



(10) **DE 10 2012 202 005 A1** 2013.04.18

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2012 202 005.5**

(22) Anmeldetag: **10.02.2012**

(43) Offenlegungstag: **18.04.2013**

(51) Int Cl.: **A61K 6/093** (2012.01)

A61C 13/00 (2012.01)

(66) Innere Priorität:
10 2011 054 444.5 **12.10.2011**

(71) Anmelder:
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686, München,
DE**

(74) Vertreter:
**Olgemöller, Luitgard, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
81545, München, DE**

(72) Erfinder:
**Wolter, Herbert, Dr., 97941, Taubertshausen,
DE; Häusler, Florian, 97082, Würzburg, DE**

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

DE	44 16 857	C1
EP	2 246 008	A2

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Gefüllte und ungefüllte, organisch modifizierte, gegebenenfalls organisch vernetzte Kieselensäure(hetero)polysilikate als Dentalmaterialien für die "Chairside"-Behandlung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein organisch modifiziertes Kieselensäure(hetero)polykondensat oder einen Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselensäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, zur Anwendung in einem Dentalverfahren, insbesondere in einem zahnmedizinischen Verfahren, umfassend mindestens einen Teil oder alle der nachfolgenden Schritte:

(a) Überführen des organisch modifizierten Kieselensäure(hetero)polykondensats oder des Komposits in eine Blockform und Aushärten des Blocks durch organische Vernetzung vorzugsweise auf thermischem und/oder redoxinitiiertem Weg,

(b) Intraorales Vermessen des behandlungsbedürftigen Bereichs im Mund des Patienten oder eines Abdrucks dieses Bereichs außerhalb des Patientenmundes mit Hilfe eines 3D-Aufnahmegeräts,

(c) Transferieren der erzeugten Bilddaten auf eine Computereinheit,

(d) Erzeugen eines virtuellen Konstruktes zum Einsetzen in den Mund des Patienten mit Hilfe der Computereinheit, sodann entweder

(e1) Herausschleifen einer vollanatomischen Form dieses Konstrukts oder

(e2) Herausschleifen einer gegenüber diesem Konstrukt reduzierten Form aus dem Block aus ausgehärtetem organisch modifizierten Kieselensäure(hetero)polykondensat, Überziehen der reduzierten Form mit einer Außenschicht aus einem pastösen Material, z.B. einem organisch modifizierten Kieselensäure(hetero)polykondensat, Aushärten des Überzugs durch organische Vernetzung und Herausschleifen der vollanatomischen Form,

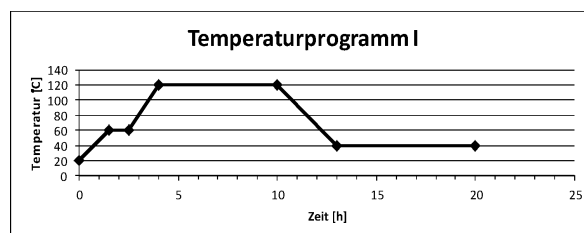
(g) ggf. Polieren der Form, und

(h) Einsetzen der Form in den Mund des Patienten, ggf. nach Überprüfung und Vornahme notwendiger Korrekturen.

In einer Alternative der Erfindung ist Schritt (a) nicht zwingend, und die Schritte (e1) und (e2) sind ersetzt durch die folgenden Schritte:

(e) Herausschleifen einer gegenüber dem Konstrukt reduzierten Form aus einem Materialblock, der vorzugsweise aus ausgehärtetem organisch modifizierten Kieselensäure(hetero)polykondensat oder einem entsprechenden Komposit besteht,

(f) Überziehen der reduzierten Form mit einer Außenschicht aus dem organisch modifizierten Kieselensäure(hetero)polykondensat oder dem Komposit in flüssiger oder pastöser Form, Aushärten des Überzugs durch organische Vernetzung und Herausschleifen der vollanatomischen Form.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Materialien auf Basis von organisch modifizierten Kieselsäure(hetero) polysilikaten zur Verwendung als Kronen, Inlays, Onlays (3-gliedrige Brücken), Reparatursysteme für Kronen, Prothesen-Basismaterialien, Prothesen-Zähnen und Verblendmaterial.

[0002] Zur langfristigen Erhaltung von stark geschädigten Zähnen werden die zuvor präparierten Zahnstümpfe in der Regel mit Metall-, Verblend- bzw. Vollkeramikronen versorgt. Kunststoffbasierte Vollkronen finden in der Dentaltechnik in erster Linie als temporärer Ersatz Anwendung, da die Materialien dem Kaudruck nur kurze Zeit standhalten. Sie kommen also wegen gravierender mechanischer Defizite bisher nicht für eine hochwertige Langzeitversorgung in Frage. Die "klassischen" Zahnersatzwerkstoffe kommen dagegen wegen gravierender ver-/bearbeitungstechnischer Defizite nicht für eine einfach applizierbare (chairside Behandlung), hochwertige Langzeitversorgung in Frage. Damit ist bisher eine zeitaufwendige, d. h. kostenintensive Mehrfachbehandlung, die Eingliederung einer temporären Krone, ein zweimaliges Trauma den Zahn betreffend, eine zweimalige Lokalanästhesie sowie eine kostenintensive Anfertigung der definitiven Vollkrone durch zahntechnisches Personal im Dentallabor notwendig. Eine Nachbearbeitung bzw. Reparatur ist nur eingeschränkt bzw. gar nicht möglich ohne den Zahnersatz zu entfernen, was in der Regel eine Zerstörung und Neuanfertigung zur Folge hätte. Um die Erstellungspreise niedrig zu halten, werden viele Aufträge seit Jahren ins lohngünstigere Ausland vergeben.

[0003] Zunehmend wird jedoch der Wunsch nach einer Digitalisierung (z. B. digitale Abformung) unter Verwendung von Zahnersatzmaterialien mit höchster Ästhetik/Funktionalität laut. Die Ausgaben der gesetzlichen Krankenversicherung in Deutschland betrugen 2007 über 10 Mrd. € mit steigender Tendenz. Dem dadurch resultierenden Kostendruck auf das Gesundheitssystem kann nur mit kostengünstigen, aber dennoch hochwertigen Zahnersatzsystemen begegnet werden. Dieses ambitionierte Vorhaben bedeutet die Bereitstellung eines innovativen Zahnersatzmaterials zur Überkronung von vitalen/avitalen Zahnstümpfen und damit einer definitiven, d. h. Langzeitversorgung von stark geschädigten Zähnen, um diese langfristig zu erhalten. Das Material muss es dem Zahnarzt ermöglichen, während einer Sitzung des Patienten (chairside Behandlung), computergestützt (insbesondere mit Hilfe von CAD/CAM-Verfahren) nach Erfassung der Daten (Oralscanner), die vollanatomisch geformte Krone bzw. entsprechende sonstige Bestandteile für die restauratorischen oder kosmetischen Erfordernisse herzustellen und einzusetzen. Mehrfachbehandlungen des Patienten unter Einbeziehung eines Dentallabors mit Eingliederung eines temporären Zahnersatzes wie einer Krone sollen entfallen. Die Kosten für eine solche Anfertigung liegen weit unter der einer konventionellen Metall-, Verblend- bzw. Vollkeramikkrone, da der Zeitaufwand deutlich geringer ist und kein zahntechnisches Fachpersonal (Dentallabor) erforderlich ist. Die Anforderungen bzgl. der "chairside" erfolgenden Verarbeitung der Werkstoffbasis und der Endeigenschaften unter oralen Bedingungen sind mit der klassischen Kronenmaterialbasis jedoch bisher nicht realisierbar.

[0004] Sofern die CAD/CAM Technologie eingesetzt werden soll, erfolgt die Herstellung des Zahnersatzes meist in drei Schritten:

- (a) Die Präparation wird durch ein 3D-Aufnahmegerät, z.B. eine Digitalkamera, im Mund oder an einem Abdruck oder einem (Gips)Modell aufgenommen.
- (b) Die erzeugten Bilddaten werden dann auf eine Computereinheit, transferiert. Es erfolgt die Konstruktion der Restauration (Inlay, Onlay, Teilkrone, Krone, Brückengerüst) optional mit unterstützenden Gestaltungshinweisen aus der Zahndatenbank.
- (c) Eine Fräsmaschine schleift die Restauration aus einem industriell gefertigten Kronenrohling (z.B. Keramikblock) heraus. Neben einer Überprüfung der Passgenauigkeit und gegebenenfalls notwendigen Korrekturen ist abschließend gegebenenfalls eine Endpolitur oder eine Individualisierung des Zahnersatzes mit abgestimmten Verblendmaterialien erforderlich.

[0005] Zielgruppe des Chairside-Konzeptes sind die Zahnärzte oder unter ihrer Aufsicht stehendes Hilfspersonal. Der Zahnersatz soll nach Möglichkeit direkt nach der Zahnpräparation und einer anschließenden intraoralen Vermessung in der Praxis angefertigt und der Patient noch in derselben Sitzung versorgt werden. Die Faktoren Zeit und Materialaufwand sind durch die intraorale Digitalisierung reduziert.

[0006] Die Aufgabe der Erfindung liegt in der Bereitstellung von Materialien für die vorgenannten Zwecke, insbesondere für Kronen, Inlays, Onlays (3-gliedrige Brücken), Reparatursysteme für Kronen, Prothesen-Basismaterialien, Prothesen-Zähnen und Verblendmaterial. In Lösung dieser Aufgabe können diese Materialien aufgrund der erfindungsgemäß gewählten Zusammensetzungen die folgenden Anforderungen erfüllen:

(a) Chairside-Kronen, -Inlays, -Onlays, (3-gliedrige Brücken), temporäre Kronen:

(a1). Die Rohlinge sind als Block erzeugbar (mehrschichtiger Aufbau aus ggf. unterschiedlich gefärbten Materialien, deren Transluzenz vorzugsweise von innen nach außen zunimmt, wobei jede Schicht gesondert vorgehärtet und der Gesamtblock abschließend nachgehärtet wird, oder einfarbig, dann kompakte Aufbauweise).

(a2). Günstig sind scheibenförmige runde Blöcke, aus denen mehrere Kronen (z.B. 25 Stück), mit einer Dicke von vorzugsweise ca. 1–2 cm) gefräst werden können.

Beide Varianten (a1) und (a2) sollten eine hohe Bruchfestigkeit sowie in der Regel außerdem eine hohe Bruchzähigkeit aufweisen, evtl. mit einem Verlauf von opak (Zahnhal) zu transluzent (Schneidekante/Kaufläche). Die Härtung soll auf thermischem und/oder redoxinduziertem Wege, gegebenenfalls in Kombination mit einer thermischen Endhärtung aller Schichten, möglich sein. Die Krone kann in dem Mehrschichtblock über die Software in den Schichten positioniert werden, um ein optimales ästhetisches Ergebnis zu erzielen.

