusammensetzung und einer Qualitätsabnahme beim resultierenden dentalen Bauteil führen kann.

Besonders bevorzugt ist eine lichthärtende Zusammensetzung, welche nach dem vorstehenden Verfahren hergestellt wurde.

- 5 Die Erfindung betrifft auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzung zur Herstellung dentaler Bauteile mit matten Oberflächen in einem DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren, wobei die Oberfläche des dentalen Bauteils einen Glanzwert von 10 GU oder weniger, bevorzugt 5 GU oder weniger, besonders bevorzugt 2 GU oder weniger, aufweist.
- 10 Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Verwendung einer erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzung im DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren dentale Bauteile erhalten werden können, die über besonders günstige Glanzeigenschaften und über eine matte Oberfläche verfügen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Glanzeigenschaften in GU, d. h.
- 15 Glanzeinheit, angegeben, mit welchen der Fachmann vertraut ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Glanzwerte mit einem Glanz Mess-Verfahren bestimmt, bei welchem eine Vorrichtung der Firma BYK vom Typ micro-TRI gloss unter Verwendung eines 60° Winkel eingesetzt wird.

- Offenbart wird zudem die Verwendung von festen Polymeragglomeraten umfassend agglomerierte feste Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser im Bereich von 0,4 bis 4 µm bei der Herstellung von lichthärtenden Zusammensetzungen für die Herstellung dentaler Bauteile im DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren, bevorzugt zur Herstellung von erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzungen.
- 20

- 25 Überraschend wurde gefunden, dass durch die Verwendung von festen Polymeragglomeraten bei der Herstellung von lichthärtenden Zusammensetzungen besonders effizient erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzungen erhalten werden können, ohne dass es zu einer unerwünschten Staubbildung bei der Handhabung der festen Polymerpartikel
- 30 kommt.

Offenbart wird auch die Verwendung fester Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser im Bereich von 0,4 bis 4 µm in einer lichthärtenden Zusammensetzung für die Herstellung dentaler Bauteile im DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren zur Verringerung der Glanzeigenschaft der durch Lichthärtung gewonnenen dentalen Bauteile.

Offenbart wird darüber hinaus ein unbeschichtetes dentales Bauteil, hergestellt in einem DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wobei die Oberfläche des dentalen Bauteils einen Glanzwert von 10 GU oder weniger, bevorzugt 5 GU oder weniger, besonders bevorzugt 2 GU oder weniger, aufweist, und wobei die Oberfläche eine mittlere Oberflächenrauheit Ra von 2,5 µm oder weniger, bevorzugt 2,0 µm oder weniger, aufweist. Ra wird hierbei gemäß den Vorgaben der DIN EN ISO 4287:2010 bestimmt.

Diese unbeschichteten dentalen Bauteile, welche aus der erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzung im DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren hergestellt wurden, verfügen an ihrer Oberfläche über besonders vorteilhafte Glanzeigenschaften und zeigen dabei keine erhöhte Oberflächenrauheit, welche sich durch einen Grad der mittleren Oberflächenrauheit Ra von 2,5 µm oder weniger ausweist. Hierdurch werden vorteilhafterweise besonders glatte Oberflächen erhalten, auf denen beispielsweise Formmasse appliziert und später rückstandslos wieder entfernt werden kann. Vorteilhafterweise weisen entsprechende unbeschichtete dentale Bauteile dadurch auch einen großen Kontaktwinkel mit Wasser auf, wodurch sie besonders effizient zu reinigen sind.

Offenbart wird ergänzend ein System zur Herstellung eines dentalen Bauteils in einem DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren, umfassend einen DLP-Drucker oder einen SLA-Drucker mit einem Flüssigkeitsreservoir zur Aufnahme einer lichthärtenden Zusammensetzung, wobei das Flüssigkeitsreservoir die erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung umfasst.

Offenbart wird abschließend ein Kit zur Herstellung einer erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzung, umfassend als separate Komponenten in separaten Gebinden:

U feste Polymeragglomerate umfassend agglomerierte feste Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser im Bereich von 0,4 bis 4 μm , und

V eine flüssige Monomerzusammensetzung umfassend ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere.

