

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. September 2020 (10.09.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/177921 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 6/16 (2020.01) A61K 6/76 (2020.01)
A61K 6/17 (2020.01) A61K 6/78 (2020.01)
A61K 6/62 (2020.01) B33Y 70/10 (2020.01)
A61K 6/66 (2020.01)

RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/000056

(22) Internationales Anmeldedatum:
05. März 2020 (05.03.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 105 816.3
07. März 2019 (07.03.2019) DE

(71) Anmelder: MÜHLBAUER TECHNOLOGY GMBH
[DE/DE]; Elbgaustraße 248, 22547 Hamburg (DE).

(72) Erfinder: TRÄGER, Jens; Haferland 3, 25491 Hetlingen (DE). NEFFGEN, Stephan; Eichhörnchenweg 1, 25421 Pinneberg (DE).

(74) Anwalt: GLAWE DELFS MOLL PARTNERSCHAFT MBB VON PATENT- UND RECHTSANWÄLTEN; Postfach 13 03 91, 20148 Hamburg (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: STEREOLITHOGRAPHICALLY PRODUCED SHAPED DENTAL PARTS AND METHOD FOR PRODUCTION FROM PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITE RESIN COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: STEREOLITHOGRAPHISCH HERGESTELLTE DENTALE FORMTEILE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG AUS PHOTOPOLYMERISIERBAREN KOMPOSITHARZ-ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of flowable, photopolymerizable composite resin compositions that comprise a nanoscale organic surface-modified filler for stereolithographically producing a shaped dental part and to a method for producing corresponding shaped dental parts. The method according to the invention is particularly simple, fast, reliable and cost-effective. It allows improved shaped dental parts to be produced, in particular improved bridges and crowns.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer fließfähiger, photopolymerisierbaren Kompositharz-Zusammensetzung umfassend einen nanoskaligen organisch oberflächenmodifizierten Füllstoff zur stereolithographischen Herstellung eines dentalen Formteils und ein Verfahren zur Herstellung entsprechender dentaler Formteile. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders einfach, schnell, sicher und kostengünstig. Es ermöglicht dabei die Herstellung verbesserter dentaler Formteile, insbesondere verbesserter Brücken und Kronen.



WO 2020/177921 A1

Stereolithographisch hergestellte dentale Formteile und Verfahren zur Herstellung aus photopolymerisierbaren Kompositharz-Zusammensetzungen

Die Erfindung betrifft ein stereolithographisches Druckverfahren (nachfolgend auch als „3D-Druckverfahren“ bezeichnet) zur Herstellung von Formteilen unter Verwendung einer photopolymerisierbaren Kompositharz-Zusammensetzung.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders einfach, schnell, sicher und kostengünstig. Es ermöglicht dabei die Herstellung verbesserter Formteile, insbesondere verbesserter Zahnersatzteile wie Brücken und Kronen.

Ein bekanntes 3D-Druckverfahren ist beispielsweise die badbasierte Photopolymerisation wie Stereolithographie SLA und DLP. Hierbei werden die Formteile auf Basis eines rechnergestützten Entwurfs (CAD) rechnergesteuert schichtweise hergestellt (CAM). Dabei werden Schicht für Schicht vorgegebene Bereiche dünner Schichten eines flüssigen photopolymerisierbaren Kompositharzes belichtet, wodurch im belichteten Bereich jeweils Polymerisation, d.h. Härtung stattfindet.

Für 3D-Druckverfahren wie SLA und DLP werden photopolymerisierbare Harze benötigt, die derart fließfähig sind, dass eine polymerisierte Schicht möglichst schnell und sicher mit einer nächsten dünnen Harzschicht beaufschlagt werden kann, insbesondere ohne dass eine solche Harzschicht durch ein zusätzliches Verteilungselement wie einen Rakel im Stereolithographiegerät erzeugt werden muss. Bevorzugte Harze weisen daher bei Raumtemperatur (23°C) eine dynamische Viskosität kleiner als etwa 5 Pa·s auf.

Schwierigkeiten, die mit 3D-Druckverfahren verbunden sind, sind insbesondere die Geschwindigkeit des Drucks, die Maßhaltigkeit in allen drei Raumrichtungen, der Polymerisationsschrumpf, insbesondere in Stapelrichtung der Schichten (z-Richtung), die mechanische Festigkeit der Formteile sowie deren Farbgestaltung und -stabilität.

An die Formteile werden je nach Verwendung verschiedene Anforderungen gestellt. An Zahnersatzteile werden besonders hohe Anforderungen gestellt bezüglich Passgenauigkeit, Härte, Abrasion, Festigkeit, insbesondere Biegefestigkeit und Biegemodul, Risszähigkeit, Zahnfarbe und Biokompatibilität. Weiterhin soll der Zahnersatz kostengünstig hergestellt werden können, insbesondere wenn er nur als Provisorium eingesetzt wird.

Zahnersatzteile aus Kompositharz, insbesondere provisorische Kronen und Brücken werden aktuell vom Zahnarzt noch überwiegend durch ein aufwendiges Verfahren unter Zuhilfenahme von Zahnabformungen, Zahn(stumpf)modellen und polymerisierbaren Kompositharzen hergestellt. Ein entsprechendes Verfahren ist beispielsweise aus der EP1901676B1 bekannt, entsprechende Materialien sind bspw. in der EP2034946B1, EP2070506B1, EP2198824B1 und EP2512400B1 beschrieben. Die Kompositharze für provisorische Kronen und Brücken weisen eine ausgeprägte Fließgrenze auf, d.h. im Ruhezustand fließen sie praktisch nicht, während sie bei Anwendung einer Scherspannung fließen.

Insbesondere um die gewünschten mechanischen Eigenschaften von Kronen und Brücken zu erreichen, enthalten provisorische Kronen- und Brückenmaterialien neben radikalisch polymerisierbaren Monomeren, Oligomeren und Polymeren üblicherweise Mischungen insbesondere mikrofeiner anorganischer Füllstoffe.

Die WO2005/084611 beschreibt ein gefülltes, polymerisierbares Dentalmaterial, das ein Bindemittel, einen nanoskaligen Füllstoff und einen Mikrofüllstoff enthält. Das Material kann auch als provisorisches Kronen- und Brückenmaterial angewendet werden. Die Dentalmaterialien der Beispiele enthalten zwischen 70 und 85 Gew.-% Füllstoffpartikel. Der nanoskalige Füllstoff wird durch organische Oberflächenmodifizierung kommerziell erhältlicher agglomeriert-aggregierter Nanofüllstoffe erhalten und wird in einem Bindemittel dispergiert. Von den so erhaltenen Mischungen aus Bindemittel und modifiziertem Nanofüllstoff wird angenommen, dass sie zur generellen Verwendung als Dentalmaterial nicht geeignet sind, da sie einen hohen Polymerisationsschrumpf und eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen. Diese Nachteile werden erst durch die Mischung mit Mikrofüllstoffen vermindert. Die Dentalmaterialien der Beispiele sind nicht fließfähig und

nicht geeignet zur Verwendung in einem 3D-Drucker. Die photopolymerisierten Probekörper weisen Biegefestigkeiten von bis zu 130 MPa auf.

Die WO2009/121337A2 beschreibt ein Verfahren zur stereolithographischen Herstellung von medizintechnischen Formteilen, insbesondere Ohrpassstücken auf Basis von Harzformulierungen, die zwischen 5 und 25 Gew.-% oberflächenmodifizierte Nanopartikel enthalten sollen, bevorzugt zwischen 5 und 15 Gew.-%. Die Partikel haben bevorzugt eine Partikelgröße < 100 nm. Als geeignete Partikel werden die von der Fa. Clariant unter der Marke Highlink vertrieben Dispersionen beschrieben. Dies sind monodisperse SiO_2 -Sole, in denen alle Partikel etwa dieselbe Größe aufweisen. Solche Sole sind aufwendig in der Herstellung und entsprechend teuer. In den Beispielen enthielten die Harzformulierungen 9,6 Gew.-% silanisiertes SiO_2 . Die Biegefestigkeit war 135 MPa und das E-Modul 2810 MPa.

Die WO2013/153183 beschreibt ein Verfahren zur stereolithographischen Herstellung von dentalen Formteilen, insbesondere dentalen Bauteilen in Form von Inlays, Onlays, Kronen und Brücken auf Basis von Kompositharzen. Die Kompositharze sollen bevorzugt 40 bis 90 Gew.-% Füllstoffe enthalten. Die Kompositharze der Beispiele enthalten jeweils über 60 Gew.-% einer Füllstoffmischung aus pyrogener Kieselsäure, Bariumaluminiumsilikatglaspulver und Ytterbiumfluorid im Gewichtsverhältnis 3:2:1. Die Kompositharze weisen eine Viskosität deutlich über 5 Pa·s auf. Die photopolymerisierten Probekörper weisen Biegefestigkeiten bis zu 84 MPa und ein Biegemodul bis zu 2,5 GPa auf.

EP3040046A1 beschreibt ein Verfahren zur stereolithographischen Herstellung von künstlichen Zähnen auf Basis von Kompositharzen. Die Kompositharze sollen bevorzugt 5 bis 70 Gew.-% kugelförmige Füllstoffe mit mittleren Partikeldurchmessern von 0,01 bis 50 μm enthalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, stereolithographisch dentale Formteile, insbesondere Kronen und Brücken, kostengünstig und mit verbesserten oder zumindest zu herkömmlichen Herstellungsverfahren gleichwertigen mechanischen Eigenschaften herzustellen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, den technischen Geräteaufwand bei der Anwendung des stereolithographi-

schen Druckverfahrens möglichst gering zu halten, insbesondere auf ein Verteilungselement (Rakel) für die verwendete Kompositharz-Zusammensetzung zu verzichten.

Die Erfindung löst diese Aufgabe durch die in den unabhängigen Ansprüchen genannten Gegenstände, wobei bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung in den Unteransprüchen genannt sind. Im Einzelnen:

Auf dem Weg zu vorliegender Erfindung stellt sich die Frage, wie man den Zielkonflikt

- Fließfähigkeit eines photopolymerisierbaren Kompositharzes als Grundvoraussetzung für dessen Verwendung in einem stereolithographischen Verfahren einerseits, und
- ausreichende mechanische Eigenschaften, wie die eingangs genannten Anforderungen an Passgenauigkeit, Härte, Abrasion, Festigkeit, insbesondere Biegefestigkeit und Biegemodul, und Risszähigkeit andererseits, überwinden kann.