(a3). Es sollten Rohlinge als hochgefüllte einfarbige opake Blöcke zur Verfügung stehen, die in spezifischen Ausführungsformen zusätzlich mit einer pastösen, transluzenten Schneidemasse bedeckt sind, die nach dem ersten Fräsvorgang aufgetragen, gehärtet und anschließend nachgefräst wird (siehe EP 2 246 008 A2). Hochgefüllte einfarbige Blöcke (opak) als Grundmaterial, thermisch oder redoxinduziert gehärtet, sollten eine hohe Bruchfestigkeit und ggf. eine hohe Bruchzähigkeit aufweisen; der Block kann als reduzierte Krone gefräst werden (deutlich kleiner gefräst als anatomische Form), eine transluzente Schneidemasse kann manuell im Überschuss aufgetragen und z.B. mit Blaulicht gehärtet werden, worauf die endgültige Form gefräst werden soll, wie es z.B. die Anmeldung EP 2 246 008 A2 vorsieht. Eine hohe Bruchfestigkeit kann durch den Einsatz verschiedener silanisierter und unsilanisierter Füllstoffe im nm- und μ m-Bereich sowie aus Kombinationen realisiert werden (siehe z.B. Ausführungsbeispiele IV Beispielreihe 3). Die Schmelzschicht lässt sich in transluzenter Form realisieren – dies kann durch Anpassung der Brechungsindices der Matrix und der Füllstoffe erfolgen sowie durch die Einarbeitung von Nanofüllstoffen oder Spezialfüllstoffen (siehe z.B. Ausführungsbeispiele III Beispielreihe 2). Eine hohe Abrasionsfestigkeit kann durch die Nanofüllstoffe oder durch Matrixsysteme mit hohem anorganischem Anteil erzielt werden. Die Bruchfestigkeit des Schneidematerials ist gegenüber der Abrasionsfestigkeit weniger bedeutend, da das Grundmaterial das Schneidematerial stabilisiert (vgl. kommerzielle Verblendmaterialien). Die Polierbarkeit des Schneidematerials muss gewährleistet sein; Verbundfestigkeit zwischen Grund- und Schneidematerial muss gegeben sein.

Alle vorgefertigten Blöcke gemäß (a1) bis (a3) können mit Hilfe eines lichthärtenden Malsets weiter individualisiert werden.

Ein besonderer Vorteil spezifischer erfindungsgemäßer Materialien für Kronen gemäß (a1) bis (a3) liegt in der Reparaturfähigkeit. Bei einem Defekt der Krone, z.B. Absplitterung, besteht die Möglichkeit zur Reparatur mit einem licht- oder redoxinduziert härtbarem Kompositmaterial durch den Zahnarzt. Eine defekte Keramikkrone hat immer eine Neuanfertigung zur Folge, da diese nicht intraoral repariert werden kann. Weitere Nachteile der Keramikmaterialien sind ihre Sprödigkeit und die aufwendige Nachbearbeitung nach dem Schleifvorgang. Bei Keramikronen muss nach dem Schleifvorgang ein Glanzbrand durchgeführt werden, um eine glatte Oberfläche zu erhalten und so Plaqueanlagerungen zu vermeiden. Dieser Glanzbrand ist zeitintensiv, weiteres Equipment (Brennofen) wird benötigt, weshalb Keramikmaterialien keine reale Chairside-Versorgung darstellen. Kompositbasierte Chairside-Kronen können nach dem Schleifvorgang vom Zahnarzt kurz poliert werden, wodurch die gleiche Oberflächengüte hergestellt wird.

Für temporäre Versorgungen, z.B. der genannten Kronen, können günstige Füllstoffe eingesetzt werden (siehe z.B. Ausführungsbeispiele II Beispielreihe 1). Der Brechungsindex der Füllstoffe ist in diesen Fällen häufig nicht auf die Matrix abgestimmt. Deshalb ist die Ästhetik nicht optimal. Das ist in diesen Fällen aber auch nicht Voraussetzung, da es nur eine Übergangslösung darstellt, bis der ästhetische und hochwertige Zahnersatz hergestellt ist.

(b) Reparatursysteme für Kronen

Ein Reparatursystem (Reparaturkit) sollte die Reparatur von Kronen, Brücken, Verblendungen und dergleichen ermöglichen. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften sind denen des Verblendmaterials vergleichbar (siehe Punkt (c)), jedoch müssen geeignete Haftvermittler für unterschiedliche Materialien vorliegen, um eine optimale Verbindung zu gewährleisten.

(c) Prothesenbasismaterialien, Prothesenzähne, Verblendmaterial

Prothesenbasismaterialien sollten transluzent sein, eine hohe Bruchzähigkeit aufweisen und leicht zu verarbeiten sein. Auch dies kann die Erfindung leisten. Hierfür eignen sich z.B. norbornen-basierte Matrices (Ausgangsmaterialien z.B. Silane der allgemeinen Formel F, siehe unten). Die Schrumpfung sollte möglichst gering sein, um die Formstabilität zu gewährleisten, was durch die Einarbeitung von Füllstoffen realisierbar ist: Möglich sind z.B. Brechzahl-angepasste Füllstoffe sowie Perl- und/oder Splitterpolymerisate. Die Matrix sollte möglichst redoxinduziert härtbar sein, angemischtes Material sollte möglichst gießbar sein. Eine thermische Härtung ist jedoch auch möglich; aufgrund der Individualität der Prothesen und der sich

daraus ergebenden unterschiedlichen Materialstärke kann eine Lichthärtung jedoch in der Regel ausgeschlossen werden.

Voraussetzungen für Prothesenzähne sind: hohe Transluzenz, hohe Abrasionsfestigkeit, gute Polierbarkeit. Eine gute Verbindung zur Prothesenbasis muss gewährleistet sein, evtl. dadurch, dass der Zahnhalsbereich nicht so hochvernetzt ist. Jede Art der Härtung soll möglich sein. Auch dies leistet die Erfindung.

Verblendmaterial lässt sich hochviskos und thixotrop herstellen. Es kann eine breite Farbpalette abdecken. Für Verblendungen an Metallgerüsten gilt: Haftvermittler + opake Zwischenschicht, um die Metallfarbe zu verdecken, hohe Abrasionsfestigkeit durch Nanofüllstoffe und gute Polierbarkeit. Verblendungen werden ausschließlich von Hand modelliert (hauptsächlich für Teleskopkronen an Kombiarbeiten (Kombination von Teilprothese mit Kronen).

[0007] Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch die Bereitstellung eines optional gefüllten Kieselsäure(hetero)polykondensats zur Anwendung in "Chairside"-Applikationen, insbesondere als Reparaturmaterial, Prothesenbasismaterial und Verblendmaterial sowie der Verwendung eines gefüllten, vorzugsweise thermisch vernetzten Kieselsäure(hetero)polykondensats als Rohling für "Chairside"-Kronen, -Inlays und -Onlays und Prothesenzähne, vorzugsweise in einem von einem Zahnarzt durchzuführenden chirurgischen oder therapeutischen Verfahren. Ganz besonders bevorzugt erfolgt dies gemäß einem der Ansprüche 1 oder 4 sowie einem der davon abhängigen Ansprüche.

[0008] Unter dem in den Ansprüchen verwendeten Ausdruck "vollanatomisch" als Attribut einer Form ist erfindungsgemäß zu verstehen, dass diese Form bereits die finalen Abmessungen zum Einsetzen in den Mund des Patienten besitzt oder höchstens noch minimal nachjustiert (z.B. nachgeschliffen) werden muss, z.B. zur Herstellung einer optimalen Kauebene. Unter dem ebenfalls dort verwendeten Ausdruck "reduziert" als Attribut einer Form ist erfindungsgemäß zu verstehen, dass diese Form geringfügig zu klein dimensioniert ist. Beide Ausdrücke sind im Fachgebiet der vorliegenden Erfindung Standardbegriffe.

[0009] Die erfindungsgemäß eingesetzten Kieselsäure(hetero)polykondensate stellen eine gemeinsame Materialbasis für alle vorgenannten Werkstoffe dar. Diese sind deshalb besser kombinierbar, wobei Eigenschaften wie Ästhetik, Schlagzähigkeit, Bruchfestigkeit, E-Modul, Abrasion und dergleichen je nach individueller Indikation für die genaue Zusammensetzung der gewählten Harzmatrix, den Füllstofftyp und deren Anteile zu einander einstellbar sind.

[0010] Die erfindungsgemäß eingesetzten Kieselsäure(hetero)polykondensate sind größtenteils aus dem Stand der Technik bekannt. Ihnen gemeinsam ist ein über Kohlenstoff am Silicium gebundener Rest, der in der Regel mindestens eine organisch polymerisierbare Gruppe oder einen reaktionsfähigen Ring trägt. Unter einer organisch polymerisierbaren Gruppe soll vorliegend verstanden werden, dass diese Gruppe einer Polyreaktion zugänglich ist, bei der reaktionsfähige Doppelbindungen oder Ringe unter dem Einfluss von Wärme, Licht, ionisierender Strahlung oder redoxinduziert (z.B. mit einem Initiator (Peroxid oder dgl.) und einem Aktivator (Amin oder dgl.)) in Polymere übergehen (engl.: addition polymerization oder chain-growth polymerization). Bei der Polymerisation treten weder Abspaltungen von molekularen Bestandteilen auf, noch Wanderungen oder Umlagerungen. Diese Gruppen sollten besonders bevorzugt außerdem bei Zusatz eines Thiols einer Thiol-en-Polyaddition zugänglich sein; auch primäre und sekundäre Amine (insbesondere mit mindestens zwei, aber auch drei, vier oder mehr Aminogruppen) sollten sich anlagern lassen. Alternativ können sie einer ROMP (ring opening metathese polymerization) zugänglich sein. Beispiele hierfür sind Norbornen-Gruppen. Die reaktionsfähige(n) Doppelbindung(en) dieser Gruppe kann/können beliebig ausgewählt werden, beispielsweise eine Vinylgruppe oder Bestandteil einer Allyl- oder Styrylgruppe sein. Bevorzugt ist/sind sie Bestandteil einer Doppelbindung, die einer Michael-Addition zugänglich ist, enthält/enthalten also eine infolge der Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe aktivierte Methylengruppe. Unter diesen wiederum besonders bevorzugt sind Acrylsäure- und Methacrylsäuregruppen bzw. -derivate. Die organisch polymerisierbare Gruppe enthält in der Regel mindestens zwei und vorzugsweise bis zu ca. 100 Kohlenstoffatome. Sie kann direkt oder über eine beliebige Kupplungsgruppe an das Kohlenstoffskelett des Si-C-gebundenen Restes gebunden sein.