5 Wie vorstehend erläutert, werden besonders gute Ergebnisse mit erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzungen dann erzielt, wenn die festen Polymerpartikel möglichst gleichmäßig in der lichthärtenden Zusammensetzung dispergiert sind. Insbesondere bei niedrigen dynamischen Viskositäten der lichthärtenden Zusammensetzung kann diese Eigenschaft sich
10 über längere Zeiträume einer fortgesetzten Lagerung verschlechtern, indem die festen Polymerpartikel in der flüssigen Monomerzusammensetzung langsam sedimentieren. Entsprechend ist es besonders vorteilhaft, die Komponenten für die erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung dem Endanwender, beispielsweise dem Zahnarzt oder dem Labortechniker, als separate
15 Komponenten zur Verfügung zu stellen, aus den mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens eine erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzung hergestellt werden kann. Vorteilhafterweise sind die festen Polymeragglomerate dabei groß genug, um eine vergleichsweise gefahrlose Handhabung im Labor zu ermöglichen. Der Zahnarzt oder Zahntechniker muss lediglich die beiden
20 Komponenten miteinander vermischen und durch mechanische Behandlung sicherstellen, dass die festen Polymeragglomerate in die festen Polymerpartikel zerlegt werden, die dann in der lichthärtenden Zusammensetzung dispergiert werden.

Optional kann das Kit zudem als weitere Komponente W ein oder mehrere
25 Photoinitiatoren umfassen, wobei diese alternativ auch bereits der flüssigen Monomerzusammensetzung zugesetzt sein können. Der Vorteil einer separaten Bereitstellung, welche eine anschließende Vermischung der Komponenten U, V und W erforderlich macht, ist eine darüberhinausgehende erhöhte Lagerstabilität, da es nicht durch ungewollte Einstrahlung zu einer frühzeitigen Polymerisation
30 der Monomerzusammensetzung kommen kann.

In den Figuren zeigen:

- Fig. 1 Eine Mikroskopaufnahme von sprühgetrockneten Polymeragglomeraten aus Polymethylmethacrylat in einer 200x Vergrößerung;
- Fig. 2 Eine Mikroskopaufnahme der Primärpartikel eines sprühgetrockneten Polymeragglomerats aus Polymethylmethacrylat in einer 8000x Vergrößerung;
- Fig. 3 Eine Mikroskopaufnahme der Primärpartikel eines sprühgetrockneten Polymeragglomerats aus Polymethylmethacrylat in einer 10000x Vergrößerung;
- Fig. 4 Eine Auftragung der experimentell ermittelten Glanzzahl (Y) von Prüfkörpern, die aus lichthärtenden Zusammensetzungen hergestellt wurden, sowie der dynamischen Viskosität (Z) der entsprechenden lichthärtenden Zusammensetzungen gegen den Massenanteil von festen Polymerpartikeln (X) in den lichthärtenden Zusammensetzungen.

Nachfolgend werden die Erfindung und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung unter Bezugnahme auf Experimente näher erläutert und beschrieben.

Zur Demonstration des überraschenden technischen Effekts der erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzung wird nachfolgend ein Referenzsystem betrachtet, welches von den Erfindern regelmäßig eingesetzt wird, um beispielsweise Auswirkungen von Additiven zu untersuchen. Hierbei umfasst das Referenzsystem insbesondere fünf radikalisch polymerisierbare Monomere mit sehr unterschiedlicher chemischer Struktur, die ein breites Spektrum von in der Praxis besonders häufig eingesetzten (Meth)acrylaten repräsentieren. Für die festen Polymerpartikel wurde im Referenzsystem PMMA Partikel gewählt, weil diese als hinreichend kleine Partikel verfügbar waren und festes PMMA erfahrungsgemäß ein relativ repräsentativer Vertreter von polymerisierten (Meth)acrylaten ist. Weder in den hier gezeigten Experimenten noch in den von den Erfindern durchgeführten begleitenden Versuchen wurden

Beobachtungen gemacht, die die Annahme der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Systeme in Frage gestellt hätten.

In dem Referenzsystem werden eingesetzt:

5 Eine flüssige Monomerzusammensetzung bestehend aus einer Mischung einer ersten und einer zweiten Monomermischung in einem massenbezogenen Mischungsverhältnis von 1 zu 1,67, wobei die erste Monomermischung zu gleichen Massenanteilen aus Tris(2-acryloyloxyethyl)isocyanurat, Dicyclopentanylmethylacrylat und Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanedimethanoldiacrylat besteht und wobei die zweite
10 Monomermischung aus Bisphenol A ethoxylatdimethacrylat und Diurethandimethacrylat in einem Massenverhältnis von 2 zu 1 besteht.

Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid als Photoinitiator;

15 Eine Additivzusammensetzung bestehend aus 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (Additiv 1); Titan(IV)-oxid (Additiv 2), Flammruß (Additiv 3) und 5% PV Echtblau A2R in Diurethandimethacrylat (Additiv 4); sowie

Polymerpartikel aus Polymethylmethacrylat, d.h. dem Polymerisat von Methacrylsäuremethylester.

20 Aus diesen Substanzen wurden lichthärtende Zusammensetzungen hergestellt, wie sie in Tabelle 1 aufgeführt sind, wobei die Werte als Massenanteil in Prozent angegeben werden. Von diesen Zusammensetzungen handelt es sich bei Ex.1 bis Ex.5 um erfindungsgemäße lichthärtende Zusammensetzungen, wohingegen die Zusammensetzung Comp.1 eine Vergleichszusammensetzung ist, die keine festen Polymerpartikel enthält.

