(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 700 279 B1

(51) Int. Cl.: **A61K 6/02** (2006.01)
A61K 6/087 (2006.01)
A61K 6/10 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 01737/09

(22) Anmeldedatum: 11.11.2009

(43) Anmeldung veröffentlicht: 30.07.2010

(30) Priorität: 26.01.2009
DE 10 2009 006 173.8

(24) Patent erteilt: 28.02.2014

(45) Patentschrift veröffentlicht: 28.02.2014

(73) Inhaber:
Ernst Mühlbauer GmbH & Co. KG, Koogstraat 4
25870 Norderfriedrichskoog (DE)

(72) Erfinder:
Stephan Neffgen, 22459 Hamburg (DE)
Henrik Böttcher, 21255 Tostedt (DE)

(74) Vertreter:
Troesch Scheidegger Werner AG, Schwäntenmos 14
8126 Zumikon (CH)

(54) Dentalmaterial.

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Dentalmaterial mit einer Harzmatrix. Es enthält:
a) mindestens 2 Gew.-% Pigment mit einem Brechungsindex von wenigstens 2,
b) sphärische Partikel und/oder sphärische Hohlpartikel aus optisch homogenem Material, die einen mittleren Partikeldurchmesser d_{50} zwischen 0,2 und 300 µm aufweisen, wobei das Material einen Brechungsindex aufweist, der um wenigstens 0,2 vom Brechungsindex der Umgebungsmatrix und/oder des Kerns der Hohlpartikel abweicht.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Dentalmaterial mit einer Harzmatrix, das sich insbesondere als Abformmasse oder Biss-Registriermaterial eignet.

[0002] Die CAD/CAM-Fertigung von Zahnersatz ist in der Zahnmedizin bekannt. Die Firma Sirona Dental Systems GmbH vertreibt beispielsweise unter der Bezeichnung CEREC® ein System, das optisch die intraorale Zahnsituation nach der Präparation erfasst und anhand der optisch abgetasteten Daten maschinell Zahnersatz herstellt.

[0003] Die optische Erfassung der abzutastenden (zu scannenden) Objekte geschieht dabei in der Regel mit elektromagnetischer Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichts (380 bis 750 nm) oder im nahen UV-Bereich.

[0004] Zur Erzielung eines hinreichend genauen optischen Scans werden die abzutastenden Objekte in der Regel mit kommerziell erhältlichen Mattierungsmittel hoher Brechzahl beschichtet, die beispielsweise Titandioxid enthalten. Diese Mattierungsmittel werden in der Regel als Puder oder Sprays temporär aufgebracht.

[0005] Einer optischen Abtastung werden auch Dentalmodelle, dentale Abformungen oder sogenannte Bissregistrate unterzogen. Zur Erzielung einer hinreichend genauen Abtastung ist es hier bekannt, den Abform- oder Modellmaterialien ein Füllmittel mit hoher Brechzahl beizumischen, um das optische Abtasten zu erleichtern.

[0006] WO 02/11 678 beschreibt Modellmaterialien enthaltend Metallpigmente kleiner 100 µm und besonders bevorzugt kleiner 20 µm, diese weisen gute optische Abtastresultate auf, hier kann es aber gerade bei grösseren Teilchen und/oder insbesondere bei den bevorzugten Plättchen zu einer Spiegelwirkung kommen, die zu Fehlstellen in einer resultierenden Abbildung führen kann.

[0007] WO 2006/105 579 beschreibt ein Material für Abdrücke mit verbesserter optischer Struktur für die Abbildung mittels Messbildverfahren, enthaltend Makropartikel und Mikropartikel im Verhältnis 5–15:
1. Die Makropartikel sind grösser 1 µm und sollen eine Grössenverteilung im Bereich zwischen ca. 30 und 200 µm oder 100 und 200 µm im Durchmesser haben. Die Partikelgrössenverteilung an der Oberfläche kann zwischen 30 und 40 µm, 30 oder 35 bis 150 µm liegen. Die Partikel können gleich- oder ungleichförmig sein. Die Mikropartikel sind kleiner 1 µm oder kleiner 5 µm, sie können Pigmente sein. Die Makro- und Mikropartikel können polymerbasiert, metallisch oder Titandioxid, Metalloxid, Silicat sein. Die Mikropartikel sind Titandioxid.

[0008] WO 2006/108 384 beschreibt ein zweikomponentiges, additionsvernetzendes Silikonmaterial für die Bissregistrierung enthaltend verstärkende und nichtverstärkende Füllstoffe, wobei zur Verbesserung optischer Abtastresultate ein Metalloxid-Pulver enthalten sein soll, bevorzugt Titandioxid mit Korngrössen kleiner 50, 20 oder 2 µm.

[0009] WO 2008/064 872 beschreibt ein Verfahren bei dem die optische Erfassung einer dentalen Abformung durch Aufrauen derer Oberfläche verbessert wird. Das verwendete Abformmaterial soll 0,01 bis 80 Gew.-% Titandioxid enthalten.