[0011] Der Ausdruck "(Meth)Acryl..." soll vorliegend bedeuten, dass es sich jeweils um die entsprechende Acryl- oder die entsprechende Methacryl-Verbindung oder ein Gemisch von beiden handeln kann. Die vorliegenden (Meth)Acrylsäure-Derivate umfassen die Säuren selbst, ggf. in aktivierter Form, Ester, Amide, Thioester und dgl..

[0012] Die organisch modifizierten Kieselsäurepolykondensate der vorliegenden Erfindung können ausschließlich Silicium-basiert sein; sie können statt dessen aber auch weitere Metallatome im anorganischen Gerüst aufweisen, wie aus dem Stand der Technik bekannt. Diese werden vorliegend als Kieselsäureheteropo-

lykondensate bezeichnet. Der Ausdruck "Kieselsäure(hetero)polykondensate soll beide Varianten umfassen. Die Kondensate enthalten über Kohlenstoff an Silicium gebundene organische Reste.

[0013] Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Kieselsäurepolykondensate, die keinesfalls beschränkend sind, können aus den folgenden Silanen hergestellt werden:

Silanen der allgemeinen Formel (A):



worin die Reste folgende Bedeutung haben:

X: Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder $-NR''_2$;

R: Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R': Alkyl, Aryl oder Alkylarylen;

R'': Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

A: O, S, PR'', POR'' oder NHC(O)O;

B: geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet;

a: 1, 2 oder 3;

b: 0, 1 oder 2;

c: 0 oder 1;

x: ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B minus 1 entspricht, Solche Silane und daraus hergestellte Polykondensate sind in DE 40 11 044 A1 offenbart.

[0014] Silanen der allgemeinen Formel (B):



worin die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

A = O, S, NH oder C(O)O;

B = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoffatomen;

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R' = Alkyl, Aryl, Arylenalkyl oder Alkylarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;

R¹ = Stickstoff, Alkyl, Aryl oder Alkylarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder durch Aminogruppen unterbrochen sein können;

R² = H, OH oder COOH;

X = Wasserstoff, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder $-NR''_2$;

R'' = Alkyl oder Aryl;

Z = CO oder CHR, mit R gleich H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl;

a = 1, 2 oder 3;

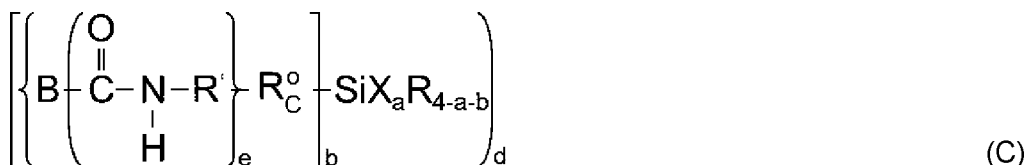
b = 0, 1 oder 2;

c = 1, 2 oder 3

d = 0 oder 1

Solche Silane sowie daraus hergestellte Kieselsäurepolykondensate sind in DE 44 16 857 C1 offenbart.

[0015] Silanen der allgemeinen Formel (C)



worin die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

B = organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung;

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R^o und R' jeweils = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylarylen oder Arylenalkyl;

X = Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder $-NR''_2$ mit R'' gleich Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

$a = 1, 2 \text{ oder } 3$
 $b = 1, 2 \text{ oder } 3$, mit $a + b = 2, 3 \text{ oder } 4$;
 $c = 0 \text{ oder } 1$;
 $d = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 \text{ oder } 10$;
 $e = 1, 2 \text{ oder } 3 \text{ oder } 4$; mit e gleich 1 für $c = 0$.

[0016] Die Silane der Formel (C) sowie daraus ableitbare Kieselsäurepolykondensate sind in DE 199 10 895 A1 offenbart. Silane der allgemeinen Formel (D):



worin die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

R ist eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylen-Gruppe, die durch eine oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Carboxyl- oder Aminogruppen unterbrochen sein oder solche Atome/Gruppen an ihrem dem Siliciumatom abgewandten Ende tragen kann;

R¹ ist eine mit Z' substituierte Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylen-Gruppe, die durch eine oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Carboxyl- oder Aminogruppen unterbrochen sein oder solche Atome/Gruppen an einem ihrer Enden tragen kann;

R' ist eine Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe;

B und B' können gleich oder verschieden sein, beide Reste haben die Bedeutung einer geradkettigen oder verzweigten organischen Gruppe mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und mindestens zwei Kohlenstoffatomen;

X ist eine Gruppe, die unter Ausbildung von Si-O-Si-Brücken eine hydrolytische Kondensationsreaktion eingehen kann, mit Ausnahme von Wasserstoff und Halogen;

Z' hat die Bedeutung -NH-C(O)O-, -NH-C(O)- oder -CO(O)-, wobei die beiden erstgenannten Reste über die NH-Gruppe am Rest B' gebunden sind, während die Carboxylatgruppe in beiden Richtungen weisen kann;

a bedeutet 1 oder 2 und

b ist 0 oder 1;

Solche Silane und daraus ableitbare Polykondensate sind in DE 103 49 766 A1 offenbart.

[0017] Silanen der allgemeinen Formel (E):



worin die Gruppen, Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

B ist eine mindestens zweibindige, geradkettige oder verzweigte Gruppe mit mindestens einem organisch polymerisierbaren Rest und mindestens 3 Kohlenstoffatomen,

X ist ein vom Siliciumatom abhydrolysierbarer Rest oder OH, mit Ausnahme von Wasserstoff und Halogen,

R und R' sind unabhängig voneinander ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

Y ist OH oder OR',

a ist 0, 1, 2 oder 3,

b ist 0, 1 oder 2, wobei a + b zusammen 1, 2 oder 3 sind,

c ist 0, 1 oder 2,

d ist 0, 1 oder 2,

c + d sind zusammen 2,

m ist mindestens 1, mit der Maßgabe, dass m nicht mehr als 1 ist, wenn a + b 1 oder 2 bedeutet,

n ist mindestens 1,

o ist 0 oder 1, und

p ist 0 oder 1,

Silane der Formel (E) und daraus abgeleitete Kieselsäurepolykondensate sind in DE 101 32 654 A1 offenbart.

[0018] Silanen der allgemeinen Formel (F):



worin die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R ist Wasserstoff, $\text{R}^2\text{-R}^1\text{-R}^4\text{-SiX}_x\text{R}^3_{3-x}$, Carboxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R^1 und R^2 sind unabhängig voneinander Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen,

R^3 ist Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R^4 ist $-(\text{CHR}^6\text{-CHR}^6)_n-$ mit $n = 0$ oder 1 , $\text{CHR}^6\text{-CHR}^6\text{-S-R}^5-$, $-\text{C(O)-S-R}^5-$, $\text{CHR}^6\text{-CHR}^6\text{-NR}^6\text{-R}^5$, $-\text{Y-C(S)-NH-R}^5$, $-\text{S-R}^5$, $-\text{Y-C(O)-NH-R}^5$, $-\text{C(O)-O-R}^5$, $-\text{Y-CO-C}_2\text{H}_3(\text{COOH})\text{-R}^5$, $-\text{Y-CO-C}_2\text{H}_3(\text{OH})\text{-R}^5$ oder $-\text{C(O)-NR}^6\text{-R}^5$,

R^5 ist Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Arylenalkylen,

R^6 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

R^9 ist Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

X ist Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl;

Y ist $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder NR^6 ,

Z ist $-\text{O}-$ oder $-(\text{CHR}^6)_m$ mit m gleich 1 oder 2;

a ist 1, 2 oder 3, mit $b = 1$ für $a = 2$ oder 3

b ist 1, 2 oder 3, mit $a = 1$ für $b = 2$ oder 3

c ist eine ganze Zahl von 1 bis 6,

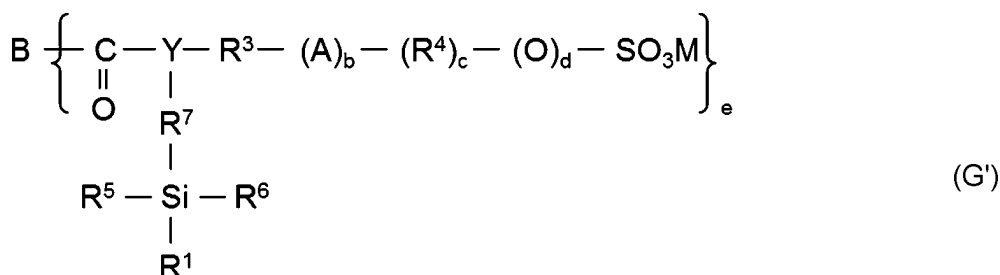
x ist 1, 2 oder 3 und

$a + x$ sind 2, 3 oder 4. Diese Silane und daraus herstellbare Kieselsäure(hetero)polykondensate sind in DE 196 27 198 A1 offenbart.