25 Tabelle 1: Zusammensetzung der untersuchten lichthärtenden Zusammensetzungen mit verschiedenen Gehalten an festen Polymerpartikeln.

Substanz	Comp.1	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5
Monomerzusammensetzung	98,22	97,00	95,76	93,44	91,21	88,26

Zusammensetzungen hinweg keine Konzentrationsgradienten an festen Polymerpartikeln beobachtet wurden.

Die Figuren 1 bis 3 zeigen Mikroskopaufnahmen der eingesetzten Polymeragglomerate bei verschiedenen Vergrößerungen (200x, 8000x und
5 10000x), wobei die festen Polymerpartikel als Primärpartikel der Polymeragglomerate deutlich zu erkennen sind.

Für die hergestellten Proben wurde die dynamische Viskosität (Z) bei 23 °C mit einem Rheometer (Anton Paar, Physiker NCR 301, Viskositätsbereiche 200-3000 m·Pa s bei 100/s, 23 °C) gemäß DIN 1342-2;2003-11 newtonsche Flüssigkeiten
10 und DIN 1342-3;2003-11 nicht newtonsche Flüssigkeiten bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Dynamische Viskositäten (Z) der untersuchten lichthärtenden Zusammensetzungen mit verschiedenen Gehalten an festen Polymerpartikeln.

Probe	Dynamische Viskosität (Z) / (m Pa s)
Comp.1	1050
Ex.1	1100
Ex.2	1300
Ex.3	1700
Ex.4	2200
Ex.5	3100

Die gemessenen Werte lassen deutlich erkennen, dass die Viskosität der
15 erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzungen auch bei einem Massenanteil der festen Polymerpartikel von 10 % noch hinreichend niedrig ist, um den Einsatz im SLA- oder DLP-Verfahren zu ermöglichen. Durch Extrapolation der Viskositätszunahme in Abhängigkeit vom Massenanteil der Polymerpartikel lässt sich abschätzen, dass Massenanteile bis zu 30 %
20 realisierbar sind, ohne dass die grundsätzliche Eignung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung für den Einsatz in SLA oder DLP Verfahren entfällt.

Gleichzeitig erweist es sich als vorteilhaft, dass die Viskosität der lichthärtenden Zusammensetzungen durch die Zugabe der festen Polymerpartikel in erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzungen besonders leicht eingestellt und an die jeweiligen Bedürfnisse angepasst werden kann, ohne das
 5 hierfür beispielsweise anorganische Zusatzstoffe benötigt würden.

Zur Untersuchung der Glanzeigenschaft der aus den erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzungen hergestellten dentalen Bauteile wurden Prüfkörper mit den Maßen 60 mm x 10 mm x 3,3 mm hergestellt mit einem DLP-Verfahren hergestellt, wobei ein DLP-Drucker der Firma Kulzer vom Typ cara
 10 Print 4.0 eingesetzt wurde. Der Prüfkörper wurde jeweils liegend oder stehend gefertigt, d.h. dass die im DLP-Verfahren erzeugten Materialschichten parallel bzw. senkrecht zu der im Rahmen der Glanzmessung vermessenen Oberfläche aufgebaut werden.

Die Glanzzahlen wurden mit einem Glanz Mess-Verfahren bestimmt, welches mit
 15 einer Vorrichtung der Firma BYK vom Typ micro-TRI gloss unter Verwendung eines 60° Winkels betrieben wurde. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Glanzzahl (Y) der untersuchten Prüfkörper, welche aus lichthärtenden Zusammensetzungen mit verschiedenen Gehalten an festen Polymerpartikeln
 20 hergestellt wurden, inklusive Standardabweichung.

Probe	Glanzzahl (Y) / GU (liegend gefertigt)	Glanzzahl (Y) / GU (stehend gefertigt)
Comp.1	5,3 ± 1,2	43,4 ± 3,2
Ex.1	4,6 ± 1,3	9,5 ± 1,1
Ex.2	3,6 ± 0,8	2,6 ± 0,7
Ex.3	2,5 ± 0,6	-
Ex.4	2,1 ± 0,6	-
Ex.5	1,8 ± 0,7	1,2 ± 0,9

Die vorstehend für die liegende Fertigung tabellierten Werte der Glanzzahl (Y) sind in Figur 4 zusammen mit den dynamischen Viskositäten (Z) gegen den

Massenanteil der festen Polymerpartikel in den entsprechenden lichthärtenden Zusammensetzungen (X) aufgetragen.