[0010] DE 10 103 446 beschreibt ein für automatische Misch- und Dosiersysteme geeignetes hochviskoses zweikomponentiges Silikonmaterial enthaltend Titandioxid als verstärkenden Füllstoff (BET < 50 m^2/g) und Hohl- und Massivkugeln als nicht verstärkenden Füllstoff (BET > 50 m^2/g). Die Erfassbarkeit resultierender Abformungen mittels optischer Abtastung ist nicht erwähnt.

[0011] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Dentalmaterial der eingangs genannten Art zu schaffen, das eine sichere und genaue optische Abtastung von daraus erstellten Modellen, Abformungen oder dergleichen ermöglicht.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Dentalmaterial mit einer Harzmatrix, das enthält:
a) mindestens 2 Gew.-% Pigment mit einem Brechungsindex von wenigstens 2,
b) sphärische Partikel und/oder sphärische Hohlpartikel aus optisch homogenem Material, die einen mittleren Partikeldurchmesser d_{50} zwischen 0,2 und 300 µm aufweisen, wobei das Material einen Brechungsindex aufweist, der um wenigstens 0,2 vom Brechungsindex der Umgebungsmatrix und/oder des Kerns der Hohlpartikel abweicht.

[0013] Zunächst seien einige im Rahmen der Erfindung verwendete Begriffe erläutert. Der Begriff Dentalmaterial bezeichnet jegliches, für Dentalzwecke verwendbares Material, das beispielsweise für Dentalrestaurationen, insbesondere jedoch zur Herstellung von Dentalmodellen, dentalen Abformungen oder Bissregistraten verwendet werden kann.

[0014] Das Dentalmaterial enthält eine Harzmatrix. Es handelt sich dabei um ein Kunststoffmaterial, das beispielsweise nach Vornahme der Abformung aushärten kann. Es kann im Stand der Technik bekannte und dem Fachmann geläufige Härtungsmittel enthalten.

[0015] Das erfindungsgemässe Dentalmaterial eignet sich besonders für die optische Abtastung mittels elektromagnetischer Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichts oder des nahen UV-Bereichs. Bekannte optische Abtastmethoden sind beispielsweise die optische Triangulation (Streifenprojektion) oder die Laserabstandsmessung.

[0016] Pigmente sind in der Harzmatrix unlösliche Partikel, die Licht streuen und/oder absorbieren. Bevorzugt handelt es sich um Pigmente, bei denen der sogenannte Streukoeffizient, der das Lichtstreuvermögen beschreibt, die Lichtabsorption und damit den sogenannten Absorptionskoeffizienten deutlich übersteigt. Die Pigmente streuen somit bevorzugt einen grösseren Teil des auftreffenden Lichtes, es handelt sich bevorzugt um helle Pigmente oder sogenannte Weisspigmente.

Prinzipiell sind die im weiter oben genannten Stand der Technik offenbarten Pigmente als erfindungsgemässe Pigmente geeignet. Der Brechungsindex der verwendeten Pigmente beträgt wenigstens 1,5 und bevorzugt wenigstens 2, besonders bevorzugt wenigstens 2,5. Der Brechungsindex von Pigmenten ist in der Regel bekannt, er ist tabelliert und/oder spezifiziert (z.B. vom Hersteller). Zur Ermittlung des Brechungsindexes von (Pigment-)Pulvern können verschiedene Methoden angewendet werden, beispielsweise die Immersionsmethode durch Wechsel der Einbettflüssigkeit oder mittels Temperatur- und/ oder Wellenlängenvariationsmethode mit einem Einbettmittel (siehe auch bspw. EP 0 832 636 B1, Seite 13–14).

[0017] Das erfindungsgemässe Dentalmaterial enthält ferner sphärische Partikel aus optisch homogenem Material. Die sphärischen Partikel können bevorzugt sphärische Hohlpartikel sein. Diese sphärischen Partikel weisen im Wesentlichen bzw. zu wesentlichen Teilen Kugelform oder angenäherte Kugelform auf.

[0018] Die sphärischen Partikel bestehen aus einem vorwiegend optisch homogenen Material. Unter optisch homogen sind hier Materialien zu verstehen, die keine relevante mit optischen Methoden erkennbare Phasenseparation aufweisen. Die optische Homogenität drückt sich in einer guten Lichtdurchlässigkeit aus, entsprechend einer Transparenz von mindestens 50%. Die Transparenz kann bspw. mittels der im Europäischen Patent EP 0 832 638 B1, Seite 14 angegebenen Methode bestimmt werden. Geeignete sphärische Partikel sind beispielsweise Mikrokunststoffkugeln, durch Sol-Gel-Prozesse hergestellte zumindest teilweise amorphe Füllstoffe aus Metall-, Halbmetall- oder Mischoxid, Mikrohohlkugeln aus einem der vorgenannten Materialien, Mikroglaskugeln oder Mikrohohlglaskugeln. Bevorzugt sind Mikroglaskugeln, Mikrohohlkugeln, bspw. Mikrohohlglaskugeln.