Dies insbesondere vor dem eingangs erwähnten Hintergrund, das zur Sicherstellung der gewünschten mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei Kronen und Brücken, der Kompositharz-Zusammensetzung über nanoskalige Füllstoffe hinaus Mikrofüllstoffe hinzugefügt werden. Aufgrund dieser Zumischung von Mikrofüllstoffen wird die Fließfähigkeit jedoch soweit beeinträchtigt, dass eine Verwendung in einem stereolithographischen Verfahren kaum möglich erscheint. Dies erst recht, wenn auf ein zusätzliches Verteilungselement (Rakel) für die Kompositharz-Zusammensetzung im Stereolithographiegerät verzichtet wird, d.h. der technische Geräteaufwand geringgehalten werden soll.

Bei der Suche nach einer Lösung für besagten Zielkonflikt und die die Nachteile und Probleme des eingangs erwähnten Standes der Technik wurde überraschend und zufällig festgestellt, dass die erfindungsgemäße Verwendung von Nanodispersionen wie sie in der WO2005/084611 beschrieben werden zu Formteilen mit gleichen oder sogar verbesserten, insbesondere mechanischen Eigenschaften führt, ohne dass sonstige Füllstoffe, insbesondere ohne dass Mikrofüllstoffe enthalten sind.

Das war insbesondere deshalb überraschend, weil den Mikrofüllstoffen eine wesentliche Bedeutung zum Erzielen der mechanischen Eigenschaften, insbesondere dem gewünschten Biegemodul und der Biegefestigkeit, zugeschrieben wurde, d.h. ein Verzicht auf diese Komponente daher vom Fachmann gerade nicht in Betracht gezogen werden sollte. Die Anmelderin erklärt sich dieses Phänomen damit, dass die Verwendung der speziellen oberflächenmodifizierten nanoskaligen Füllstoffkomponente (Komponente „b“ gemäß den Ansprüchen) ausreichend ist, um die gewünschten mechanischen Eigenschaften des Dentalmaterials selbst in Abwesenheit einer Mikrofüllstoffkomponente sicher zu stellen. Dadurch lässt sich die Fließfähigkeit der Kompositharz-Zusammensetzung als Grundvoraussetzung zur Anwendung in einem stereolithographischen Verfahren gewährleisten, definiert über die dynamische Viskosität, die anspruchsgemäß unter 5 Pa·s bei 23°C liegen soll. Mit anderen Worten, die oben genannte Aufgabe vorliegender Erfindung wurde gelöst durch ein stereolithographisches Verfahren („3D-Druckverfahren“, insbesondere ein SLA- bzw. DLP-Verfahren) unter Verwendung eines photopolymerisierbaren Kompositharzes, das eine Viskosität kleiner als etwa 5 Pa·s, bevorzugt kleiner als etwa 3 Pa·s aufweist und die Komponenten gemäß den Ansprüchen aufweist.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist somit insbesondere die Verwendung einer fließfähigen, photopolymerisierbaren Kompositharz-Zusammensetzung mit einer dynamischen Viskosität kleiner 5 Pa·s bei 23°C, vorzugsweise kleiner 3 Pa·s bei 23°C, weiter bevorzugt 0,5 - 2,5 Pa·s bei 23°C, weiter bevorzugt 1,0 - 2,0 Pa·s bei 23°C, vorzugsweise gemessen mit einem Platte-Platte Rheometer mit einem oberen Plattendurchmesser von 25 mm bei einer Schubspannung von 50 Pa, umfassend:

- a) radikalisch photopolymerisierbare Monomere und/oder Oligomere, bevorzugt Mischungen aus radikalisch photopolymerisierbaren Monomeren und Oligomeren,
- b) einen in der Kompositharz-Zusammensetzung eingearbeiteten organisch oberflächenmodifizierten und gegebenenfalls teilweise agglomerierten und/oder aggregierten nanoskaligen Füllstoff, wobei

- die Primärpartikel des Füllstoffs eine Primärpartikelgröße kleiner 100 nm, vorzugsweise kleiner 80 nm, weiter vorzugsweise kleiner 60 nm, besonders bevorzugt kleiner 40 nm aufweisen, und
 - besagter Füllstoff in Dispersion dispergierte Füllstoffprimärpartikel und gegebenenfalls vorhandene Füllstoffaggregate und/oder Füllstoffagglomerate umfasst, vorzugsweise mindestens 95 Vol.-%, weiter vorzugsweise mindestens 98 Vol.-%, weiter vorzugsweise mindestens 99 Vol.-% der besagten in Dispersion befindlichen Füllstoffe dispergierte Füllstoffprimärpartikel und gegebenenfalls vorhandene Füllstoffaggregate und/oder Füllstoffagglomerate umfasst, mit einem Durchmesser
 - größer 40 nm, vorzugsweise größer 90 nm und
 - kleiner 1000 nm, vorzugsweise kleiner 800 nm, weiter vorzugsweise kleiner 600 nm, weiter vorzugsweise kleiner 400 nm weiter vorzugsweise kleiner 200 nm, weiter vorzugsweise kleiner 150 nm, und beispielsweise zwischen 40 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 40 und 800 nm, besonders bevorzugt zwischen 40 und 600 nm liegt,
- c) mindestens einen Photoinitiator,
- d) optional einen Stabilisator und
- e) optional Pigmentpartikel,
- f) optional ein stabilisiertes Radikal
- zur stereolithographischen Herstellung eines dentalen Formteils, insbesondere Brücken und Kronen, auf Basis besagter Kompositharz-Zusammensetzung.

Erfindungsgemäß ist der nanoskalige Füllstoff gemäß Merkmal b) gegebenenfalls noch teilagglomeriert und -aggregiert, d. h. Teilmengen der Nanopartikel sind agglomeriert-aggregierte Teilchen, bei denen zwei oder mehr Primärteilchen durch starke Kräfte (Aggregate) und diese teilweise mit anderen Aggregaten über schwache Kräfte (Agglomerate) verbunden sind.

Damit auf die aufwendige Herstellung von lediglich aus Primärteilchen bestehenden Nanofüllstoffen (bspw. durch das Sol-Gel-Verfahren) verzichtet werden und insbesondere auf kostengünstigere Alternativen, wie beispielsweise flammenpyrolytisch gewonnenes Siliziumdioxid umfassend nanoskalige Primärpartikel, die sowohl durch starke Aggregatkräfte (insbesondere Sinterbindungen) als auch

schwache Agglomeratkräfte in größeren Aggregaten und/oder Agglomeraten zusammengehalten werden, zurückgegriffen werden. Durch mechanisches Einarbeiten solcher Füllstoffe in die erfindungsgemäße Kompositharz-Zusammensetzung können die Agglomeratbindungen weitgehend gelöst werden. Die organische Oberflächenmodifikation der anspruchsgemäßen nanoskaligen Füllstoffkomponente b) bewirkt, dass diese im Kompositharz dispergierbar werden und dass eine erneute Agglomeration von Primärpartikeln bzw. Aggregaten/Agglomeraten nach dem Einarbeiten in das Kompositharz zu größeren Assoziaten unter Ansteigen der Viskosität unterbleibt. Bei dieser organischen Oberflächenmodifikation kann es sich insbesondere um eine Silanisierung handeln. Vorzugsweise führt die organische Oberflächenmodifizierung Gruppen auf die Oberfläche der nanoskaligen Füllstoffe ein, die mit dem Kompositharz chemisch reagieren können oder eine hohe Affinität zu diesem Kompositharz haben.

Besonders bevorzugt weist die fließfähige, polymerisierbare Komposit-Zusammensetzung in einem Frequenz-Sweep-Versuch zwischen 10^{-2} Hz und 10^{-4} Hz einen Schnittpunkt zwischen der G' - und der G'' -Kurve auf (G' Speichermodul, G'' Verlustmodul, jeweils aufgetragen als Funktion der Frequenz), wobei bei Frequenzen, die höher sind als die Frequenz am Schnittpunkt der G' - mit der G'' -Kurve, gilt: $G'' > G'$. Die Messung erfolgt bei 23°C bspw. mit einem Platte-Platte Rheometer mit einem oberen Plattendurchmesser von 25 mm bei einem Spalt von 0,1 mm und einer Deformation von 1% von 10 Hz bis 10^{-4} Hz. Zur Definition vergleiche Thomas G. Metzger, Das Rheologie Handbuch, 4. Aufl. Vincentz Network, 2012.

Besagte Kompositharz-Zusammensetzung weist eine optimierte optische Dichte für die anzuwendende Photopolymerisation auf, insbesondere bei Wellenlängen von 405 nm oder 385 nm. Dadurch wird insbesondere eine hohe Maßhaltigkeit der dentalen Formteile erreicht, insbesondere das Nachhärten in z-Richtung vermindert (z-Overcuring).

Ebenfalls wurde überraschend in Lagerversuchen mit der erfindungsgemäßen Pigmente-enthaltenden Kompositharz-Zusammensetzung festgestellt, dass die zur Einfärbung eingearbeiteten Pigmente bei Lagerung über mehr als 3 (und

selbst über 12 Monate hinaus) nicht sedimentieren. Das war deshalb überraschend, weil man davon ausgehen musste, dass Partikel mit zunehmender Größe, insbesondere über nanoskalige Größen hinaus (wie bei den eingesetzten Pigmenten), in für den 3D-Druck vorgesehene Kompositharz-Zusammensetzungen zur Sedimentation neigen. Aus diesem Grund müssen auch übliche pigmentierte Kompositharze vor der Verwendung in Stereolithographiegeräten homogenisiert werden, um ein optimales Ergebnis zu erhalten. Überraschenderweise konnten erfindungsgemäß jedoch lagerstabile homogene Kompositharze bereitgestellt werden. Die Kompositharze wiesen nach 3, 6 oder sogar 12 Monaten Lagerzeit keine solche Sedimentation auf, die sich nachteilig auf mechanischen Eigenschaften oder die Zahnfarbe der gedruckten Formkörper ausgewirkt hätte. Insbesondere wurde erfindungsgemäß ein photopolymerisierbares Kompositharz erhalten, in dem auch enthaltene Pigmentmikropartikel während der Lagerung nicht sedimentieren.