Aus den experimentellen Daten ist klar ersichtlich, dass bereits die Zugabe kleiner Mengen an festen Polymerpartikeln mit einem Partikeldurchmesser im Bereich von 0,4 bis 4 μm in einer vorteilhaften Reduktion der Glanzeigenschaft der Prüfkörper resultieren. Hierbei ist der beobachtete Effekt insbesondere bei stehend gefertigten Prüfkörpern besonders ausgeprägt, also wenn die Messung des Oberflächenglanzes auf einer Oberfläche erfolgt, die parallel zu den aufgebauten Schichten liegt. Bereits bei einer Zugabe von 1,25 % Massenanteil an festen Polymerpartikeln zeigt sich eine Reduktion der Glanzeigenschaft um mehr als 75 %. Die erhaltenen Daten deuten dabei darauf hin, dass es sich um einen Effekt handelt, dessen Stärke mit der Menge an festen Polymerpartikeln skaliert, so dass es keine Hinweise auf einen möglichen Grenzwert gibt, ab dem der Effekt erstmalig beobachtet werden würde. Durch die Wahl geeigneter Mengen an festen Polymerpartikeln lassen sich in erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzungen bei den aus diesen hergestellten dentalen Bauteilen entsprechend besonders matte und dadurch gut scanbare Oberflächen erhalten.

Darüber hinaus wurde die mittlere Oberflächenrauheit R_a ausgewählter Prüfkörper bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Mittlere Oberflächenrauheit (R_a) der untersuchten Probenkörper, welche aus lichthärtenden Zusammensetzungen mit verschiedenen Gehalten an festen Polymerpartikeln hergestellt wurden.

Probe	Mittlere Oberflächenrauheit (R_a) / μm
Comp.1	1,36
Ex.1	1,94
Ex.2	1,68
Ex.3	1,75
Ex.4	0,79
Ex.5	1,13

Es zeigt sich, dass die mittlere Oberflächenrauheit der mit den erfindungsgemäßen lichthärtenden Zusammensetzungen hergestellten Prüfkörper vorteilhafterweise gegenüber der Vergleichsprobe nicht signifikant erhöht ist. Entsprechend ist es vorteilhafterweise möglich, dentale Bauteile zu
5 fertigen, die über glatte Oberflächen verfügen. Solche dentalen Bauteile lassen sich besonders leicht reinigen und ermöglichen es, aufgebrachte Formmassen besonders rückstandslos zu entfernen.

Ansprüche

1. Lichthärtende Zusammensetzung für die Herstellung dentaler Bauteile im DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren, umfassend bezogen auf die Gesamtmasse der lichthärtenden Zusammensetzung:
 - 5 eine flüssige Monomerzusammensetzung mit einem Massenanteil von 60 % oder mehr, umfassend ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere,

ein oder mehrere Photoinitiatoren mit einem kombinierten Massenanteil im Bereich von 0,001 bis 10 %, und
 - 10 feste Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser im Bereich von 0,4 bis 4 µm und einem kombinierten Massenanteil im Bereich von 0,1 bis 30 %, wobei die festen Polymerpartikel in der flüssigen Monomerzusammensetzung dispergiert sind.
2. Lichthärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die festen
15 Polymerpartikel aus Polymerisaten von Monomeren bestehen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus monofunktionellen (Meth)acrylaten und polyfunktionellen (Meth)acrylaten, vorzugsweise bestehend aus Polymethylmethacrylat, wobei die festen Polymerpartikel vorzugsweise aus Polymerisaten von Monomeren bestehen, die nicht
20 Bestandteil der flüssigen Monomerzusammensetzung sind.
3. Lichthärtende Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die festen Polymerpartikel in der lichthärtenden Zusammensetzung als nicht-agglomerierte Partikel vorliegen, wobei die festen Polymerpartikel vorzugsweise im Wesentlichen homogen in der flüssigen
25 Monomerzusammensetzung dispergiert sind.
4. Lichthärtende Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die flüssige Monomerzusammensetzung radikalisch polymerisierbare Monomere umfasst, deren Siedepunkt bei 101,3 kPa Druck oberhalb von

100 °C, bevorzugt oberhalb von 120 °C, besonders bevorzugt oberhalb von 140 °C liegt.