[0019] Die sphärischen Füllstoffe weisen darüber hinaus mindestens eine konkave Oberfläche mit einem Brechungsindexübergang zum umgebenden Material auf, der durch eine Brechungsindexdifferenz von mindestens 0,2 gekennzeichnet ist. Im Falle von Mikrovollkugeln weicht der Brechungsindex der Mikrovollkugeln von dem etwa einer erhärteten Harzmatrix um mindestens 0,2 ab. Der Brechungsindex der Mikrovollkugeln ist dann bevorzugt um mindestens 0,2 grösser als der der erhärteten Harzmatrix, besonders bevorzugt jedoch um mindestens 0,5 grösser.

[0020] Im Falle von Mikrohohlkugeln weicht der Brechungsindex des Hüllmaterials um mindestens 0,2, besonders bevorzugt um mindestens 0,5 von dem des Kernmaterials ab. Der Brechungsindex des Hüllmaterials ist bevorzugt mindestens um 0,2 grösser, besonders bevorzugt mindestens 0,5 grösser als der des Kernmaterials. Bevorzugtes Kernmaterial ist ein Gas.

[0021] Es kann auch bevorzugt sein, dass sich der Brechungsindex des Hüllmaterials solcher Hohlglaskugeln nicht wesentlich von dem der Harzmatrix unterscheidet.

[0022] Der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} der sphärischen Partikel liegt zwischen 0,2 und 300 µm, bevorzugte Bereiche sind 0,4 bis 200 µm, weiter vorzugsweise 1 bis 100 µm, weiter vorzugsweise 1 bis 50 µm. Bevorzugte Gewichtsanteile der sphärischen Partikel aus optisch homogenem Material im Dentalmaterial sind 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 35 Gew.-%, weiter vorzugsweise 4 bis 30 Gew.-%. Geeignete Obergrenzen des Volumenanteils sphärischer Hohlpartikel im Dentalmaterial sind 75 Vol.-%, bevorzugt 50 Vol.-%, weiter bevorzugt 40 Vol.-%, weiter bevorzugt 35 Vol.-%. Geeignete Untergrenzen des Volumenanteils sphärischer Hohlpartikel im Dentalmaterial sind 5 Vol.-%, bevorzugt 8 Vol.-%, weiter bevorzugt 12 Vol.-%.

[0023] Die Erfindung hat erkannt, dass im Stand der Technik die optische Abtastung Ungenauigkeiten aufweist, insbesondere im Bereich steiler Flanken (bezogen auf die Auftreffrichtung des Abtaststrahls) eines Objekts. Die meisten in der Praxis verwendeten optischen Abtastsysteme weisen Beleuchtungs- und Aufnahmesysteme (Lichtquelle und Lichtsensor) in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander auf. Dies bedeutet, dass eine hinreichende Lichtstreuung bzw. Reflektion im Wesentlichen senkrecht zur Auftreffrichtung' erfolgen muss, damit eine Erfassung durch den Lichtsensor stattfinden kann. In einer Vielzahl von Situationen kommt es jedoch zu einer zu geringen Rückstrahlintensität des Lichts von der Oberflächenkontur des abzutastenden Objekts, bedingt beispielsweise durch eine zu hohe Eindringtiefe des Lichts in die Oberflächenkontur und somit durch Absorption. Im Stand der Technik wird zur Minderung der Eindringtiefe und damit Absorption des Lichts bereits die Zugabe hochbrechender Pigmente wie beispielsweise Titandioxid vorgeschlagen. Dies minimiert die Eindringtiefe und erhöht die unspezifische Reflektion des Lichts in der Nähe der Oberfläche. Aufgrund der Brechungsgesetze nimmt die Intensität des von Pigmenten oder Füllstoffen reflektierten Lichts jedoch auch mit grösserem Betrachtungswinkel (zur Lotrechten der abzutastenden Oberfläche) ab. Dies trifft gerade bei der Abtastung steiler Flanken zu, so dass im Stand der Technik die in Richtung des auftreffenden Lichtstrahls rückgestreute Lichtintensität häufig so gering ist, dass eine genaue Erfassung und Auswertung der Oberfläche und Konturen insbesondere in diesen Bereichen schwierig ist.

[0024] Die Erfindung hat erkannt, dass die Zugabe oben näher definierter sphärischer Partikel die optische Erfassung dreidimensionaler Objekte, insbesondere mittels Triangulation, erheblich erleichtert.

[0025] Werden von einem ausgehärteten erfindungsgemässen Dentalmaterial optische Abtastungen hergestellt, weisen die erhaltenen Abbildungen eine verbesserte Homogenität, Abbildungsschärfe und Detailtreue insbesondere an steilen Flanken auf. Ferner kommt es zu weniger Fehlstellen bei der Abtastung. Die erfindungsgemässen Materialien können ohne weitere Vorbehandlung optisch abgetastet werden, insbesondere bedarf es keiner Oberflächenbeschichtung wie beispielsweise Puderung. Die Erfindung hat ferner erkannt, dass die zugesetzten sphärischen Partikel ausserdem me-

chanisch wünschenswerte Eigenschaften wie Shore-A-Härte, Konsistenz und Ausbringbarkeit aus automatischen Mischvorrichtungen günstig beeinflussen.