Mittels 3D-Druckverfahren verbesserte dentale Formteile konnten insbesondere unter Verwendung eines photopolymerisierbaren Kompositharzes, enthaltend die folgenden Kernkomponenten, hergestellt werden

- a) radikalisch polymerisierbare Monomere und/oder Oligomere, bevorzugt Mischungen aus radikalisch photopolymerisierbaren Monomeren und Oligomeren,
- b) einen in der Kompositharz-Zusammensetzung eingearbeiteten organisch oberflächenmodifizierten und gegebenenfalls teilweise agglomerierten und/oder aggregierten nanoskaligen Füllstoff, wobei
 - die Primärpartikel des Füllstoffs eine Primärpartikelgröße kleiner 100 nm, vorzugsweise kleiner 80 nm, weiter vorzugsweise kleiner 60 nm, besonders bevorzugt kleiner 40 nm aufweisen, und
 - besagter Füllstoff in Dispersion dispergierte Füllstoffprimärpartikel und gegebenenfalls vorhandene Füllstoffaggregate und/oder Füllstoffagglomerate umfasst, vorzugsweise mindestens 95 Vol.-%, weiter vorzugsweise mindestens 98 Vol.-%, weiter vorzugsweise mindestens 99 Vol.-% der besagten in Dispersion befindlichen Füllstoffe dispergierte Füllstoffprimärpartikel und gegebenenfalls vorhandene Füllstoffaggregate und/oder Füllstoffagglomerate umfasst, mit einem Durchmesser
 - größer 40 nm, vorzugsweise größer 90 nm und

- kleiner 1000 nm, vorzugsweise kleiner 800 nm, weiter vorzugsweise kleiner 600 nm, weiter vorzugsweise kleiner 400 nm weiter vorzugsweise kleiner 200 nm, weiter vorzugsweise kleiner 150 nm, und beispielsweise zwischen 40 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 40 und 800 nm, besonders bevorzugt zwischen 40 und 600 nm liegt,

c) Photoinitiator,

und wobei die dynamische Viskosität des photopolymerisierbaren Kompositharzes bei 23°C kleiner 5 Pa·s ist, vorzugsweise gemessen mit einem Platte-Platte Rheometer mit einem oberen Plattendurchmesser von 25 mm bei einer Schubspannung von 50 Pa.

Der von der erfindungsgemäßen Kompositharz-Zusammensetzung umfassten nanoskaligen Füllstoffpartikel können eine Reihe von Merkmalen aufweisen, die nachfolgend kurz zusammengefasst sind.

Die Partikel b) bestehen im Wesentlichen aus Aggregaten von Primärpartikeln, wie sie typischerweise während der Herstellung pyrogener Kieselsäure entstehen. Die Größe der Primärpartikel lässt sich bspw. durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmen. Die Gestalt der Partikel b) ist im Wesentlichen nicht ideal sphärisch, sondern insbesondere in Aggregaten irregulär. Die Partikel b) liegen in einer Dispersion im Wesentlichen in kleinen Agglomeraten unter 1000 nm Durchmesser oder nicht agglomeriert vor. Die Partikel b) weisen eine heterodisperse Größenverteilung auf.

Die Partikelgrößen in Dispersion verteilen sich stetig über einen Partikelgrößenbereich von mindestens etwa 40 nm und höchstens 1000 nm, bevorzugt höchstens 600 nm. Die Partikelgrößenverteilung kann mittels verschiedener dem Fachmann bekannter Methoden ermittelt werden, beispielsweise mittels dynamischer Lichtstreuung.

Der mittlere Partikelgrößendurchmesser (z-Mittel der dynamischen Lichtstreuung) der in Dispersion befindlichen Füllstoffagglomerate bzw. -aggregate und/oder Einzelpartikel liegt vorzugsweise zwischen 90 und 500 nm, weiter bevorzugt zwischen 150 und 350 nm. Der mittlere Partikelgrößendurchmesser (z-Mittel der dynamischen Lichtstreuung) der in Dispersion befindlichen Füllstoffagglomerate

bzw. -aggregate und/oder Einzelpartikel kann beispielsweise mittels dynamischer Lichtstreuung in 2-Butanon oder der Mischung der radikalisch photopolymerisierbaren Monomere und/oder Oligomere (Komponente a)) ermittelt werden. Als z-Mittel wird der gemessene durchschnittliche nach Streulichtintensitäten gewichtete Teilchendurchmesser bezeichnet. Die individuellen Partikelgrößen der in Dispersion befindlichen Füllstoffe (Füllstoffagglomerate bzw. -aggregate sowie nicht aggregiert/agglomerierte Füllstoffpartikel) wird aus den Messdaten der dynamischen Lichtstreuung mittels des im Abschnitt „Messwerte und Methoden“ beschriebenen Verfahrens ermittelt.

Eine Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung der Partikelgrößenverteilung auch in Anwesenheit großer Partikel (z.B. Pigmente oder Mikrofüller) ist ein Analysensystem basierend auf der Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung (Flow Field-Flow Fractionation / Flow FFF). Ein solches System ist bspw. unter der Modellbezeichnung „AF2000 AT“ bei der Firma Postnova Analytics GmbH, Landsberg, Deutschland erhältlich. Der Trennbereich erstreckt sich über einen Partikelgrößenbereich von 1 nm - 100 µm. Die schonende Auftrennung der Probe nach Partikelgröße erfolgt auf Grund der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten unterschiedlich großer Partikel in einem offenen Flusskanal *ohne* stationäre Phase wie sie dem Fachmann beispielsweise aus der HPLC oder GPC bekannt ist. Geeignete Medien sind die für die Lichtstreuung bereits genannten Löse- bzw. Dispergiermittel. Die Mess- und Auswertesoftware erlaubt sowohl die Berechnung absoluter Partikelgrößen auf Basis der FFF Theorie als auch basierend auf einer Kalibration mit Partikelgrößestandards geeigneter Größen. Derartige Partikelgrößenstandards sind beispielsweise unter der Bezeichnung „NIST Traceable Size Standards“ bei der Firma Thermo Fisher Scientific, Fremont (CA), USA erhältlich. Eine qualitative sowie auch quantitative Bestimmung der Partikelgrößenverteilung ist durch Kopplung des Fraktionierers mit geeigneten Detektoren möglich.

Eine Trennung einer Dispersion in zwei Partikelgrößefraktionen kann auch über eine Membran geeigneter Porengröße erfolgen. Anschließend erfolgt eine gravimetrische Bestimmung der Partikelmengen, die zurückgehalten wurden bzw. die Membran passiert haben. Geeignet sind beispielsweise Teflon-Membranen mit geeigneten Porengrößen (z.B. Membranfilter mit 1 µm Porengröße wie sie bei der Firma Pieper Filter GmbH, Bad Zwischenahn, Deutschland unter der Bezeichnung

„PTFE auf Stützvlies, Typ TM“ in verschiedenen Größen erhältlich sind). Die Trennleistung einer bestimmten Membran kann vor der Analyse einer Probe mit den oben erwähnten Größenstandards erfolgen. Dabei wird ein Standard mit einer Größe oberhalb und einer mit einer Größe unterhalb der Porengröße der Membran ausgewählt und geprüft ob dieser vollständig zurückgehalten wird bzw. vollständig die Membran passiert.

Wie bereits eingangs erwähnt, ist der in die Kompositharz-Zusammensetzung eingearbeitete nanoskalige Füllstoff, d.h. die erfindungsgemäße Komponente „b)“, organisch oberflächenmodifiziert, wie bereits grundsätzlich in der WO 2005/084611 beschrieben. So können die dispergierten organisch oberflächenmodifizierten nanoskaligen und gegebenenfalls teilweise agglomerierten und/oder aggregierten nanoskaligen Füllstoffpartikel vor dem Dispergierprozess organisch oberflächenbehandelt sein, vorzugsweise mit einem Silan, oder auch nicht organisch oberflächenbehandelt sein und/oder durch folgenden Schritte oberflächenmodifiziert werden:

- i) Bereitstellung einer Kompositharz-Zusammensetzung durch Mischen besagter radikalisch photopolymerisierbarer Monomere und/oder Oligomere gemäß zuvor beschriebener Komponente a) der Kompositharz-Zusammensetzung,
 - ii) Zufügen eines Silanhydrolysats zu besagter Mischung,
 - iii) Dispergieren besagter nanoskaliger Füllstoffpartikel gemäß Komponente b), bevorzugt pyrogener Kieselsäure, in besagter Mischung,
- wobei das Verhältnis von Silanhydrolysat zur Partikeloberfläche der in Schritt iii) zu dispergierenden agglomerierten Partikel vorzugsweise zwischen 0,005 mmol/m² bis 0,08 mmol/m² oder 0,01 mmol/m² bis 0,02 mmol/m² jeweils bezogen auf die Stoffmenge der eingesetzten Silane pro Füllstoffoberfläche liegt.

Ein weiteres geeignetes Herstellungsverfahren für die dispergierten organisch oberflächenmodifizierten nanoskaligen und gegebenenfalls teilweise agglomerierten und/oder aggregierten nanoskaligen Füllstoffpartikel, dass bei stark oberflächenbehandelten, vorzugsweise silaniserten Ausgangspulvern Verwendung finden kann, beinhaltet die Schritte:

- i) Bereitstellung einer Kompositharz-Zusammensetzung durch Mischen besagter radikalisch photopolymerisierbarer Monomere und/oder Oligomere gemäß zuvor beschriebener Komponente a) der Kompositharz-Zusammensetzung,

- ii) Dispergieren besagter oberflächenmodifizierter nanoskaliger Füllstoffpartikel gemäß Komponente b), bevorzugt oberflächenmodifizierter pyrogener Kieselsäure, in besagter Mischung.

Dieses Verfahren kann besonders bevorzugt sein bei silanisierter pyrogener Kieselsäure mit einem flächenbezogenen Kohlenstoffgehalt von mehr als $4,5 \cdot 10^{-4}$ g(Kohlenstoff)/m²(Füllstoffoberfläche), bevorzugt mehr als $7,0 \cdot 10^{-4}$ g(Kohlenstoff)/m²(Füllstoffoberfläche), und besonders bevorzugt mehr als $12,0 \cdot 10^{-4}$ g(Kohlenstoff)/m²(Füllstoffoberfläche), wobei die Füllstoffoberfläche nach BET zu bestimmen ist.

Die in Schritt iii) bzw. ii) zu dispergierenden agglomerierten Partikel haben bevorzugt eine nach BET bestimmte spezifische Oberfläche (gemäß DIN 66131 bzw. DIN ISO 9277) kleiner 200 m²/g, bevorzugt kleiner 100 m²/g und besonders bevorzugt kleiner 60 m²/g. Geeignete pyrogene Kieselsäuren sind kommerziell erhältlich, beispielsweise Aerosil®130, Aerosil®90, Aerosil®Ox50(jeweils Evonik Industries, Essen, Deutschland), HDK®S13, HDK®C10 und HDK®D05 (jeweils Wacker Chemie, München, Deutschland). In einer weiteren Ausführungsform sind die zu dispergierenden agglomerierten Partikel bereits vor dem Dispergierprozess oberflächenbehandelt, bspw. mit einem Silan. Mit einem Silan vorbehandelte agglomerierte Partikel sind bspw. Aerosil®R202, Aerosil®R805, Aerosil®R972 (Evonik Industries, Essen, Deutschland). In einer besonderen Ausführungsform sind die zu dispergierenden agglomerierten Partikel bereits vor dem Dispergierprozess mit einer gewissen Menge Silan, das mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppe enthält, oberflächenmodifiziert. Geeignete so oberflächenmodifizierte pyrogene Kieselsäuren sind bspw. unter der Bezeichnung Aerosil® R7200 (Evonik Industries, Essen, Deutschland) erhältlich.