- 5 5. Lichthärtende Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die festen Polymerpartikel einen Partikeldurchmesser im Bereich von 0,5 bis 2,5 µm, bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 2 µm, aufweisen.
6. Lichthärtende Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die lichthärtende Zusammensetzung bei 23 °C eine dynamische Viskosität im Bereich von 0,1 bis 10 Pa s, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 Pa s, besonders bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 2,5 Pa s, aufweist.
- 10 7. Lichthärtende Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die festen Polymerpartikel eine im Wesentlichen sphärische Partikelform aufweisen und vorzugsweise durch Sprühtrocknung hergestellt wurden.
8. Verfahren zur Herstellung einer lichthärtenden Zusammensetzung für die Herstellung dentaler Bauteile im DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren,
15 vorzugsweise einer lichthärtenden Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend die Schritte:
- A) Herstellen oder Bereitstellen einer flüssigen Monomierzusammensetzung umfassend ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere,
- 20 B) Herstellen oder Bereitstellen von festen Polymeragglomeraten, umfassend agglomerierte feste Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser im Bereich von 0,4 bis 4 µm,
- C) Vermischen der in den Schritten A und B hergestellten oder bereitgestellten Komponenten zum Erhalt einer Grundmischung,
25 umfassend bezogen auf die Gesamtmasse der Grundmischung:
- die flüssige Monomierzusammensetzung mit einem Massenanteil von 60 % oder mehr, und

die festen Polymeragglomerate mit einem kombinierten Massenanteil von 0,1 bis 30 %,

5 E) Mechanische Behandlung der Grundmischung zur Zerlegung der festen Polymeragglomerate und zum Dispergieren der Polymerpartikel in der flüssigen Monomierzusammensetzung.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die mechanische Behandlung durch einen Mahlprozess und/oder Rührprozess und/oder Walzprozess erfolgt, insbesondere mit einer Kugelmühle und/oder einem Dissolver und/oder einem Dreiwalzwerk, bevorzugt in einem Walzprozess, insbesondere in
10 einem Dreiwalzwerk.

10. Verwendung einer lichthärtenden Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung dentaler Bauteile mit matten Oberflächen in einem DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren, wobei die Oberfläche des dentalen Bauteils einen Glanzwert von 10 GU oder weniger, bevorzugt 5
15 GU oder weniger, besonders bevorzugt 2 GU oder weniger, aufweist.

11. Verwendung fester Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser im Bereich von 0,4 bis 4 μm in einer lichthärtenden Zusammensetzung für die Herstellung dentaler Bauteile im DLP-Verfahren oder SLA-Verfahren zur Verringerung der Glanzeigenschaft der durch Lichthärtung gewonnenen
20 dentalen Bauteile.

12. Kit zur Herstellung einer lichthärtenden Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend als separate Komponenten in separaten Gebinden:

25 U festen Polymeragglomeraten umfassend agglomerierte feste Polymerpartikel mit einem Partikeldurchmesser im Bereich von 0,4 bis 4 μm , und

V eine flüssige Monomierzusammensetzung umfassend ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere.