[0026] Ein den Schutzbereich nicht begrenzender Erklärungsversuch für Vorteile des erfindungsgemässen Dentalmaterials besteht darin, dass die sphärischen Partikel vermutlich durch Retroreflexion einen hohen Anteil des eingestrahlten Lichts in Richtung der Lichtquelle zurückreflektieren und damit eine hinreichende Intensität der Reflektion zu dem in der Regel in unmittelbarer Nähe der Lichtquelle befindlichen Sensor sicherstellen. Dies erhöht die zur optischen Analyse und Auswertung verfügbare Lichtintensität insbesondere in steilen Flankenbereichen des abgetasteten Materials, die in einen grossen Winkel zur Lotrechten der abgetasteten Oberfläche (anders ausgedrückt in einem sehr flachen Winkel relativ zur Oberfläche) angestrahlt werden. Die Erfindung erlaubt eine deutlich verbesserte Bildqualität und höhere Bildschärfe eines abgetasteten erfindungsgemässen Dentalmaterials im Vergleich zum Stand der Technik.

[0027] Da sich die sphärischen Partikel auch an der Oberfläche des erfindungsgemässen Dentalmaterials in Form herausragender konvexer Flächen anordnen, führt dies wahrscheinlich zusätzlich zu einer besonders gleichmässigen Reflexion und damit guten optischen Abtastbarkeit.

[0028] Der Brechungsindex der ausgehärteten Harzmatrix des Dentalmaterials, im Kontext dieser Anmeldung auch Umgebungsmatrix genannt, ist vorzugsweise niedrig. Bevorzugt liegt dieser unter 1,55 weiter vorzugsweise unter 1,45.

[0029] Bevorzugte Gewichtsanteile des Pigments sind 2–40 Gew.-%, weitere bevorzugte Bereiche sind 4 bis 30 Gew.-%, 6 bis 20 Gew.-% und 6 bis 15 Gew.-%. Das Pigment kann bevorzugt einen Brechungsindex von wenigstens 2,5 aufweisen. Bevorzugt sind anorganische Pigmente, insbesondere anorganische Weisspigmente, beispielsweise Pigmente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bariumsulfat, Zinksulfid, Calciumcarbonat, Zirkondioxid und Titandioxid. Titandioxid ist besonders bevorzugt.

[0030] Das erfindungsgemässe Dentalmaterial enthält in einer besonders bevorzugten Ausführungsform verstärkende Füllstoffe und/oder nicht verstärkende Füllstoffe, besonders bevorzugt sowohl verstärkende als auch nicht verstärkende Füllstoffe. Verstärkende Füllstoffe weisen eine BET-Oberfläche < 50 m^2/g auf, nicht verstärkende Füllstoffe eine BET-Oberfläche > 50 m^2/g.

[0031] Geeignete nicht verstärkende Füllstoffe sind Metallsalze, Metalloxide, Metallhydroxide, Metallmischoxide, Gläser oder Gemische daraus. Besonders geeignet sind Siliziumdioxid und/oder Silikate, bspw. Cristobalit, Quarz, Diatomeenerde, Zirkoniumsilikat, Kalziumsilikat, Tonminerale, wie Smektite, Talk, Zeolithe, Natriumaluminiumsilikat. Weiterhin besonders geeignet sind Aluminium- oder Zinkoxid, sowie deren Mischoxide, Titandioxid, Bariumsulfat, Zinksulfid, Kalziumkarbonat, ferner Glas- und/oder Kunststoff- bzw. Kompositpulver und/oder Glas- und/oder Kunststoff- bzw. Kompositperlen.

[0032] Das Dentalmaterial enthält bevorzugt 1 bis 80 Gew.-% nicht verstärkende Füllstoffe, weiter bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, noch bevorzugter 30 bis 70 Gew.-%.

[0033] Geeignete verstärkende Füllstoffe sind hochdisperse Metallsalze, Metalloxide, Metallhydroxide, Metallmischoxide oder Gemische daraus. Besonders geeignet sind hochdisperses Siliziumdioxid und/oder Silikat, bspw. nassgefällte oder pyrogene Kieselsäuren, Tonminerale, Titandioxid, Aluminiumoxid oder Zinkoxid.

[0034] Das Dentalmaterial enthält bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% verstärkende Füllstoffe, weiter bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter 2 bis 6 Gew.-%.

[0035] Die Füllstoffe können oberflächlich modifiziert, z.B. silanisiert sein. Die Oberfläche ist bevorzugt derart modifiziert, dass eine Reaktion mit der Harzmatrix erfolgen kann.

[0036] Die Harzmatrix des erfindungsgemässen Dentalmaterials kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus additionsvernetzenden oder metathesevernetzenden Polyethern oder Silikonen, kondensationsvernetzenden Silikonen, Aziridinopolyethern, reversiblen Hydrokolloiden, Alginaten und radikalisch polymerisierbaren Harzen. Unter den Silikonen sind additionsvernetzende Silikone, insbesondere Polydimethylsiloxane, bevorzugt. Bei radikalisch polymerisierbaren Harzen handelt es sich bevorzugt um Acrylate oder Methacrylate.