Bevorzugt beträgt das Verhältnis Silanisierungsmittel (Schritt ii)) zu Partikeloberfläche der in Schritt iii) zu dispergierenden agglomerierten Partikel zwischen 0,005 mmol/m² bis 0,08 mmol/m² oder 0,01 mmol/m² bis 0,02 mmol/m².

Erfindungsgemäß bevorzugte photopolymerisierbare Kompositharz-Zusammensetzungen zur Verwendung in einem stereolithographischen Verfahren (z.B. SLA,

DLP) zum schichtweisen Aufbau eines dentalen Formteils enthalten bezogen auf 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung die Komponenten a)-e) wie folgt:

- a) 90 - 55 Gew.-%, bevorzugt 80 - 55 Gew.-%, weiter bevorzugt 75 - 60 Gew.-% radikalisch polymerisierbare Monomere und/oder Oligomere, bevorzugt Mischungen aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren und Oligomeren,
- b) 5 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 45 Gew.-%, weiter bevorzugt 20 - 45 Gew.-%, weiter bevorzugt 25 - 40 Gew.-% eines in die Kompositharz-Zusammensetzung eingearbeiteten organisch oberflächenmodifizierten und gegebenenfalls teilweise agglomerierten und/oder aggregierten nanoskaligen Füllstoff, wobei
 - die Primärpartikel des Füllstoffs eine Primärpartikelgröße kleiner 100 nm, vorzugsweise kleiner 80 nm, weiter vorzugsweise kleiner 60 nm, besonders bevorzugt kleiner 40 nm aufweisen, und
 - besagter Füllstoff in Dispersion umfassend dispergierte Füllstoffprimärpartikel und gegebenenfalls vorhandene Füllstoffaggregate und/oder Füllstoffagglomerate, vorzugsweise mindestens 95 Vol.-%, weiter vorzugsweise mindestens 98 Vol.-%, weiter vorzugsweise mindestens 99 Vol.-% der besagten in Dispersion befindliche Füllstoffe umfassend dispergierte Füllstoffprimärpartikel und gegebenenfalls vorhandene Füllstoffaggregate und/oder Füllstoffagglomerate, einen Durchmesser
 - größer 40 nm, vorzugsweise größer 90 nm und
 - kleiner 1000 nm, vorzugsweise kleiner 800 nm, weiter vorzugsweise kleiner 600 nm, weiter vorzugsweise kleiner 400 nm weiter vorzugsweise kleiner 200 nm, weiter vorzugsweise kleiner 150 nm aufweisen, und beispielsweise zwischen 40 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 40 und 800 nm, besonders bevorzugt zwischen 40 und 600 nm liegt,
- c) 0,01 - 5 Gew.-% Photoinitiator,
- d) 0,001 - 5 Gew.-% Stabilisator,
- e) 0 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 - 5 Gew.-% Pigmentpartikel,
- f) 0 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0,0025 - 0,05 Gew.-% stabilisiertes Radikal, wobei das photopolymerisierbare Kompositharz mindestens 85 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 95 Gew.-% a) und b) in der Summe enthält.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte photopolymerisierbare Kompositharz-Zusammensetzungen zur Verwendung in einem stereolithographischen Verfahren (z.B. SLA, DLP) zum schichtweisen Aufbau eines dentalen Formteils enthalten bezogen auf 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung die Komponenten a)-e) wie folgt:

- a) 75 - 60 Gew.-% radikalisch polymerisierbare (Meth)acrylate,
 - b) 25 - 40 Gew.-% silanisierte nanoskalige Füllstoffpartikel mit Partikelgrößen (z-Mittel der dynamischen Lichtstreuung) der in Dispersion befindlichen Einzelpartikel und/ oder Füllstoffagglomerate und/oder Füllstoffaggregate vorzugsweise zwischen 90 und 500 nm, weiter bevorzugt zwischen 150 und 350 nm.
 - c) 0,1 - 2 Gew.-% Photoinitiator,
 - d) 0,1 - 1 Gew.-% Stabilisator,
 - e) 0,01 - 1 Gew.-% Pigmente,
- wobei das photopolymerisierbare Kompositharz mindestens 96 bis 99,89 Gew.-% a) und b) in der Summe enthält.

Gegenstand der Erfindung ist des Weiteren ein Verfahren zur Herstellung eines dentalen Formteils, insbesondere einer Brücke und Krone, mit den Schritten:

- i) zur Verfügung stellen von einer fließfähigen, photopolymerisierbaren Kompositharz-Zusammensetzung mit einer dynamischen Viskosität kleiner 5 Pa·s bei 23°C, vorzugsweise kleiner 3 Pa·s bei 23°C, weiter bevorzugt 0,5 - 2,5 Pa·s bei 23°C, weiter bevorzugt 1,0 - 2,0 Pa·s bei 23°C und vorzugsweise gemessen mit einem Platte-Platte Rheometer mit einem oberen Plattendurchmesser von 25 mm bei einer Schubspannung von 50 Pa, umfassend die Komponenten a)-c) und optional die Komponente d) und e) wie zuvor für die Kompositharz-Zusammensetzungen beschrieben, und
- ii) stereolithographischer schichtweiser Aufbau des Dentalmaterials aus der fließfähigen, photopolymerisierbaren Kompositharz-Zusammensetzung in einem mit besagter Kompositharz-Zusammensetzung gefüllten Bad.

Gegenstand der Erfindung ist des Weiteren ein dentales Formteil, insbesondere eine Brücke oder Krone, wie es nach diesem vorbeschriebenen Verfahren erhältlich ist. Vorzugsweise weist das so erhaltene dentale Formteil eine Biegefestigkeit

von mindestens 100 MPa, vorzugsweise mindestens 130 MPa, und/oder ein Biegemodul von mindestens 3 GPa, vorzugsweise mindestens 4 GPa auf, gemessen nach ISO 4049:2009. Als dentale Formteile kommen neben den erwähnten Brücken und Kronen auch weitere für die prothetische, konservierende und präventive Zahnheilkunde verwendete Teile in Betracht. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien stellvertretend einige Anwendungsbeispiele genannt: Zahnfüllungen, Inlays, Onlays, Stumpfaufbauten, künstliche Zähne und Verblendungen.

Geeignete Komponenten a), b), c), d), e) und f) der photopolymerisierbaren Kompositharz-Zusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt. Der Vollständigkeit halber werden diese nachfolgend beispielhaft beschrieben.

Komponente a)

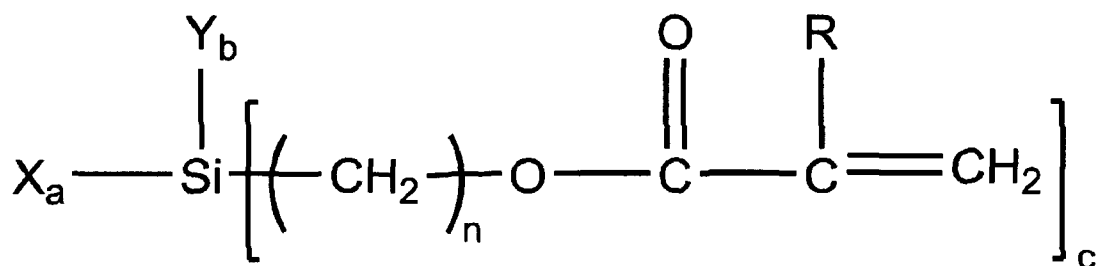
Die Komponente a) umfassend radikalisch polymerisierbare Monomere und/oder Oligomere und vorzugsweise Mischungen aus Monomeren und Oligomeren hat eine dynamische Viskosität bei 23°C von 0,05 – 5 Pa·s, bevorzugt 0,1 – 3 Pa·s vorzugsweise gemessen mit einem Platte-Platte Rheometer mit einem oberen Plattendurchmesser von 25 mm bei einer Schubspannung von 50 Pa. Alternativ kann die Viskosität auch mit einem coaxialen Zylindersystem C25 wie in der DIN 53019 beschrieben, gemessen werden. Bevorzugte Monomere, Oligomeren und Polymere sind Acrylate und Methacrylate, weiter bevorzugt sind Mischungen dieser. Geeignet sind Monomere und Oligomere ausgewählt aus Methyl-, Ethyl-, 2-Hydroxyethyl-, Butyl-, Benzyl-, Tetrahydrofurfuryl- oder Isobornyl(meth)acrylat, p-Cumylphenoxyethylenglycolmethacrylat, Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Bis-GMA, ethoxy- oder propoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat (z.B. SR-348c (Sartomer)) mit 3 Ethoxygruppen oder 2,2-Bis[4-(2-methacryloxypropoxy)phenyl]propan, Urethandimethacrylat UDMA (ein Additionsprodukt aus 2-Hydroxyethylmethacrylat und 2,2,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat), Di-, Tri- oder Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat sowie Glycerindi- und trimethacrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,10-Decandioldi(meth)acrylat oder 1,12-Dodecandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decandimethanoldiacrylat, Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decandimethanoldimethacrylat. Bevorzugte

(Meth)acrylatmonomere sind Benzyl-, Tetrahydrofurfuryl- oder Isobornylmethacrylat, p-Cumylphenoxyethylenglycolmethacrylat, 2,2-Bis[4-(2-methacryloxypropoxy)phenyl]propan, Bis-GMA, UDMA, SR-348c. Als radikalisch polymerisierbare Monomere lassen sich auch N-mono- oder N-disubstituierte Acrylamide wie z.B. N-Ethylacrylamid oder N-Dimethacrylamid oder Bisacrylamide wie z.B. N,N'-Diethyl-1,3-bis(acrylamido)propan, 1,3-Bis(methacrylamido)propan, 1,4-Bis(acrylamido)butan oder 1,4-Bis(acryloyl)piperazin einsetzen. Vorzugsweise werden Mischungen der vorstehend genannten Monomere verwendet.