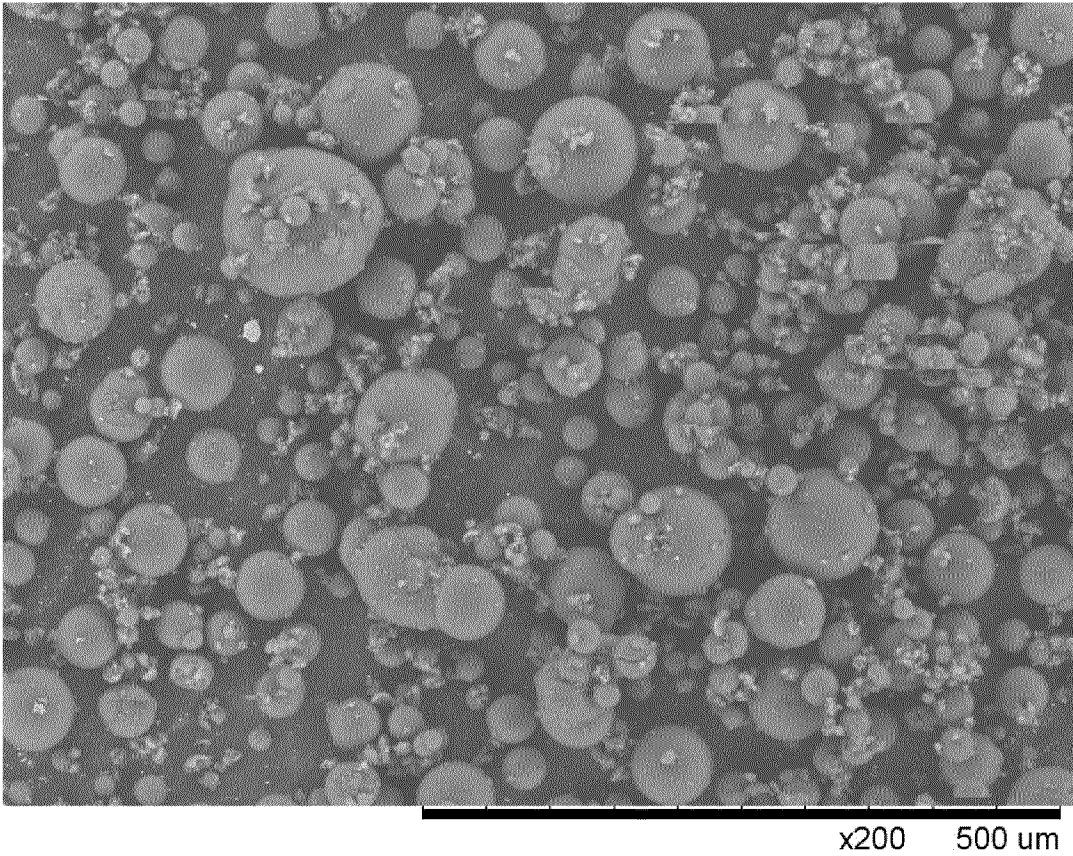


Fig. 1

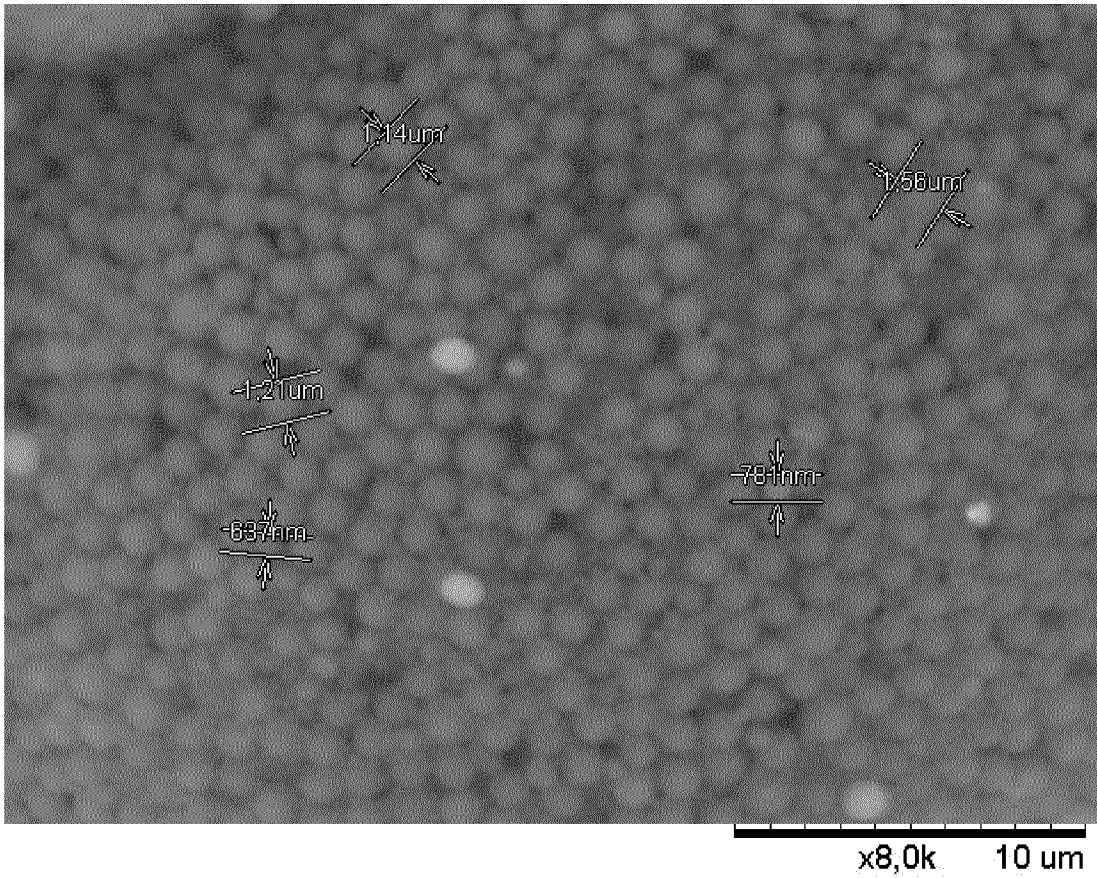


Fig. 2

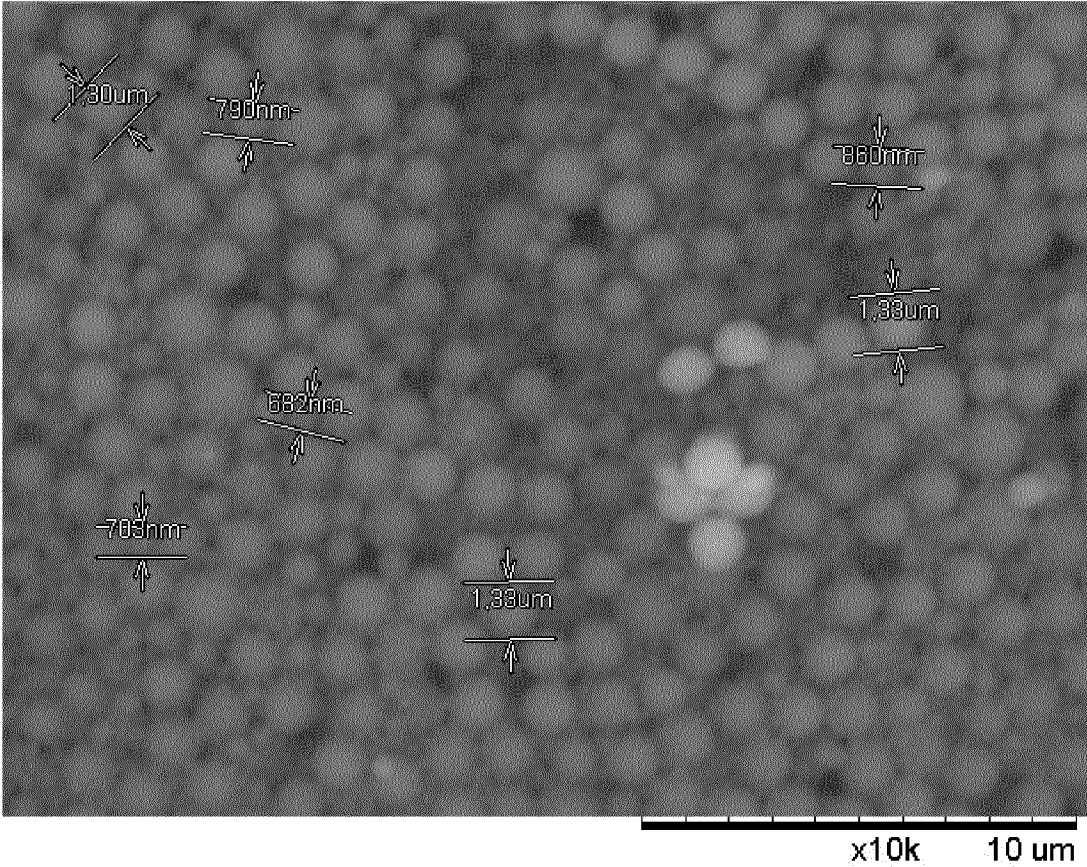


Fig. 3

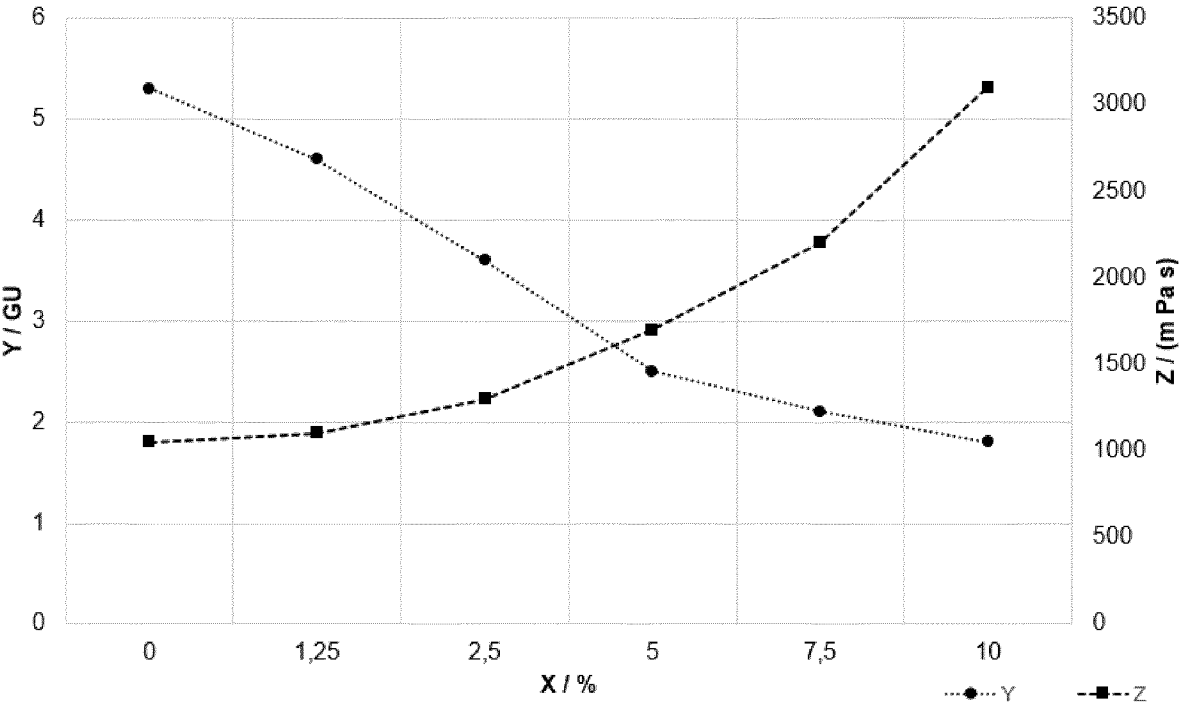


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/057941**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B33Y 70/00(2020.01)i; **A61K 6/17**(2020.01)i; **A61K 6/60**(2020.01)i; **A61K 6/62**(2020.01)i; **A61K 6/887**(2020.01)i;
B33Y 80/00(2015.01)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)