[0037] Das erfindungsgemässe Dentalmaterial kann optional im Dentalbereich übliche Additive wie beispielsweise Stabilisatoren, Farb-, Aroma- und Duftstoffe enthalten.

[0038] Das erfindungsgemässe Dentalmaterial enthält üblicherweise Härtungsmittel. Geeignete Härtungsmittel sind dem Fachmann bekannt, ihre Auswahl hängt von der Harzmatrix ab.

[0039] Für die additionsvernetzenden Silikone bevorzugt sind Platinkatalysatoren, für die radikalische Polymerisation bevorzugt sind Redox-Initiatorsysteme enthaltend Peroxide, Amine, Barbitursäure-, Harnstoff- oder Thioharnstoffderivate, harzlösliche Metallsalze, wie Kupferacetat, die zum Wechsel der Oxidationsstufe befähigt sind sowie Ammoniumhalogenid. Besonders bevorzugt ist das Redoxsystem Barbiturat/Kupfersalz/Halogenid.

[0040] Die Härtungsmittel können mittels Licht oder chemisch aktiviert werden. Entsprechend kann das erfindungsgemässe Material als eine Komponente vorliegen oder aus mehreren miteinander zu vermischenden Komponenten bestehen. Die Komponenten liegen als Pulver, Flüssigkeit oder Paste, vor. Besonders bevorzugt sind die Komponenten Pasten.

[0041] Das erfindungsgemässe Dentalmaterial kann somit auch als Mehrkomponentenkit, insbesondere Zweikomponentenkit formuliert werden. Beispielsweise können die beiden Komponenten eine sogenannte Basispaste und Katalysatorpaste sein.

[0042] Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung eines erfindungsgemässen Dentalmaterials als dentale Abformmasse oder Bissregistriermaterial. Es kann verwendet werden als Korrektur- und Vorabformmasse bei sogenannten zweiphasigen Abformtechniken sowie als Monophasenmaterial in einphasigen Abformtechniken. Besonders bevorzugt ist der Einsatz als Bissregistriermaterial.

[0043] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

[0044] Es wurden jeweils Abformmaterialien auf der Basis additionsvernetzender Silikone mit unterschiedlichen Anteilen transparenter sphärischer Füllstoffe und Weisspigmente durchgeführt. Die Abformmaterialien sind als zweikomponentige Bissregistriermassen ausgeführt. Die Komponenten bestehen aus einer Basis- und einer Katalysatorpaste, die jeweils in pastenförmiger Konsistenz vorliegen und unmittelbar vor der Anwendung miteinander gemischt werden. Infolge der Anmischung binden die Abformmaterialien zu erhärteten Elastomeren ab.

[0045] Die folgenden kommerziell erhältlichen Komponenten kamen zum Einsatz.

DVPDMS 200	Divinylpolydimethylsiloxan, Viskosität 200 mPas
DVPDMS 1000	Divinylpolydimethylsiloxan, Viskosität 1000 mPas
Cristobalit	Gemahlener β-Cristobalit Typ Sikron SF 6000, Fa. Quarzwerke Frechen, Deutschland
Pyrogene Kieselsäure	Oberflächenmodifizierte pyrogene Kieselsäure Typ HDKH 2000, Fa. Wacker, Burghausen, Deutschland
TiO_2	Titandioxid Typ AV 1071, Fa. KRONOS INTERNATIONAL, INC., Leverkusen, Deutschland
Vernetzer	SiH-haltiges Polydimethylsiloxan Typ Vernetzer 730, Fa. Momentive Performance Materials, Leverkusen, Deutschland
Pt-Katalysator	Karstedt Katalysator, 2 Gew.% Pt in DVPDMS 1000
DVTMDS	1,3-Divinyltetramethyldisiloxan
Hohlglaskugel	Hohlglaskugeln einer Brechzahl (Hüllmaterial) n= 1,51; mittlere Teilchengrösse d_{50} = 18 µm
Vollglaskugel	Vollglaskugeln einer Brechzahl n= 1,51; mittlere Teilchengrösse d_{50} < ca. 5 µm

Prüfungsmethoden

[0046] Brechungsindex erhärtete Harzmischung
Die flüssigen Harzkomponenten von Basis- und Katalysatorpaste wurden jeweils ohne Zugabe der Füllstoffe in Bechergläsern miteinander bis zur Homogenität verrührt. 1 Teil der Harzmischung der Basiskomponente wird mit 1 Teil der Harzmischung der Katalysatorkomponente verrührt und anschliessend auf das Messprisma eines Abbe-Refraktometers (Fa. Krüss, Hamburg, Deutschland) überführt. Das Refraktometer wird geschlossen, die Erhärtung der Harzmatrix abgewartet und der Brechungsindex der erhärteten Harzmatrix nach 10 min und 30 min jeweils nach Mischbeginn ermittelt. Der Brechungsindex ist für die α (D)-Linie des Natriums und 23 °C angegeben.