Komponente b)

Geeignete Partikel zur Herstellung der Partikel b) sind pyrogene Metall-, Halbmetall- oder Mischmetalloxide. Bevorzugt handelt es sich um pyrogenes Siliziumdioxid (pyrogene Kieselsäure) oder pyrogene Mischoxide des Siliziums bevorzugt pyrogene Mischoxide des Siliziums mit Aluminium, Zirkon und/oder Zink.

Geeignete Silane zur Oberflächenmodifizierung der Partikel aus Komponente b) entsprechen der nachfolgenden allgemeinen Formel



wobei R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe ist, X eine hydrolysierbare Gruppe (beispielsweise Cl oder OCH₃), Y ein Kohlenwasserstoff-Rest, n eine ganze Zahl von 1 bis etwa 20, a eine ganze Zahl von 1 bis 3, b 0, 1 oder 2 ist und c eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 und a + b + c = 4 ist.

Komponente c)

Die hier verwendbaren Photoinitiatoren sind dadurch charakterisiert, dass sie durch Absorption von Licht im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 700 nm, bevorzugt von 350 nm bis 600 nm und besonders bevorzugt von 380 nm bis 500

nm und optional durch die zusätzliche Reaktion mit einem oder mehreren Cointiatoren die Aushärtung des Materials bewirken können. Als Photoinitiator eignen sich insbesondere Phosphinoxide, Benzoine, Benzilketale, Acetophenone, Benzophenone, Thioxanthone sowie Mischungen davon. Besonders geeignet sind Acyl- und Bisacylphosphinoxide wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid oder Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid. Als ein möglicher zweiter Photopolymerisationsinitiator eignen sich insbesondere Diketone, Acylgermanium-Verbindungen, Metallocene sowie Mischungen davon.

Komponente d)

Geeignete Stabilisatoren sind insbesondere Benzotriazole, Triazine, Benzophenone, Cyanoacrylate, Salicylsäurederivate, Hindered Amine Light Stabilizers (HALS) sowie Mischungen davon. Besonders geeignet sind o-Hydroxyphenylbenzotriazole wie 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol, 2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-tert-butyl-phenol, 2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl) 4, 6-di-tert-butyl-phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4, 6-di-tert-pentyl-phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-dodecyl-phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4, 6-bis-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4-(1,1,3, 3-tetramethylbutyl)-phenol, 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol oder 3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-ter-butyl- 4-hydroxy-benzolpropansäureester, o-Hydroxyphenyltriazine wie 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy-phenyl)-4,6-diphenyl, 1,3,5-triazin oder 2-(2-Hydroxy-4-[2-hydroxy-3-dodecyloxy-propyloxy]- phenyl)-4, 6-bis-(2, 4-dimethylphenyl)-1, 3,5-triazin, o-Hydroxy-benzophenone wie 2-Hydroxy-4-octyloxybenzophenon, Cyanoacrylate wie Ethyl-2-cyano-3, 3-diphenylacrylat, 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat oder Tetrakis-[(2-cyano-3,3-diphenylacryloyl)oxymethyl]-methan, Hindered Amine Light Stabilizers (HALS) wie N,N'-Bisformyl-N,'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidin-yl)-hexamethylendiamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacate, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-sebacate oder Methyl-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-sebacate, Salicylsäureester sowie Mischungen davon.

Komponente e)

Bevorzugte Pigmente sind beispielsweise die unter der Marke Sicovit vertrieben Pigmente. Bevorzugte Pigmente haben Partikelgrößen D50 zwischen 1 und 20 μm .

Komponente f)

Geeignete stabilisierte Radikale sind insbesondere solche wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) und besonders bevorzugt Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-1-oxyl)-sebacat. Stabilisierte Radikale sind besonders bevorzugt zu 0,005 - 0,01 Gew.-% in der photopolymerisierbaren Kompositharz-Zusammensetzungen enthalten.

Weitere Komponenten

Über die Komponenten a), b), c), d) e) und f) hinaus kann die photopolymerisierbare Kompositharz-Zusammensetzung weitere Zusatzstoffe, insbesondere dentalübliche Additive enthalten, bspw. Fluoreszenzfarbstoffe.

An dieser Stelle sei noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Auflösung des eingangs bereits erwähnten Zielkonflikts (Fließfähigkeit eines photopolymerisierbaren Kompositharzes als Grundvoraussetzung für dessen Verwendung in einem stereolithographischen Verfahren einerseits, und ausreichende mechanische Eigenschaften wie ausreichend starke Biegefestigkeit und Biegemodul andererseits) überraschenderweise durch weitgehenden Verzicht auf die ursprünglich für die guten mechanischen Eigenschaften als verantwortlich angesehenen Mikrofüllstoffe erreicht werden konnte wenn eine Kompositharz-Zusammensetzung gemäß vorliegender Anmeldung wie in den Ansprüchen definiert Verwendung findet.

Vor diesem Hintergrund enthält das photopolymerisierbare Kompositharz in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung im Wesentlichen keine Mikrofüllstoffe. Bzw. die Höchstanteile solcher Füllstoffe sind 5 Gew.-%, 1 Gew.-% oder bevorzugt 0,5 Gew.-%. Unter besagten Mikrofüllstoffen werden insbesondere gemahlene Füllstoffe oder sphärische Füllstoffe mit Partikelgrößen zwischen 1 und 50 µm verstanden, diese besitzen charakteristische Partikelformen, die sich von denen der aggregierten Partikeln gemäß Komponente b) der erfindungsgemäßen Kompositharz-Zusammensetzung deutlich unterscheiden. Darüber hinaus enthält die photopolymerisierbare Kompositharz-Zusammensetzung vorzugsweise keine Thixotropiermittel, insbesondere (agglomerierte) pyrogene Kieselsäure, d.h. pyrogene Kieselsäure, die nicht entsprechend dem beschriebenen Verfahren oberflächenmodifiziert wurde. Sofern ein Thixotropiermittel enthalten ist, so sollen deren Anteile vorzugsweise höchstens 0,5 Gew.-%, weiter vorzugsweise höchstens 0,01 Gew.-% betragen.

Für den Fall, dass die Pigmente der Komponente e) oder auch weitere Additive-Partikelgrößen von mehr als 1000 nm besitzen enthält das photopolymerisierbare

Kompositharz weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.% und besonders bevorzugt weniger als 1,0 Gew.-% Partikel mit Partikelgrößen von mehr als 1000 nm.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen erläutert. Zunächst werden verschiedene verwendete Mess- und Prüfverfahren erläutert, wie sie auch bereits im Stand der Technik, beispielsweise der der WO 2005/084611 ausführlich beschrieben sind, anschließend folgt ein erfindungsgemäßes Beispiel.

I. Messwerte und Methoden

1. Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung

Die Teilchengröße der Nanopartikel wurde mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt. Dazu wurde ein Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments Ltd. verwendet. Die Messung des Rückgestreuten Laserlichts erfolgt in einer sog. Backscatteranordnung bei einem Winkel von 175° zur optischen Achse des Lasers. Die Auswertung der aus dem Korrelator gewonnenen Information erfolgt durch die Zetasizer software auf einem PC. Als Analysemodell (analysis model) wurde „General purpose (normal resolution)“ ausgewählt. Die erfindungsgemäß hergestellte Nanodispersion wurde mit der jeweils verwendeten Harzmischung oder 2-Butanon auf eine Feststoffkonzentration von etwa 0,5 Gew.-% bezogen auf die Einsatzmenge an Kieselsäure, verdünnt. Die Messung der Verdünnungen in Harzmischung erfolgte in Einwegküvetten aus PMMA (Polymethylmethacrylat) mit 10 mm Schichttiefe (LABSOLUTE®, Fa. Th. Geyer GmbH & Co. KG, Art.-Nr. 7697102). Die Messung der Verdünnungen in 2-Butanon erfolgte in Quarzglas-küvetten mit 10 mm Schichttiefe (110QS, Fa. Hellma).

2. Dynamische Viskosität (Scherraten)

Die dynamische Viskosität wurde mittels eines Kinexus DSR der Firma Malvern Instruments Ltd. gemessen. Dabei wurde eine Platte-Platte Geometrie mit einem Durchmesser der oberen Platte von 25 mm verwendet. Es wurde ein Schubspannungsbereich von 1 Pa bis 50 Pa bei der Messung überstrichen. Der Wert bei 50 Pa Schubspannung wurde für die Auswertung herangezogen. Die Messung erfolgt

bei einer konstanten Probentemperatur von 23 °C, die durch die interne Temperierung des Geräts überwacht und konstant gehalten wurde.

3. Biegefestigkeit und Biegemodul

Biegefestigkeit und Biegemodul wurden analog der ISO 4049:2009 bestimmt. Dazu wurden Stäbchen der Maße 40 mm x 2 mm x 2 mm mit ihrer Längsachse in x- oder y-Richtung des Bauraums plan auf die Bauplattform gedruckt (die x und y-Achse spannen die Ebene auf in der die Bauplattform liegt, bzw. parallel dazu der Boden der Wanne, die z-Achse steht senkrecht auf der x- und der y-Achse). Nach der Reinigung von anhaftenden Harzresten mit Ethanol wurden die Prüfkörper nachbelichtet (Heraflash, Fa. Heraeus Kulzer). Die Nachbelichtung erfolgte für 180 s und nach dem Wenden der Prüfkörper um 180° um die Längsachse für weitere 180 s.

Vor der Messung der Biegefestigkeit wurden die Prüfkörper für 24 Stunden bei 37 °C in Wasser gelagert. Die Messung erfolgt auf einem Universalprüfgerät Z 010 oder Z2.5 der Firma Zwick mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 0,8 mm/min bis zum Bruch. Die dazu verwendete Biegeeinrichtung besteht aus zwei Stahlwalzen mit 2 mm Durchmesser, die parallel im Abstand der Achsen von 20 mm angebracht sind, sowie einer dritten Walze mit 2 mm Durchmesser, die in der Mitte zwischen den beiden anderen und parallel zu ihnen montiert ist, so dass die drei Walzen zusammen für eine Dreipunktbelastung des Probekörpers eingesetzt werden können.