B33Y; A61K

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 A	US 2020079948 A1 (BONDERER LORENZ JOSEF [CH]) 12 March 2020 (2020-03-12) paragraphs [0009], [0010], [0024], [0102] table 1 page 7 claim 9	1-10,12 11
A	Anonymous. "Fine Particles Soken" 31 March 2014 (2014-03-31), Retrieved from the Internet: http://www.soken-ce.co.jp/en/product/fine_particle_s/ [retrieved on 2021-05-27] XP055808438 the whole document	1-12
Y	US 2019175455 A1 (SAKAMAKI TOSHIKAZU [JP] ET AL) 13 June 2019 (2019-06-13) paragraph [0010] table 1 example 1	1-12



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

28 May 2021

Date of mailing of the international search report

11 June 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

Grave, Christian

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/057941

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 19536892 A1 (BASF AG [DE]) 10 April 1997 (1997-04-10) page 2, line 3 - lines 4,57 page 3, line 30 - line 34 page 6, line 46 - line 49 page 8, line 14 - line 17 page 9, line 16 - line 23 page 10, line 13 - line 14 example C-I	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/057941

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2020079948	A1	12 March 2020	CN	110072506	A	30 July 2019
				EP	3335687	A1	20 June 2018
				US	2020079948	A1	12 March 2020
				WO	2018108688	A1	21 June 2018
US	2019175455	A1	13 June 2019	CN	109562026	A	02 April 2019
				EP	3494954	A1	12 June 2019
				JP	2021080258	A	27 May 2021
				JP	WO2018025943	A1	06 June 2019
				US	2019175455	A1	13 June 2019
				WO	2018025943	A1	08 February 2018
DE	19536892	A1	10 April 1997	CN	1156736	A	13 August 1997
				DE	19536892	A1	10 April 1997
				EP	0769524	A2	23 April 1997
				ES	2157378	T3	16 August 2001
				JP	H09194656	A	29 July 1997
				KR	970021189	A	28 May 1997
				US	5821302	A	13 October 1998

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B33Y70/00	A61K6/17
	B33Y80/00	A61K6/60
		A61K6/62
		A61K6/887
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B33Y A61K		
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 2020/079948 A1 (BONDERER LORENZ JOSEF [CH]) 12. März 2020 (2020-03-12)	1-10,12
A	Absätze [0009], [0010], [0024], [0102] Tabelle 1 Seite 7 Anspruch 9	11
A	----- Anonymous: "Fine Particles Soken", 31. März 2014 (2014-03-31), XP055808438, Gefunden im Internet: URL: http://www.soken-ce.co.jp/en/product/fine_particles/ [gefunden am 2021-05-27] das ganze Dokument ----- -/-	1-12
☒ 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. Mai 2021		11/06/2021
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 Grave, Christian

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2019/175455 A1 (SAKAMAKI TOSHIKAZU [JP] ET AL) 13. Juni 2019 (2019-06-13) Absatz [0010] Tabelle 1 Beispiel 1	1-12
Y	----- DE 195 36 892 A1 (BASF AG [DE]) 10. April 1997 (1997-04-10) Seite 2, Zeile 3 - Zeilen 4,57 Seite 3, Zeile 30 - Zeile 34 Seite 6, Zeile 46 - Zeile 49 Seite 8, Zeile 14 - Zeile 17 Seite 9, Zeile 16 - Zeile 23 Seite 10, Zeile 13 - Zeile 14 Beispiel C-I -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/057941

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2020079948	A1	12-03-2020	CN	110072506 A		30-07-2019
			EP	3335687 A1		20-06-2018
			US	2020079948 A1		12-03-2020
			WO	2018108688 A1		21-06-2018

US 2019175455	A1	13-06-2019	CN	109562026 A		02-04-2019
			EP	3494954 A1		12-06-2019
			JP	2021080258 A		27-05-2021
			JP WO	2018025943 A1		06-06-2019
			US	2019175455 A1		13-06-2019
			WO	2018025943 A1		08-02-2018

DE 19536892	A1	10-04-1997	CN	1156736 A		13-08-1997
			DE	19536892 A1		10-04-1997
			EP	0769524 A2		23-04-1997
			ES	2157378 T3		16-08-2001
			JP	H09194656 A		29-07-1997
			KR	970021189 A		28-05-1997
			US	5821302 A		13-10-1998