[0047] Verarbeitungszeit
1 Gewichtsteil Basispaste wurde mit 1 Gewichtsteil Katalysatorpaste mithilfe eines Mischspatels auf einem Mischblock bei 23 ± 2 °C bis zur Homogenität vermischt. Anschliessend wurde in kurzen Abständen manuell die Erhärtung mit dem Spatel geprüft. Die Verarbeitungszeit war der Zeitraum vom Mischbeginn bis zum Zeitpunkt an dem das Material eine erkennbare Elastizität und Rückstellung erkennen liess.

[0048] Shore A
1 Gewichtsteil Basispaste wurde mit 1 Gewichtsteil Katalysatorpaste mithilfe eines Mischspatels auf einem Mischblock bei Raumtemperatur (23 °C) bis zur Homogenität vermischt. Das angemischte Material wurde blasenfrei in eine zylindrische Stahlform (Innendurchmesser 45,0 mm, Höhe 6,0 mm) überführt und mit einer Kunststofffolie und einer Glasplatte abgedeckt. Die Erhärtung fand bei 23 °C statt. Anschliessend wurde der Prüfkörper entformt und auf einem Shore-A-Messgerät nach EN ISO 868 vermessen. Hierzu wurde der Prüfkörper an drei Stellen vermessen und der Mittelwert der drei Messungen angegeben. Die Zeit, gemessen ab Mischbeginn, zu der die Shore-A-Messung durchgeführt wurde, ist jeweils angegeben.

[0049] Konsistenz

0,2 ml der zu untersuchenden Paste wurden auf einer Polyesterfolie (Dicke 0,01 mm, auf einer Glasplatte liegend) platziert. Eine zweite Polyesterfolie identischer Dicke wurde auf die Pastenprobe gelegt. Eine Glasplatte (60x60x3,5 mm) wurde aufgelegt und die Anordnung mit einer Belastungsapparatur zur Messung der Konsistenz nach ISO 4823 mit einem Gewicht von 1500 g für 5 s belastet. Belastungsapparatur und obere Glasplatte wurden entfernt und der Durchmesser des entstandenen kreisförmigen Pastenflecks gemessen. Der Durchmesser ist in Millimeter (mm) angegeben.

[0050] Optische Scanbarkeit
Die evakuierten, luftfreien Pasten wurden entsprechend paarweise in 50-ml-Doppelkartuschen zur dentalen Anwendung (MixPac System S50, 1:1) blasenfrei abgefüllt. Die Paste wurde über eine Mischkanüle (MB 5,4-12D, Fa. Sulzer MixPac, Rotkreuz, Schweiz) auf eine humane Zahnreihe aufgebracht und der Biss geschlossen. Nach der Erhärtung wurde das Bissregistrat entfernt und jeweils die Abformung des Zahnes 36 mit Hilfe der auf Streifenlichtprojektion (optische Triangulation) basierenden Kamera eines CAD-Systems (Cerec Fa. Sirona Dental Systems GmbH, Bensheim, Deutschland) optisch aufgenommen. Die Schärfe und Lesbarkeit wurde anhand des Intensitätsbildes beurteilt.

Ausführungsbeispiele:

[0051] Angabe der Anteile jeweils als Gewichtsteile

[0052] Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäss, 8 Gew.-% TiO_2):
Basispaste
20 Teile DVPDMS 200, 5,5 Teile DVPDMS 1000, 60 Teile Cristobalit, 2 Teile pyrogene Kieselsäure, 8 Teile TiO_2 und 4 Teile Vernetzer wurden in einem Vakuum-Butterfly-Mischer bis zur vollständigen Homogenität miteinander vermischt. Die Paste wurde zweimal über einen Labor-Dreiwalzenstuhl (Korundwalzen, Fa. Exakt, Norderstedt, Deutschland) bei engstem Spalt gewalzt. Anschliessend wird die Paste im Butterfly-Mischer 10 min unter Rühren bei 20 mbar evakuiert.

[0053] Katalysatorpaste
29 Teile DVPDMS 200, 60 Teile Cristobalit, 1,98 Teile pyrogene Kieselsäure, 8 Teile TiO_2, 1 Teil Pt-Katalysator und 0,03 Teile DVTMDS werden in einem Vakuum-Butterfly-Mischer bis zur vollständigen Homogenität miteinander vermischt. Die Paste wird zweimal über einen Labor-Dreiwalzenstuhl (Korundwalzen, Fa. Exakt, Norderstedt, Deutschland) bei engstem Spalt gewalzt. Anschliessend wird die Paste im Butterfly-Mischer 10 min unter Rühren bei 20 mbar evakuiert.

[0054] Beispiel 2 (erfindungsgemäss) (8 Gew.-% TiO_2/8 Gew.-% Hohlglaskugeln):
Basispaste
310 Teile der Basispaste aus Beispiel 1 werden mit 24,8 Teilen Hohlglaskugeln in einem Labor-Kreuzbalkenmischer bis zur Homogenität gerührt und anschliessend 10 min bei 20 mbar unter Rühren evakuiert.

[0055] Katalysatorpaste
310 Teile der Katalysatorpaste aus Beispiel 1 werden mit 24,8 Teilen Hohlglaskugeln in einem Labor-Kreuzbalkenmischer bis zur Homogenität gerührt und anschliessend 10 min bei 20 mbar unter Rühren evakuiert.