[0019] Weitere erfindungsgemäß nutzbare Kieselsäure(hetero)polykondensate umfassen (Meth)Acrylreste und entweder Sulfonat- oder Sulfatgruppen, die jeweils unmittelbar oder mittelbar über eine unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit einer C-Si-Bindung an einem Siliciumatom gebunden sind. Diese Kondensate lassen sich beispielsweise aus Silanen der Formel (G)



herstellen, worin R^1 ein hydrolytisch kondensierbarer Rest ist, R^2 substituiertes oder unsubstituiertes, geradkettiges, verzweigtes oder einen Cyclus aufweisendes Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl oder Alkylarylalkyl ist oder ein entsprechendes Alkenyl ist, dessen Kohlenstoffkette in allen Fällen gegebenenfalls durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{S(O)}-$, $-\text{C(O)NH}-$, $-\text{NHC(O)}-$, $-\text{C(O)O}-$, $-\text{C(O)S}-$, $-\text{NHC(O)NH}-$ oder $\text{C(O)NHC(O)}-$ Gruppen unterbrochen sein kann, die ggf. in beide möglichen Richtungen weisen können, Z ein Rest ist, in welchem mindestens eine (Meth)Acrylgruppe und mindestens entweder eine Sulfonat- oder eine Sulfatgruppe unmittelbar oder mittelbar über eine unsubstituierte oder substituierte Kohlenwasserstoffgruppe mit einer Si-C-Bindung am Siliciumatom gebunden vorliegen, a 1, 2 oder 3 ist, b 0, 1 oder 2 ist und $a+b$ zusammen 2 oder 3 sind. Spezifische Silane der Formel (G) haben die nachstehende Formel (G')



worin

R^3 ein, unsubstituiertes oder mit einer funktionellen Gruppe substituiertes, geradkettiges, verzweigtes oder mindestens einen Cyclus aufweisendes Alkylen ist, A eine Verknüpfungsgruppe darstellt,

R^4 ein gegebenenfalls durch O, S, NH oder NR^8 unterbrochenes und/oder gegebenenfalls funktionell substituiertes Alkylen bedeutet,

M Wasserstoff oder ein einwertiges Metallkation oder der entsprechende Anteil eines mehrwertigen Metallkations ist, vorzugsweise ausgewählt unter Na, K, $1/2\text{Ca}$, $1/2\text{Mg}$ und Ammonium,

R^5 und R^6 unabhängig voneinander entweder die Bedeutung wie R^1 haben oder substituiertes oder unsubstituiertes, geradkettiges, verzweigtes oder mindestens einen Cyclus aufweisendes Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl oder Alkylarylalkyl sind, ausnahmsweise stattdessen aber auch ein entsprechendes Alkylen, Arylalkylen oder Alkylenaryl sein können,

R^7 eine über ein Kohlenstoffatom an das Siliciumatom gebundene Kohlenwasserstoffgruppe ist, wie sie weiter oben definiert wurde,

R^8 C_1 - C_6 -Alkyl oder (Meth)Acryl ist,

B Vinyl, 2-Allyl oder, im Falle von $e > 1$, ein organischer Rest mit e Vinylgruppen ist, die jeweils an eine in der geschweiften Klammer befindliche Gruppe gebunden vorliegen

Y ein Stickstoffatom, $-\text{O}-\text{CH}=\text{}$, $-\text{S}-\text{CH}=\text{}$ oder $-\text{NH}-\text{CH}=\text{}$ ist, wobei jeweils das Sauerstoffatom, das Schwefelatom bzw. die NH-Gruppe eine Bindung zur benachbarten $\text{C}(\text{O})$ -Gruppe aufweist,

$b = 0$ oder 1 ist

$c = 0$ oder 1 ist

mit der Maßgabe, dass für die Kombination von Y gleich einem Stickstoffatom, $b = 0$ und $c = 0$ der Rest R^3 ist, sowie der Maßgabe, dass für die Kombination von Y gleich einem Stickstoffatom, $b = 0$ und $c = 1$ der Rest R^4 ein durch O, S, NH oder NR unterbrochenes und gegebenenfalls funktionell substituiertes Alkylen bedeutet,

$d = 0$ oder 1 ist, und

$e = 1, 2$ oder 3 ist.

[0020] Solche Materialien sind in der noch nicht veröffentlichten Anmeldung DE 10 2011 050 672.1 offenbart.

[0021] Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Kieselsäure(hetero)polykondensate lassen sich durch ein Verfahren herstellen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Silan oder Siloxan mit einem über ein Kohlenstoff an ein Siliciumatom gebundenen Rest, der mindestens zwei funktionelle Gruppen trägt, wobei eine erste der funktionellen Gruppen eine ungesättigte, organisch polymerisierbare Gruppe ist und eine zweite der funktionellen Gruppen ausgewählt ist unter (a) weiteren ungesättigten, organisch polymerisierbaren Gruppen, (b) COOR^8 oder $-(\text{O})_b\text{P}(\text{O})(\text{R}^5)_2$ und (c) $-\text{OH}$, mit R^6 gleich R^4 oder $\text{M}_{1/x}^{x+}$ wobei M Wasserstoff oder ein x-fach positiv geladenes Metallkation ist, und $b = 0$ oder 1 , in einer ersten Reaktion umgesetzt wird mit einer Verbindung der Formel (H)

$\text{X}-\text{W}-(\text{Z})_a$ (H)

worin X SH, NH_2 oder NHR^4 ist, Z OH, der Carbonsäurerest $-\text{COOH}$ oder ein Salz oder ein Ester dieses Restes oder ein Silylrest ist, W ein substituiertes oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest ist, dessen Kette unterbrochen sein kann durch $-\text{S}-$, $-\text{O}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^4-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{NHC}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{S})\text{O}-$, $-\text{C}(\text{S})\text{NH}-$, $-\text{NHC}(\text{S})-$, $-\text{NHC}(\text{S})\text{O}-$, und $a = 1, 2, 3, 4$ oder eine größere ganze Zahl bedeutet, wobei R^4 ein unsubstituierter oder substituiertes Kohlenwasserstoffrest ist, R^5 ein unsubstituierter oder substituiertes Kohlenwasserstoffrest oder OR^6 ist, R^6 Wasserstoff oder ein unsubstituierter oder substituiertes Kohlenwasserstoffrest ist. Das Produkt der ersten Reaktion wird sodann in einer zweiten Reaktion mit einer Verbindung (J) umgesetzt

$\text{Y}-(\text{W})_k-(\text{R}^1)_b$ (J)

worin Y NCO, Epoxy oder – wenn der oder die Reste Z im Produkt der ersten Reaktion (eine) Hydroxygruppe (n) ist $-\text{COA}'$ ist, W wie voranstehend für Verbindung (H) definiert ist, R^1 eine ungesättigte organisch polymerisierbare Gruppe ist, A' Hydroxy, ein Halogenid oder $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^4$ mit R^4 gleich unsubstituierter oder substituiertes Kohlenwasserstoffrest ist, $k = 0$ oder 1 ist, wobei $k = 0$ nur für den Fall möglich ist, dass Y COA' bedeutet, und $b = 1$ oder größer 1 ist. Dieses Verfahren ist in der unveröffentlichten Patentanmeldung DE 10 2011 053 865.8 beschrieben. Sofern dabei Silane als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, erfolgt vor, während oder nach einem beliebigen der genannten Verfahrensschritte eine hydrolytische Kondensation.

[0022] Bei den erfindungsgemäßen Materialien handelt es sich entweder um Massen aus organisch polymerisierbaren Kieselsäure(hetero)polykondensaten, die – z.B. zum Erreichen eines höheren organischen Vernetzungsgrades – ggf. mit organischen Verbindungen oder sonstigen Materialien modifiziert sein können, oder um Composite, d.h. um ggf. mit organischen Verbindungen/Materialien modifizierte, polymerisierbare Kieselsäure(hetero)polykondensate, die mit Füllstoffen gefüllt sind. Die Füllstoffe können eine beliebige Form haben und insbesondere partikelförmig und/oder faserförmig (insbesondere Kurzfasern) sein. Als Füllstoffe eignen sich

z.B. diejenigen, die in DE 196 43 781, DE 198 32 965, DE 100 184 05, DE 100 41 038, DE 10 2005 061 965 sowie DE 10 2005 018 305 beschrieben sind. Bei Bedarf lassen sich sehr hohe Füllstoffgehalte erzielen.

[0023] Die Härtung der Kondensate erfolgt über die oben dargestellt Polymerisationsreaktion der doppelbindungshaltigen und/oder Ringe aufweisenden Gruppen. Als Initiator für die thermische Härtung wird in der Regel Dibenzoylperoxid (DBPO) in dem jeweiligen Harzsystem gelöst; andere geeignete Härter sind selbstverständlich ebenfalls möglich, wie aus dem Stand der Technik bekannt. Eine organische Vernetzung kann auch durch die Addition dimerer oder oligomerer organischer Verbindungen an entsprechende C=C-Doppelbindungen erfolgen, beispielsweise von Thiolen oder Aminen mit zwei oder mehr Thiol- oder Aminogruppen. Werden Thiole oder Amine im Unterschuss, bezogen auf die vorhandenen Doppelbindungen, eingesetzt, können verbliebene Doppelbindung anschließend gehärtet werden.

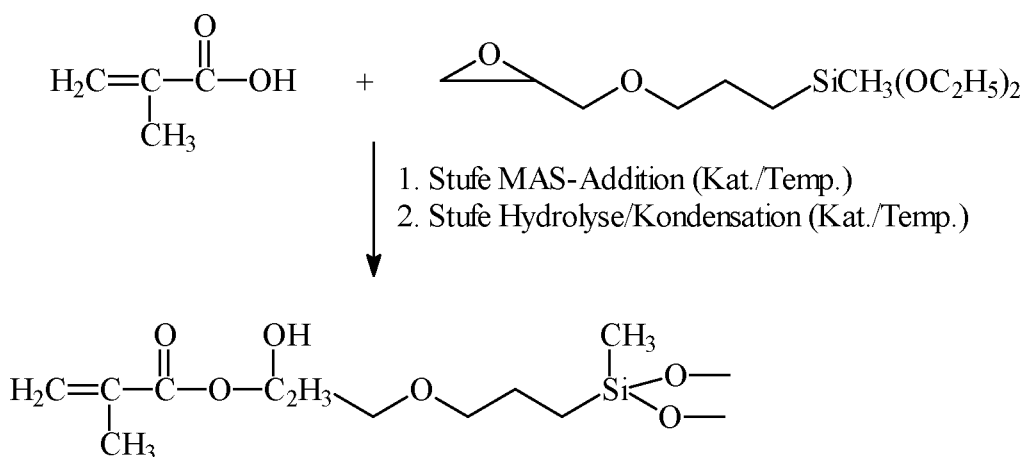
[0024] Für die Füllstoffearbeitung kann je nach Viskosität des Gemisches z.B. ein Dreiwalzwerk oder ein Planetenmischer verwendet werden. Für die konkreten Ausführungsbeispiele wurden dabei folgende Maßnahmen ergriffen:

- Dreiwalzwerk: für geringere Viskositäten, dafür aber sehr gute Deagglomeration der Füllstoffe; Standard-Einstellungen: 130 U/min
- Die Deagglomeration der Füllstoffe wird durch gegeneinander laufende Walzen (Geschwindigkeit und Abstand der Walzen im μm -Bereich sind je nach Füllstoffgröße und -Typ variabel einstellbar) erzielt.
- Planetenmischer: für hohe Viskositäten, Entgasung während des Mischvorganges durch Anlegen von Unterdruck möglich. Die Deagglomeration wird durch zwei gegenläufige Knethaken erzielt (Geschwindigkeit variabel).
- Es besteht die Möglichkeit, das Dreiwalzwerk und den Planetenmischer zu temperieren → Herabsetzen der Viskosität des Komposites beim Einarbeiten
- Werden verschiedene Kombinationen von Füllstoffen eingesetzt, so werden die einzelnen Füllstofftypen nacheinander mit dem jeweiligen Verfahren eingearbeitet
- Bruchfestigkeit und trockene Lagerung der Proben für E-Modul/ Bruchfestigkeit in Anlehnung an DIN 4049
- Umsatzbestimmung nach der Härtung durch Raman-Spektroskopie
- Transluzenzmessungen mit Haze-Meter
- 2 mm dicke gehärtete Probenscheiben
- Wolfram-Halogenlampe erzeugt Licht
- Diffuse Transmission des Lichtes → Transluzenz in %