Die Berechnung der Biegefestigkeit σ bzw. des Biegemoduls E erfolgt durch die Messsoftware nach den Formeln

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad \text{und} \quad E = \frac{l^3 F}{4fbh^3}$$

- | | |
|---|---|
| F | maximale auf den Probekörper ausgeübte Kraft in Newton |
| f | Durchbiegung des Probekörpers bei einer Dehnung von 0.25% |
| l | Abstand zwischen den Auflagen in mm |
| b | Breite des Probekörpers vor der Prüfung in mm |
| h | Höhe des Probekörpers vor der Prüfung in mm |

4. Drei-Medien-Abrasion

Die Drei-Medien-Abrasion wurde auf einer Willytec Drei-Medien-Abrasionsmaschine gemessen. Zur relativen Beurteilung wurden Probekörper aus dem erfindungsgemäßen 3D-Druck-Material gedruckt und wie oben bei „Biegefestigkeit“ beschrieben nachbehandelt. Als Referenz dienten Probekörper aus einem konventionellen Kronen und Brücken Material aus der Kartusche (Luxatemp Automix Plus, Fa. DMG). Diese Probekörper wurden durch Erhitzen der automatisch angemischten Pasten in einer passenden Metallform hergestellt. Alle Prüfkörper wurden vor der Messung für 24 Stunden bei 37 °C in Wasser gelagert. Die Probekörper wurden mit einem chemisch härtenden Zement auf das Probenrad aufgeklebt und die Spalten zwischen den Probekörpern wurden mit einem dünnfließenden, lichthärtenden Composite aufgefüllt. Anschließend wurde das Rad eingeschliffen. Die Messung erfolgte 50000 Zyklen mit einer Andrucklast von 15 N. Der linke Motor wurde auf eine Umdrehungszahl von 130 min⁻¹ und der rechte auf 60 min⁻¹ eingestellt. Als Abrasionsmedium dienten 150 g gemahlene Hirse, die mit 220 g destilliertem Wasser zu einem Brei vermischt wurde.

Nach dem Ende des Abrasionsvorgangs wurde das Probenrad unter fließenden Wasser gründlich abgespült und mit Zellstoff sowie Druckluft getrocknet. Anschließend erfolgte die profilometrische Messung der Probekörper auf dem Rad (Profilometer Willytec DMA MESS V 1.12).

5. z-Overcuring

Für die Ermittlung des z-Overcuring wurde ein quaderförmiger Prüfkörper mit folgenden Dimensionen gedruckt. Breite ca. 50 mm, Höhe ca. 25 mm, Dicke ca. 5 mm. In dem digitalen Modell des Probekörpers sind kreisrunde Löcher mit Durchmessern von 10 mm, 8 mm, 5 mm, 2,5 mm und 1 mm. Der Prüfkörper wird so gedruckt, dass der Flächenvektor der Kreisebenen orthogonal zur z-Achse liegt (die x und y-Achse spannen die Ebene auf in der die Bauplattform liegt, bzw. parallel dazu der Boden der Wanne, die z-Achse steht senkrecht auf der x- und der y-Achse). Nach dem Drucken des Prüfkörpers und der Nachreinigung wie oben bei „Biegefestigkeit“ beschrieben, wird der Durchmesser der Bohrungen mittels

eines Messschiebers gemessen. Es erfolgen mehrere Messungen parallel zur z-Achse (bezogen auf den Druckprozess) und senkrecht dazu. Aus beiden Messwertgruppen eines Lochdurchmessers wird je ein Mittelwert gebildet. Der Durchmesser parallel zur z-Achse wird vom Durchmesser senkrecht dazu subtrahiert. Der erhaltene Wert in μm ist das z-Overcuring.

6. Bruchzähigkeit (K_{1c} -Wert)

Das Verfahren zur Bestimmung der Bruchzähigkeit basiert auf der Vornorm DIN CEN/TS 14425-5:2004 „Verfahren für Biegeproben mit V-Kerb (SEVNB-Verfahren)“. Die Prüfkörper für die Bestimmung des K_{1c} -Wertes sind Stäbchen mit den Maßen 50 mm x 4 mm x 3 mm (Länge x Höhe x Breite). Die Herstellung der Prüfkörper, erfolgte bis auf die abweichenden Abmessungen, genauso wie oben unter „Biegefestigkeit und Biegemodul“ beschrieben.

Die Prüfkörper werden ebenso vor der Messung für 24 Stunden bei 37 °C in Wasser gelagert. Anschließend wurden sie auf der 3 mm breiten Seite in der Mitte mit einem Stift markiert und in eine Halterung eingespannt. In dieser Halterung wurden die Prüfkörper mit einer geschlitzten Rasierklinge bis auf eine Kerbtiefe von $1,0 \pm 0,2$ mm gekerbt. Um einen möglichst spitzen Kerbwinkel zu erhalten wurden die letzten Schnitte mit einer unbenutzten Rasierklinge durchgeführt. Der erhaltene Kerbwinkel beträgt dabei ungefähr 30°.

Die gekerbten Prüfkörper werden auf einer Universalprüfmaschine Universalprüfgerät Z 010 oder Z2.5 der Firma Zwick in einer 4-Punkt-Belastungseinrichtung mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit vom 0,025 mm/min bis zum Bruch belastet. Für den 4-Punkt-Biegeversuch haben die Auflager einen Abstand von 40,0 mm ($\pm 0,5$ mm) und einen Radius von 5,0 mm ($\pm 0,2$ mm). Die Lastlager haben einen Abstand von 20,0 mm ($\pm 0,52$ mm) und einen Radius von 5,0 mm ($\pm 0,2$ mm). Durch eine kardanische Aufhängung wird bei dem Biegeversuch eine gleichmäßige Beanspruchung gewährleistet. Die Lastlager sind zentriert und parallel über den Auflagern angeordnet.

Durch Nummerieren der Prüfkörper wird sichergestellt, dass das Messergebnis der Universalprüfmaschine später zweifelsfrei einem bestimmten Prüfkörper zugeordnet werden kann.

Anschließend erfolgt die mikroskopische Vermessung der Bruchflächen. Von jedem zerbrochenem Prüfkörper wird eine Hälfte untersucht. Dies wird soweit gekürzt, dass sie mit der Bruchfläche in Richtung Objektiv unter einem Lichtmikroskop positioniert werden kann. Es wird ein Objektiv mit 2,5-facher Vergrößerung gewählt. Die weitere Auswertung erfolgt softwareunterstützt anhand digitaler Mikroskopaufnahmen, die von einer am Mikroskop angebrachten Digitalkamera aufgenommen werden. Die Kerbtiefe wird je untersuchter Bruchfläche an drei Stellen gemessen und draus ein Mittelwert gebildet. Die mittlere Kerbtiefe a eines Prüfkörpers soll zwischen 0,8 mm und 1,2 mm liegen. Die relative Kerbtiefe α eines Prüfkörpers ist der Quotient aus mittlerer Kerbtiefe und Dicke des Prüfkörpers. Dieser Wert soll zwischen 0,2 und 0,3 liegen. Daraus kann dann weiter der Spannungsintensitäts-Formfaktor Y und die Bruchzähigkeit K_{1c} berechnet werden. Der K_{1c} -Wert wird in der Einheit $\text{MPa m}^{1/2}$ angegeben.

$$a = \frac{a_1 + a_2 + a_3}{3}$$

$$\alpha = \frac{a}{W}$$

$$Y = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)^2}$$

$$K_{1c} = \frac{F}{B\sqrt{W}} \frac{S_1 - S_2}{W} \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1 - \alpha)^{1,5}} Y$$

F	maximale auf den Probekörper ausgeübte Kraft in MN
B	Breite des Prüfkörpers in m
W	Dicke des Prüfkörpers in m
S_1	Abstand der Auflager in m
S_2	Abstand der Lastlager in m
a	die mittlere Kerbtiefe in m
a_1, a_2, a_3	gemessene Kerbtiefen in m
α	die relative Kerbtiefe
Y	Spannungsintensitäts-Formfaktor

Prüfkörper, die in Bezug auf die mittlere Kerbtiefe oder die relative Kerbtiefe außerhalb der Sollwerte liegen, werden nicht berücksichtigt. Ebenso werden Prüfkörper nicht berücksichtigt, die Inhomogenitäten wie z.B. Luftblasen aufweisen.

7. Frequenzsweep-Versuch

Der Frequenzsweep wurde auf einem Kinexus DSR der Firma Malvern Instruments Ltd. durchgeführt. Dabei wurde eine Platte-Platte Geometrie mit einem Durchmesser der oberen Platte von 25 mm verwendet. Die Probe wurde bei einem Spalt von 0,1 mm und einer Deformation von 1% oszillierend bei Frequenzen von 10 Hz bis 0,0001 Hz gemessen. Es wurden pro Dekade 5 Messpunkte aufgenommen. Die Messung erfolgt bei einer konstanten Probentemperatur von 23 °C, die durch die interne Temperierung des Geräts überwacht und konstant gehalten wurde. Aufgezeichnet wurden u.a. der komplexe Schubmodul G^* , der Speichermodul G' (Realteil des komplexen Schubmoduls), der Verlustmodul G'' (Imaginärteil des komplexen Schubmoduls) und der Verlustfaktor $\tan \delta$ (Quotient aus G'' und G').

8. Herstellung der Partikeldispersionen

Für die Herstellung der Partikeldispersionen wurde ein Dispermat® der Firma VMA-Getzmann GmbH, Typ AE04-C1 verwendet. Es wurde entweder eine Zahnscheibe mit 70 mm Durchmesser (D) verwendet, die über 12 je abwechseln zu beiden Seiten der Scheibenebene etwa rechtwinklig angeordneten Zähnen verfügte zusammen mit einem doppelwandigen Edelstahlrührgefäß mit einem Innendurchmesser von etwa 100 mm und einem Fassungsvermögen von etwa 1 L. Weiter kam eine Zahnscheibe mit 90 mm Durchmesser (D) und ebenfalls 12 je abwechseln zu beiden Seiten der Scheibenebene etwa rechtwinklig angeordneten Zähnen verfügte zusammen mit einem doppelwandigen Edelstahlrührgefäß mit einem Innendurchmesser von etwa 180 mm und einem Fassungsvermögen von etwa 5 L zum Einsatz.

Grundsätzlich wurde beachtet, dass der Innendurchmesser des Rührgefäßes $1,3 D$ bis $3 D$ beträgt und der Abstand der Hauptebene der Dissolverscheibe vom Boden des Rührgefäßes $0,25 D$ bis $0,5 D$ beträgt, wobei D den Durchmesser der Dissolverscheibe bezeichnet.