[0056] Beispiel 3 (8 Gew.-% TiO_2/25 Gew.-% Vollglaskugeln):
310 Teile der Basispaste aus Beispiel 1 werden mit 78,1 Teilen Vollglaskugeln (Volumenanteil ist identisch mit dem Volumenanteil der Hohlglaskugeln in Bsp. 2) in einem Labor-Kreuzbalkenmischer bis zur Homogenität gerührt und anschliessend 10 min bei 20 mbar unter Rühren evakuiert.

[0057] Katalysatorpaste
310 Teile der Katalysatorpaste aus Beispiel 1 werden mit 78,1 Teilen Vollglaskugeln (Volumenanteil ist identisch mit dem Volumenanteil der Hohlglaskugeln in Bsp. 2) in einem Labor-Kreuzbalkenmischer bis zur Homogenität gerührt und anschliessend 10 min bei 20 mbar unter Rühren evakuiert.

[0058] Beispiel 4 (1 Gew.-% TiO_2):
Basispaste
20 Teile DVPDMS 200, 5,5 Teile DVPDMS 1000, 67 Teile Cristobalit, 2 Teile pyrogene Kieselsäure, 1 Teil TiO_2 und 4 Teile Vernetzer werden in einem Vakuum-Butterfly-Mischer bis zur vollständigen Homogenität miteinander vermischt. Die Paste wird zweimal über einen Labor-Dreiwalzenstuhl (Korundwalzen, Fa. Exakt, Norderstedt, Deutschland) bei engstem Spalt gewalzt. Anschliessend wird die Paste im Butterfly-Mischer 10 min unter Rühren bei 20 mbar evakuiert.

[0059] Katalysatorpaste
29 Teile DVPDMS 200, 67 Teile Cristobalit, 1,98 Teile pyrogene Kieselsäure, 1 Teil TiO_2, 1 Teil Pt-Katalysator und 0,035 Teile DVTMDS werden einem Vakuum-Butterfly-Mischer bis zur vollständigen Homogenität miteinander vermischt. Die Paste wird zweimal über einen Labor-Dreiwalzenstuhl (Korundwalzen, Fa. Exakt, Norderstedt, Deutschland) bei engstem Spalt gewalzt. Anschliessend wird die Paste im Butterfly-Mischer 10 min unter Rühren bei 20 mbar evakuiert.

[0060] Beispiel 5 (1 Gew.-% TiO_2/8 Gew.-% Hohlglaskugeln):
Basispaste
310 Teile der Basispaste aus Beispiel 4 werden mit 24,8 Teilen Hohlglaskugeln in einem Labor-Kreuzbalkenmischer bis zur Homogenität gerührt und anschliessend 10 min bei 20 mbar unter Rühren evakuiert.

[0061] Katalysatorpaste

310 Teile der Katalysatorpaste aus Beispiel 4 werden mit 24,8 Teilen Hohlglaskugeln in einem Labor-Kreuzbalkenmischer bis zur Homogenität gerührt und anschliessend 10 min bei 20 mbar unter Rühren evakuiert.

[0062] Beispiel 6 (1 Gew.-% TiO_2/25 Gew.-% Vollglaskugeln):
310 Teile der Basispaste aus Beispiel 4 werden mit 78,1 Teilen Vollglaskugeln (Volumenanteil ist identisch mit dem Volumenanteil der Hohlglaskugeln in Bsp. 2) in einem Labor-Kreuzbalkenmischer bis zur Homogenität gerührt und anschliessend 10 min bei 20 mbar unter Rühren evakuiert.

[0063] Katalysatorpaste
310 Teile der Katalysatorpaste aus Beispiel 4 werden mit 78,1 Teilen Vollglaskugeln (Volumenanteil ist identisch mit dem Volumenanteil der Hohlglaskugeln in Bsp. 3) in einem Labor-Kreuzbalkenmischer bis zur Homogenität gerührt und anschliessend 10 min bei 20 mbar unter Rühren evakuiert.

Basispaste

[0064]

Beispiel	1	2	3	4	5	6
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
DVPDMS 200	20,10	18,61	16, 06	20,10	18,61	16,05
DVPDMS 1000	5,53	5,12	4,42	5,53	5,12	4,41
Cristobalit	60,30	55,83	48,16	67,34	62,35	53,79
Pyrogene Kieselsäure	2,01	1,86	1, 61	2,01	1,86	1,61
TiO_2	8,04	7,44	6,42	1,01	0,93	0,81
Vernetzer	4,02	3,72	3,21	4,02	3,72	3,21
Hohlglaskugel	0	7,41	0	0	7,40	0
Vollglaskugel	0	0	20,12	0	0	20,12

Katalysatorpaste

[0065]

Beispiel	1	2	3	4	5	6
	[%]	[%]	t%3	[%]	[%]	[%]
DVPDMS 200	29	26,85	23,16	29,00	26,85	23,16
Cristobalit	60	55,55	47, 92	67,00	62,04	53,51
Pyrogene Kieselsäure	1,98	1,83	1,58	1,98	1,83	1,58
TiO_2	8,00	7,40	6,39	1,00	0,92	0,80
Pt-Katalysator	1,00	0,93	0,80	1,00	0,93	0,80
DVTMDS	0,03	0,03	0,03	0,035	0,032	0,03
Hohlglaskugel	0	7,40	0	0	7, 40	0
Vollglaskugel	0	0	20,12	0	0	20,12