[0025] Nachstehend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

I. Harzsysteme

Synthese von Harzsystem A (aus DE 44 16 857)

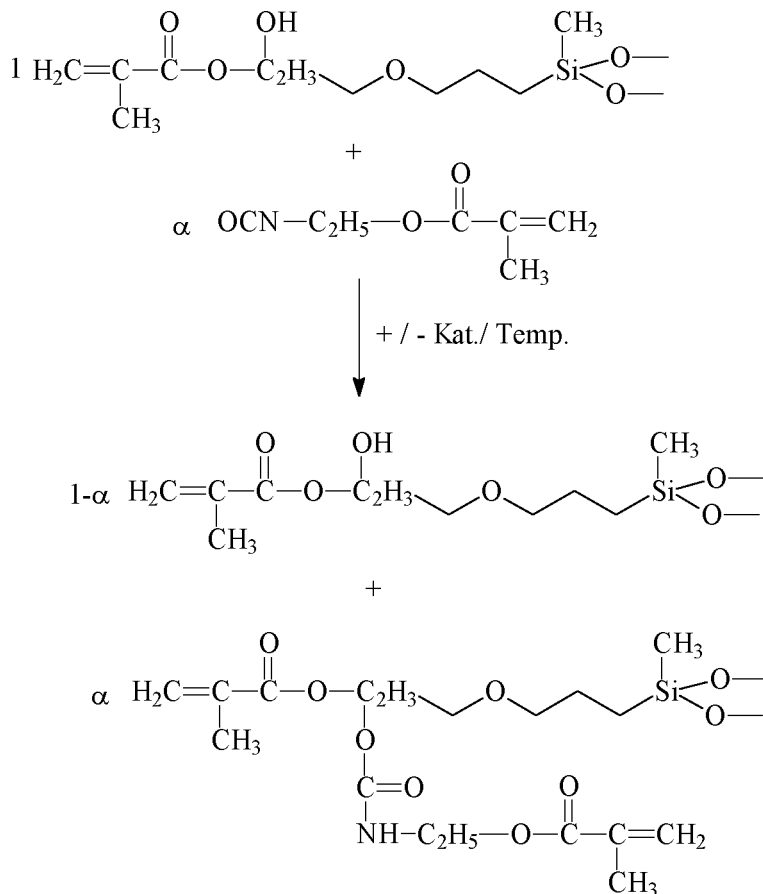


[0026] Zur Vorlage von 125,0 g (0,503 mol) 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan werden unter trockener Atmosphäre Triphenylphosphin als Kat., BHT als Stabilisator und anschließend 47,35 g (0,550 mol) Methacrylsäure zugetropft und bei 80°C gerührt (ca. 24 h). Die Umsetzung kann über die Abnahme der Carbonsäurekonzentration mittels Säuretitration sowie dem Epoxidumsatz mittels Ramanspektroskopie/Epoxidtitration verfolgt werden. Die für die Epoxidgruppe vom Epoxysilan charakteristische Bande erscheint im Ramanspektrum bei 1256 cm^{-1} . Der Epoxid- bzw. Carbonsäureumsatz liegt bei $\geq 99 \%$ bzw. $\geq 89 \%$ (→ da 1:1,1 Carbonsäureüber-

schuss). Nach Zugabe von Essigester (1000 ml/mol Silan) und H₂O zur Hydrolyse mit HCl als Kat. wird bei 30°C gerührt. Der Verlauf der Hydrolyse wird jeweils durch Wassertitration verfolgt. Die Aufarbeitung erfolgt nach ca. mehrtägigem Rühren durch mehrmaliges Ausschütteln mit wäßriger NaOH und mit Wasser und Filtration über hydrophobierten Filter. Es wird zunächst abrotiert und anschließend mit Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein flüssiges Harz ohne Einsatz von Reaktivverdünnern (Monomeren) mit einer sehr geringen Viskosität von ca. 3–6 Pa·s bei 25°C (stark abhängig von den genauen Hydrolyse- und Aufarbeitungsbedingungen) und 0,00 mmol CO₂H/g (keine freien Carboxylgruppen).

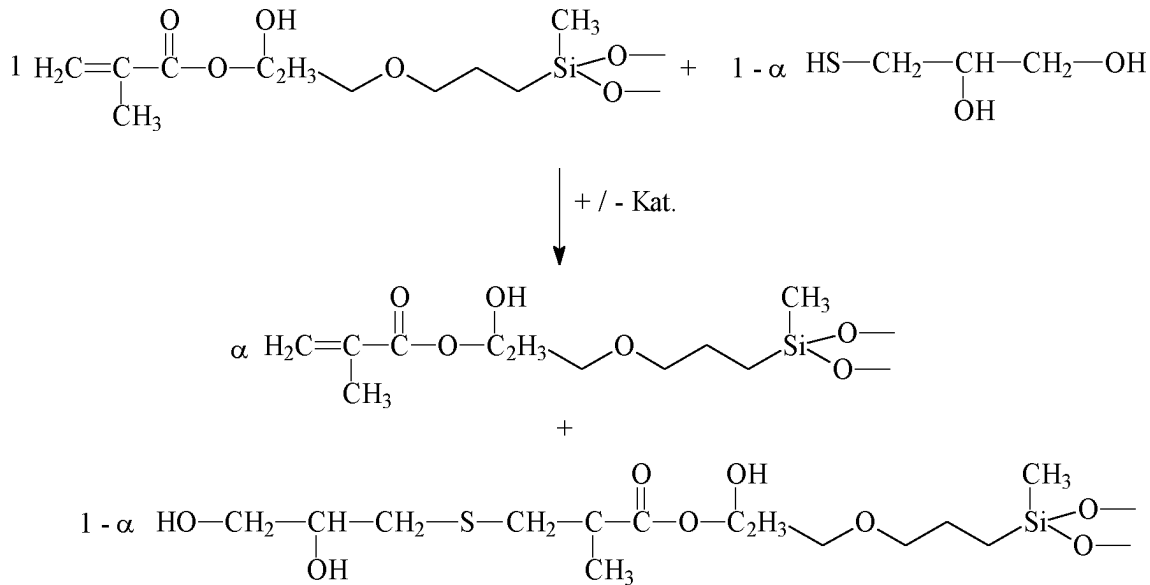
Synthese von Harzsystem B (aus DE 103 49 766.8)

Grundreaktionsprinzip:



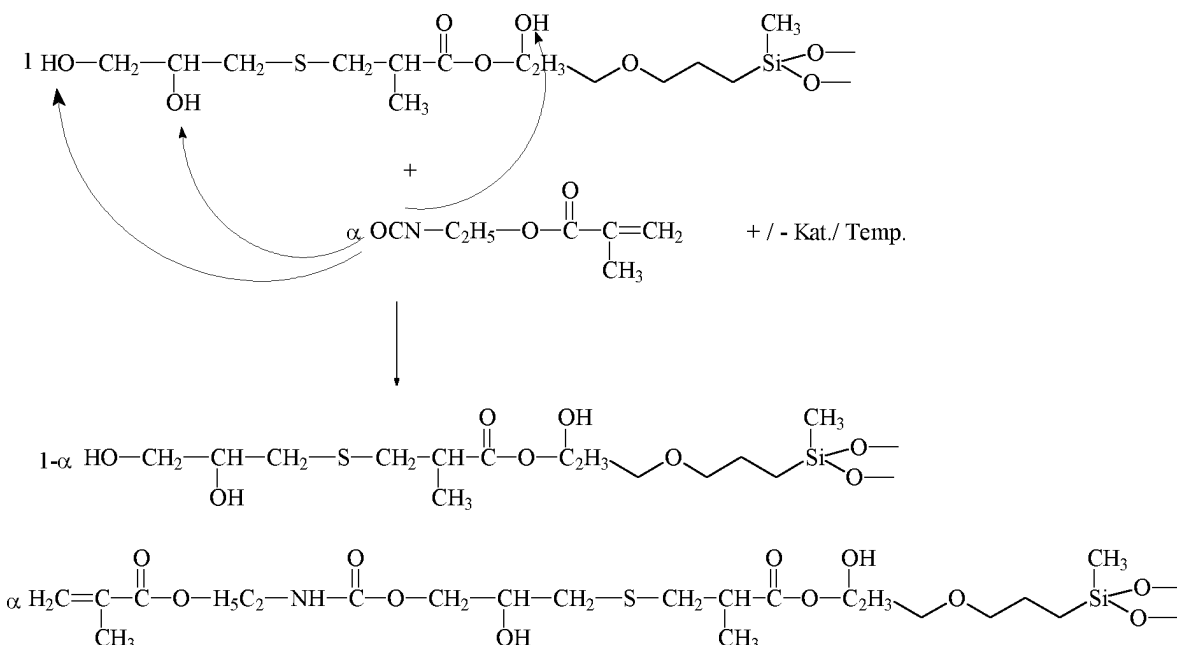
[0027] Zur Vorlage von 53,1 g aus Harzsystem A und 0,20 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 21,7 g Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 22–28 Pa·s bei 25°C (stark abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen insbesondere auch der Vorstufen).

Grundreaktionsprinzip:



Beispiel 1. Reaktion:

[0029] Zur Vorlage von 80,4 g (0,18 mol) von Harzsystem A und ggf. 0,17 g Triethylamin werden unter Rühren 8,96 g (0,276 mol) 3-Mercaptopropan-1,2-diol zugetropft. Die Umsetzung kann mittels NMR sowie über die Abnahme der HS-Bande mittels Raman-Spektroskopie verfolgt werden. Die für die HS-Gruppe charakteristische Bande erscheint im Raman-Spektrum bei 2566 cm^{-1} . Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 16–18 Pa·s bei 25°C (abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen der Vorstufen). Eine weitere Aufarbeitung ist in der Regel nicht erforderlich.



Beispiel 2. Reaktion:

[0030] Zur Vorlage von 41,8 g aus Beispiel 1. Stufe und ggf. 0,12 g BHT werden unter trockener Atmosphäre bei 30°C unter Rühren 27,2 g (1,25 mol) Methacrylsäureisocyanatoethylester zugetropft und bei 30°C weitergerührt. Es resultiert ein zähflüssiges Harz.