II. Beispielzusammensetzung

Eingesetzte Komponenten

Urethandimethacrylat	Genomer 4297, Fa. Rahn AG
Bisphenol A Diglycidylethermethacrylat	X950-0000, Fa. Esschem (CAS 1565-94-2)
Triethylenglycol-dimethacrylat	Luvomaxx® TEDMA, Fa. Lehmann & Voss & Co. KG (CAS 109-16-0)
Isobornylmethacrylat	SR423D, Fa. Sartomer Europe division of Arkema (CAS 7534-94-3)
Hexandioldimethacrylat	X887 7446, Fa. Esschem (CAS 6606-59-3)
BHT	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Fa. Merck (CAS 128-37-0)
Tinuvin 622 SF	Fa. BTC Europe GmbH (CAS 65447-77-0)
2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl Methacrylat	T2324, Fa. TCI Deutschland GmbH (CAS 31582-45-3)
TPO	2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Omnirad TPO, Fa. IGM Resins B.V. (CAS 75980-60-8)
Dynasilan® Memo	3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Fa. Evonik Resource Efficiency GmbH (CAS 2530-85-0)
Essigsäure	Fa. Merck (CAS 64-19-7)
entionisiertes Wasser	CAS 7732-18-5
Aerosil® Ox50	Fa. Evonik Resource Efficiency GmbH (CAS 112 945-52-5)
Admagine® SO-C1	Admatechs Company Limited

Es wurde ein Harz, d.h. eine Mischung radikalisch polymerisierbarer Monomere und Oligomere hergestellt. Die Monomere und Oligomere wurden solange gemischt bis eine homogene Lösung vorlag. Das Harz hatte folgende Zusammensetzung:

Urethandimethacrylat	85 Gewichtsteile
Bisphenol A Diglycidylethermethacrylat	24 Gewichtsteile
Triethylenglycoldimethacrylat	40 Gewichtsteile
Isobornylmethacrylat	23 Gewichtsteile
Hexandioldimethacrylat	28 Gewichtsteile

Es wurde ein Silanhydrolysat hergestellt, indem 1,4 Gewichtsteile Essigsäure und 10,6 Gewichtsteile Wasser zu 100 Gewichtsteilen Dynasilan® MEMO gegeben wurden.

Zunächst wurde die Harzmischung (siehe Tabelle oben) bei niedriger Drehzahl ($300 - 500 \text{ min}^{-1}$) gerührt.

Zu 100 Gewichtsteilen des Harzes wurden 9 Gewichtsteile des Silanhydrolyсата gegeben und bei einer Drehzahl von 400 min^{-1} für etwa eine Minute in die Harzmischung eingemischt.

Anschließend wurden portionsweise 55 Gewichtsteile Aerosil® Ox50 in das Harz gegeben. Die Drehzahl der Dissolverscheibe wurde von 1000 min^{-1} bis 1800 min^{-1} variiert. Bei der Zugabe einer Portion des Aerosil® Ox50 wurde die Drehzahl kurzzeitig abgesenkt auf minimal 600 min^{-1} um ein starkes Aufstauben des Aerosil zu verhindern. Der Zugabevorgang erstreckte sich über einen Zeitraum von 1,5 h. Anschließend wurde die Mischung für 2 h 15 min bei einer Drehzahl von 2000 min^{-1} dispergiert. Dabei stellte sich eine Temperatur zwischen 35°C und 37°C ein. Insgesamt ergab sich eine Gesamtdauer des Vorgangs von 4 h.

Es wurde ein photopolymerisierbares Kompositharz hergestellt, Beispielzusammensetzungen 1, siehe Tabelle. Hierzu wurden zur Dispersion Initiatoren, Stabilisatoren und Pigmente gegeben und die Mischung nochmals für wenige Minuten homogenisiert. Das entstandene photopolymerisierbare Kompositharz hatte folgende Zusammensetzung:

Bestandteil [Gew.-%]	Beispiel 1
Dispersion	98,18
Farbpaste*	0,14
BHT (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol)	0,08
Tinuvin 622 SF	0,2
2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl Methacrylat	0,2
TPO	1,2

*Die Farbpaste war eine homogene Mischung aus 50 Gew.-% Sicovit-Pigmentpartikeln und einer Harzmischung aus Urethandimethacrylat und Triethylenglycoldimethacrylat.

Das photopolymerisierbare Komposittharz hatte eine dynamische Viskosität von 1,4 Pa·s und war daher bestens für die stereolithographische Anwendung geeignet.

Die Prüfkörper wiesen die folgenden mechanischen Eigenschaften auf:

- Die Biegefestigkeit betrug 127 ± 8 MPa ($n=6/6$).
- Das Biegemodul betrug $4,69 \pm 0,17$ GPa ($n=6/6$).
- Die Dreimedienabrasion betrug $-103,1 \pm 1,1$ μm ($n=6/6$) (Luxatemp Automix Plus: $-120,8 \pm 3,2$ μm ($n=6/6$)).
- Das z-overcuring betrug 123 μm .
- Weiterhin hatten die Formkörper eine im Vergleich verbesserte Risszähigkeit (K_{IC} -Wert: $0,88 \pm 0,12$ MPa $\text{m}^{1/2}$), Vickers-Härte ($34,8 \pm 0,8$ HV 0,3 ($n=5/5$)) und Langzeitfarbstabilität (ΔE 1,99 (28 d, 60°C)).

3D-Druckverfahren

Unter Verwendung des so hergestellten Komposittharzes wurden mittels eines DLP-Druckers (D 20 II der Fa. Rapid Shape GmbH Generative Production Systems) Zahnkronen und -brücken hergestellt. Dabei wurde in der Slicing-Software

Autodesk Netfabb Standard 2019 als Material „DMG Luxaprint Crown“ ausgewählt.

Die klinische Passung der Kronen und Brücken war sehr gut.

Vergleichsbeispiel

Im Vergleichsversuch wurde Admafine® SO-C1 verwendet. Dieses besteht aus kugelförmigen im Wesentlichen nicht aggregierten Partikeln. Diese Partikel weisen laut Hersteller einen mittleren Partikelgrößendurchmesser von ca. 200 bis 400 nm und eine spezifische Oberfläche von ca. 10 bis 20 m²/g auf.

Durchführung:

100 Gewichtsteile Admafine® SO-C1 wurden mit 3,8 Gewichtsteilen (ca. 0,01 mmol/m²) Dynasilan® MEMO (Silanhydrolysat) in einem Lösungsmittelgemisch aus 150 Gewichtsteilen Wasser und 300 Gewichtsteilen Methoxypropanol, wie in der US6890968B2, Seite 8 beschrieben, silanisiert, anschließend getrocknet und im Mörser homogenisiert.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Beispiel wurde nun eine Dispersion hergestellt. Hierzu wurden in 109 Gewichtsteilen des Harzes, das im Unterschied zum erfindungsgemäßen Beispiel nun kein Silanhydrat enthielt, portionsweise 55 Gewichtsteile des methacrylatsilanisierten Admafine® SO-C1 dispergiert.

Bereits 16 Stunden nach Ende des Dispergierens hatten sich separate Phasen gebildet. Während ein kleiner Masseanteil der Partikel noch eine Dispersion bildete, bildete der Hauptteil der Partikel bereits einen festen Bodensatz. Es lag keine lagerstabile homogene Dispersion vor.

Patentansprüche

1. Verwendung einer fließfähigen, photopolymerisierbaren Kompositharz-Zusammensetzung mit einer dynamischen Viskosität kleiner 5 Pa·s bei 23°C, vorzugsweise kleiner 3 Pa·s bei 23°C, weiter bevorzugt 0,5 - 2,5 Pa·s bei 23°C, weiter bevorzugt 1,0 - 2,0 Pa·s bei 23°C, vorzugsweise gemessen mit einem Platte-Platte Rheometer mit einem oberen Plattendurchmesser von 25 mm bei einer Schubspannung von 50 Pa, umfassend:
 - a) radikalisch photopolymerisierbare Monomere und/oder Oligomere, bevorzugt Mischungen aus radikalisch photopolymerisierbaren Monomeren und Oligomeren,
 - b) einen in die in der Kompositharz-Zusammensetzung eingearbeiteten organisch oberflächenmodifizierten und gegebenenfalls teilweise agglomerierten und/oder aggregierten nanoskaligen Füllstoff, wobei
 - die Primärpartikel des Füllstoffs eine Primärpartikelgröße kleiner 100 nm, vorzugsweise kleiner 80 nm, weiter vorzugsweise kleiner 60 nm, besonders bevorzugt kleiner 40 nm aufweisen, und
 - besagter Füllstoff in Dispersion dispergierte Füllstoffprimärpartikel und gegebenenfalls vorhandene Füllstoffaggregate und/oder Füllstoffagglomerate umfasst, mit einem Durchmesser
 - größer 40 nm, vorzugsweise größer 90 nm und
 - kleiner 1000 nm, vorzugsweise kleiner 800 nm, weiter vorzugsweise kleiner 600 nm, weiter vorzugsweise kleiner 400 nm weiter vorzugsweise kleiner 200 nm, weiter vorzugsweise kleiner 150 nm, und beispielsweise zwischen 40 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 40 und 800 nm, besonders bevorzugt zwischen 40 und 600 nm liegt,
 - c) mindestens einen Photoinitiator,
 - d) optional einen Stabilisator und
 - e) optional Pigmentpartikel,
 - f) optional stabilisiertes Radikalzur stereolithographischen Herstellung eines dentalen Formteils, insbesondere Brücken und Kronen, auf Basis besagter Kompositharz-Zusammensetzung.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zu dispergierenden organisch oberflächenmodifizierten nanoskaligen und gegebenenfalls teilweise agglomerierten und/oder aggregierten nanoskaligen Füllstoffpartikel durch folgenden Schritte oberflächenmodifiziert wurden:
 - i) Bereitstellung einer Kompositharz-Zusammensetzung durch Mischen besagter radikalisch photopolymerisierbarer Monomere und/oder Oligomere gemäß Komponente a) der Kompositharz-Zusammensetzung,
 - ii) Zufügen eines Silanhydrolysats zu besagter Mischung,
 - iii) Dispergieren besagter nanoskaliger Füllstoffpartikel gemäß Komponente b), bevorzugt pyrogener Kieselsäure, in besagter Mischung,wobei das Verhältnis von Silanhydrolysat zur Partikeloberfläche der in Schritt iii) zu dispergierenden agglomerierten Partikel vorzugsweise zwischen 0,005 mmol/m² bis 0,08 mmol/m² oder 0,01 mmol/m² bis 0,02 mmol/m² jeweils bezogen auf die Stoffmenge der eingesetzten Silane pro Füllstoffoberfläche liegt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in die Kompositharz-Zusammensetzung einzuarbeitenden nanoskaligen Füllstoffpartikel eine nach BET bestimmte spezifische Oberfläche kleiner 200 m²/g, bevorzugt kleiner 100 m²/g und besonders bevorzugt kleiner 60 m²/g aufweisen, und pyrogener Kieselsäuren einschließen, beispielsweise Aerosil®130, Aerosil®90, Aerosil®Ox50, Aerosil® R7200, HDK®S13, HDK®C10 und HDK®D05.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositharz-Zusammensetzung bezogen auf 100 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung die Komponenten a)-e) wie folgt umfasst:
 - a) 90 - 55 Gew.-%, bevorzugt 80 - 55 Gew.-%, weiter bevorzugt 75 - 60 Gew.-% radikalisch polymerisierbare Monomere und/oder Oligomere, bevorzugt Mischungen aus radikalisch polymerisierbaren Monomeren und Oligomeren,
 - b) 5 - 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 45 Gew.-%, weiter bevorzugt 20 - 45 Gew.-%, weiter bevorzugt 25 - 40 Gew.-% eines in die Komposit-

harz-Zusammensetzung eingearbeiteten organisch oberflächenmodifizierten und gegebenenfalls teilweise agglomerierten und/oder aggregierten nanoskaligen Füllstoff, wobei