Messwerte

[0066]

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Verarbeitungs-zeit/s	60	60	60	60	45	45

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Brechungs-index des ausgehärteten Harzes	1,407	1,407	1,407	1, 407	1,407	1,407
Shore A						
(10 min)	88	90	90	89	91	91
(1h)	88	90	90	90	91	91
Konsistenz/ mm						
Basispaste	30	29	27	31	30	28
Katalysator-paste	29					
Manuelle Aus-bringbarkeit aus Kartusche	gut	gut	gut	gut	gut	gut
Optische Scanbarkeit Intensitätsbild	gut lesbar	sehr gut lesbar	befriedigend lesbar	nicht lesbar	lesbar	nicht lesbar
Optische Scanbarkeit Schärfe des Intensitätsbil-des	befriedigend bis gut	sehr gut	befriedigend	nicht lesbar	schlecht	nicht lesbar

[0067] Durch insbesondere Verarbeitungszeit, Konsistenz, Ausbringbarkeit aus Kartusche und Shore-A-Härte sind die erfindungsgemässen Materialien der Beispiele hervorragend als Bissregistriermaterialien geeignet.

[0068] Im Falle der Beispiele 1 und 2 wurde durch die Zugabe der Hohlglaskugeln, die eine Brechungsindexdifferenz zwischen Glaskern und Glashülle von ca. 0,5 aufwiesen, eine erkennbare Verbesserung der Schärfe und Lesbarkeit der Intensitätsbilder erreicht. Bei Verwendung der Vollglaskugeln in einem analogen Volumenanteil, die eine Brechungsindex-differenz von nur ca. 0,1 zwischen Glas und Harzmatrix aufwiesen, war die Lesbarkeit dagegen nicht verbessert.

[0069] Bei niedrigen Anteilen Titandioxid von unter 2 Gew.-% ist die Lesbarkeit und Schärfe unbefriedigend.

Patentansprüche

1. Dentalmaterial mit einer Harzmatrix, dadurch gekennzeichnet, dass es enthält:
   a) mindestens 2 Gew.-% Pigment mit einem Brechungsindex von wenigstens 2,
   b) sphärische Partikel und/oder sphärische Hohlpartikel aus optisch homogenem Material, die einen mittleren Partikeldurchmesser d_{50} zwischen 0,2 und 300 µm aufweisen, wobei das Material einen Brechungsindex aufweist, der um wenigstens 0,2 vom Brechungsindex der Umgebungsmatrix und/oder des Kerns der Hohlpartikel abweicht.
2. Dentalmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die sphärischen Partikel einen mittleren Partikeldurchmesser d_{50} zwischen 0,4 und 200 µm, weiter vorzugsweise 1 und 100 µm, weiter vorzugsweise 1 und 50 µm aufweisen.
3. Dentalmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der sphärischen Partikel aus optisch homogenem Material 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 35 Gew.-%, weiter vorzugsweise 4 bis 30 Gew.-% beträgt.
4. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die sphärischen Partikel und/oder sphärischen Hohlpartikel Mikroglaskugeln und/oder Mikrohohlkugeln sind.
5. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die sphärischen Partikel und/oder sphärischen Hohlpartikel einen Brechungsindex, der um wenigstens 0,5 vom Brechungsindex der Harzmatrix und/oder des Kerns der Hohlpartikel abweicht, aufweisen.

6. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzmatrix nach dem Aushärten einen Brechungsindex von weniger als 1,55, bevorzugst weniger als 1,45 aufweist.
7. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Pigments mit einem Brechungsindex von wenigstens 2 zwischen 2 und 40 Gew.-%, vorzugsweise 4 und 30 Gew.-%, weiter vorzugsweise 6 und 20 Gew.-%, weiter vorzugsweise 6 und 15 Gew.-% liegt.
8. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment einen Brechungsindex von wenigstens 2,5 aufweist.
9. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment ein anorganisches Pigment ist, bevorzugt ein anorganisches Weisspigment, weiter bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bariumsulfat, Zinksulfid, Calciumcarbonat, Zirkondioxid und Titandioxid.
10. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich nicht verstärkende Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche < 50 m^2/g enthält; vorzugsweise in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-%, weiter vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, weiter vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%.
11. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich verstärkende Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche > 50 m^2/g enthält; vorzugsweise in einem Anteil von 0,1 bis 20 Gew.-%, weiter vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, weiter vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%.
12. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Harzmatrix ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus additionsvernetzenden oder metathesevernetzenden Polyethern oder Silikonen, kondensationsvernetzenden Silikonen, Aziridinopolyethern, reversiblen Hydrokolloiden, Alginaten und radikalisch polymerisierbaren Harzen.
13. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als Zweikomponentenkit formuliert ist.
14. Verwendung des Dentalmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 13 als Abformmasse oder Bissregistriermaterial.