Synthese von Harzsystem E (DE 44 16 857)

[0031] Zur Vorlage von 129,2 g (0,52 mol) 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan werden unter trockener Atmosphäre Triphenylphosphin als Kat., BHT als Stabilisator und anschließend 47,35 g (0,550 mol) Methacrylsäure zugetropft und bei 80°C gerührt (ca. 24 h). Die Umsetzung kann über die Abnahme der Carbonsäurekonzentration mittels Säuretitration sowie dem Epoxidumsatz mittels Ramanspektroskopie/Epoxidtitration verfolgt werden. Die für die Epoxidgruppe vom Epoxysilan charakteristische Bande erscheint im Ramanspektrum bei 1256 cm⁻¹. Nach Zugabe von Essigester (1000 ml/mol Silan) und H₂O zur Hydrolyse mit HCl als Kat. wird bei 30°C gerührt und 22,0 g (0,10 mol) Methacryloxymethyltrimethoxysilan langsam zugetropft. Der Verlauf der Hydrolyse wird jeweils durch Wassertitration verfolgt. Die Aufarbeitung erfolgt nach ca. 2-tägigem Rühren durch mehrmaliges Ausschütteln mit wässriger NaOH und mit Wasser und Filtration über hydrophobierten Filter. Es wird zunächst abrotiert und anschließend mit Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein flüssiges Harz ohne Einsatz von Reaktivverdünneren (Monomeren) mit einer Viskosität von ca. 5,6 Pa·s bei 25°C (stark abhängig von den genauen Hydrolyse- und Aufarbeitungsbedingungen).

[0032] Harzsystem E unterscheidet sich von Harzsystem A dadurch, dass die der hydrolytischen Kondensation unterworfenen Ausgangsmaterialien zusätzlich Methacryloxymethyltrimethoxysilan aufweisen, was zu einer stärkeren anorganischen Vernetzung des resultierenden Systems führt.

Synthese von Harzsystem F (DE 10 2005 018 059)

[0033] Zur Vorlage von 26,8 g (0,10 mol) Harzsystem A werden unter trockener Atmosphäre (Sauerstoff) z. B. DBTL als Kat., BHT als Stabilisator bei RT anschließend unter Rühren 1,68 g (0,01 mol) Hexamethylen-1,6-Diisocyanat zugetropft und bei 30°C gerührt. Die Umsetzung kann über die Abnahme der OCN-Bande mittels IR-Spektrum verfolgt werden. Die für die OCN-Gruppe charakteristische Bande erscheint im IR-Spektrum bei 2273 cm⁻¹. Es resultiert ein flüssiges Harz mit einer Viskosität von ca. 27 Pa·s bei 25°C (stark abhängig von den genauen Synthese- und Aufarbeitungsbedingungen insbesondere auch der Vorstufen).

[0034] Die Zugabe von Hexamethylen-1,6-Diisocyanat führt zu einer stärkeren organischen Vernetzung des resultierenden Systems.

II Beispielreihe 1: Komposite für temporäre Kronen

[0035] Wichtige Aspekte

- Möglichst kostengünstiges Material, z.B. Einsatz von Harzsystem A in Kombination mit Quarz-Füllstoffen
- Ästhetik weniger relevant, da sie nur als Übergang eingesetzt werden: Der Patient muss wiederkommen, um eine langlebige Arbeit anfertigen und einsetzen zu lassen.
- Mechanische Eigenschaften sollten ausreichend sein, um für einen gewissen Zeitraum den Einflüssen im Mundmilieu und den Kräften beim Kauvorgang widerstehen zu können.
- Die Bruchfestigkeit sollte die vergleichbarer PMMA-basierter Materialien (ca. 93 MPa) übersteigen.

Beispiel 1a

50 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO
 50 Gew.-% Füllstoff Silmikron 810-10/1 (zu 99 Gew.-% aus SiO₂ bestehend),
 Primärpartikelgröße: 0,5 µm, unsilanisiert (Fa. Quarzwerke)
 Füllstofffeinarbeitung: 3 Durchgänge im Dreiwalzwerk
 Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C
 Bruchfestigkeit: 100 ± 5 MPa
 E-Modul: 4,5 ± 0,11 GPa

Beispiel 1b

50 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO
 50 Gew.-% Füllstoff Silbond 960-943 MST (zu fast 99 Gew.-% aus SiO₂ bestehend),
 Primärpartikelgröße: 1,2 µm, silanisiert (Fa. Quarzwerke)
 Füllstofffeinarbeitung: 3 Durchgänge im Dreiwalzwerk
 Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C
 Bruchfestigkeit: 101 ± 11 MPa
 E-Modul: 5,1 ± 0,08 GPa

Beispiel 1c

50 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO
50 Gew.-% Füllstoff Silbond FW 600 MST (zu fast 99 Gew.-% aus SiO₂ bestehend),
Primärpartikelgröße: 4 µm, silanisiert (Fa. Quarzwerke)
Füllstofffeinarbeitung: 3 Durchgänge im Dreiwalzwerk
Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C
Bruchfestigkeit: 113 ± 8 MPa
E-Modul: 5,40 ± 0,05 GPa

Beispiel 1d

40 Gew.-% Harzsystem A + 2 % DBPO
60 Gew.-% Silbond FW 600 MST (zu fast 99 Gew.-% aus SiO₂ bestehend),
Primärpartikelgröße: 4 µm, silanisiert (Fa. Quarzwerke)
Füllstofffeinarbeitung: 2 × Dreiwalzwerk
Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C
Bruchfestigkeit: 126 ± 10 MPa
E-Modul: 7,3 ± 0,11 GPa

Beispiel 1e

40 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO
60 Gew.-% Füllstoffmischung (Fa. Quarzwerke)
– Silmikron 810-10/1 (zu fast 99 Gew.-% aus SiO₂ bestehend), Primärpartikelgröße: 0,5 µm, unsilanisiert (2 Durchgänge im Dreiwalzwerk)
– Silbond FW600 MST (zu fast 99 Gew.-% aus SiO₂ bestehend), Primärpartikelgröße: 4 µm, silanisiert (2 × 15 min im Planetenmischer)
Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C
Bruchfestigkeit: 131 ± 14 MPa
E-Modul: 7,0 ± 0,14 GPa

Beispiel 1f

40 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO
60 Gew.-% Füllstoff Silmikron 810-10/1 (zu fast 99 Gew.-% aus SiO₂ bestehend),
Primärpartikelgröße: 0,5 µm unsilanisiert (Fa. Quarzwerke)
Füllstofffeinarbeitung: 3 Durchgänge im Dreiwalzwerk
Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C
Bruchfestigkeit: 148 ± 8 MPa
E-Modul: 6,4 ± 0,17 GPa

III Beispielreihe 2: Komposite für Schneidemasse (hohe Ästhetik)

[0036] Wichtige Aspekte

- Hohe Transluzenz
- Hohe Härte
- Geringe Abrasion
- Gute Politurfähigkeit

Beispiel 2a

1,4 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO
28,6 Gew.-% Silmikron 810-10/1 (zu fast 99 Gew.-% aus SiO₂ bestehend), Primärpartikelgröße: 0,5 µm, unsilanisiert (Fa. Quarzwerke)
Füllstofffeinarbeitung: 1 Durchgang im Dreiwalzwerk
Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C

[0037]

Bruchfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Transluzenz [%]	C=C-Umsatz [%]
98 ± 8	3,1 ± 0,09	42	93

Beispiel 2b

71,4 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO

28,6 Gew.-% Füllstoff Trisopor 4000, unsilanisiert, poröses Glas, (267 nm Porengröße), amorph, mind. 90 % SiO₂ (Fa. VitraBio)

Füllstofffeinarbeitung: 3 Durchgänge im Dreiwalzwerk

Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene bei 40 °C

[0038]

Bruchfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Transluzenz [%]	C=C-Umsatz [%]
111 ± 7	3,5 ± 0,07	41	98

Beispiel 2c

71,4 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO

28,6 Gew.-% Füllstoff Ultrafine, Primärpartikelgröße: 0,40 µm, silanisiert (55 Gew.-% SiO₂, 25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B₂O₃, 10 Gew.-% Al₂O₃) (Schottglas GM 27884)

Füllstofffeinarbeitung: 1 Durchgang im Dreiwalzwerk

Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C

[0039]

Bruchfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Transluzenz [%]	C=C-Umsatz [%]
100 ± 5	2,9 ± 0,05	53	94

Beispiel 2d

71,4 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO

28,6 Gew.-% Füllstoff Trisopor 400, unsilanisiert, poröses Glas (40 nm Porengröße), amorph, mind. 90% SiO₂) (Fa. VitraBio)

Füllstofffeinarbeitung: 2 Durchgänge im Dreiwalzwerk

Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C

[0040]

Bruchfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Transluzenz [%]	C=C-Umsatz [%]
104 ± 7	3,6 ± 0,06	76	95

Beispiel 2e

50 Gew.-% Harzsystem A + 2% DBPO

50 Gew.-% Füllstoff Nanofine, Primärpartikelgröße: 0,18 µm, silanisiert (55 Gew.-% SiO₂, 25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B₂O₃, 10 Gew.-% Al₂O₃) (Schottglas GM 27884)

Füllstofffeinarbeitung: 1 Durchgang im Dreiwalzwerk, anschließend: Vakuumverfahren

Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C

[0041]

Bruchfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Transluzenz [%]	C=C-Umsatz [%]
127 ± 7	4,4 ± 0,04	n.b.	n.b.

Beispiel 2f

75 Gew.-% Harzsystem A + 2 % DBPO

25 Gew.-% Füllstoff sprühgetrocknete Nanopartikel, Primärpartikelgröße: 70 nm, unsilanisiert (hergestellt gemäß DE 10 2005 061 965). Füllstofffeinarbeitung: 1 Durchgang im Dreiwalzwerk Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C

[0042]

Bruchfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Transluzenz [%]	C=C-Umsatz [%]
80 ± 3	2,4 ± 0,05	n.b.	n.b.