- die Primärpartikel des Füllstoffs eine Primärpartikelgröße kleiner 100 nm, vorzugsweise kleiner 80 nm, weiter vorzugsweise kleiner 60 nm, besonders bevorzugt kleiner 40 nm aufweisen, und
- besagter Füllstoff in Dispersion dispergierte Füllstoffprimärpartikel und gegebenenfalls vorhandene Füllstoffaggregate und/oder Füllstoffagglomerate umfasst, mit einem Durchmesser
 - größer 40 nm, vorzugsweise größer 90 nm und
 - kleiner 1000 nm, vorzugsweise kleiner 800 nm, weiter vorzugsweise kleiner 600 nm, weiter vorzugsweise kleiner 400 nm weiter vorzugsweise kleiner 200 nm, weiter vorzugsweise kleiner 150 nm, und beispielsweise zwischen 40 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 40 und 800 nm, besonders bevorzugt zwischen 40 und 600 nm liegt,

c) 0,01 - 5 Gew.-% Photoinitiator,

d) 0,001 - 5 Gew.-% Stabilisator,

e) 0 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 - 5 Gew.-% Pigmentpartikel,

f) 0 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0,0025 - 0,05 Gew.-% stabilisiertes Radikal,

wobei das photopolymerisierbare Kompositharz mindestens 85 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 95 Gew.-%

a) und b) in der Summe enthält,

und vorzugsweise

a) 75 - 60 Gew.-% radikalisch polymerisierbare (Meth)acrylate,

b) 25 - 40 Gew.-% silanisierte nanoskalige Füllstoffpartikel mit Partikelgrößen der in Dispersion befindlichen Einzelpartikel und/oder Füllstoffagglomerate und/oder Füllstoffaggregate zwischen 90 und 500 nm, mit einer mittleren Partikelgröße (z-Mittel der dynamischen Lichtstreuung) zwischen 150 und 350 nm

c) 0,1 - 2 Gew.-% Photoinitiator,

d) 0,1 - 1 Gew.-% Stabilisator,

e) 0,01 - 1 Gew.-% Pigmente,

wobei das photopolymerisierbare Kompositharz mindestens 96 bis 99,89

Gew.-% a) und b) in der Summe enthält.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komposittharz-Zusammensetzung Pigmente umfasst und eine Lagerstabilität über mindestens 3 Monate, vorzugsweise mindestens 6 Monate, weiter vorzugsweise über mindestens 12 Monate ohne Sedimentation besagter Pigmente in der Komposittharz-Zusammensetzung aufweist.
6. Verfahren zur Herstellung eines dentalen Formteils, insbesondere einer Brücke und Krone, mit den Schritten:
 - i) zur Verfügung stellen von einer fließfähigen, photopolymerisierbaren Komposittharz-Zusammensetzung mit einer dynamischen Viskosität kleiner 5 Pa·s bei 23°C, vorzugsweise kleiner 3 Pa·s bei 23°C, weiter bevorzugt 0,5 - 2,5 Pa·s bei 23°C, weiter bevorzugt 1,0 - 2,0 Pa·s bei 23°C und vorzugsweise gemessen mit einem Platte-Platte Rheometer mit einem oberen Plattendurchmesser von 25 mm bei einer Schubspannung von 50 Pa, umfassend die Komponenten a)-c) und optional die Komponente d) und e) nach einem der vorangehenden Ansprüche, und
 - ii) stereolithographischer schichtweiser Aufbau des dentalen Formteils aus der fließfähigen, photopolymerisierbaren Komposittharz-Zusammensetzung in einem mit besagter Komposittharz-Zusammensetzung gefüllten Bad.
7. Dentales Formteil, insbesondere Brücken und Kronen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei das dentale Formteil vorzugsweise
 - eine Biegefestigkeit von mindestens 100 MPa, vorzugsweise mindestens 130 MPa, und/oder
 - ein Biegemodul von mindestens 3 GPa, vorzugsweise mindestens 4 GPa, gemessen nach ISO 4049:2009 aufweist.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1-5, Verfahren nach Anspruch 6 oder dentales Formteil nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der nanoskalige Füllstoff mindestens ein Merkmal aufweist, ausgewählt aus den folgenden:
 - er besteht im Wesentlichen aus Aggregaten von Primärpartikeln, wie sie bei der Herstellung pyrogener Kieselsäure entstehen,

- die Gestalt der nanoskaligen Füllstoffpartikel ist im Wesentlichen nicht ideal sphärisch, sondern insbesondere in Aggregaten irregulär;
 - die nanoskaligen Füllstoffpartikel liegen in Dispersion im Wesentlichen in kleinen Agglomeraten unter 1000 nm Durchmesser oder nicht agglomeriert und/oder aggregiert vor;
 - die Partikelgrößen in Dispersion verteilen sich stetig über einen Größenbereich von mindestens etwa 40 nm und höchstens 1000 nm, bevorzugt höchstens 600 nm;
 - der mittlere Partikelgrößendurchmesser, gemessen als z-Mittel der dynamischen Lichtstreuung, der in Dispersion befindlichen nanoskaligen Füllstoffpartikel umfassend Füllstoffagglomerate und/oder Füllstoffaggregate und/oder nicht agglomeriert/aggregierte Füllstoffpartikel liegt zwischen 90 und 500 nm, bevorzugt zwischen 150 und 350 nm.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1-5, Verfahren nach Anspruch 6 oder dentales Formteil nach einem der Ansprüche 7-8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositharz-Zusammensetzung, weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, weiter bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt keine Mikrofüllstoffe umfasst, wobei besagte Mikrofüllstoffe vorzugsweise gemahlene Füllstoffe oder sphärische Füllstoffe sind, und eine Partikelgröße zwischen 1 und 50 μm aufweisen und sich in Form und Größe von den nanoskaligen Füllstoffen gemäß Komponente b) unterscheiden.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1-5, Verfahren nach Anspruch 6 oder dentales Formteil nach einem der Ansprüche 7-9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositharz-Zusammensetzung
- weniger als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,01 Gew.%, besonders bevorzugt keine Thixotropiermittel und/oder
 - weitere Dentaladditive, einschließlich Fluoreszenzfarbstoffe, umfasst.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/000056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER A61K 6/16 (2020.01)i; A61K 6/17 (2020.01)i; A61K 6/62 (2020.01)i; A61K 6/66 (2020.01)i; A61K 6/76 (2020.01)i; A61K 6/78 (2020.01)i; B33Y 70/10 (2020.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K; B33Y Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2018127317 A1 (MAYR HELMAR B [DE] ET AL) 10 May 2018 (2018-05-10) abstract claims 1-15 paragraphs [0148], [0253], [0476], [0502]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2007142495 A1 (NEFFGEN STEPHAN [DE] ET AL) 21 June 2007 (2007-06-21) cited in the application abstract paragraphs [0106] - [0111]</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2018127317 A1 (MAYR HELMAR B [DE] ET AL) 10 May 2018 (2018-05-10) abstract claims 1-15 paragraphs [0148], [0253], [0476], [0502]	1-10	A	US 2007142495 A1 (NEFFGEN STEPHAN [DE] ET AL) 21 June 2007 (2007-06-21) cited in the application abstract paragraphs [0106] - [0111]	1-10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	US 2018127317 A1 (MAYR HELMAR B [DE] ET AL) 10 May 2018 (2018-05-10) abstract claims 1-15 paragraphs [0148], [0253], [0476], [0502]	1-10									
A	US 2007142495 A1 (NEFFGEN STEPHAN [DE] ET AL) 21 June 2007 (2007-06-21) cited in the application abstract paragraphs [0106] - [0111]	1-10									
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.											
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search 26 May 2020		Date of mailing of the international search report 05 June 2020									
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Gomes Pinto F., R Telephone No.									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/000056

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2018127317	A1	10 May 2018	CN	107635531	A	26 January 2018
				EP	3303254	A1	11 April 2018
				JP	2018524288	A	30 August 2018
				US	2018127317	A1	10 May 2018
				WO	2016191534	A1	01 December 2016
US	2007142495	A1	21 June 2007	AT	415141	T	15 December 2008
				AU	2005218920	A1	15 September 2005
				CN	1950054	A	18 April 2007
				EP	1570831	A1	07 September 2005
				EP	1720506	A1	15 November 2006
				JP	2007526270	A	13 September 2007
				KR	20070001209	A	03 January 2007
				RU	2375038	C2	10 December 2009
				US	2007142495	A1	21 June 2007
				WO	2005084611	A1	15 September 2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	A61K6/16 A61K6/78	A61K6/17 B33Y70/10
	A61K6/62	A61K6/66 A61K6/76
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A61K B33Y		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2018/127317 A1 (MAYR HELMAR B [DE] ET AL) 10. Mai 2018 (2018-05-10) Zusammenfassung Ansprüche 1-15 Absätze [0148], [0253], [0476], [0502]	1-10
A	US 2007/142495 A1 (NEFFGEN STEPHAN [DE] ET AL) 21. Juni 2007 (2007-06-21) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Absätze [0106] - [0111]	1-10
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. Mai 2020		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 05/06/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gomes Pinto F., R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/000056

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2018127317 A1	10-05-2018	CN 107635531 A	26-01-2018
		EP 3303254 A1	11-04-2018
		JP 2018524288 A	30-08-2018
		US 2018127317 A1	10-05-2018
		WO 2016191534 A1	01-12-2016

US 2007142495 A1	21-06-2007	AT 415141 T	15-12-2008
		AU 2005218920 A1	15-09-2005
		CN 1950054 A	18-04-2007
		EP 1570831 A1	07-09-2005
		EP 1720506 A1	15-11-2006
		JP 2007526270 A	13-09-2007
		KR 20070001209 A	03-01-2007
		RU 2375038 C2	10-12-2009
		US 2007142495 A1	21-06-2007
		WO 2005084611 A1	15-09-2005