Beispiel 2g

30 Gew.-% Harzsystem E + 2% DBPO

70 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (65 Gew.-% SiO₂, 15 Gew.-% B₂O₃, < 5 Gew.-% Al₂O₃, 5 Gew.-% K₂O, 10 Gew.-% Cs₂O₃, 5 Gew.-% La₂O₃, < 5 Gew.-% ZrO₂) (Schottglas G018-307), bestehend aus:

– 25% Ultrafine, Primärpartikelgröße: 0,7 µm (3 Durchgänge im Dreiwalzwerk)

– 75% K5, Primärpartikelgröße: 5,0 µm (2 × 15 min im Planetenmischer, 40 U/min, 1 × 15 min mit 0,8 bar Unterdruck (Entgasung))

Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C

Bruchfestigkeit: 129 ± 9 MPa

E-Modul: 10,2 ± 0,14 GPa

Beispiel 2h

30 Gew.-% Harzsystem E + 1% Lucirin-TPO

70 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (65 Gew.-% SiO₂, 15 Gew.-% B₂O₃, < 5 Gew.-% Al₂O₃, 5 Gew.-% K₂O, 10 Gew.-% Cs₂O₃, 5 Gew.-% La₂O₃, < 5 Gew.-% ZrO₂) (Schottglas G018-307), bestehend aus:

– 25% Ultrafine, Primärpartikelgröße: 0,7 µm (3 Durchgänge im Dreiwalzwerk)

– 75% K5, Primärpartikelgröße: 5,0 µm (2 × 15 min im Planetenmischer, 40 U/min, 1 × 15 min mit 0,8 bar Unterdruck (Entgasung))

Photoinitierte Härtung 100 s beidseitig, 1,5 d trockene Lagerung bei 40°C

Bruchfestigkeit: 123 ± 9 MPa

E-Modul: 8,9 ± 0,44 GPa

Beispiel 2i

30 Gew.-% Harzsystem F + 1% Lucirin-TPO

70 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (65 Gew.-% SiO₂, 15 Gew.-% B₂O₃, < 5 Gew.-% Al₂O₃, 5 Gew.-% K₂O, 10 Gew.-% Cs₂O₃, 5 Gew.-% La₂O₃, < 5 Gew.-% ZrO₂) (Schottglas G018-307), bestehend aus:

– 25% Ultrafine, Primärpartikelgröße: 0,7 µm (3 Durchgänge im Dreiwalzwerk)

– 75% K5, Primärpartikelgröße: 5,0 µm (2 × 15 min im Planetenmischer, 40 U/min, 1 × 15 min mit 0,8 bar Unterdruck (Entgasung))

Photoinitierte Härtung 100 s beidseitig, 1,5 d trockene Lagerung bei 40°C

Bruchfestigkeit: 130 ± 6 MPa

E-Modul: 8,6 ± 0,43 GPa

Beispiel 2j

30 Gew.-% Harzsystem B + 1% Lucirin-TPO

70 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (65 Gew.-% SiO₂, 15 Gew.-% B₂O₃, < 5 Gew.-% Al₂O₃, 5 Gew.-% K₂O, 10 Gew.-% Cs₂O₃, 5 Gew.-% La₂O₃, < 5 Gew.-% ZrO₂) (Schottglas G018-307), bestehend aus:

– 25% Ultrafine, Primärpartikelgröße: 0,7 µm (3 Durchgänge im Dreiwalzwerk, Temperierung 60°C)

– 75% K5, Primärpartikelgröße: 5,0 µm (2 × 15 min im Planetenmischer, 40 U/min, 1 × 15 min mit 0,8 bar Unterdruck (Entgasung))

Photoinitierte Härtung 100 s beidseitig, 1,5 d trockene Lagerung bei 40°C

Bruchfestigkeit: 142 ± 10 MPa

E-Modul: 9,2 ± 0,38 GPa

IV Beispielreihe 3: Komposite für permanente Kronen / Grundmaterial

[0043] Wichtige Aspekte

- Hohe Bruchfestigkeit und E-Modul
- Hohe Bruchzähigkeit
- Hohe Härte
- Geringe Abrasion
- Vergleichbare Vollkeramikmaterialien (Feldspatkeramik) besitzen eine Bruchfestigkeit von 113 ± 10 MPa. Diese Werte sollten erfindungsgemäß überschritten werden.

Beispiel 3a

15 Gew.-% Harzsystem A + 1,5% DBPO
 85 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (55 Gew.-% SiO_2 , 25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B_2O_3 , 10 Gew.-% Al_2O_3) (Schottglas GM 27884), bestehend aus:
 – 18% Nanofine, Primärpartikelgröße: $0,18 \mu\text{m}$ (1 Durchgang im Dreiwalzwerk)
 – 14% Ultrafine, Primärpartikelgröße: $0,40 \mu\text{m}$ (1 Durchgang im Dreiwalzwerk)
 – 68% K6, Primärpartikelgröße: $3,0 \mu\text{m}$ (2×15 min im Planetenmischer, 20 U/min)
 Thermische Härtung für 4 h bei 100°C , 1 d trockene Lagerung bei 40°C
 Bruchfestigkeit: 167 ± 15 MPa
 E-Modul: $13,8 \pm 0,66$ GPa
 Vickershärte: 100 HV0,5; 30 s

Beispiel 3b

12,5 Gew.-% Harzsystem C + 1,5% DBPO

[0044] Eine Besonderheit des Harzsystems C ist seine relativ geringe Viskosität – dadurch ist ein höherer Füllstoffgehalt möglich.

87,5 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (55 Gew.-% SiO_2 , 25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B_2O_3 , 10 Gew.-% Al_2O_3) (Schottglas GM 27884), bestehend aus
 – 18% Nanofine, Primärpartikelgröße: $0,18 \mu\text{m}$ (1 Durchgang im Dreiwalzwerk)
 – 14% Ultrafine, Primärpartikelgröße: $0,40 \mu\text{m}$ (2 Durchgänge im Dreiwalzwerk)
 – 68% K6, Primärpartikelgröße: $3,0 \mu\text{m}$ (2×15 min im Planetenmischer, 20 U/min, Temperierung 60°C)

[0045] Thermische Härtung nach Temperaturprogramm I (dargestellt in [Fig. 1](#)), 1 d trockene Lagerung bei 40°C

Bruchfestigkeit: 166 ± 12 MPa
 E-Modul: $13,8 \pm 0,65$ GPa
 Vickerhärte: 95 HV0,5; 30 s

Beispiel 3c

30 Gew.-% Harzsystem B + 2% DBPO
 70 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (50 Gew.-% SiO_2 , 1 Gew.-% BaO, 20 Gew.-% SrO, 15 Gew.-% B_2O_3 , 15 Gew.-% Al_2O_3) (Schottglas GM 32087), davon
 – 66,67% Ultrafine, Primärpartikelgröße: $0,70 \mu\text{m}$ (2 Durchgänge im Dreiwalzwerk, Temperierung 60°C)
 – 33,33% K5, Primärpartikelgröße: $5,0 \mu\text{m}$ (2 Durchgänge im Dreiwalzwerk, Temperierung 60°C)
 Thermische Härtung für 4 h bei 100°C , 1 d trockene Lagerung bei 40°C
 Bruchfestigkeit: 150 ± 8 MPa
 E-Modul: $7,7 \pm 0,35$ GPa

Beispiel 3d

16 Gew.-% Harzsystem B + 3% DBPO
 84 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (55 Gew.-% SiO_2 , 25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B_2O_3 , 10 Gew.-% Al_2O_3) (Schottglas GM 27884), davon
 – 18% Nanofine, Primärpartikelgröße: $0,18 \mu\text{m}$ (1 Durchgang im Dreiwalzwerk, Temperierung 60°C)
 – 14% Ultrafine, Primärpartikelgröße: $0,40 \mu\text{m}$ (1 Durchgang im Dreiwalzwerk, Temperierung 60°C)

– 68% K6, Primärpartikelgröße: 3,0 µm (5 × 15 min im Planetenmischer, 20 U/min, Temperierung 60°C, 1 × 15 min mit 0,2 bar Unterdruck (Entgasung))
Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C
Bruchfestigkeit: 162 ± 16 MPa
E-Modul: 16,5 ± 0,62 GPa

Beispiel 3e

16 Gew.-% Harzsystem B + 2,5 % DBPO
84 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (55 Gew.-% SiO₂, 25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B₂O₃, 10 Gew.-% Al₂O₃) (Schottglas GM 27884), davon
– 18% Nanofine, Primärpartikelgröße: 0,18 µm (1 Durchgang im Dreiwalzwerk, Temperierung 60°C)
– 14% Ultrafine, Primärpartikelgröße: 0,40 µm (1 Durchgang im Dreiwalzwerk, Temperierung 60°C)
– 68% K6, Primärpartikelgröße: 3,0 µm (2 × 15 min im Planetenmischer, 50 U/min, Temperierung 60°C)
Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C
Bruchfestigkeit: 166 ± 10 MPa
E-Modul: 16,2 ± 0,68 GPa

Beispiel 3f

16 Gew.-% Harzsystem B + 2% DBPO
84 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (55 Gew.-% SiO₂, 25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B₂O₃, 10 Gew.-% Al₂O₃) (Schottglas GM 27884), davon
– 18% Nanofine, Primärpartikelgröße: 0,18 µm (1 Durchgang im Dreiwalzwerk, Temperierung 60°C)
– 14% Ultrafine, Primärpartikelgröße: 0,40 µm (1 Durchgang im Dreiwalzwerk, Temperierung 60°C)
– 68% K6, Primärpartikelgröße: 3,0 µm (5 × 15 min im Planetenmischer, 20 U/min, Temperierung 60°C, 1 × 15 min mit 0,2 bar Unterdruck (Entgasung))
Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C
186 ± 10 MPa Bruchfestigkeit
16,1 ± 0,47 GPa E-Modul

Beispiel 3g

30 Gew.-% Harzsystem B + 2% DBPO
70 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (65 Gew.-% SiO₂, 15 Gew.-% B₂O₃, < 5 Gew.-% Al₂O₃, 5 Gew.-% K₂O, 10 Gew.-% Cs₂O₃, 5 Gew.-% La₂O₃, < 5 Gew.-% ZrO₂) (Schottglas G018-307), bestehend aus:
– 25% Ultrafine, Primärpartikelgröße: 0,7 µm (3 Durchgänge im Dreiwalzwerk)
– 75% K5, Primärpartikelgröße: 5,0 µm (2 × 15 min im Planetenmischer, 40 U/min, 1 × 15 min mit 0,8 bar Unterdruck (Entgasung))
Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C
Bruchfestigkeit: 166 ± 12 MPa
E-Modul: 11,3 ± 0,38 GPa

Beispiel 3h

30 Gew.-% Harzsystem F + 2% DBPO
70 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (65 Gew.-% SiO₂, 15 Gew.-% B₂O₃, < 5 Gew.-% Al₂O₃, 5 Gew.-% K₂O, 10 Gew.-% Cs₂O₃, 5 Gew.-% La₂O₃, < 5 Gew.-% ZrO₂) (Schottglas G018-307), bestehend aus:
– 25% Ultrafine, Primärpartikelgröße: 0,7 µm (3 Durchgänge im Dreiwalzwerk)
– 75% K5, Primärpartikelgröße: 5,0 µm (2 × 15 min im Planetenmischer, 40 U/min, 1 × 15 min mit 0,8 bar Unterdruck (Entgasung))
Thermische Härtung für 4 h bei 100°C, 1 d trockene Lagerung bei 40°C
Bruchfestigkeit: 146 ± 8 MPa
E-Modul: 8,4 ± 0,17 GPa

Beispiel 3i

100 Gew.-% Harzsystem D + 1,2% Campherchinon + 1,8% DABE
Photoinitiierte Härtung 100 s beidseitig, 1,5 d trockene Lagerung bei 40°C
Bruchfestigkeit: 130 ± 4 MPa
E-Modul: $2,7 \pm 0,09$ GPa

Beispiel 3j

100 Gew.-% Harzsystem D + 1% Lucirin-TPO
Photoinitiierte Härtung 100 s beidseitig, 1,5 d trockene Lagerung bei 40°C
Bruchfestigkeit: 132 ± 4 MPa
E-Modul: $2,7 \pm 0,11$ GPa

V Beispielreihe 4: Einfarbige Kronen

[0046] Die [Fig. 2a/Fig. 2b](#) und [Fig. 3a/Fig. 3b](#) zeigen jeweils eine geschliffene und polierte Krone.

Beispiel 4a

15 Gew.-% Harzsystem A (Basis NHB-1840) + 1,5% DBPO
85 Gew.-% Füllstoffmischung, silanisiert (55 Gew.-% SiO_2 , 25 Gew.-% BaO, 10 Gew.-% B_2O_3 , 10 Gew.-% Al_2O_3) (Schottglas GM 27884), bestehend aus:
18% Nanofine, Primärpartikelgröße: $0,18 \mu\text{m}$ (1 Durchgang im Dreiwalzwerk)
14% Ultrafine, Primärpartikelgröße: $0,40 \mu\text{m}$ (1 Durchgang im Dreiwalzwerk)
68% K6, Primärpartikelgröße: $3,0 \mu\text{m}$ (2×15 min im Planetenmischer, 20 U/min)
Thermische Härtung für 3 h bei 100°C
(Abbildung der Kronen in [Fig. 2a/Fig. 2b](#))

Beispiel 4b

30 Gew.-% Harzsystem A (Basis NHB-2304) + 2% DBPO
70 Gew.-% Füllstoff, unsilanisiert $0,7 \mu\text{m}$ (65 Gew.-% SiO_2 , 15 Gew.-% B_2O_3 , < 5 Gew.-% Al_2O_3 , 5 Gew.-% K_2O , 10 Gew.-% Cs_2O_3 , 5 Gew.-% La_2O_3 , < 5 Gew.-% ZrO_2) (Schottglas GO 18-307)
Füllstofffeinarbeitung: Kombination aus Dreiwalzwerk und Planetenmischer
Thermische Härtung für 4 h bei 100°C
(Abbildung der Kronen in [Fig. 2a/Fig. 2b](#))

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 2246008 [0006]
- EP 2246008 A2 [0006]
- DE 4011044 A1 [0013]
- DE 4416857 C1 [0014]
- DE 19910895 A1 [0016]
- DE 10349766 A1 [0016]
- DE 10132654 A1 [0017]
- DE 19627198 A1 [0018]
- DE 102011050672 [0020]
- DE 102011053865 [0021]
- DE 19643781 [0022]
- DE 19832965 [0022]
- DE 10018405 [0022]
- DE 10041038 [0022]
- DE 102005061965 [0022, 0041]
- DE 102005018305 [0022]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN 4049 [0024]

Patentansprüche

1. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, zur Anwendung in einem Dentalverfahren, insbesondere in einem zahnmedizinischen Verfahren, umfassend mindestens einen Teil oder alle der nachfolgenden Schritte:

- (a) Überführen des organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensats oder des Komposits in eine Blockform und Aushärten des Blocks durch organische Vernetzung,
- (b) Intraorales Vermessen des behandlungsbedürftigen Bereichs im Mund des Patienten oder eines Modells oder Abdrucks dieses Bereichs außerhalb des Patientenmundes mit Hilfe eines 3D-Aufnahmegeräts,
- (c) Transferieren der erzeugten Bilddaten auf eine Computereinheit,
- (d) Erzeugen eines virtuellen Konstruktes zum Einsetzen in den Mund des Patienten mit Hilfe der Computereinheit, sodann
entweder
(e1) Herausschleifen einer vollanatomischen Form dieses Konstrukts
oder
(e2) Herausschleifen einer gegenüber diesem Konstrukt reduzierten Form aus dem Block aus ausgehärtetem organisch modifiziertem Kieselsäure(hetero)polykondensat oder dem Komposit, Überziehen der reduzierten Form mit einer Außenschicht aus einem pastösen Material, ausgewählt unter organischen Materialien und anorganisch-organischen Hybridmaterialien, Aushärten des Überzugs durch organische Vernetzung und Herausschleifen der vollanatomischen Form,
- (g) ggf. Polieren der Form,
und
(h) Einsetzen der Form in den Mund des Patienten, ggf. nach Überprüfung und Vornahme notwendiger Korrekturen.

2. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, nach Anspruch 1, worin das in Schritt (e2) eingesetzte pastöse Material ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder ein Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, ist.

3. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass für den Schritt (a) ein einziges Material verwendet wird.

4. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass für den Schritt (a) mehrere Materialien verwendet werden, wobei der Block entweder aus einem Kern und einer oder mehreren Außenschichten oder aus einer Mehrzahl von aufeinander gestapelten Schichten gebildet wird/werden, und sich die Farbe des Kerns und der Schichten von innen nach außen ändert und/oder die Transluzenz des Kerns und der Schichten von innen nach außen zunimmt.

5. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin die organische Vernetzung in Schritt (a) auf thermischem und/oder redoxinitiiertem Weg erfolgt.

6. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, zur Anwendung in einem Dentalverfahren, insbesondere in einem zahnmedizinischen Verfahren, umfassend mindestens einen Teil oder alle der nachfolgenden Schritte:

- (a) Bereitstellen des organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensats oder des Komposites in flüssiger oder pastöser Form,
- (b) Intraorales Vermessen des behandlungsbedürftigen Bereichs im Mund des Patienten oder eines Modells oder Abdrucks dieses Bereichs außerhalb des Patientenmundes mit Hilfe eines 3D-Aufnahmegeräts,
- (c) Transferieren der erzeugten Bilddaten auf eine Computereinheit,
- (d) Erzeugen eines virtuellen Konstruktes zum Einsetzen in den Mund des Patienten mit Hilfe der Computereinheit, sodann
(e) Herausschleifen einer gegenüber dem Konstrukt reduzierten Form aus einem Materialblock, der vorzugsweise aus ausgehärtetem organisch modifiziertem Kieselsäure(hetero)polykondensat oder einem Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, besteht,

- (f) Überziehen der reduzierten Form mit einer Außenschicht aus dem organisch modifizierten Kieselsäure(hetero)polykondensat oder dem Komposit in flüssiger oder pastöser Form, Aushärten des Überzugs durch organische Vernetzung und Herausschleifen der vollanatomischen Form,
- (g) ggf. Polieren der Form,
- (h) Einsetzen der Form in den Mund des Patienten, ggf. nach Überprüfung und Vornahme notwendiger Korrekturen.

7. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin die Schritte (b) bis (h) an einem Tag, vorwiegend während eines Patientenbesuchs, in den Räumen des behandelnden Zahnarztes durchgeführt werden.

8. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselsäure(hetero)polykondensat über Kohlenstoff an Silicium gebundene Reste aufweist, die mindestens eine C=C-Doppelbindung oder einen reaktionsfähigen Ring aufweisen.

9. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei verschiedene über Kohlenstoff an Silicium gebundenen Reste vorhanden sind.

10. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil der Reste eine Gruppe aufweist, die mindestens eine einer ROMP zugängliche oder mindestens eine einer Thiolen-Addition zugängliche C=C-Doppelbindung enthält.

11. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die über Kohlenstoff an Silicium gebundenen Reste mindestens zwei verschiedene Gruppen mit jeweils mindestens einer organisch polymerisierbare C=C-Doppelbindung aufweisen.

12. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die über Kohlenstoff an Silicium gebundenen Reste zumindest teilweise weiterhin mindestens eine reaktive Gruppe aufweisen, ausgewählt unter COOH, OH, einer phosphorhaltigen Gruppe, insbesondere einer Phosphonsäure- oder -estergruppe, einer sulfonsäurehaltigen Gruppe und einer Amino-Gruppe.

13. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin das Vermessen intraorale des behandlungsbedürftigen Bereichs oder das extraorale Vermessen des Modells oder Abdrucks dieses Bereichs gemäß Schritt (b) mit Hilfe einer Digitalkamera oder eines 3D-Scanners erfolgt.

14. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin das Aushärten des Überzugs in Schritt (f) auf thermischem oder lichtinduziertem Weg erfolgt.

15. Organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat oder Komposit, umfassend ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat und einen Füllstoff, nach einem der voranstehenden Ansprüche, worin das Dentalverfahren, insbesondere das zahnmedizinische Verfahren ausgewählt ist unter der Versorgung des Patienten durch Verabreichung einer Krone, eines Inlays oder eines Onlays, einer Prothese, eines Prothesen-Zahnes oder von Verblendmaterial.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

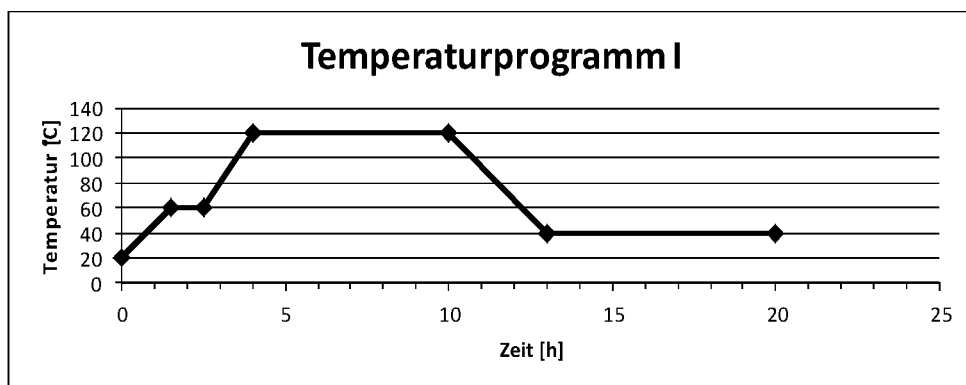


Fig. 1



Fig. 2a



Fig. 2b



Fig. 3a



Fig. 3b